



T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİYLE
HAZIRLANMIŞ ZrO_2 İNCE FİLMLEİN YAPISAL
VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

Cengiz ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs-2018
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAY

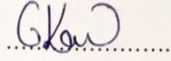
Cengiz ÖZDEMİR tarafından hazırlanan "Kimyasal Banyo Depolama Yöntemiyle Hazırlanmış ZrO_2 İnce Filmlerin Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 10/05/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

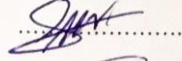
Başkan

Doç. Dr. Gülten KAVAK BALCI



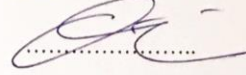
Danışman

Doç. Dr. Osman PAKMA



Üye

Doç. Dr. Ömer GÜLLÜ



Yukarıdaki sonucu onaylarım.


Doç. Dr. Bahattin İŞCAN
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

Cengiz ÖZDEMİR

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KİMYASAL BANYO DEPOLAMA YÖNTEMİYLE HAZIRLANMIŞ ZrO₂ İNCE FİLMLERİN YAPISAL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Cengiz ÖZDEMİR

Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Osman PAKMA

2018, 52 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Osman PAKMA
Doç. Dr. Gülten KAVAK BALCI
Doç. Dr. Ömer GÜLLÜ

Bu çalışmada, literatürde yer alan çalışmaların aksine, ZrO₂ ince filmlerin cam alt tabanlara daha ekonomik, daha kolay ve düşük sıcaklıklarda kaplanması amaçlanmıştır. Bu amaçla kimyasal banyo depolama tekniği temel alınarak, çeşitli yöntemler denenerek optimize yöntem belirlenmeye çalışılmıştır. Cam alt tabakalara kaplanan ZrO₂ ince filmlerin yapısal ve optiksel analizleri; X-ışını kırınım (XRD), UV-VIS spektrometresi ve taramalı elektron mikroskop (SEM) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz sonuçları literatürde çeşitli yöntemlerle elde edilmiş ZrO₂ kaplama sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İnce film, kimyasal banyo depolama, SEM, UV-VIS, zirkonyum oksit, XRD.

ABSTRACT

MS THESIS

**STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZrO₂ THIN FILMS GROWN
WITH THE CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD**

Cengiz ÖZDEMİR

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
BATMAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE / DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN MECHANICAL ENGINEERING**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Osman PAKMA

2018, 52 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Osman PAKMA
Assoc. Prof. Dr. Gülten KAVAK BALCI
Assoc. Prof. Dr. Ömer GÜLLÜ**

In this study, unlike the studies in the literature, ZrO₂ thin films are intended to be coated the bottom floor of glass more economical, easier and at low temperatures. For this purpose, the chemical bath deposition technique by experimenting with various of methods based on optimized method were tried to the glass coated with ZrO₂ thin films structural and optical analysis; the methods were carried out with X-ray diffraction, (XRD), UV-VIS spectrometry and scanner electron microscope (SEM). The results of this analysis were compared and interpreted with the results obtained in literature by various methods of coating with ZrO₂.

Keywords: Thin film, Chemical bath deposition, UV-VIS, SEM, XRD, Zirconium oxide,

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Batman Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı İleri Fizik Araştırma Laboratuvarında ‘Yüksek Lisans’ olarak gerçekleşti.

Bu çalışmada, Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi ile hazırlanmış ZrO_2 İnce 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 Hocam Doç. Dr. Osman PAKMA’ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın laboratuvar aşamasında, metotların seçilmesinde ve sonrasında yayınlanan makalemizin, tüm aşamalarında bulunup değerli katkılarını bizlerden esirgemeyen Erciyes Üniversitesi Doç. Dr. İshak Afşin KARİPER’e teşekkür ederim.

Ayrıca yaptığım bu çalışma esnasında çoğu kez bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim Batman Üniversitesi Dr. Öğr. Üyesi Cihat ÖZAYDIN’a teşekkür ediyorum.

Son olarak, hayatımın her aşamasında yanımda olan ve kıymetli desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili AİLEME, özellikle muhterem BABAM, ANNEM ve EŞİME en kalbi duygularıyla minnet ve şükranlarımı sunuyorum.

Cengiz ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1. Kristal Yapılar.....	3
2.1.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.....	4
2.1.2. Kristal düzlemleri ve Miller indisleri.....	7
2.2. X-Işınları.....	8
2.2.1. Bragg kırınım yasası.....	9
2.2.2. X- Işını kırınım (XRD) yöntemleri.....	12
2.3. İnce Film Elde Etme Yöntemleri.....	13
2.3.1. Termal buharlaştırma yöntemi.....	13
2.3.2. Kimyasal püskürtme yöntemi.....	15
2.3.3. Kimyasal banyolama yöntemi.....	16
2.4. Zirkonya (ZrO ₂).....	17
2.4.1. ZrO ₂ 'nın kristal yapısı.....	18
2.4.2. ZrO ₂ 'da faz dönüşümleri.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Alt Tutucu Tabakaların Temizlenmesi.....	23
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması Ve İnce Filmlerin Kaplanması.....	23
3.3. Deneyleerde Kullanılan Cihazlar.....	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	27
4.1. ZrO ₂ İnce Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri (XRD).....	27
4.2. ZrO ₂ İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri.....	28
4.3. ZrO ₂ İnce Filmlerin Yüzey Analizleri.....	31
5. TARTIŞMA.....	36
KAYNAKLAR	38

ÖZGEÇMİŞ	41
-----------------------	-----------

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a,b,c	: Kristal örgü parametreleri
Å	: Angstrom
a	: Soğurma katsayısı
°C	: Santigrat
c	: Işık hızı
CaF ₂	: Kalsiyum florür
C ₃ H ₆ O	: Aseton
C ₂ H ₆ O	: Etanol
C ₆ H ₁₀ O ₅	: Nişasta
β	: Bragg açısı
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
D	: Tanecik boyutu
h	: Plank sabiti
(h k l)	: Miller indisleri
HNO ₃	: Nitrik asit
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
n	: Elektron konsantrasyonu
T	: Mutlak sıcaklık
p	: Boşluk konsantrasyonu
R	: Yansıma katsayısı
t	: Zaman
°K	: Kelvin
SiO ₂	: Silisyum dioksit
(S ₂ H ₅) ₃ N	: Trietilamin
Zr	: Zirkonyum
ZrO ₂	: Zirkonyum oksit
ZrSiO ₄	: Zirkon
θ	: Bragg kırınım açısı
σ	: İletkenlik
λ	: Dalga boyu
μ	: Mobilite
ν	: Foton frekansı

