



T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KROM KATKILI HfO_2 İNCE FİLMLERİN
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hicran ARSLAN AKYÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Haziran-2021
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Hicran ARSLAN AKYÜZ tarafından hazırlanan “Krom Katkılı HfO₂ İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 23/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç.Dr. İshak Afşin KARİPER

.....

Danışman

Doç. Dr. Osman PAKMA

.....

Üye

Dr.Öğr. Üyesi Şerif RÜZGAR

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr. Şahnaz TİĞREK
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Hicran ARSLAN AKYÜZ

Tarih: 23/06/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KROM KATKILI HfO_2 İNCE FİLMLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hicran ARSLAN AKYÜZ

**Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Osman PAKMA

2021, 54 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. İshak Afşin KARİPER

Doç. Dr. Osman PAKMA

Dr. Öğr. Üyesi Şerif RÜZGAR

Bu tez çalışmasında, cam tutucu yüzeylere katkısız ve % 1, % 5, % 10 krom (Cr) katkılı HfO_2 ince filmler sol-jel daldırma yöntemiyle elde edilmiştir. Elde edilen filmler bir saat 500 °C’de tavlama bırakılmıştır. Tüm ince filmlerin kalınlıkları foto spektrometre yardımıyla ölçülmüştür. Kalınlıkları tespit edilmiş ince filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri X-ışını kırınım deseni (XRD) ve UV-VIS spektrometresi incelenmiştir. Tüm analiz ve sonuçlar literatürde çeşitli yöntemlerle elde edilmiş HfO_2 ince film sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve katkılama oranının etkisi yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hafniyum oksit, İnce film, Sol-jel, UV-VIS, XRD.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF CHROMIUM DOPED HfO₂ THIN FILMS

HİCRAN ARSLAN AKYÜZ

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
BATMAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN PHYSICS**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Osman PAKMA

2021, 54 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. İshak Afşin KARİPER

Assoc. Prof. Dr. Osman PAKMA

Assis. Prof. Dr. Şerif RÜZGAR

In this thesis, HfO₂ thin films with additives of 1%, 5%, 10% chromium (Cr) were obtained by sol-gel dipping method on glass-holding surfaces. The films obtained were left to anneal at 500 ° C for one hour. The thicknesses of all thin films were measured with the aid of a photo spectrometer. Structural and optical properties of thin films with thickness determined X-ray diffraction pattern (XRD) and UV-VIS spectrometer were investigated. All analysis and results were compared with HfO₂ thin film results obtained by various methods in the literature and the effect of doping ratio was interpreted.

Keywords: Thin film, Hafnium oxide, Sol-gel, UV-VIS, SEM.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında ‘Yüksek Lisans’ olarak gerçekleşti.

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile hazırlanmış HfO_2 ince filmlerin yapısal ve optiksel özellikleri incelendi. Deneysel çalışmalar Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı İleri Fizik Araştırma Laboratuvarı’nda yapıldı.

Bu tez çalışmasının seçilmesinde, yürütülmesinde, sonuçlandırılmasında ve sonuçlarının değerlendirilmesinde maddi ve manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Danışmanım Doç. Dr. Osman PAKMA’ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında bana desteğini esirgemeyen abim Mehmet ARSLAN’a, her konuda bana destek olan AİLEME en kalbi duygularıyla minnet, şükranlarımı sunuyor ve son olarak çalışmalarımda yardımcı olan eşim Abdurrahman AKYÜZ’e teşekkür ederim.

Hicran ARSLAN AKYÜZ

Haziran-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Genel Dielektrik Teorisi.....	3
2.2. Kristal Yapılar	3
2.2.1. Kristal sistemleri ve bravais örgüleri	4
2.3. İnce Film Analiz Teknikleri	7
2.3.1. Yapısal analiz teknikleri.....	7
2.3.2. Optiksel analiz teknikleri	8
2.4. İnce Film Kaplama Metotları	8
2.4.1. Termal buharlaştırma metodu.....	8
2.4.2. Püskürtme metodu	10
2.4.3. Saçtırma metodu	11
2.4.4. Kimyasal banyo depolama metodu.....	12
2.4.5. Sol-jel kaplama metodu	13
2.5. Temel Optiksel Kavramlar	16
2.6. Hafniyum Oksit (HfO ₂).....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Tutucu Yüzeylerin Temizlenmesi.....	22
3.2. Çözeltinin Hazırlanması ve İnce Filmlerin Kaplanması	22
3.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	26
4.1. Katkısız ve Cr Katkılı HfO ₂ İnce Filmler.....	26
4.2. İnce Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)	26
4.3. İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri	31
5. TARTIŞMA	36
KAYNAKLAR	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\text{\AA}$	: Angström
a	: soğurma katsayısı
a,b,c	: Kristal örgü parametreleri
Ag	: Gümüş
AgNO_3	: Gümüş nitrat
c	: Işık hızı
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	: Aseton
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	: Etanol
Cr	: Krom
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
D	: Tanecik boyutu
e	: Kütle transfer katsayısına
h	: Plank sabiti
$h(t)$	: Film kalınlığı
h_0	: Başlangıç kalınlığı
$(h\ k\ l)$	: Miller indisleri
Hf	: Hafniyum
HfCl_4	: Hafniyum klorür
HfO_2	: Hafniyum oksit
H_2O	: Deiyonize su
k	: Dielektrik sabiti
$^{\circ}\text{K}$	: Kelvin
n	: Elektron konsantrasyonu
n	: Kırma indisi
p	: Boşluk konsantrasyonu
p_A	: Başlangıçtaki madde miktarı
p_A^0	: Birim hacimdeki uçucu madde miktarı
R	: yansıma katsayısı
SiO_2	: Silisyum oksit
T	: Mutlak sıcaklık
t	: Zaman
T	: Geçirgenlik
β	: Bragg açısı
θ	: Bragg kırınım açısı
ρ	: Solün yoğunluğunu
σ	: İletkenlik
λ	: Dalga boyu
μ	: Mobilité
η	: Solün vizkositesi
ν	: Foton frekansı
ω	: Açısal frekan

Kısaltmalar

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
DC	: Doğru akım
eV	: Elektron Volt
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standarts
LB	: Langmuir Blodgett
PMT	: Foto çoğaltıcı
RF	: Radyo frekans
UV-VIS	: Görünür ultraviyole
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınımı deseni



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Çeşitli dielektrik malzemeler (Kasap ve Crapper, 2006).....	2
Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve bravais örgüleri	6
Çizelge 2.2. Sol-jel metodunu kullanıldığı bazı uygulamalar	13
Çizelge 4.1. Katkısız ve Cr katkılı HfO ₂ ince filmlerin ölçülmüş kalınlık değerleri	26
Çizelge 4.2. HfO ₂ ince filmlerin XRD desenlerinden hesaplanmış dereceler	30
Çizelge 4.3. HfO ₂ ince filmlerin hesaplanmış optik band aralığı ve ölçülmüş kalınlık değerleri	35



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Dielektrik malzemenin yapısı.....	3
Şekil 2.2. Kristal örgü.....	4
Şekil 2.3. Bravais örgüleri	5
Şekil 2.4. Kristal üzerine gönderilen x-ışını demetinin ekrana yansıması	7
Şekil 2.5. Spektrofotometrelerin dalga boyları	8
Şekil 2.6. Termal buharlaştırma işleminde elektrot arasında kullanılan buharlaştırma kaynakları	9
Şekil 2.7. Vakum altında buharlaştırma metodunun şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.8. Termal buharlaştırma sistemi (batman üniversitesi).....	10
Şekil 2.9. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi	11
Şekil 2.10. Saçtırma mekanizması	12
Şekil 2.11. Kimyasal banyo depolma metodunun şematik gösterimi	12
Şekil 2.12. Sol-jel döndürme metoduyla kaplama aşamaları.....	14
Şekil 2.13. Sol-jel daldırma metoduyla kaplama aşamaları	16
Şekil 2.14. Gelen, yansıyan ve kırılan ışınlar	19
Şekil 2.15. Tek katman film.....	19
Şekil 2.16. HFO ₂ yapısının faz gösterimleri.....	21
Şekil 3.1. Holmarck sol-jel daldırma kaplama cihazı	23
Şekil 3.2. 0-1200 °c ayarlanabilir protherm ptf 12/75/800 tüp fırın	24
Şekil 3.3. Shimadzu uv-3600 uv-vıs-nıs spektrofotometre cihazı	24
Şekil 3.4. Avantes avaspec-ULS2048 ince film kalınlık ölçüm sistemi	25
Şekil 4.1. Cam tutucu yüzeye kaplı katkısız HFO ₂ ince filmin XRD desenleri	27
Şekil 4.2. Cam tutucu yüzeye kaplı %1 CR katkılı HFO ₂ ince filmin XRD desenleri ...	28
Şekil 4.3. Cam tutucu yüzeye kaplı %5 Cr katkılı HfO ₂ ince filmin XRD desenleri	28
Şekil 4.4. Cam tutucu yüzeye kaplı %10 Cr katkılı HfO ₂ ince filmin XRD desenleri ...	29
Şekil 4.5. Katkısız ve Cr katkılı HfO ₂ ince filmlerin dalgaboyuna bağlı geçirgenlikleri	31
Şekil 4.6. HfO ₂ ince filmlerin dalgaboyuna bağlı (a) yansıma, (b) soğurma ve (c) kırma indisi eğrileri	32
Şekil 4.7. Katkısız HfO ₂ ince film için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre grafiği.....	33
Şekil 4.8. (a) % 1 Cr katkılı, (b) % 5 Cr katkılı ve (c) % 10 Cr katkılı HfO ₂ ince filmler için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre grafikleri	34

1. GİRİŞ

Günümüzde teknoloji yarıiletken aygıtların bulunması ile çok hızlı bir şekilde ilerlemiştir. Yarıiletken teknolojisinde önemli yeri sahip ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi bilimsel olarak çok önemlidir. Yarıiletken aygıtların esasını meydana getiren ince filmler, günümüz hayatın her yerinde (televizyon, bilgisayar, tablet vs.) kullanılmaktadır. Hatta ince filmler; tıp, askeri, uzay gibi daha birçok teknoloji alanının da tabanını meydana getirmektedir.

Yarıiletken ince film teknolojisinde düşük iletkenliğe, yüksek dielektrik katsayısına ve yüksek optiksel geçirgenliğe sahip silisyum oksit (SiO_2) malzemesine alternatif olarak düşünülen hafniyum oksit (HfO_2) kapasitörlerde, optik kaplamalarda ve benzer yapıli işlevlerde kullanılan bir elektrik izolatörüdür. HfO_2 Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi SiO_2 ’e göre yüksek dielektrik katsayısına sahiptir. HfO_2 ince filmler kimyasal buhar depolama (Fang ve ark., 2003; Fang ve ark., 2004), darbeli lazer biriktirme (Cavalieri ve ark., 2020; Kappa ve ark., 2005), RF manyetik saçtırma (Callegari ve ark., 2001; Lee ve ark., 2000), atomik katman biriktirme metodu (Ferrari ve ark., 2004; Kukli ve ark., 2003;), fiziksel buhar biriktirme (Cosnier ve ark., 2001; Harder, 2020), plazma oksidasyon (He ve ark., 2004) ve sol-jel (Kaval, 2018) yöntemleri ile elde edilebilir. Bu şartlara bağıli olarak elde edilen HfO_2 ince filmler kübik, monoklinik ve tetragonal fazda oluşabilmektedir (AArig ve ark., 1999; Ho ve ark., 2003; Ritala ve ark., 1994). HfO_2 ince film elde edilmesinde kullanılan yöntemler arasında kimyasal banyo depolama ve sol-jel yöntemleri film kalitesi ve ekonomik olması nedeniyle tercih sebebidir. Ayrıca her iki yöntem ile elde edilen ince filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerini kontrol edilebilmesi sebebiyle nitelikli filmler elde edilebilir.

Bu tez çalışmasında sol-jel daldırma yöntemi ile katkısız ve krom (Cr) katkılı HfO_2 ince filmlerin cam alt tutucu yüzeylere kaplanması; kaplanan bu ince filmlerin optiksel ve yapısal niceliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Katkısız HfO_2 ince filmlerin yapısal özellikleri, X-ışını kırınımı deseni (XRD) ve optiksel özellikleri de UV-VIS spektrum analizlerinden faydalanılmıştır. Katkısız yapıya % 1, % 5 ve % 10 krom (Cr) katkılanmasıyla oluşturulan HfO_2 ince filmlerin de aynı şekilde optiksel ve yapısal nicelikleri incelenmiştir. Analizler sonucu elde edilen veriler yorumlanmış ve literatürdeki çalışmaların da karşılaştırması yapılmıştır.