Kısaltmalar

AFM	: Atomik güç mikroskobu
UV-VIS	: Görünür ultraviyole
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınımı

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüler (Güneri, 2003).....	6
Çizelge 2.2. Zirkonyumun izotopları.....	17
Çizelge 2.3. Zirkonya'nın fiziksel ve mekanik özellikleri (Jinesh vd., 2003).....	20

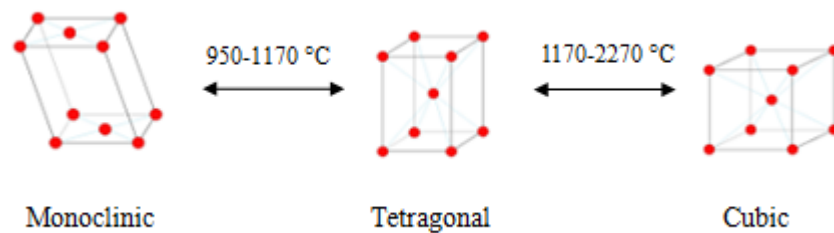
ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Zirkonyum oksitin farklı fazları.....	1
Şekil 2.1. Kristal örgü örneği.....	3
Şekil 2.2. Bravais örgüleri (Kırmızıgül, 2008).....	5
Şekil 2.3. Miller indisleriyle birlikte bir birim hücredeki bazı kristal yüzeylerin Gösterimi (Hall, 1987).....	7
Şekil 2.4. X- ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri (Tomakin, 2008).....	8
Şekil 2.5. X-ışını kırınımı a) X-ışını kırınımının bir kristal düzleminde meydana gelmesi, b) X- ışınlarının kırınım sonucunda kat ettikleri yolların arasındaki farklarının ayrıntılı bir biçimde gösterilmesi.....	10
Şekil 2.6. Bir X-ışını tüpü.....	12
Şekil 2.7. Vakumda buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.8. Termal buharlaştırma sistemi (Batman Üniversitesi).....	14
Şekil 2.9. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.10. Püskürtme sistemi (Batman Üniversitesi).....	16
Şekil 2.11. Kimyasal banyo yönteminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.12. Zirkonyumun faz değişim sıcaklıkları.....	19
Şekil 2.13. Saf ZrO ₂ 'nin sıcaklık basınç faz diyagramı (Worrall, 1986).....	19
Şekil 2.14. Zirkonya' nın sahip olduğu polimorfların şematik gösterimi, (a) kübik, (b) tetragonal ve (c) monoklinik.....	20
Şekil 3.1. ZrO ₂ ince film tabakanın cam tutucu yüzeye kaplanması.....	23
Şekil 3.2. 0-1200 °C ayarlanabilir Protherm PTF 12/75/800 tüp fırın.....	25
Şekil 4.1. Cam tutucu yüzeylere kaplı ZrO ₂ ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri....	27
Şekil 4.2. ZrO ₂ ince filmlerin dalgaboyuna bağlı (a) geçirgenlik (b) yansıma ve (c) soğurma eğrileri.....	29
Şekil 4.3. ZrO ₂ ince filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisleri.....	30
Şekil 4.4. ZrO ₂ ince filmler için hesaplanmış optik band aralığı değerleri.....	31
Şekil 4.5. ZrO ₂ ince filmlerin A1, A2, SEM görüntüleri.....	32
Şekil 4.6. ZrO ₂ ince filmlerin A3, A4, SEM görüntüleri.....	33
Şekil 4.7. ZrO ₂ ince filmlerin A5, A6, SEM görüntüleri.....	34

1. GİRİŞ

Teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesi ve bilimin ilerlemesine paralel olarak malzeme biliminde de hızlı gelişmeler meydana gelmiştir (Kılınç, 2006). Bu hızlı gelişimin öncülerinden olan ince filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel analizlerinin yapılması bilimsel açıdan çok büyük önem arz etmektedir. Elektronik ve optoelektronik endüstrinin temelini oluşturan ince filmler, günlük yaşantımızın neredeyse her alanında (telefon, bilgisayar, televizyon vs.) kullanılmaktadır. Ayrıca ince filmler; uzay, askeri, medikal gibi daha birçok alanın da temelini oluşturur (Tatar, 2015).

Zirkonya olarak da bilinen Zirkonyum oksit (ZrO_2), gerek geçirgen bir malzeme olmasıyla gerekse mekanik özellikleriyle oldukça ilgi çekicidir. Bunun sayesinde ZrO_2 : örneğin özellikle kübik yapıdaysa çok iyi bir kırıcı malzeme olarak kullanılabilir (Synowicki ve Tiwald, 2004). Bu formda yüksek mekanik dayanıklılığa (Lukin ve ark., 2004), kopmaya karşı dayanıklılığa (Maloney, 2000), termal yalıtkanlığa (Hiroshi ve ark., 2001) ve erozyona karşı dirençlilik gibi özellikler sergilemektedir (Limin, 2002). Aynı zamanda nötron soğurma özelliğinin az olması ve korozyona dayanıklılığından dolayı nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarak kullanılabilir. Ayrıca geçirgen özelliğinden dolayı dış malzemesi olarak da kullanıldığı bilinmektedir. Ama özelliklerin ZrO_2 olabilmesi yapısına da bağlıdır. ZrO_2 monoklinik, tetragonal ve kübik yapılarda üretilebilir. Fakat ZrO_2 normal sıcaklıklarda bile üretimi çok zor iken bu yapılar da dönüşüm yapabilmesi için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur (Şekil 1.1). Şekil 1.1'de de görüldüğü gibi 950-1170 °C den sonra tetragonal yapıda 1170-2270 °C den sonra ancak ZrO_2 kübik yapıya dönüşmektedir (Septawendar ve ark., 2011).



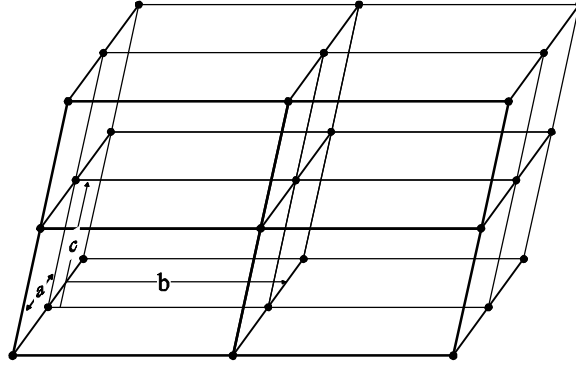
Şekil 1.1. Zirkonyum oksidin farklı fazları

ZrO₂'in elde edilmesi, üretim metotlarına göre değişebilmektedir. Bu denli önemli bir malzeme için şu ana kadar araştırmacılar birçok metodu denemişlerdir. Bunlar başlıca; termal bozunma (Ray ve ark., 2001), kimyasal buharlaştırma (Tietz ve ark., 1989), hidrotermal ve en çok kullanılan sol-jel kaplama yöntemleridir (Zhang ve ark., 2004; Xu ve ark., 2004). Bunlardan ayrı olarak araştırmacılar daha kolay ve ucuz olması nedeniyle birçok farklı kimyasal depolama metot da geliştirmişlerdir. Araştırmacıların birçoğu başlangıç reaktifi olarak zirkonyum izopropil oksidi seçmişlerdir (Diğer metotlar için de). Bunun nedeni izopropil kısmı kimyasal olarak molekülden ayırmanın daha kolay olmasından kaynaklanmasıdır (Settawendar ve ark., 2001; Aguila ve ark., 2006). Bizde bu çalışmada, kimyasal banyolama depolama metodu ile yine araştırmacılar gibi aynı başlangıç reaktifiyle farklı kimyasallar kullanarak üstelik amorf cam üzerinde ZrO₂ ince filmini üretebilmek için birçok metot denedik. Bunun için bu filmlerin yapısal ve optik özelliklerini de karakterize etmeye çalıştık.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Kristal Yapılar

Bir katı içerisindeki atomların yerleşim düzeni periyodik olarak düzgün ise yapı kristal yapı olarak tarif edilir. Şayet bu düzen periyodik değil ise yapı amorf yapı şeklindedir. Atomlardan oluşan bu düzeni, bir nokta ile gösterirsek üç boyutlu yapısı ile kristal, noktalardan meydana gelmiş bir kafes olarak ele alınabilir (Şekil 2.1.). Bu kristal yapıya da uzay örgüsü veya yalnızca örgü denir. Örgüyü oluşturan noktaların çevresel düzeni periyodiktir (Güneri, 2009).



Şekil 2.1. Kristal örgü örneği

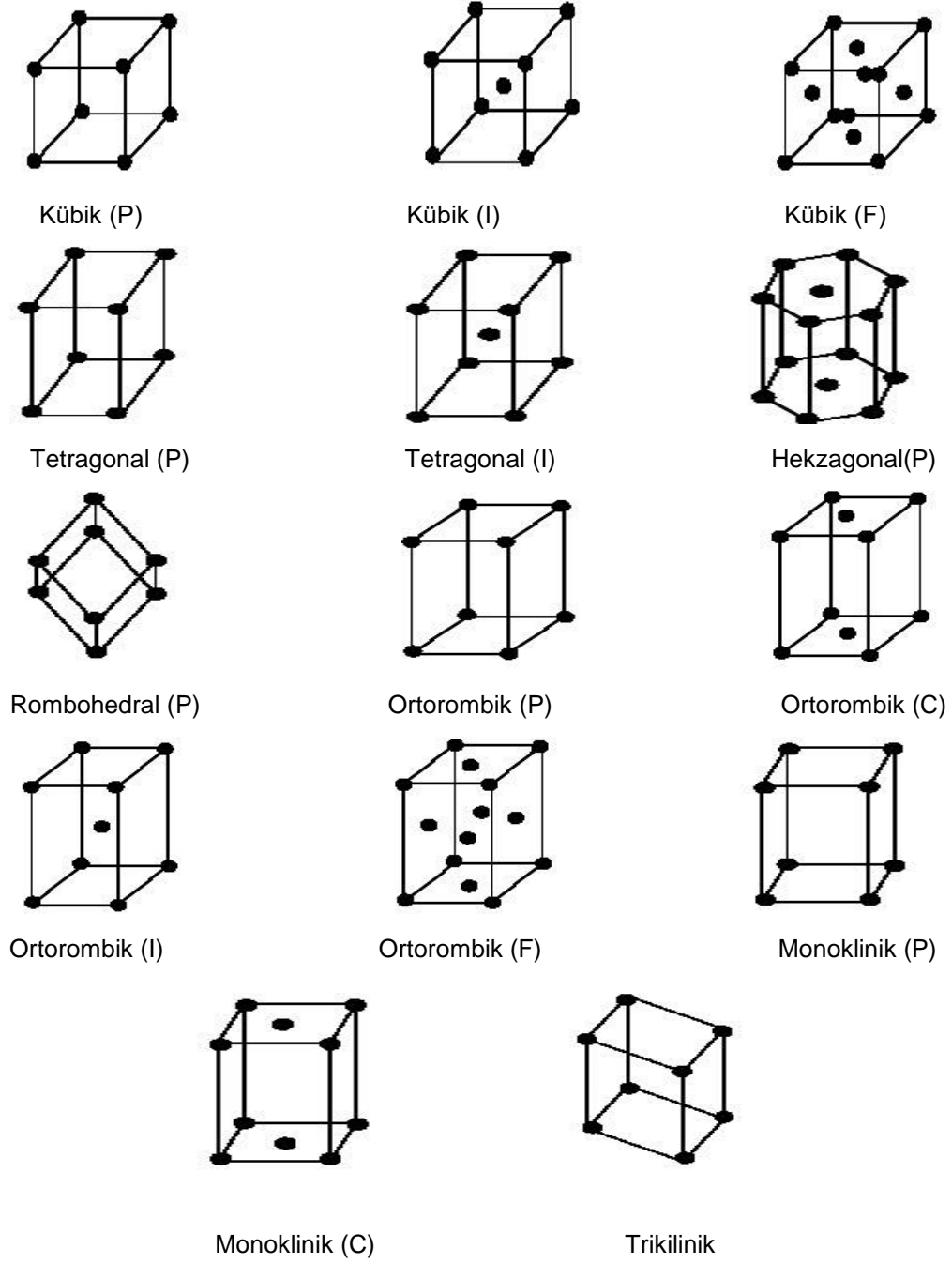
Atomik olan bu desenlerin periyodikliği, aşağıda belirtilen vektörle kristal boyunca yer değiştirerek açıklanabilir,

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

Burada u , v ve w tam sayı ve a , b ve c öteleme vektörleridir. Bu şekilde bir vektörle bağlantılı sonsuz bir kristal, iki nokta belirlenip bakıldığında aynı gözükür. Fakat öteleme vektörleri olan a , b ve c olabildiğince küçük birim hücreler oluşturmak amacı ile seçilirse hem birim hücre hem de öteleme vektörleri, primitif hücre yani ilkel hücre şeklinde adlandırılır (Hall, 1987).