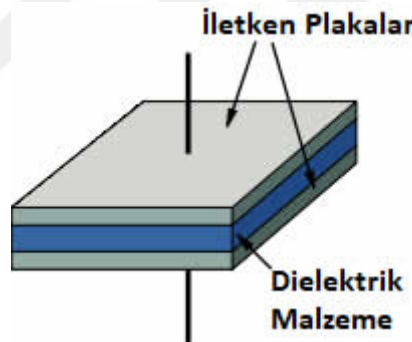
Çizelge 1.1. Farklı dielektrik katsayısına sahip malzemeler (Kasap ve Crapper, 2006)

Dielektrik Malzeme	Dielektrik Sabiti (k)	Bant Aralığı E_G (eV)	Kristal Yapısı (400-1050 °C)
SiO ₂	3,9	8,9-9,0	Amorf
Si ₃ N ₄	7	4,8-5,3	Amorf
Al ₂ O ₃	9	6,7-8,7	Amorf
Y ₂ O ₃	11-15	5,6-6,1	Kübik
Sc ₂ O ₃	13	6,0	Kübik
ZrO ₂	22	5,5-5,8	Monoklinik, tetragonal, kübik
HfO ₂	22	5,5-6,0	Monoklinik, tetragonal, kübik
La ₂ O ₃	30	6,0	Hexagonal, kübik
Ta ₂ O ₅	26	4,6	Ortorombik
TiO ₂	80	3,05-3,3	Tetragonal (rutil,anatez)
ZrSiO ₄	12	6-6,5	Tetragonal
HfSiO ₄	12	6,5	Tetragonal
HfSiON	12-17	6,9	Amorf

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Genel Dielektrik Teorisi

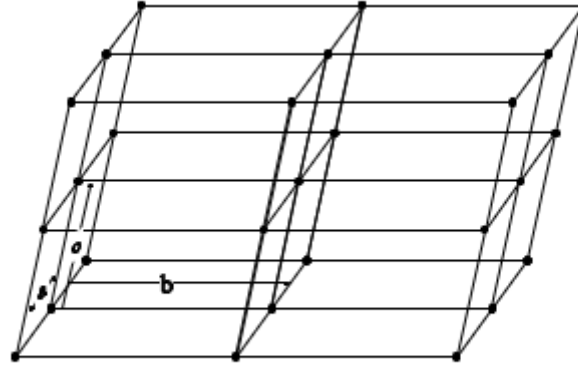
Yalıtkan olarak tabir edilen dielektrikler elektriksel iletkenliğe katkıda bulunabilecek serbest taşıyıcılara sahip değildir. Dielektrik malzemenin tek katkısı, bir elektrik alan içerisinde negatif ve pozitif yüklerin oluşturduğu elektrostatik kuvvet etkisinde zıt yönlerdeki ufak yer değiştirmelerdir. Bunun sonucu olarak da dipol momentleri meydana getirmektedir. Ufak yer değiştirmelerin oluşturduğu dielektriklere kutuplanmış dielektrikler adı verilir. Yükler elektrik alan etkisinin ortamdan kalkmasıyla eski konumlarına geri dönerler ve net dipol moment tekrar sıfırlanır. Dielektrik malzemelerin elektriksel özellikleri genelde dielektrik sabiti cinsinden belirtilir. Birçok maddedeki bu değer, değişken elektrik alan altında frekansa bağlı iken elektrik alan şiddetinden bağımsızdır.



Şekil 2.1. Dielektrik malzemenin yapısı

2.2. Kristal Yapılar

Atomların katı içerisindeki yerleşimleri periyodik bir şekilde kendini tekrarlıyorsa bu yapı kristal yapı şeklinde tanımlanır. Bu tekrarlama yok ise yapı amorf yapı şeklinde betimlenir. Kristal yapı içerisindeki bu atomların 3-boyutlu dizilişleri Şekil 2.2’de görülmektedir. Bu yapıya kristalin uzay veya örgü örgüsü şeklinde adlandırılır.



Şekil 2.2. Kristal örgü

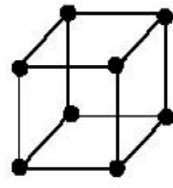
Ardışıklık kristal boyunca vektörle yer değiştirerek şu şekilde ifade edilebilir,

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.1)$$

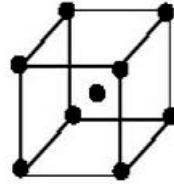
u , v ve w harfleri tam sayıları ve $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ ise öteleme vektörlerini betimler. Bu bağıntı ile tanımlı sonsuz bir kristal, belli bir noktadan bakıldığında aynı gözükür. Ama küçük birim hücreleri oluşturmak için öteleme vektörleri olan $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ seçilirse hem öteleme hem de birim hücre vektörleri, ilkel hücre olarak isimlendirilir.

2.2.1. Kristal sistemleri

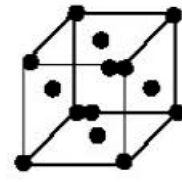
Uzay örgüleri 1835 yılında ilk defa Frankenheim aracılığıyla belirtilmiştir. On beş adet kristal örgü sistemi belirtilmiş ise de sonrasında Bravais bunu on dörde indirgemıştır. Şekil 2.3. de Bravais'in ismine atfedilen, bu örgülerin birim hücreleri gösterilmiştir. kenar uzunlukları a , b ve c olan farklı boyut ve şekildeki hücreler arasında olan açılar α , β , ve γ şeklinde gösterilmiştir. Bu açılar sırası ile, a - c , b - c , a - b eksenleri arasındadır. Çizelge 2.1. de bu hücreler Bravais örgüleriyle gösterilmiştir.



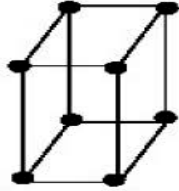
Kübik (P)



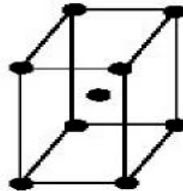
Kübik (I)



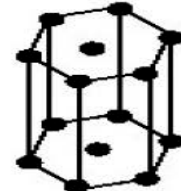
Kübik (F)



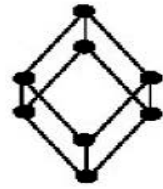
Tetragonal (P)



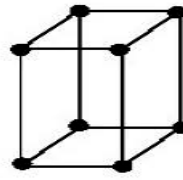
Tetragonal (I)



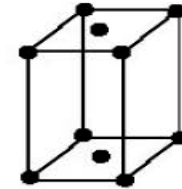
Hekzagonal(P)



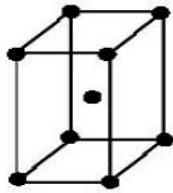
Rombohedral (P)



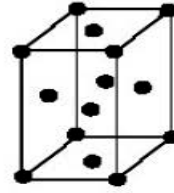
Ortorombik (P)



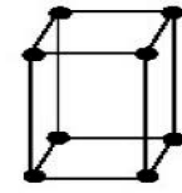
Ortorombik (C)



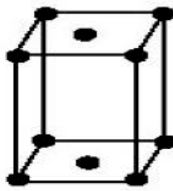
Ortorombik (I)



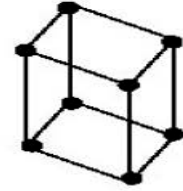
Ortorombik (F)



Monoklinik (P)



Monoklinik (C)



Triklinik

Şekil 2.3. Bravais örgüleri

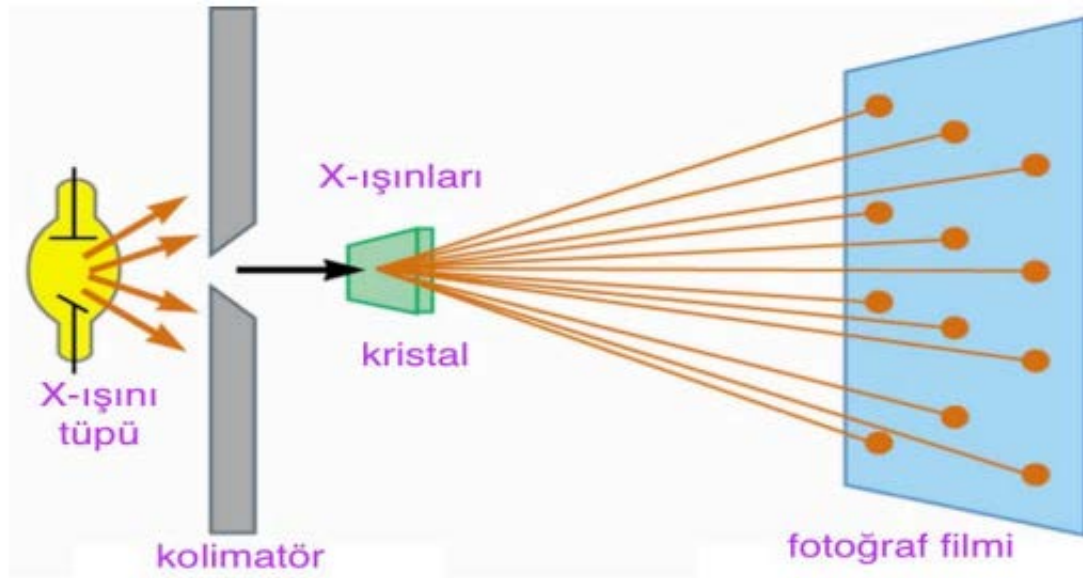
Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve bravais örgüleri

Sistem	Eksen uzunlukları ve açıları	Bravais Örgüsü	Örgü Sembolü
Kübik	Eksenler in üçü de birbirine eşittir. Açılar 90° 'ye eşittir. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit	P
		Hacim-merkezli	I
		Yüzey-merkezli	F
Tetragonal	Eksenlerden ikisi birbirine eşittir. Açılar 90° 'ye eşittir. $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit	P
		Hacim-merkezli	I
Ortorombik	Eksenlerin üçü de birbirine eşit değildir. Açılar 90° 'ye eşittir. $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit	P
		Hacim-merkezli	I
		Taban-merkezli	C
		Yüzey- merkezli	F
Rombohedral	Eksenlerin hepsi birbirine eşittir. Açıların hepsi birbirine eşittir. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Basit	R
Hekzagonal	Eksenlerin ikisi birbirine eşittir. Açılardan ikisi 90° , üçüncüsü 120° dir. $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ dir.	Basit	P
Monoklinik	Eksenlerin üçü de birbirine eşit değildir. Açılardan ikisi birbirine eşittir ve 90° . $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Basit	P
		Taban-Merkezli	C
Triklinik	Eksenlerin üçü de birbirine eşit değildir. Açıların üçü de birbirine eşit değildir. $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P

2.3. İnce Film Analiz Teknikleri

2.3.1. Yapısal analiz teknikleri

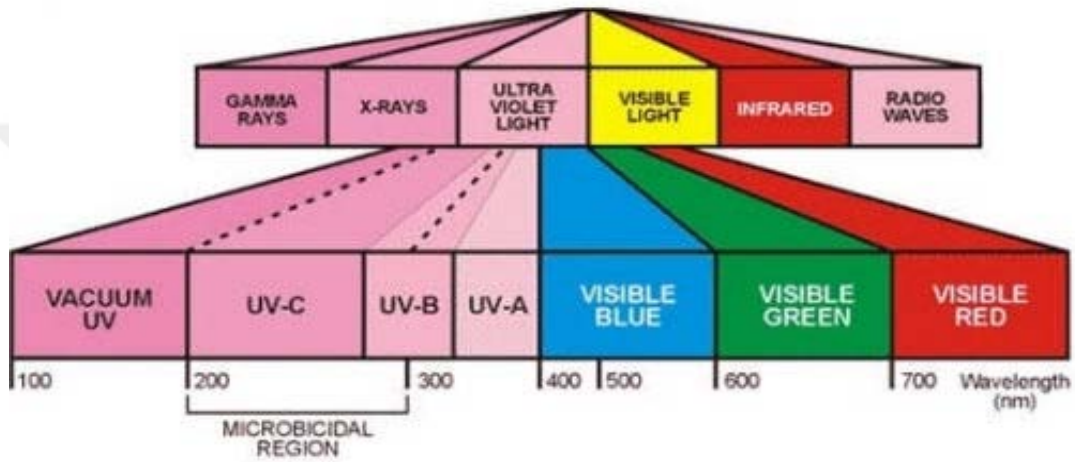
X-Işını kırınım deseni (XRD) yöntemi; en sade şekli ile X-ışını demetinin kristal yapı üzerine gönderilerek atom düzlemlerine çarpıp yansımalarıdır. Bu yöntemde malzemeye gönderilen X-ışını atom düzenindeki elektronları ile etkileşmesi sonucu saçılır ve bu saçılma ile yapının kristal yapısı hakkında sonuçları elde ederiz. Aynı şekilde kristal yapının hücre tipi, düzlemler arası mesafeler, malzemenin kimyasal bileşenlerinin türü ve hangi fazda oldukları da bulunabilir. XRD yönteminin sağladığı faydalardan bir tanesi de elde edilen kırınım piklerin şiddetleri, malzemenin oranına bağlı olarak nicel analiz olarak sağlamasıdır. Yine sağlanan bu kırınım spektrumları ile JCPDS (International Centre for Diffraction Data) kartları vasıtasıyla bilinmeyen bir malzeme tespiti yapılabilir. Spektrumda oluşan pik şiddetleri, zemin (background) şiddetleri ve bu yarı pik genişlikleri incelemesi yapılan malzemelerin kristalleşmesi hakkında sonuçları verir.