2.1.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri

İlk kez 1835 yılında Frankenheim tarafından uzay örgüleri sistematik olarak sıralanarak tanımlanmıştır. Frankenheim tarafından 15 adet kristal sistem önerilmesine rağmen Bravais bunu düzelterek 14 adete indirmiştir. Bravais adına atfedilen bu örgülerin birim hücreleri Şekil 2.2. de gösterilmiştir. a, b ve c kenar uzunluklarına sahip farklı şekil ve boyuttaki hücreler arasındaki açılarda α , β , ve γ ile isimlendirilir. α , β ve γ açıları sırası ile, b-c, a-c, a-b eksenleri arasında bulunur. Yukarıda belirtildiği gibi temelde yedi farklı birim hücrenin noktalarının eklenmesi ile Bravais örgüleri oluşturulmuştur. Farklı olan bu hücreler Çizelge 2.1. de Bravais örgüleriyle birlikte verilmiştir (Güneri, 2009).



Şekil 2.2. Bravais örgüleri (Kırmızıgül, 2008)

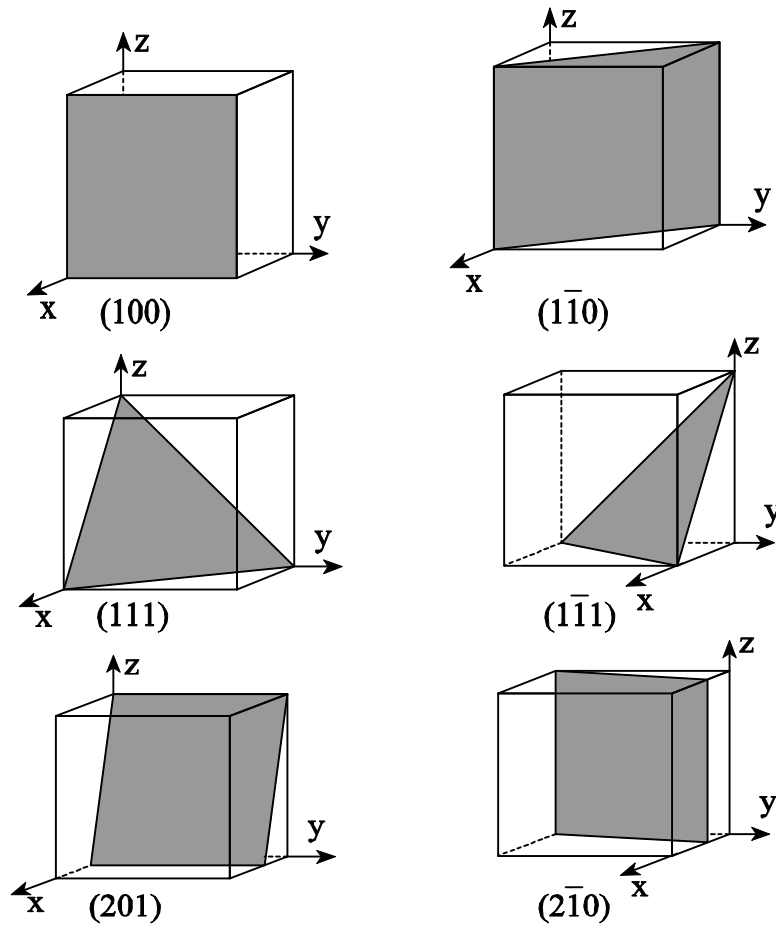
Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüler (Güneri, 2003)

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

2.1.2. Kristal düzlemleri ve Miller indisleri

İngiliz Kristalograf Miller tarafından öne atılmış bir yöntem ile kristal düzlemlerin içindeki yönelimleri sembolik olarak gösterilebilir. Miller'in önerdiği yönteme göre kristal içerisinde bulunan düzlemler ve yüzeyler hiçbir başlangıç noktası gösterilmeden tanımlanabilir (Güneri, 2009). Bir kristal düzleminin Miller indisleri şu şekilde bulunur;

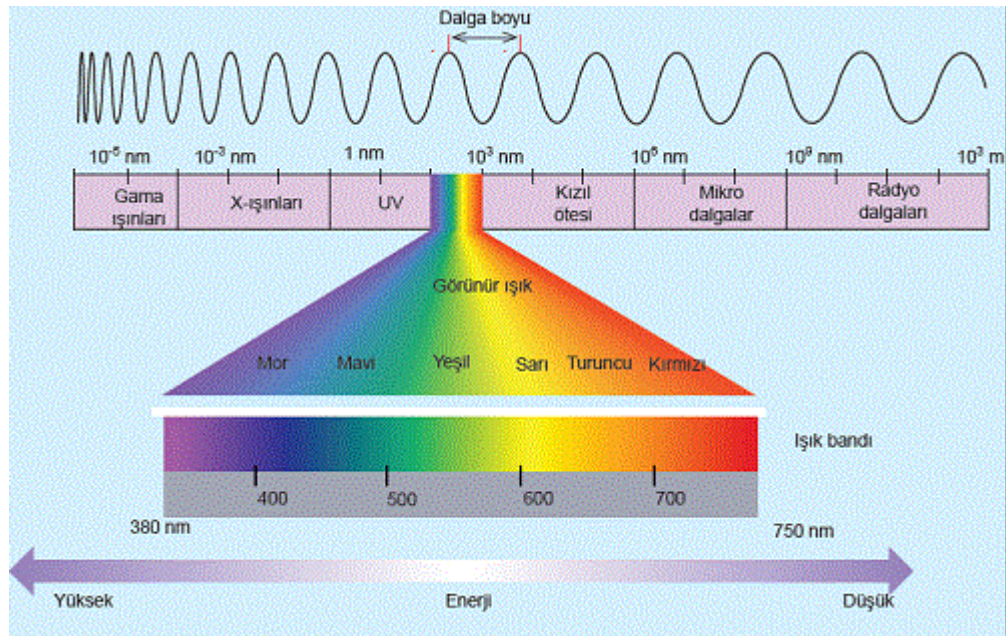
- Düzlemin kesişme noktaları ve birim hücre eksenleri bulunur,
- Birim hücrenin koordinatlarına, bu noktalara ait olan uzaklığın oranı bulunup tersi alınarak, bulunan bu sayıların tamamı küçük tam sayılar olacak şekilde ortak bir sayı ile çarpılır ve ortak parantez içerisinde toplanır (Whittaker, 1981).