Şekil 2.2. Kristal üzerine gönderilen x-ışını demetinin ekrana yansımaları

2.3.2. Optiksel analiz teknikleri

Analizlerde genellikle dalga boyuna karşı soğurma ve geçirgenlik ölçümleri elde edilir. UV-VIS olarak isimlendirilen spektrofotometreler bütünleşik halde olup ultraviyole (UV) de görünürler. 100-800 nm arasında değişen dalga boyları ışınlarını tarayarak çalışan bu tip spektrofotometreler UV-VIS ışık kaynakları benzer sistem içerisinde kullanılırlar. PC yazılımı ile 100-400 nm bölgesinde mor ötesi, 400-700 nm arasında da görünür yerel ışık kaynağından faydalanılır.

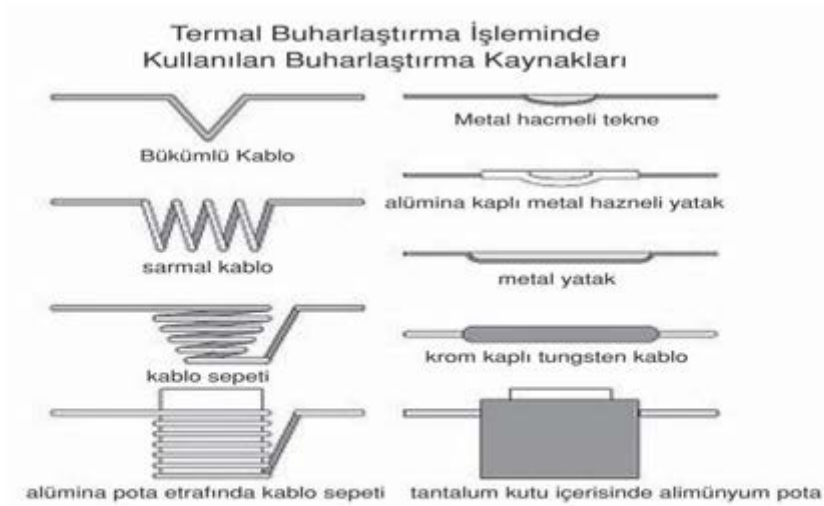


Şekil 2.3. Spektrofotometrelerin dalga boyları

2.4. İnce Film Kaplama Metotları

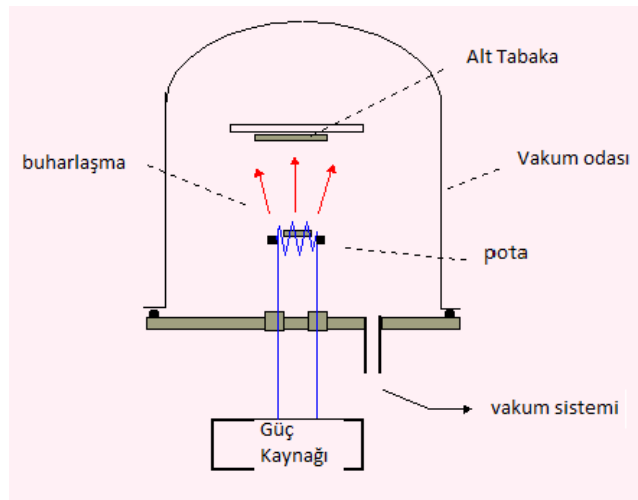
2.4.1. Termal buharlaştırma metodu

Termal buharlaştırma metodu, tutucu yüzeylere vakumlu ortamda kaplama oluşturulan süreçtir. Vakum kaplama metodu ismiyle de anılan süreç iki elektrot arasına konulan rezistansın ısıtılmasıyla meydana gelir. Yüksek ısılara dayanıklı, yüksek ergime noktasına sahip molibden, tungsten gibi metallere meydana gelen potaların içerisine bakır, alüminyum, krom, altın ve gümüş gibi salıy yüksek metallere, ısıtılarak buharlaştırmasıyla meydana gelir.



Şekil 2.6. Termal buharlaştırma metodunda kullanılan buharlaştırma kaynakları

Şekil 2.7’de metal veya camdan yapılmış ve chamber ismi ile anılan oda içerisinde, vakum altındaki buharlaştırma metodunun genel gösterimi görülmektedir. Buharlaştırma kaynağı içine kaplaması istenen krom vb. gibi malzeme yerleştirilir. Sistem vakuma alındıktan sonra (10^{-6} - 10^{-7} Torr) buharlaştırma kaynağı üstünden yüksek akım uygulayarak ısıtılır. Isıtılma sonucunda, içerisindeki atom ve moleküllerden oluşmuş gaza dönüşür ve daha sonra tutucu yüzeye çökerek ince film şeklinde kaplama elde edilir. Elde edilen ince filmin homojen olması, meydana getirilen vakum şartları ile sıkı sıkıya bağlıdır (Bouchenaki ve ark., 1991).



Şekil 2.4. Vakum altında buharlaştırma metodunun şematik gösterimi

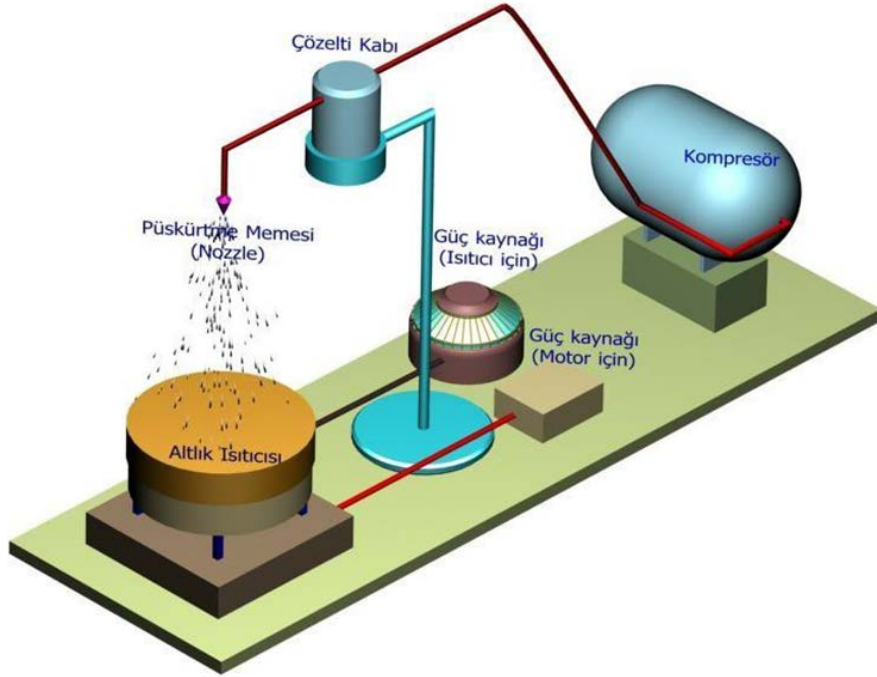


Şekil 2.5. Termal buharlaştırma (NVTH-350) sistemi (Batman Üniversitesi)

2.4.2. Püskürtme metodu

Püskürtme metodunda, kaplanacak çözelti tutucu yüzey üzerine hava gazı veya basınç yardımıyla belirli bir zamanda püskürtülerek kaplama yapılır. Burada tutucu yüzeyin soğuk veya sıcak olması önemli değildir. Tutucu yüzeyde sürekli bir film oluşumu gözlenir ve bunun nedeni ise yüzeye ulaşan sıvı damlacıklarının yeniden etkileşimidir. Yüzeyde oluşan film çözücü buharlaşması ile kurutulur ve ısı parçalanma ile kaplama elde edilir. Kaplama işleminin hızı yaklaşık olarak 1m/dak'dır.

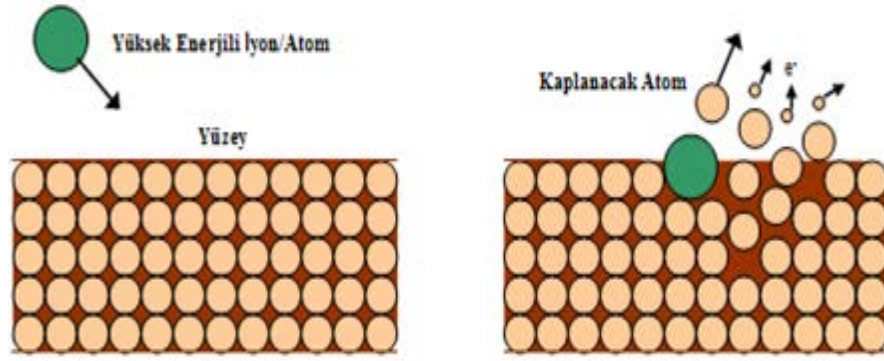
Püskürtme kaplama metodunun film elde etmede en önemli avantajları yüksek üretim hızı, ucuz ve kolay olmasıdır. Dezavantajları ise; elde edilen filmin kalınlığının her zaman homojen olmaması ve tekrarlanabilir kalınlık sorunlarıdır.



Şekil 2.6. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi

2.4.3. Saçtırma metodu

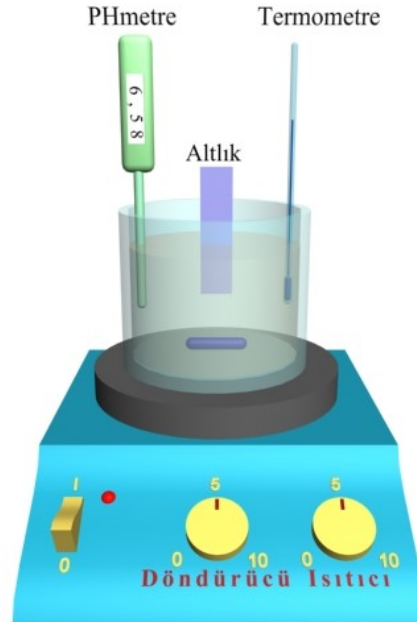
İnce film kaplamalarında buhar kaynağı olarak saçtırma metodu tercih sebeplerinden bir tanesidir. Diğer metotlara göre birçok avantajı olan saçtırma metodu şekil 2.7'deki gibi, pozitif iyonlarla bombardıman edilen katı malzemenin katmanından koparılan atomlar ve bu saçılan atomlar tutucu yüzeyde film katmanını meydana getirir. Saçtırma metodunda sistem anot ve katot şeklinde iki adet elektrota sahiptir. Katodun ön tarafında kaplama yapılacak materyal ile örtülmüştür. Film kaplaması yapılacak tutucu yüzey ise anota yerleştirilir. Argon gazı ile doldurulmuş saçtırma çemberi doğru akım (DC) altında gerilim meydana getirilerek " Ar^+ " iyonları, hedef materyale saçtırılır ve tutucu alt tabaka katmanda ince film yüzeyi oluşması sağlanır. Bu sisteme radyo frekans (RF) saçtırma şeklinde de betimlenir.



Şekil 2.7. Saçırma mekanizması

2.4.4. Kimyasal banyo depolama metodu

İnce film kaplama metotlarından birisi de kimyasal banyo depolama metodu olup, oldukça kolay bir metottur. Kısaca bu metot; metal, selenit, hidroksit veya sülfür iyonlarının kaynağını ihtiva eden sulu çözeltiler içinde temizlenmiş tutucu yüzeylerin belli bir süre daldırılarak, kaplanacak ince filmlerin tutucu yüzeyler üzerine biriktirilmesiyle meydana getirilen bir metottur.



Şekil 2.8. Kimyasal banyo depolama metodu

2.4.5. Sol-jel kaplama metodu

İlk kez 1946 yılında literatürde kendine yer edinmiş olan sol-jel metodu ince film kaplama metotlarından bir tanesidir. Burada sıvı içerisinde bulunan katı maddelere süspansiyon olarak isimlendirilmekte ve yerçekimi ihmal edilmektedir. Moleküller arası elektriksel itme kuvvetlerinin ve Van der Waals etkileşmesinin yer çekimi kuvvetine oranla fazla olduğundan dolayı solü oluşturan malzemelerin dibe çökmesi gerçekleşmez. Sol jel metodunun teknolojide kullanıldığı bazı uygulamalar Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Sol-jel metodunu kullanıldığı bazı uygulamalar

Mikro devre üretiminde – foto-dirençleri kaplamada.
Manyetik disk kaplamalarında.
Düz ekran gösterge kaplamalarında- Anti-yansıma kaplamalarında.
Kopmak Disklerde-DVD, CD ROM, vb.
Televizyon tüpü fosforu kaplamada.
Kimyasal veya termal koruyucu katmanlarda.
Optik amaçlı filtre kaplamalarında.
Sol-Jel cam elde etmede.
İnce seramik tozları elde etmede.

Teknoloji ve sanayi alanında kullanışlı olan sol-jel metodunun avantajlarını şu biçimde sıralayabiliriz:

- Kaplanmış olan film yüzeyi tutucu yüzeyde homojendir.
- Filmlerin saflığı başlangıç malzemesinin saflığına bağlıdır.
- Metodu kolay ve ucuzdur.
- Kaplama esnasında yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaz.
- Ortamın kirliliği en aza indirgenir.
- Sol-gel metodu, taşıyıcı geometrisiyle sınırlı değildir.
- Çok katmanlı yapılar elde edilebilir.

- Elde edilen ince filmler gözenekli yapıdadır. Gözenekliliğin kontrolü, solün hazırlamasında kullanılan malzemelerin katılma yüzdeleri ve seçimi ile mümkündür.

İnce film kaplaması sol-jel metoduyla şu şekillerde yapılır;

- Döndürme (spin) metoduyla sol-jel kaplama metodu.
- Daldırma (dip) metoduyla sol-jel kaplama metodu.

Döndürme sol-jel kaplama metodunda yatay şekilde döndürülen tutucu yüzey üstüne solün damlatılması ve damlatılan bu solün meydana gelen merkezkaç kuvveti etkisiyle tutucu yüzey üstüne kaplanması esastır. Döndürme metoduyla sol-jel kaplama metodu beş kısımdan meydana gelmektedir.

Şekil 2.12’de görüleceği üzere durmakta olan tutucu yüzey üzerine sol damlatılıp, yüzeye dağıtılır. Tutucu yüzeyin döndürülme etkisiyle meydana gelen merkezkaç kuvvetle sol dairesel olarak yüzeye dağıtılır. Dönme esnasında soldeki fazlalık merkezkaç kuvvetiyle tutucu yüzeyden dışarı savrulur ve atılır. Dönme sonunda film kalınlığı tutucu yüzey üzerinde her yerde aynı olur. Sol bu safhadan sonra buharlaşır. Tutucu yüzey fırında tavlama bırakılarak işlem tamamlanır.



Şekil 2.9. Sol-jel döndürme metoduyla kaplama aşamaları

Döndürme sırasında soldeki fazlalığın tutucu yüzeyden atılmasıyla film kalınlığında azalma meydana gelir. Film kalınlığının azalması yüzeydeki sıvının taşınma oranını yavaşlatmaktadır. Bu neden ise, direncin film kalınlığının azalmasıyla

akışkanlığa karşı artmasıdır. Diğer taraftan, uçucu özellik taşımayan maddelerin konsantrasyonunun artması direncin akışkanlığa karşı artmasına neden olur. Film kalınlığı $h(t)$;

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t^2}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (2.2)$$

Burada t zamanı, ρ solün yoğunluğunu, h_0 başlangıç kalınlığını, η solün vizkositesini ve ω açılal frekansı etmektedir. Eşitlik (2.2)'den görüleceği üzere film kalınlığı döndürme hızıyla ters orantılıdır. Döndürme hızındaki artış filmin kalınlığını azaltır.

Bir miktar sol dönme esnasında buharlaşmasıyla taşıyıcıdan ayrılır. Kütle transfer katsayısı bunun ölçüsüdür. Dönme hızındaki sabitlik kütle transfer katsayısının düzenli olmasına neden olur. Buna göre en son safhada film kalınlığı;

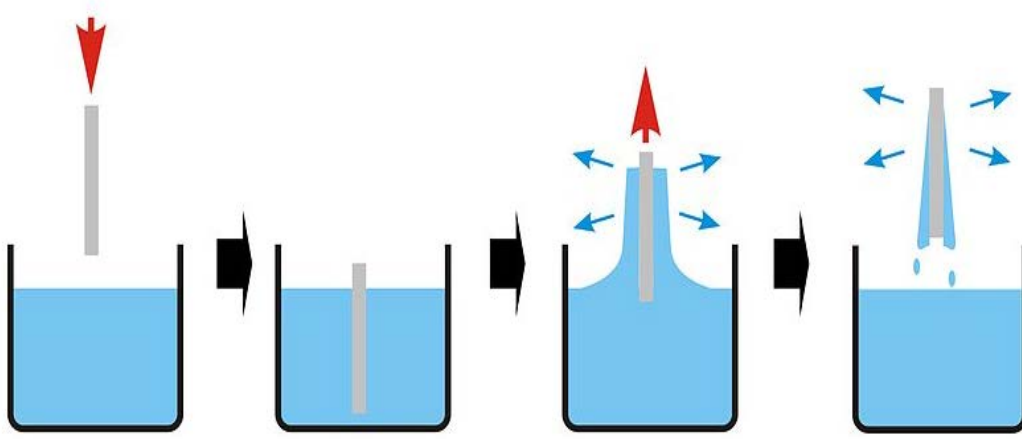
$$h_{toplam} = \left(1 - \frac{p_A^0}{p_A}\right) \times \left(\frac{3\eta e}{2p_A^0 \omega^2}\right) \quad (2.3)$$

ile bulunur. Burada p_A^0 birim hacimdeki uçucu madde miktarını, p_A başlangıçtaki madde miktarını verir ve e ise kütle transfer katsayısına bağlı bir değerdir.

Sol-jel daldırma metodu ise tutucu yüzeyin hazırlanan sol içerisine sabit hızla daldırılıp yine aynı şekilde geri çekilmesi esasına dayanmaktadır. Bu metot da beş aşamadan meydana gelmektedir. İlk aşama şekil 2.13'te görüldüğü gibi tutucu yüzey sabit bir hız ile, hazırlanan solün içine daldırılır. Daldırılan tutucu yüzey aynı biçimde sabit hızla yukarı geri çekilir. Kaplama sırasında etkileyen kuvvetler:

- Yerçekim kuvveti
- Solle tutucu yüzey arasında meydana gelen sürtünme kuvveti
- Tutucu yüzeye tutunan solden meydana gelen yüzey gerilimi kuvvetidir.

Tutucu yüzey süzülme esnasında yukarı geri çekilir iken, bazı sol damlacıkları tutucu yüzeyin kenarlarında süzülerek yüzeyden ayrılır. Buharlaşma safhasında tutucu yüzey üzerinde soldeki kalan fazlalık, tavlama işleminden sonra ince filme dönüşür.



Şekil 2.10. Sol-jel daldırma metodu safhaları

Sol-jel daldırma metotunda film kalınlığı,

$$h = 0,94 \frac{(\eta u^{2/3})}{x_{l,v}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.4)$$

şeklinde verilen Landau-Levich bağıntısı ile belirlenir. Burada $x_{l,v}$ sıvı buhar gerilimini, u taşıyıcının sol içerisine daldırma hızını ve g yer çekimi sabitini ifade etmektedir. Eşitlik (2.4)'te görüleceği üzere tutucu yüzeyin daldırma hızı filmin kalınlığı ile doğru orantılıdır. Tutucu yüzey hazırlanan sol içerisine ne kadar yavaş (hızlı) daldırılıp geri çekilirse tutucu yüzeye kaplanan film kalınlığı bir o kadar ince (kalın) olur. Burada önemli unsur tutucu yüzeyin sol içerisinde bekleme süresinin, oluşan filmin kalınlığına etkisi olmamasıdır.

2.5. Temel Optiksel Kavramlar

Işığın madde ile etkileşmesi ile yayılması sonucu çeşitli olaylara sebep olur. Soğurma, yansıma ve kırılma bunlardan birkaçıdır. Işık bir yüzeye geldiğinde bir miktarını yansıtırken, geriye kalanı da ortam içine girerek ortamda yayılır.

Işık ara yüzeyde iken giren akı yoğunluğunun belli kısmı yansımış dalga şeklinde geri yansır, diğer geri kalan akı yoğunluğu da kırılmış bir dalga şeklinde sınırdan ilerler. Madde içinde kırılan ışık, serbest ortamdakine göre daha yavaş yayılır. Hızdaki bu yavaşlama Snell kanununa uyacak bir biçimde ışığın kırılmasına sebep olur. Bu kırılma olayından ışığın şiddeti etkilenmez. Soğurma, ilerleyen ışık şiddetinin azalmasıdır. Eğer yayılma esnasında gelen ışığın frekansı, ortamdaki etkileştiği atomların “geçiş frekansı” ile eşit ise rezonans oluşur. Soğurma, ortamın geçirgenliği ile çok ilişkilidir. Seçici soğurma, çoğu optiksel materyalin renklenmesine sebep olur. Soğurma sırasında ışık enerjisinin belli kısmı meydana gelen çarpışmalarla ısı biçiminde ortama aktarılır. Ortamla etkileşen ışığın sonrasında frekansını değiştirmesi ile doğrultusunu da değiştirmesi saçılma şeklinde betimlenir.

İki optik sabit olan söndürme katsayısı (k) ve kırılma indisidir (n), metallerin optik özelliklerinin incelenmesi analizinde önemli yer teşkil eder. Bu iki çokluktan meydana gelen kompleks kırılma indisi

$$\vec{n}^* = n + i\vec{k} \quad (2.5)$$

ile verilir. Burada n ; ışığın boşlukta ilerleme hızının, herhangi bir ortamda ilerleme hızına oranı şeklinde betimlenir. k ise ortam doğrultusunda ilerleyen ışığın, soğurulmasının ölçüsüdür. Bu sabitler sıcaklık ve dalga boyu ile ilişkilidir.

Soğurma katsayısı optik bir ortamda soğrulan ışığın bir ölçüsüdür. α ile ifade edilen soğurma katsayısı ve söndürme katsayısı ile aralarındaki ilişki,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad (2.6)$$

ile verilir. Burada λ_0 , vakumdaki dalga boyudur. Soğurma katsayısı ile foton enerjisinin, bandlar arası geçişte aralarındaki ilişki ise;

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^m \quad (2.7)$$

şeklindedir. Buradaki E_g , yasak band aralığını, A bir sabit ve m ise geçiş tipini gösteren sabit olup yasak geçişler için $3/2$ ve dolaylı geçişler için ise $1/2$, 2 değerlerini alır.

Farklı geliş açıları ve dalga boylarındaki ışığın polarizasyonu, geçirgenliği ve yansıtması ince film optiğinin temel fiziksel nicelikleridir. Bu özellikler film kalınlığının ve kompleks kırılma indisinin bir fonksiyonu olarak, ışığın elektromanyetik kuramından belirlenebilir. Geçirgenlik ve yansıtma da Fresnel denklemleri vasıtasıyla ifade edilir. Işığın polarizasyonuna bağlı olarak Fresnel denklemleri değişim gösterir. Eğer gelen ışığın kırılma indisi n_m olan bir ortamdan, kırılma indisi n_{m-1} sahip bir ortama geçiş yapıyorsa p-polarizasyonu için, ışığın gelme düzlemine göre elektrik alan vektörünün paralel olduğu durumda; yansıtma (r_m) ve geçirgenlik (t_m) katsayıları aşağıdaki bağıntılarla verilir (Durmuş, 2011);

$$t_{mp} = \frac{2n_m \cos \phi_m}{n_m \cos \phi_{m-1} + n_{m-1} \cos \phi_m} \quad (2.8)$$

$$r_{mp} = \frac{n_m \cos \phi_{m-1} - n_{m-1} \cos \phi_m}{n_m \cos \phi_{m-1} + n_{m-1} \cos \phi_m} \quad (2.9)$$

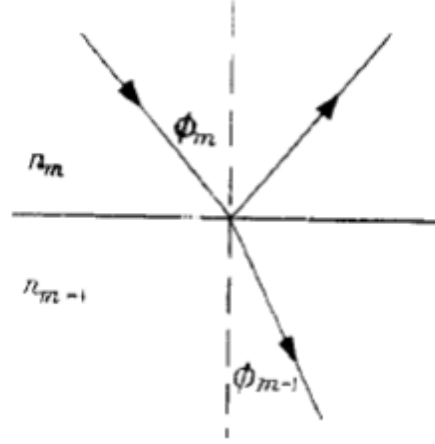
Işığın geliş düzlemine elektrik alan vektörü dik ise, yani s-polarizasyonunda ise bağıntılar değişir;

$$t_{ms} = \frac{2n_m \cos \phi_m}{n_m \cos \phi_m + n_{m-1} \cos \phi_{m-1}} \quad (2.10)$$

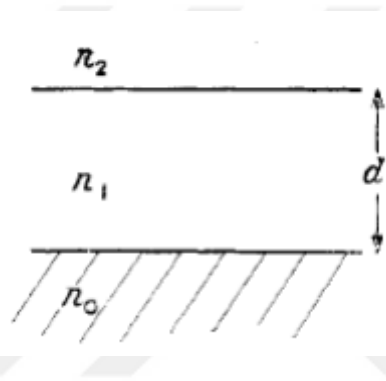
$$r_{ms} = \frac{n_m \cos \phi_m - n_{m-1} \cos \phi_{m-1}}{n_m \cos \phi_m + n_{m-1} \cos \phi_{m-1}} \quad (2.11)$$