Şekil 2.3. Miller indisleriyle birlikte bir birim hücredeki bazı kristal yüzeylerin gösterimi (Hall, 1987)

2.2. X-Işınları

Alman Fizikçi olan Wilhelm Conrad Röntgen tarafından X ışınları, 1895 yılında keşfedilmiştir. Röntgen; indüksiyon bobinini bir tüpe bağlayarak, yüksek gerilimli elektrik akımını tüpten geçirdiğinde, tüpten uzakta bırakılan kavanoz içinde duran baryumla platin siyanür kristallerinde ışıldamaların meydana geldiğini gözlemlemiştir; meydana gelen bu ışıldamalara ise “X-ışınları” adını vermiştir. Aynı şekilde bu ışınların kurşun plakalar tarafından soğurulduğunu gözlemleyen Röntgen, kurşun levhaların ekranda oluşan parmak kemiklerinin görüntüsünü fark etmiştir. Bunun üzerine, karısının elini, fotoğraf plağı bulunan bir kasetin üzerine koyarak elindeki yüzüğün ve parmak kemiklerinin görüntülerini elde etmiştir. X-ışınları yüksek enerjili elektronların ivmelenmesi ya da atomun iç yörüngesindeki elektron geçişleri ile meydana gelir ve dalga boyu 10^{-1} - 10^2 Å aralığındaki elektromanyetik dalgalardır.



Şekil 2.4. X- ışınlarının elektromanyetik spektrumdaki yeri

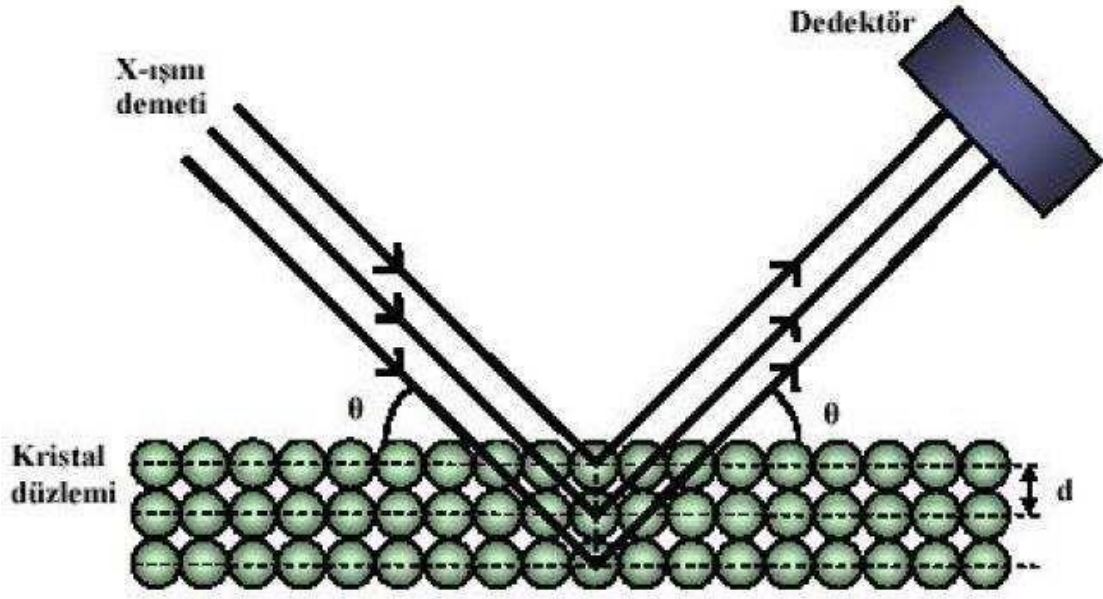
1912 yılında X-ışınlarının dalga boylarını ölçmek için; kırınım deneyini içeren bir yöntem geliştirilmiş olmasına rağmen X-ışınlarının dalga boyu aralığında bir kırınım ağı yapmak mümkün olmamıştır. Bundan dolayı Max Von Laue, X-ışınlarının

dalga boyunun bir kristaldeki iki komşu atom arasındaki mesafe ile kıyaslanabileceğini önermiştir. Daha sonraki yapılan çalışmalarda X-ışınlarının dalga boyunun 0,0013-0,048 nm aralığında olduğu saptanmıştır. X-ışınlarının dalgaboyu değeri, görünür ışık ile kıyaslandığında 10^4 kat daha küçüktür, bu da X-ışınının görünür ışıktan 10^4 kat kadar daha büyük enerjiye sahip olduğunu söyler. X ışınlarının kırınım yöntemi ile atomun içyapısını inceleyen yöntemler fizik, kimya, tıp, metalürji gibi pek çok alanda araştırma ve görüntüleme amaçlı kullanılmaktadır (Kırmızıgül, 2008).

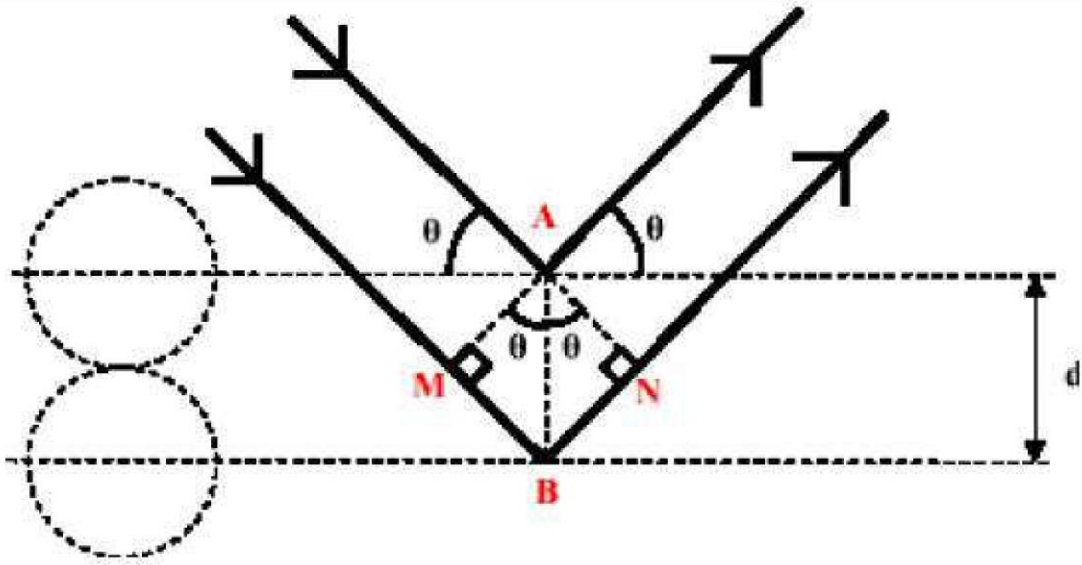
2.2.1. Bragg kırınım yasası

X-ışınları kristal içerisinde sadece belirli gelme açılarıyla kırınıma uğrar. 1913 yılında İngiliz fizikçiler W. L. Bragg ve W. H. Bragg, NaCl, ZnS ve elmas yapılarını X-ışını ile kırınıma uğradığını incelemişler ve 1915 yılında Nobel ödülünü almışlardır. Bragg açısı olarak bilinen, kristal demeti üzerine düşen X-ışını demeti, belirli bir açıda çarpması sonucunda, yansıtacak olan ışınların aldığı yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, bu ışınlar aynı fazda olurlar. Aynı faza sahip olan bu ışınlar kırınım sonucunda kırınım deseni oluşur. Oluşan bu kırınım deseni, X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve ışınların dalga boyu (λ) arasındaki belirli bir bağıntının bulunması ile elde edilir. Kırınım, bir X-ışını demetinin paralel kristal düzlemlerine θ açısı altında çarpması sonucunda meydana gelmektedir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapıda olursa, X-ışınlarının kristal düzleminde aynı fazda saçılması ile kırınım gözlenir (Kırmızıgül, 2008).

Şekil 2.5'te kristal düzlemine gelen X-ışını demetinin kırınımı görülmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerden yansıtıp detektöre gelen ışınların aynı fazda olması gerekir. Bu durum Şekil 2.5 (b)'de verildiği gibi yol farkının λ veya λ' nin tam katlarına eşit olması sonucunda gerçekleşir.



(a)



(b)

Şekil 2.5. X-ışını kırınımı

- a) X-ışını kırınımının bir kristal düzleminde meydana gelmesi,
 b) X-ışınlarının kırınım sonucunda kat ettikleri yolların arasındaki farklarının ayrıntılı bir biçimde gösterilmesi

Bu durumda, X- ışınlarının kat ettikleri yollar arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (2.2)$$

şeklinde belirtilebilir. ANB ve AMB dik üçgenlerinden;

$$\sin \theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d} \quad (2.3)$$

$$MB = BN = d \sin \theta \quad (2.4)$$

şeklinde yazılır.

Burada X- ışınlarının kat ettikleri yollar arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

şeklinde bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının dalgaboyu λ veya λ' nın tam katlarına eşit olması gerekir. Buna göre;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.6)$$

bağıntısı ile Bragg Kırınım şartı elde edilmiş olur (Karaş, 2013).

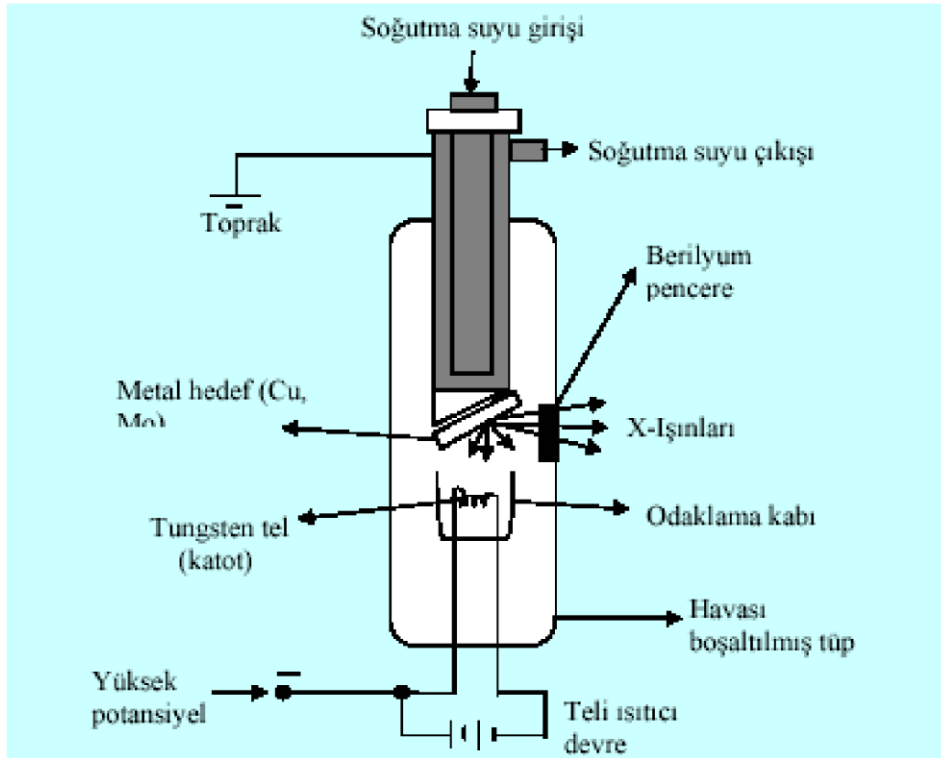
2.2.2. X- Işını kırınım (XRD) yöntemleri

X-ışını kırınımının en büyük faydası; kristaldeki atomların dizilişi, geometrisi ve aralarındaki uzaklık hakkındaki çoğu bilgiyi vermesidir. Yüksek bir hıza sahip bilgisayarlar sayesinde X-ışını kırınım deseni (XRD) ile günümüzde daha fazla X-ışını verilerinin işlenmesi büyük ölçüde sağlanmıştır. XRD yöntemi, bir kristalin birim hücre tipi ve parametreleri ile düzlemler arası mesafesini belirleyebilen bir yöntemdir. X-ışını, içinden geçtiği maddenin elektronları ile etkileşerek saçılmaya uğrayarak

maddenin kristalografik özellikleri hakkında bilgi verir. Sabit dalga boylu X-ışını üretebilmek için X-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Isıtılan bir tungsten filamandan yayılan elektronlar elektrik alan altında hızlandırılır. Yüksek enerji kazanan bu elektronlar, anodun çekirdeğe yakın kabuğundaki herhangi bir elektrona çarpması ile elektronu yerinden ederse, elektronunu kaybeden bu atom kararsız bir hale geçer ve bunun sonucunda oluşan bu boşluğun yerini daha yüksek bir enerjiye sahip olan kabuktaki bir elektron tarafından hemen doldurulur. Bu elektron geçişleri sonucunda oluşan enerji farkı, karakteristik X-ışını olarak yayınlanır. Bu enerji,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.7)$$

Burada; h : Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J. s), ν foton frekansı, c : ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise X-ışını dalga boyudur.