Denklemlerdeki ϕ_m ve ϕ_{m-1} açıları, gelme ve kırılma açılarıdır. Gelme ve kırılma açıları birbirleri ile Snell yasasıyla bağıntılıdır;

$$n_m \sin \phi_m = n_{m-1} \sin \phi_{m-1} \quad (2.12)$$



Şekil 2.11. Gelen, kırılan ve yansıyan ışınlar



Şekil 2.12. Tek tabaka film

Kalınlığı d_1 olan tek tabaka bir film için, kırılma indisi n_1 olarak alınırsa yansıtma ve geçirgenlik katsayı genlikleri şu eşitliklerle verilir;

$$R = \frac{r_2 + r_1 \exp(-2i\delta_1)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2i\delta_1)} \quad (2.13)$$

$$T = \frac{t_1 t_2 \exp(-i\delta_1)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2i\delta_1)} \quad (2.14)$$

Faz değişimi δ_1 ve v şu biçimde tanımlanmıştır;

$$\delta_1 = 2\pi n_1 d_1 \cos \phi_1 \quad (2.15)$$

$$v = 1 / \lambda \quad (2.16)$$

Burada ϕ_1 kırılma açısıdır. Geçen ve yansıyan ışınlar dik kesit birim alandaki saniye başına düşen enerjiler $n_2 TT^*$ ve $n_0 RR^*$ şeklinde verilir, geçirgenlik (transmittance) ve yansıtma (reflectance);

$$T = \frac{n_2}{n_0} TT^* = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2} \quad (2.17)$$

$$R = RR^* = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2 r_2^2} \quad (2.18)$$

ile verilir. Bu iki eşitlik kırılma indisleri cinsinden de verilebilir. Taşıyıcının, filmin ve ortamın kırılma indisleri sırasıyla n_0 , n_1 ve n_2 alınırsa ise dik geliş için;

$$r_1 = \frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \quad (2.19)$$

$$t_1 = \frac{2n_1}{n_1 + n_0} \quad (2.20)$$

$$r_2 = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \quad (2.21)$$

$$t_2 = \frac{2n_2}{n_2 + n_1} \quad (2.22)$$

Bu durumda;

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1} \quad (2.23)$$

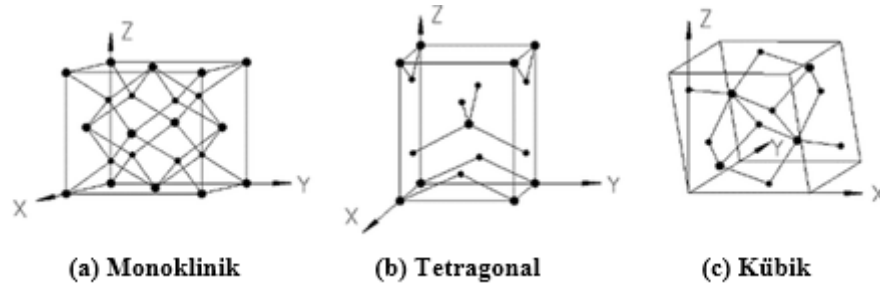
$$T = \frac{8n_0n_1^2n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0n_1^2n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos 2\delta_1} \quad (2.24)$$

olarak yazılır.

2.6. Hafniyum Oksit (HfO₂)

72 atom numarasına sahip olan hafniyum elementi Mande Leev tarafından ilk kez 1870 yılında bahsedilmiş olmasına rağmen ispatı 1922 yılına değin yapılamamıştır. Zirkomlarının X-ışını kırınım desenlerini analizleyen Hevesy ve Coster Norveç 72 atom numarası ihtiva eden element için bu analize karşılık gelen yeni X-ışını çizgileri keşfetmişlerdir. İlgili araştırmacılar 72 atom numarası ihtiva eden bu elementi hafniyum olarak isimlendirmişlerdir (Aynibal, 2009). Periyodik cetvelin 6B grubunda yer alan hafniyumun atom ağırlığı 178,49 gram/mol olup bir geçiş metalidir.

Beyaz renkte olan hafniyum dioksit (HfO₂) hafniyum elementinin, en kararlı oksit formu olup, 2900 °C ergime noktasına ve iyi bir kırınımı sahiptir. Şekil 2.16'daki gibi monoklinik, tetragonal ve kübik üç kristal forma ve biri amorf yapıya sahip HfO₂ bileşiği dört farklı fazda olabilir. HfO₂'in amorf yapısı 400 °C altında olur iken, monoklinik kristal yapıya 480 °C üzerinde dönüşür. HfO₂'in amorf yapı gibi en düzensiz sergilediği yapı monoklinik kristal yapısıdır. En düzenli hali ise kübik yapısıdır (Wan ve Zhou, 2017).



Şekil 2.13. HfO₂ yapısına ait gösterimler

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Tutucu Yüzeylerin Hazırlanması

İnce film kaplamalar 1 mm×20 mm×70 mm ebatta mikroskop camlar üzerine yapılmadan önce 18 MΩ dirençli saf deiyonize su [H₂O] ile dolu olan ultrasonik banyoda bir saat bırakılmıştır. Bu aşamadan sonra aynı camlar aseton [C₃H₆O, Merck] ihtiva eden ultrasonik banyoya bir saat bırakılmıştır. Son aşama olarak da tutucu yüzey üzerindeki son birikintilerden kurtulmak için camlar 200 °C'deki sıcaklığa sahip tüp fırın içerisine on dakika bekletilmiştir.

3.2. Çözelti Hazırlama ve İnce Filmlerin Kaplama Süreci

Çalışmamızda katkısız HfO₂ ve % 1, % 5, % 10 krom (Cr) katkılı HfO₂ olmak üzere 4 farklı çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiler sırasıyla:

Katkısız HfO₂ Çözeltisi: 0,3230 g hafniyum klorür [HfCl₄, Aldrich] ihtiva eden bir beher içerisine 50 mL etanol [C₂H₆O, Merck] eklenerek iki saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Sonrasında 10 mL deiyonize su aynı çözeltiye ilave edilerek üç saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır.

% 1 Cr Katkılı HfO₂ Çözeltisi: 0,3230 g hafniyum klorür [HfCl₄, Aldrich] ihtiva eden bir beher 0.0040 g krom nitrat [Cr(NO₃)₃, Sigma-Aldrich] ilave edildi. Daha sonra aynı beher 50 mL etanol [C₂H₆O, Merck] eklenerek iki saat manyetik karıştırıcıda bırakıldı. Sonrasında 10 mL deiyonize su aynı çözeltiye ilave edilerek üç saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır.

% 5 Cr Katkılı HfO₂ Çözeltisi: 0,3230 g hafniyum klorür [HfCl₄, Aldrich] ihtiva eden bir beher 0.0200 g krom nitrat [Cr(NO₃)₃, Sigma-Aldrich] ilave edildi. Daha sonra aynı beher 50 mL etanol [C₂H₆O, Merck] eklenerek iki saat manyetik karıştırıcıda bırakıldı. Sonrasında 10 mL deiyonize su aynı çözeltiye ilave edilerek üç saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır.

% 10 Cr Katkılı HfO₂ Çözeltisi: 0,3230 g hafniyum klorür [HfCl₄, Aldrich] ihtiva eden bir behere 0.0400 g krom nitrat [Cr(NO₃)₃, Sigma-Aldrich] ilave edildi. Daha sonra aynı behere 50 mL etanol [C₂H₆O, Merck] eklenerek iki saat manyetik karıştırıcıda bırakıldı. Sonrasında 10 mL deiyonize su aynı çözeltiye ilave edilerek üç saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır.

3.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Temizlenmiş tutucu yüzeyler Holmarck “HQ-TH-O1 sol-jel daldırma-kaplama” cihazı ile on beş defa çözelti içerisine daldırılmıştır. Daldırma sonraları camlar 300 °C de onar dakika tüp fırın içerisinde tavlama bırakılmıştır. Yüzeyi ince film ile kaplanan camlar son olarak bir saat 500 °C de tüp fırın içinde tavlama bırakılmıştır.



Şekil 3.1. Holmarck sol-jel daldırma kaplama cihazı

Temizleme işlemlerinde ve kaplama çözeltisinde kullanılan deiyonize saf su için “Direct-Q(3UV)” ve “Kudos” marka ultrasonik banyo cihazından yararlanılmıştır. Çözelti hazırlanmasında da “WiseStir MSH-20D” manyetik karıştırıcıdan ve tavlama işlemlerinde de “Protherm PTF 12/75/800” markalı homojen tüp fırından yararlanılmıştır.



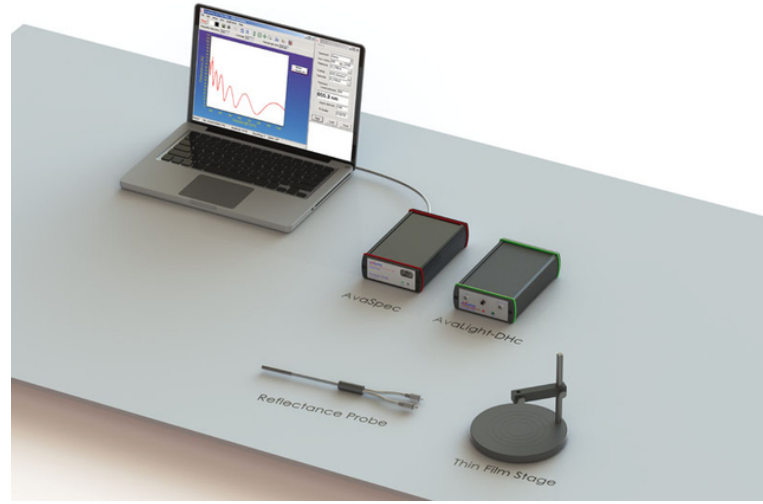
Şekil 3.2. 0-1200 °C ayarlanabilir protherm ptf 12/75/800 tüp fırın

Tutucu yüzeylerdeki ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri (XRD) “Rigaku RadB” ile $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak $2\theta = 10-90^\circ$ aralığında ölçülmüştür. Elde edilen HfO_2 ince filmlerin optiksel ölçümleri de oda sıcaklığında “Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR” spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Shimadzu uv-3600 uv-vıs-nıs spektrofotometre cihazı

HfO_2 ince film yüzey kalınlık ölçümleri “Avantes AvaSpec-ULS2048” ince film kalınlık ölçer sistemiyle yapılmıştır.



Şekil 3.4. Avantes avaspec-ULS2048 ince film kalınlık ölçüm sistemi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Katkısız ve Cr Katkılı HfO₂ İnce Filmler

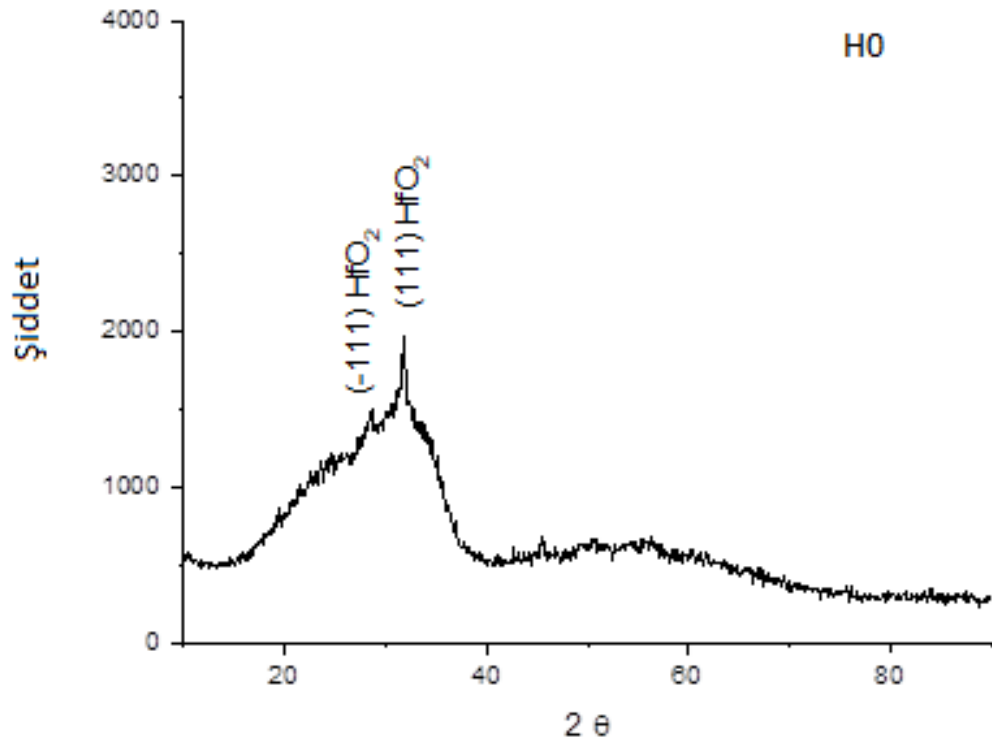
Çalışmamızda katkısız ve %1, %5, %10 Cr katkılı dört adet HfO₂ ince film kaplaması elde edilmiştir. Elde edilen ince filmlerin yüzeylerinin kalınlık ölçümleri “Avantes AvaSpec-ULS2048” ince film kalınlık ölçer ile gerçekleştirilmiş olup Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Katkısız ve Cr katkılı HFO2 ince filmlerin ölçülmüş kalınlık değerleri

NO	HfO ₂ İnce Filmler	δ (nm)
H0	Katkısız	68
H1	% 1 Cr Katkılı	72
H2	% 5 Cr Katkılı	79
H3	% 10 Cr Katkılı	93

4.2. X-Işını Kırınım Deseni (XRD) Analizleri

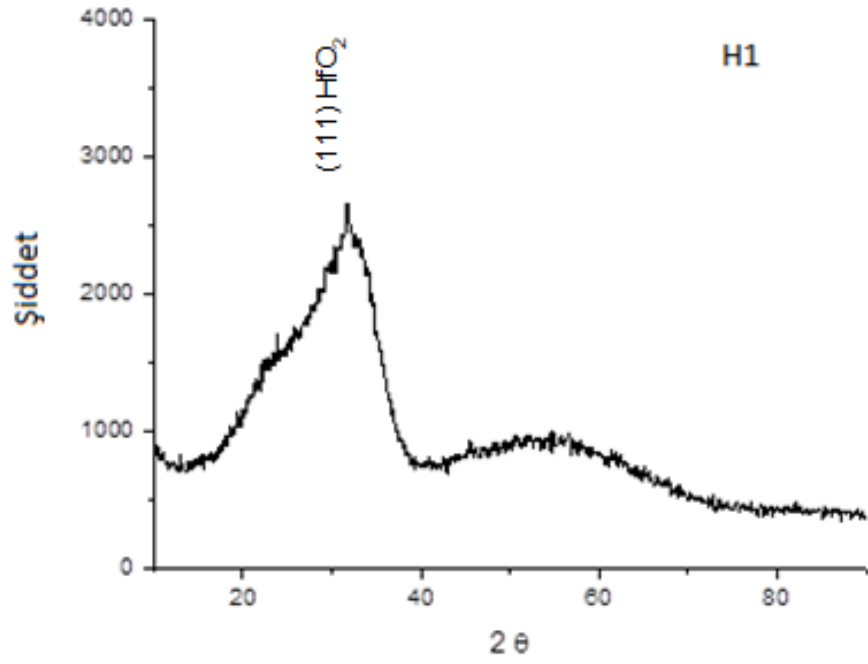
Cam tutucu yüzeyi üstüne kaplanan katkısız HfO₂ ince film XRD desenleri Şekil 4.1’de görülmektedir. Şekil 4.1’de görüleceği üzere 28,45 derecede (-111) ve 31,79 derecede (111) yönelimine sahip, “monoklinik HfO₂” piklerine rastlanmıştır. Elde edilen pikler standart PDF numarası “34-104” ile uyum haldedir. Ayrıca bu pikler “Microcal Origin 8.5” programı ile “smooth very” analizi uygulanmış ve düzeltmeler gerçekleştirilmiştir.



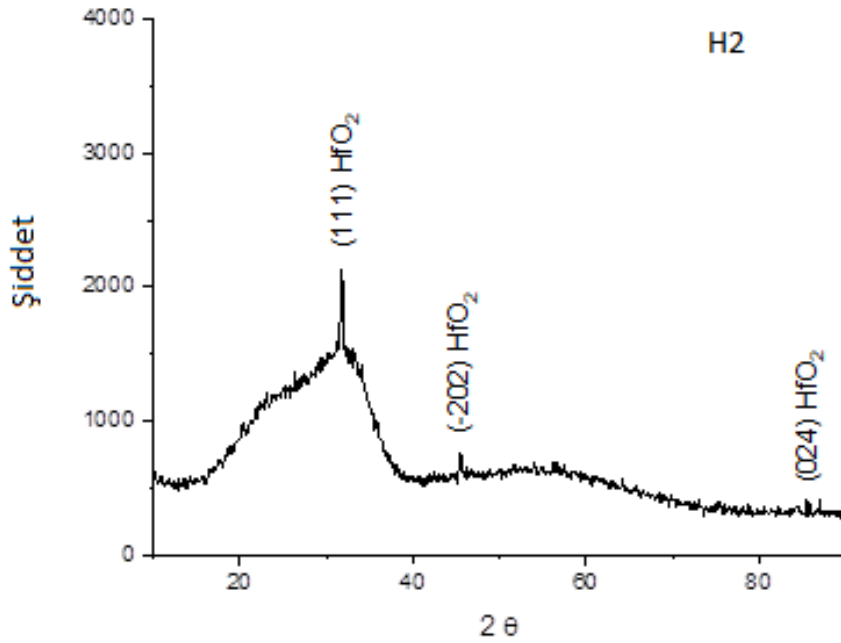
Şekil 4.1. Cam tutucu yüzeye kaplı katkısız HfO₂ ince filmin XRD desenleri

% 1 Cr katkılı HfO₂ ince filmin XRD desenleri Şekil 4.2’de görülmektedir. Şekil 4.2’de görüleceği üzere 31,79 derecede (111) yönelimine sahip HfO₂ piki tespit edilmiştir. Katkısız HfO₂’e göre % 1 Cr katkılanmasıyla 28,45 derecede (-111) yönelimine sahip pik kaybolmuştur. Yine bu pik standart PDF numarası 34-104 ile uyumludur.

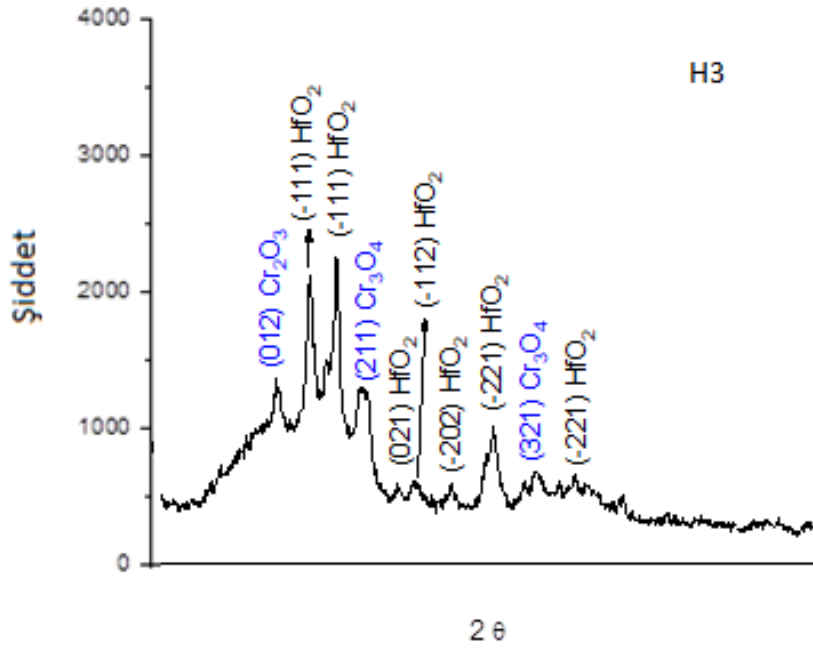
% 5 Cr katkılı HfO₂ ince filmin XRD desenleri de Şekil 4.3’de görülmektedir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi üç pik tespit edilmiş olup, bunlar sırasıyla; 31,63 derecede (111), 45,54 derecede (-202) ve 85,45 derecede de (024) yönelimine sahip HfO₂ pikleridir. Yine bu pikler standart PDF numarası 34-104 ile uyumludur.



Şekil 4.2. Cam tutucu yüzeye kaplı %1 CR katkılı HfO₂ ince filmin XRD desenleri



Şekil 4.3. Cam tutucu yüzeye kaplı %5 Cr katkılı HfO₂ ince filmin XRD desenleri



Şekil 4.4. Cam tutucu yüzeye kaplı %10 Cr katkılı HfO₂ ince filmin XRD desenleri

Şekil 4.4’de % 10 Cr katkılı HfO₂ ince filmlerin XRD desenleri görülmektedir. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi H3 örneğinde diğer örneklerle göre daha fazla pik ve Cr pikleri tespit edilmiştir. HfO₂ pikleri sırasıyla; 28,45 derecede (-111), 31,63 derecede (111), 39,20 derecede (021), 41,00 derecede (-112), 45,54 derecede (-202), 50,69 derecede (-221) ve 60,36 derecede (-203) yönelimlere sahip yedi adet tespit edilmiştir. HfO₂ pikleri standart PDF numarası 34-104 ile uyumludur. Cr₂O₃ piki 24,39 derecede (012) yönelimine sahip tek pik tespit edilmiştir. Cr₂O₃ piki standart PDF numarası 38-1479 ile uyumludur. Cr₃O₄ pikleri ise sırasıyla; 34,80 derecede (211) ve 55,67 derecede (321) yönelimlere sahip iki adet tespit edilmiştir. Cr₃O₄ pikleri standart PDF numarası 12-0559 ile uyumludur.

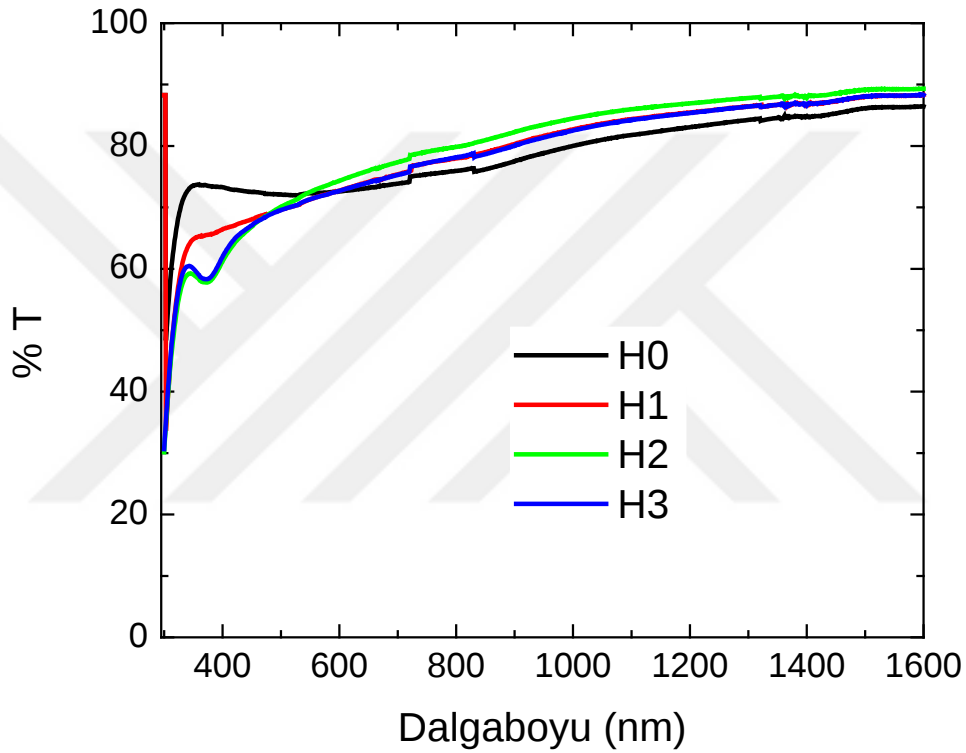
Çizelge 4.2’de katkısız ve Cr katkılı HfO₂ ince filmlerin XRD desenlerinden elde edilen veriler görülmektedir.