Şekil 2.6. Bir X-ışını tüpü

XRD basit olarak ifade edilecek olursa, kristal üzerine gönderilen X-ışını demetinin kristalin atom düzlemlerine çarpıp yansımalarıdır. Kırınım olayında, gelen X-

ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemleriyle etkileşir, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Basit bir kimyasal analiz ile sadece malzeme içerisinde var olan elementlerin ne olduğu hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Ancak, XRD ile malzemenin içinde bulunan kimyasal bileşenlerin türü ve bu bileşenlerin, malzemenin içinde hangi fazda oldukları belirlenerek nitel analiz yapılabilir. Ayrıca malzeme içinde var olan bileşenlerin sahip olduğu piklerin şiddeti, bu bileşenin malzeme içindeki oranına bağlı olarak nicel analiz de yapılabilir. Bu şekilde kırınım spektrumu JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kartları kullanılarak bilinmeyen bir malzeme tayini yapılabilir. XRD ile bilinmeyen malzeme zarar görmez ve küçük bir parçası bu analiz için yeterlidir. Bir cismin toz deseni onun karakteristik bir özelliğidir.

Spektrumdaki piklerin şiddetleri, yarı pik genişlikleri ve zemin (background) şiddetleri, malzemelerin kristalleşmesi hakkında bilgi verir. XRD spektrumu, şiddeti minimum olan bir zemin üzerinde yüksek şiddetli ve yarı pik genişlikleri dar olan piklere sahip bir malzeme ise iyi bir kristalleşme seviyesi sahip denilebilir. Eğer tam tersi ise yani zemin şiddeti yüksek, yarı pik genişlikleri geniş ve pik şiddetleri düşük ise kristalleşme seviyesinin kötü olduğu söylenilebilir (Kırmızıgül, 2008).

2.3. İnce Film Elde Etme Yöntemleri

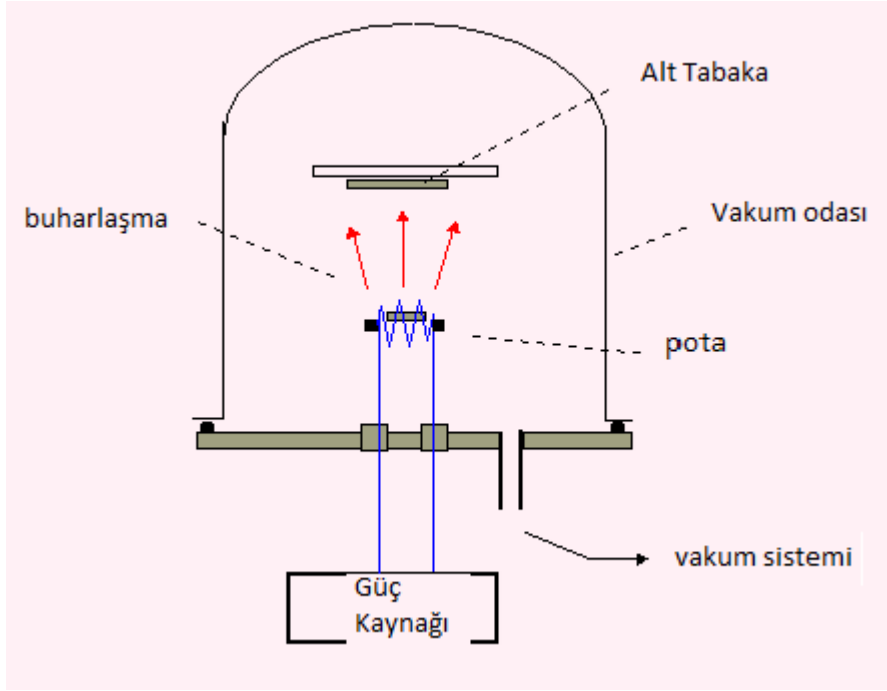
2.3.1. Termal buharlaştırma yöntemi

İnce filmlerin vakum altında cam vb. gibi alt tabaka yüzeyine kaplanması üç aşamadan meydana gelir. Bu aşamalar:

- Metal, yarı iletken vb. gibi kaplaması yapılacak olan malzeme atomlarının üretimi ve altlığa doğru akışların yönlendirilmesi,
- Vakum ortamından altlığa kadar atomların geçişi,
- Altlık yüzeyine atomların çökmesi ve bunun sonucunda ince film tabakasının oluşması (Tomakin, 2008).

Şekil 2.7’de vakum altında buharlaştırma yöntemi görülmektedir. Pota içerisine yerleştirilip buharlaştırılmak istenen malzeme burada ısıtılarak atom ve moleküllerden oluşmuş gaz haline getirilir. Gaz halini almış olan malzeme, altlık yüzeyine çökerek ince film halinde kaplanır. Bu şekilde vakumlanmış bir ortamda hazırlanan filmlerin büyüme hızı, vakum şartlarına sıkı bağlıdır. Düşük ve orta vakumda, kaynaktan kopan

atom ve moleküller, ortamdaki hava molekülleri ile sık sık çarpışırlar. Bunun sonucu olarak film büyüme hızı azalır. Bundan başka, fanusun içinde kalan hava molekülleri, büyütülen film ile kimyasal tepkimeye girebilir ve neticede filmin özelliklerinde istenmeyen değişimler meydana gelebilir (Bouchenaki ve ark., 1991).