Çizelge 4.2. HfO₂ ince filmlerin XRD desenlerinden hesaplanmış dereceler

NO	Formül	(hkl)	2θ (gözlemlenen)	2θ (PDF)	PDF No	Yapı
H0	HfO ₂	(-111)	28,45	28,33	34-104	Monoklinik
	HfO ₂	(111)	31,79	31,66	34-104	Monoklinik
H1	HfO ₂	(111)	31,79	31,66	34-104	Monoklinik
H2	HfO ₂	(111)	31,63	31,66	34-104	Monoklinik
	HfO ₂	(-202)	45,54	45,78	34-104	Monoklinik
	HfO ₂	(024)	85,45	85,49	34-104	Monoklinik
H3	Cr ₂ O ₃	(012)	24,39	24,49	38-1479	Rombohedral
	HfO ₂	(-111)	28,45	28,33	34-104	Monoklinik
	HfO ₂	(111)	31,63	31,66	34-104	Monoklinik
	Cr ₃ O ₄	(211)	34,80	34,74	12-0559	Hacim merkezli Tetragonal
	HfO ₂	(021)	39,20	39,04	34-104	Monoklinik
	HfO ₂	(-112)	41,00	40,97	34-104	Monoklinik
	HfO ₂	(-202)	45,54	45,78	34-104	Monoklinik
	HfO ₂	(-221)	50,69	50,86	34-104	Monoklinik
	Cr ₃ O ₄	(321)	55,67	55,47	12-0559	Hacim merkezli Tetragonal
	HfO ₂	(-203)	60,36	60,43	34-104	Monoklinik

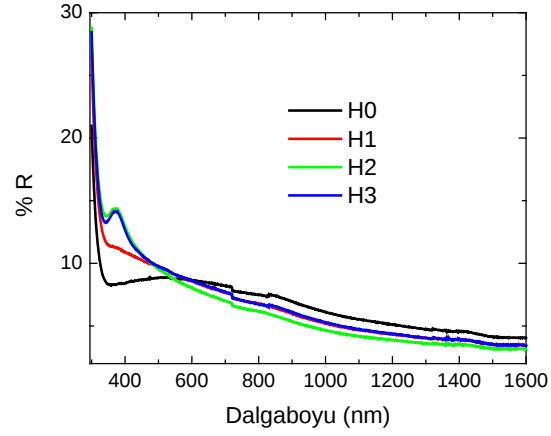
4.3. İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

İnce filmlerin dalga boyuna bağlı geçirgenlikleri Şekil 4.5'te görülmektedir. İnce filmlerin geçirgenlikleri Şekil 4.5'ten de görüleceği üzere 370 nm dalga boyunda sırasıyla % 73, % 65, % 57 ve % 58 mertebesindedir. 370 nm'den itibaren katkısız HfO_2 ince filmin geçirgenliği katkılı ince filmlere göre düşmüştür. Örneğin 1100 nm'de geçirgenlikleri sırasıyla % 81, % 84, % 85 ve % 84 mertebesindedir.

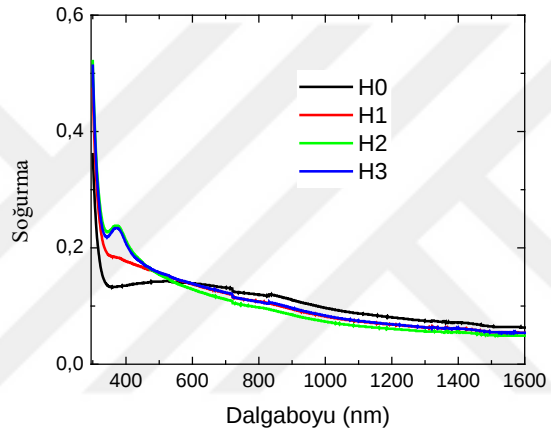


Şekil 4.5. Katkısız ve Cr katkılı HfO_2 ince filmlerin dalgaboyuna bağlı geçirgenlikleri

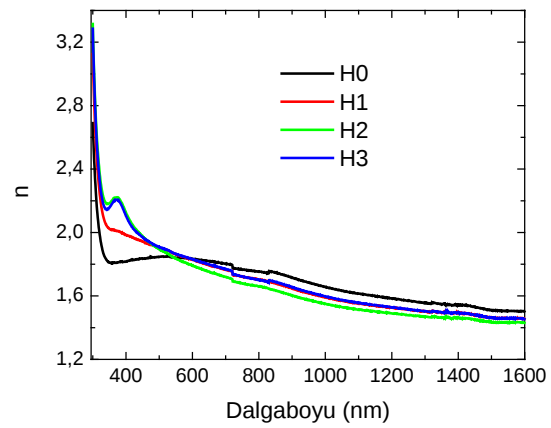
Katkısız ve Cr katkılı HfO_2 ince filmlerin dalga boyuna bağlı yansıma, soğurma ve kırma indisi eğrileri Şekil 4.6'da görülmektedir. Filmlerin kırma indisleri 370 nm dalga boyunda sırasıyla 1,80; 2,00; 2,22 ve 2,20 değerlerindedir.



(a)



(b)



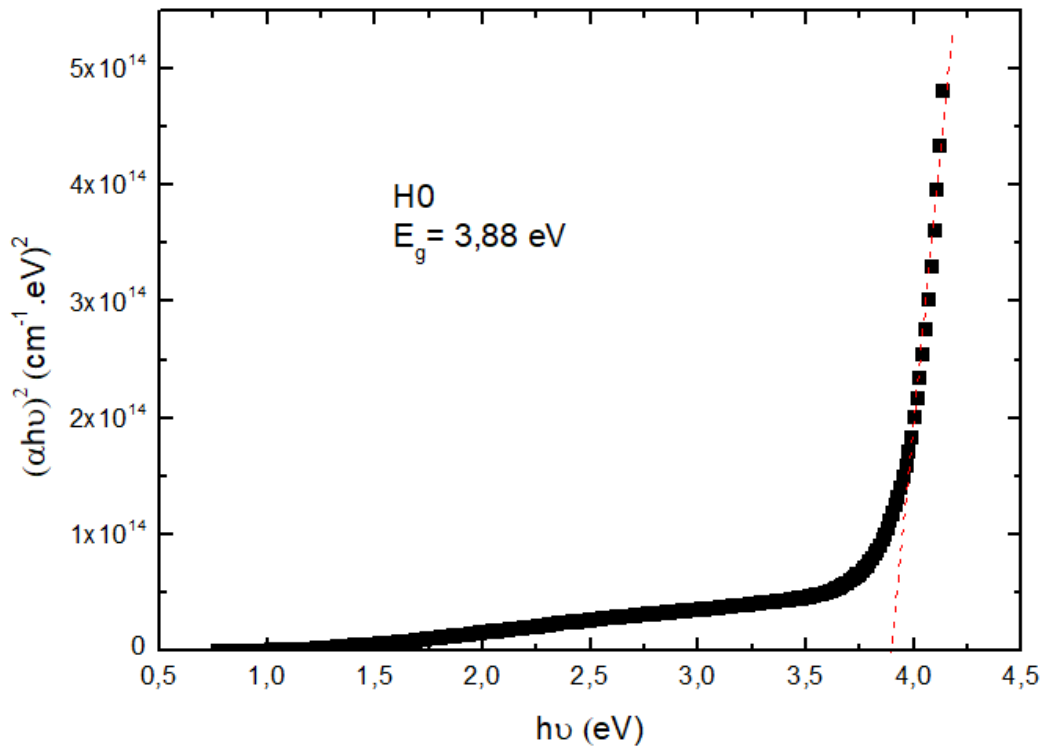
(c)

Şekil 4.6. Dalgaboyuna göre (a) yansıtma, (b) soğurma ve (c) kırma indisi değişimleri

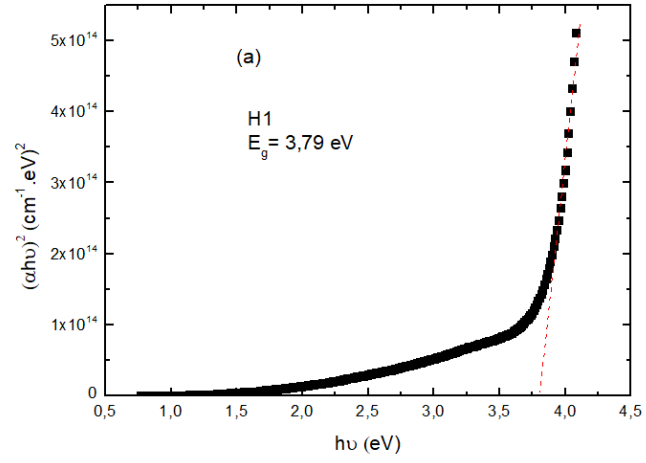
Ayrıca geçirgenlik eğrilerinden yararlanarak ince filmlerin enerji bant aralık değerleri hesaplanmıştır, d kalınlık ve T geçirgenlik olmak üzere soğurma katsayısı (α);

$$\alpha = (\ln T^{-1}) / d \quad (4.1)$$

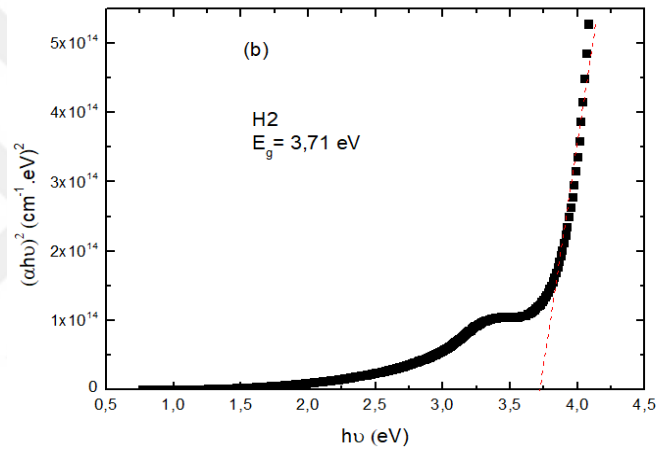
ile bulunmuştur. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi doğrudan bir bant geçişi için katkısız HfO₂ ince filmin $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ ’ye göre grafiği çizilmiş ve çizilen teğet yardımıyla x-eksenini kestiği noktadan filmin enerji bant aralığı (E_g) 3,88 eV bulunmuştur. Cr katkılı HfO₂ ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ nin $h\nu$ ’ye göre grafikleri Şekil 4.8’de verilmiştir.



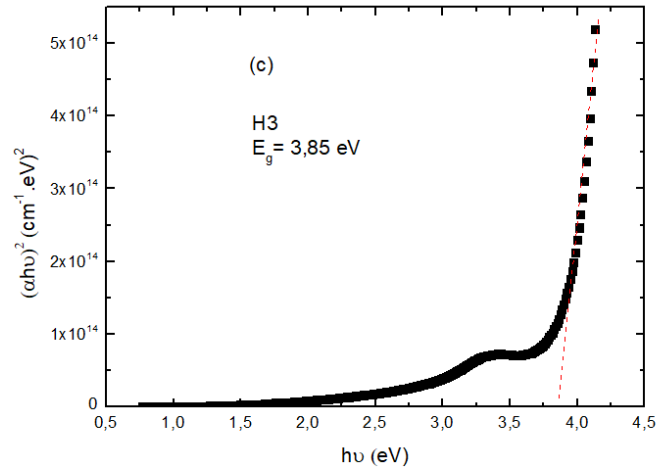
Şekil 4.7. Katkısız HfO₂ ince film için $(\alpha h\nu)^2$ ’nin $h\nu$ ’ye göre grafiği



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.8. (a) % 1 Cr katkılı, (b) % 5 Cr katkılı ve (c) % 10 Cr katkılı HfO₂ ince filmler için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin

$h\nu$ 'ye göre grafikleri

Tüm ince filmleri için Çizelge 4.3'te hesaplanmış optik band aralığı değerleri ve “Avantes UV fotospektrometre” ile belirlenmiş kalınlık değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Hesaplanmış yasak band aralığı ve ölçülen kalınlık değerleri

HfO₂ İnce Filmler	E_g (eV)	δ (nm)
H0	3,88	68
H1	3,79	72
H2	3,71	79
H3	3,85	93

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında tutucu cam yüzeylere katkısız ve krom (Cr) katkılı HfO₂ ince filmler sol-jel daldırma metodu ile büyütülmüştür. Elde edilen ince filmlerin yapısal analizleri X-ışını kırınım deseni (XRD) ölçümleri ile optiksel özellikleri ise UV-VIS spektrum ölçüm analizi ile yapılmıştır.

Cam tutucu yüzeyi üstüne kaplanan katkısız HfO₂ ince film XRD desenlerinden 28,45 derecede (-111) ve 31,79 derecede (111) yönelimine sahip, “monoklinik HfO₂” piklerine rastlanmıştır. Elde edilen pikler standart PDF numarası “34-104” ile uyum haldedir. Ayrıca bu pikler “Microcal Origin 8.5” programı ile “smooth very” analizi uygulanmış ve düzeltmeler gerçekleştirilmiştir. % 1 Cr katkılı HfO₂ ince filmin XRD desenlerinde 31,79 derecede (111) yönelimine sahip HfO₂ piki tespit edilmiştir. Katkısız HfO₂’e göre % 1 Cr katkılanmasıyla 28,45 derecede (-111) yönelimine sahip pik kaybolmuştur. Yine bu pik standart PDF numarası 34-104 ile uyumludur. % 5 Cr katkılı HfO₂ ince filmin XRD desenlerinde de üç pik tespit edilmiş olup, bunlar sırasıyla; 31,63 derecede (111), 45,54 derecede (-202) ve 85,45 derecede de (024) yönelimine sahip HfO₂ pikleridir. Yine bu pikler standart PDF numarası 34-104 ile uyumludur. % 10 Cr katkılı HfO₂ ince filmlerin XRD desenlerinde ise diğer örneklerle göre daha fazla pik ve Cr pikleri tespit edilmiştir. HfO₂ pikleri sırasıyla; 28,45 derecede (-111), 31,63 derecede (111), 39,20 derecede (021), 41,00 derecede (-112), 45,54 derecede (-202), 50,69 derecede (-221) ve 60,36 derecede (-203) yönelimlere sahip yedi adet tespit edilmiştir. HfO₂ pikleri standart PDF numarası 34-104 ile uyumludur. Cr₂O₃ piki 24,39 derecede (012) yönelimine sahip tek pik tespit edilmiştir. Cr₂O₃ piki standart PDF numarası 38-1479 ile uyumludur. Cr₃O₄ pikleri ise sırasıyla; 34,80 derecede (211) ve 55,67 derecede (321) yönelimlere sahip iki adet tespit edilmiştir. Cr₃O₄ pikleri standart PDF numarası 12-0559 ile uyumludur.

Kariper’in yapmış olduğu çalışmada sılar, kimyasal banyo depolama ve sol-jel yöntemiyle HfO₂ ince filmleri cam tutucu yüzeylere büyütmüş, elde edilen yapıların XRD desenlerinden de 28,347 derecede (-111) pikini tespit etmiştir (Kariper, 2014), Tan ve arkadaşları ise RF magnetron saçtırma metoduyla HfO₂ ince filmleri p-Si alt tutucu yüzeylere kaplamışlar ve ince filmlerin XRD desenlerinden de 28,5 (-111) ve 31,7 (111) derecelerinde pikler tespit etmişlerdir (Tan ve ark., 2010), Kaval yapmış olduğu çalışmada katkısız ve gümüş katkılı HfO₂ ince filmleri sol-jel daldırma metoduyla cam

tutucu yüzeylere kaplamış olup, katkısız yapıların XRD desenlerinden 28,394 derecede (-111) ile 31,732 derecede (111) yönelimine sahip monoklinik HfO_2 nin pikleri ve gümüş katkılı yapılarda ise 30,538; 30,541 ve 30,611 derecelerinde (111) yönelimlerine sahip monoklinik HfO_2 pikleri tespit edilmiştir (Kaval, 2018). Çalışmamızda tespit edilen HfO_2 pikleri literatür çalışmaları ile uyumludur.

İnce filmlerin optiksel özellikleri UV-VIS spektrumları ile incelenmiştir. Buna göre ince filmlerin dalga boyuna bağlı geçirgenlikleri 370 nm dalga boyunda sırasıyla katkısız olan % 73, % 1 Cr katkılı olan % 65, % 5 Cr katkılı olan % 57 ve % 10 Cr katkılı olan % 58 mertebesindedir. 370 nm'den itibaren katkısız HfO_2 ince filmin geçirgenliği katkılı ince filmlere göre düşmüştür. Örneğin 1100 nm'de geçirgenlikleri sırasıyla % 81, % 84, % 85 ve % 84 mertebesindedir. Dalga boyuna bağlı yansıma, soğurma ve kırma indis egrilerinden de filmlerin kırma indisleri 370 nm dalga boyunda sırasıyla 1,80; 2,00; 2,22 ve 2,20 değerlerindedir. Görüldüğü gibi yapıların katkılama oranı arttıkça kırma indis değerleri artmıştır. Ayrıca ince filmlerin geçirgenlik egrilerinden yararlanarak enerji bant aralık değerleri hesaplanmıştır. Katkısız yapının enerji bant aralığı 3,88 eV, Cr katkılı yapıların ise sırasıyla 3,79; 3,71 ve 3,85 eV olarak hesaplanmıştır. Katkılamanın yapılardaki enerji bant aralığı değerlerine fazla bir etkisi görülmemektedir.

Kaval yapmış olduğu çalışmada katkısız ve gümüş katkılı HfO_2 ince filmleri sol-jel daldırma metoduyla cam tutucu yüzeylere kaplamış olup, yapıların dalga boyuna bağlı geçirgenliklerini 500 nm dalga boyunda sırasıyla % 72, % 70, % 66 ve % 67 mertebesinde bulmuş, yapılardaki gümüş oranı katkılama oranı düştükçe geçirgenliklerinin azaldığını görmüştür (Kaval, 2018). Kaval ayrıca yapıların kırma indislerini de 500 nm dalga boyunda 1,84; 1,89; 1,99 ve 1,97 olarak tespit etmiştir. Bizim çalışmamızdaki Cr katkılı yapıların kırma indisleri daha yüksek çıkmıştır. Yine Kaval'ın çalışmasında yapıların enerji bant aralık değerlerini sırasıyla 3,86; 3,88; 3,88 ve 3,92 eV olarak hesaplanmıştır. Değerler bizim çalışmamızda bulmuş olduğumuz değerler ile uyushmaktadır. Literatürde HfO_2 için hesaplanmış enerji bant aralığı değeri 5,5-6,0 eV arasında değişmektedir.

Hakeem ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada HfO_2 ince filmler e-beam buharlaştırma metoduyla cam tutucu yüzeylere kaplanmış ve yapıların enerji bant aralığı değerlerini 3,97 ile 4,45 eV olarak hesaplamışlardır (Hakeem ve ark., 2015). Görüldüğü gibi hesaplanmış değerler literatürdekine göre düşük ve bizim değerler ile yaklaşık olarak uyumludur. İlgili çalışmada enerji bant aralığı değerinin düşmesini yapının amorf yapıdan poli (çoklu) kristal yapıya dönüşmesini, bu yapısal dönüşün ve kristal düzlemlerinin band yapısına güçlü bir şekilde bağlı olduğuna atfetmişlerdir.

Başka bir çalışmada ise Ramzan ve arkadaşları HfO_2 ince filmleri e-beam buharlaştırma metoduyla yüzey sıcaklığı değişen alt tutucu yüzeylere büyütmüşler ve tavlama durumuna bağlı olarak UV-VIS ölçümlerinden enerji band aralığı değerlerini tayin etmişlerdir (Ramzan ve ark., 2013). İlgili çalışmada tavlama öncesinde enerji band aralığı değerleri 4,35-4,45 eV olarak hesaplanmış ise de tavlama sonrasında bu değerler 3,40-3,65 eV değerlerine düşmüştür. Bu düşüşün tavlama sonrasında yapının amorf yapıdan poli (çoklu) kristal yapıya dönüşmeyi, yapısal dönüşümün ve kristal düzlemlerinin band yapısıyla güçlü bir şekilde bağlı olduğuna atfetmişlerdir (Al-Kuhaili , 2004; Wang ve ark., 2004; He ve ark., 2007).

İlgili literatür açıklamalarından da görüleceği gibi hesaplanmış olduğumuz enerji band aralığı değerleri Görüldüğü gibi bizim çalışmamızda hesapladığımız band aralığı değerleri 3,79-3,88 eV mertebesinde hesaplanmış, bu değerlerin 5,5-6,0 eV değerine göre daha düşük çıkmasının sebebini de elde edilen filmlerin son aşamada yüksek sıcaklıktaki tavlama ile yapısal geçişe atfedebiliriz.

KAYNAKLAR

- Aarik J, Aidla A, Kiisler A A, Uustare T, Sammelselg V (1999), "Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO₂ thin films" Thin Solid Films 340:110
- Al-Kuhaili M, F., (2004) "Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows" Optical Materials 383-387-27
- Aynibal, F., "IVB Grubu Metal Borürlerin ve Lantan Hekzaborürün Mekanokimyasal Reaksiyon Ortamında Sentezlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, 60-62, 2009
- Bouchenaki, C., Ullrich, B, and Zielenger, J,P., 1991, "Preparation Characterization and Bistable Photoconductivity Properties of Thin CdS Layers", J, Opt, Soc, Am., B8, 691-700
- Callegari A, Cartier E, Gribelyuk M, Okorn-Schmidt HF, Zabel T (2001) "Physical and electrical characterization of Hafnium oxide and Hafnium silicate sputtered films" J Appl Phys
- Cavalieri M, O'Connor E, Gastaldi C, Stolichnov I, Ionescu A M, (2020) "Experimental Investigation of pulsed laser deposition of Ferroelectric Gd:HfO₂ in a CMOS BEOL compatible process" ACS Appl Electron Mater 2-6:1752
- Cosnier V, Olivier M, Theret G, Andre B (2001), "HfO₂-SiO₂ interface in PVD coatings" J Vac Sci Techno. A 19:2267
- Durmuş, O, 2011 Vanadyum oksit ince filmlerinin sol-jel yöntemi ile hazırlanması ve karakterizasyon Yer Bilgisi: İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı
- Fang Q, Zhang JY, Wang ZM, He G, Yu J, Boyd JW (2003), " High-k dielectrics by UV photo-assisted chemical vapour deposition" Microel Eng 66:621
- Fang Q, Zhang JY, Wang Z, Modreanu M, O'Sullivan BJ, Hurley PK, Leedham TL, Huywel D, Audier MA, Jiminez C, Senateur JP, Boyd JW (2004) "Interface of ultrathin HfO₂ films deposited by UV-photo-CVD" Thin Solid Films 453-454:203
- Ferrari S, Modreanu M, Scarel G, Fancinelli M (2004) "X-Ray reflectivity and spectroscopic ellipsometry as metrology tools for the characterization of interfacial layers in high-κ materials" Thin Solid Films 450:124
- Hakeem A,, Ramzan M,, Ahmed E,, Rana A, M,, Khalid N, R,, Niaz N, A,, Shakoor A,, Samia Ali, Ureed Asghar, Nadeem M, Y,, (2015) "Effects of vacuum annealing

on surface and optical constants of hafnium oxide thin films” *Materials Science in Semiconductor Processing* 98: 30

- Harder B J (2020), “Oxidation performance of Si-HfO₂ environmental barrier coating bond coats deposited via plasma spray-physical vapor deposition” *Surface and Coatings Technology*, 384(25):125311
- He G, Fang Q, Liu M, Zhu LO, Zhang LD (2004) “The structural and interfacial properties of HfO₂/Si by the plasma oxidation of sputtered metallic Hf thin films” *J Cryst Growth* 268:155
- He G,, Zhu L, Q., Liu M., Fang Q., Zhang L, D., (2007) “Optical and electrical properties of plasma-oxidation derived HfO₂ gate dielectric films” *Appl Surf Sci* 3413-3418: 253(7)
- Ho M Y, Gong H, Wilk G D, Busch B W, Green M L, Voyles P M, Muller D A, Bude M, Lin W H, See A, Loomans M E, Lahiri S K, Raisanen P I (2003), “Morphology and crystallization kinetics in HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition” *J Appl Phys*, 93:1477
- Kappa M, Ratzke M, Reif J (2005), “Pulsed laser deposition of hafnium oxide on silicon” *Solid State Phenomena* 108-109:723
- Kariper I, A., (2014) “Production Of Hfo2 Thin Films Using Different Methods: Chemical Bath Deposition, Silar And Sol-Gel Process” *International journal of minerals metallurgy and materials* 832-838: 21
- Kasap, S., Capper, P., 2006 “dielectric materials for microelectronics” Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials
- Kaval, S, 2018 Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış Ag katkılı HfO₂ ince filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi Yer Bilgisi: Batman Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik Anabilim Dalı
- Kukli, M. Ritala, M. Leskela, T. Sajavaara, J. Keinonen, A.C. Jones, J.L. Roberts (2003),” Atomic Layer Deposition of Hafnium Dioxide Films Using Hafnium Bis(2-butanolate)bis(1-methoxy-2-methyl-2-propanolate) and Water” *Chem Vap Depos* 9: 315
- Lee BH, Kang L, Nieh R, Qi WJ, Lee JC (2000) “Thermal stability and electrical characteristics of ultrathin hafnium oxide gate dielectric reoxidized with rapid thermal annealing” *App Phys Lett* 76–14:1926
- Ramzan M,, Wasig M, F,, Rana A, M,, Ali S,, Ndeem M, Y,, (2013) “Characterization of e-beam evaporated hafnium oxide thin films on post thermal annealing” *Appl Surf Sci* 617-622: 283

- Ritala M, Leskela M, Niinisto L, Prohaska T, Friedbacher G, Grasserbauer M (1994), "Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy" *Thin Solid Films* 250:72
- Tan T, Liu Z, Lu H, Liu W, Tian H, (2010) "Structure and optical properties of HfO₂ thin films on silicon after rapid thermal annealing" *Optical Materials* 432-435: 32 (3)
- Wan Y, Zhou X, (2017) "Formation mechanism of hafnium oxide nanoparticles by a hydrothermal route" *RSC Adv* 7763-7773:7
- Wang Y, Lin Z, Cheng X, Xiao H, Zhang F, Zou S, (2004) "Study of HfO₂ thin films prepared by electron beam evaporation" *Appl Surf Sci* 93-99:228