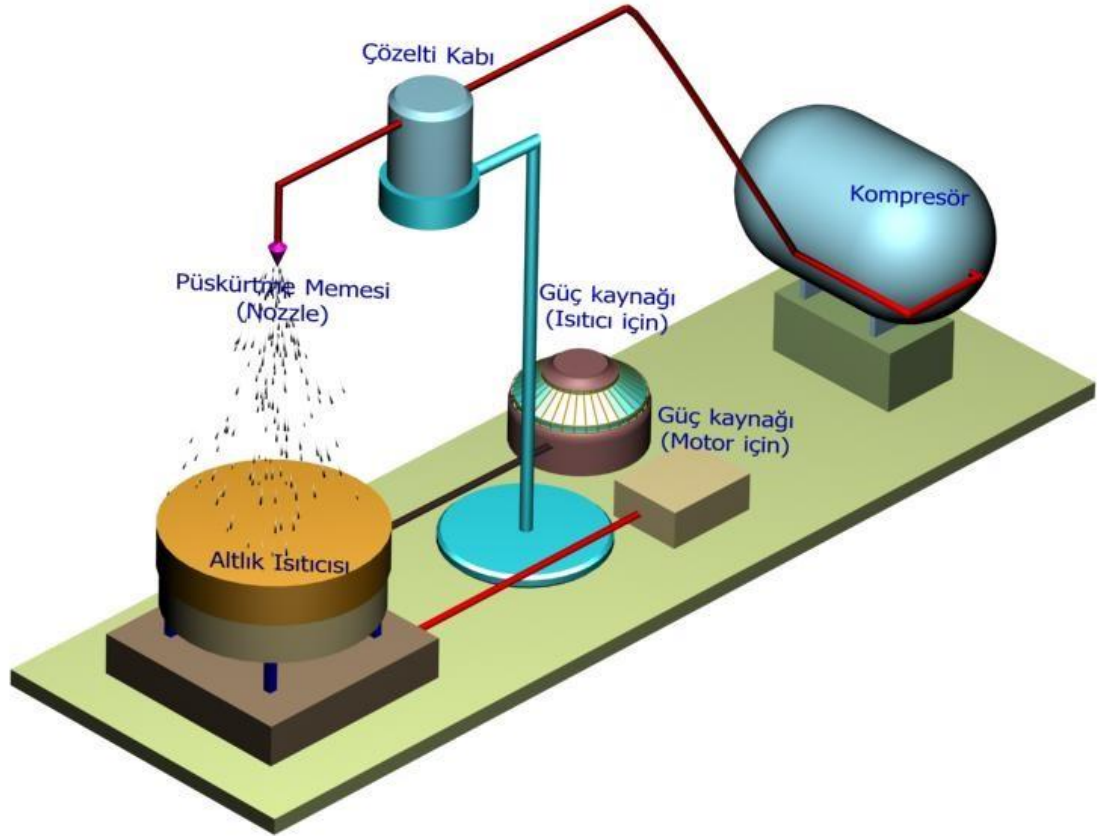
Şekil 2.7. Vakumda buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi



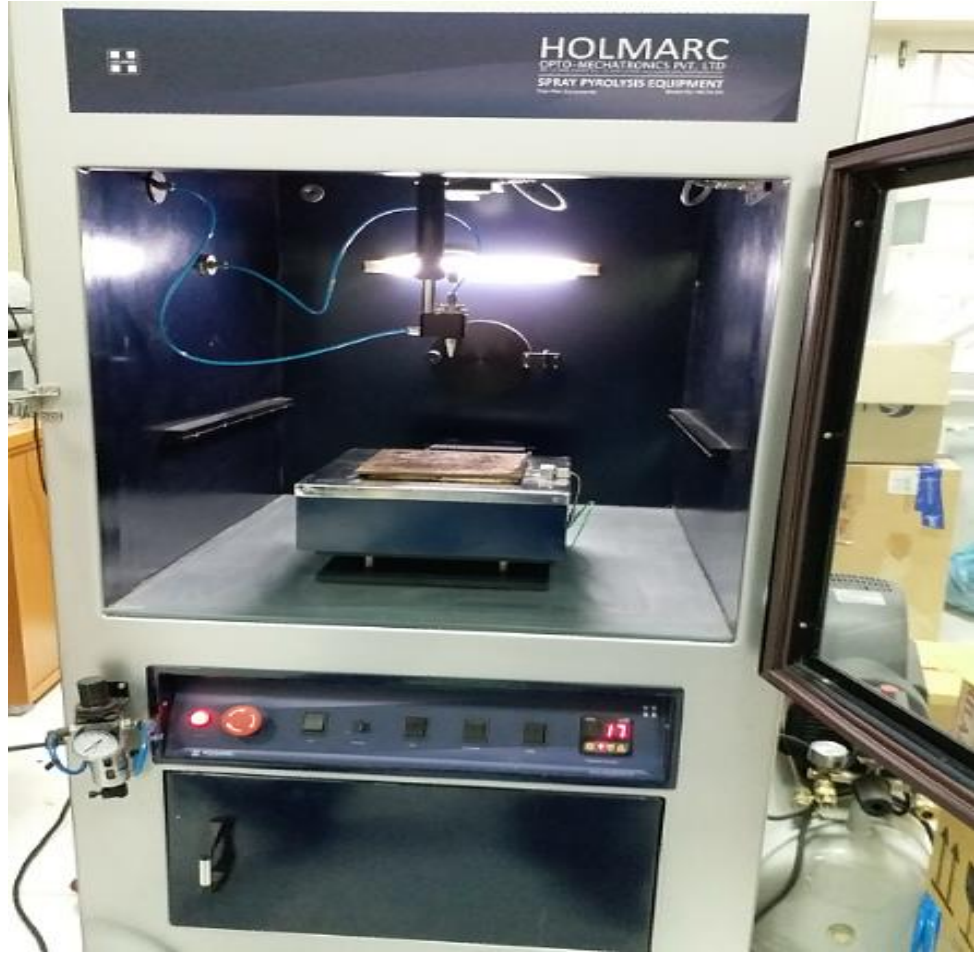
Şekil 2.8. Termal buharlaştırma sistemi (Batman Üniversitesi)

2.3.2. Kimyasal püskürtme yöntemi

Kimyasal püskürtme yönteminde (Şekil 2.9), hazırlanarak elde edilen çözelti, ısıtılmış altlıklar üzerine hava gazı veya basınçlı azot yardımıyla belirli bir süre püskürtülür. İnce film elde etme yöntemlerinde, en ucuz ve kolay yöntem kimyasal püskürtme yöntemidir. Kimyasal püskürtme yöntemi ile elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri değişik parametrelere bağlıdır. Bu parametreler; püskürtme hızı, altlıkların sıcaklıkları, püskürtülen çözelti miktarı, çözeltideki bileşimlerin oranı, püskürtme zamanı ve altlık ile püskürtme başlığı (nozzle) arasındaki mesafedir.



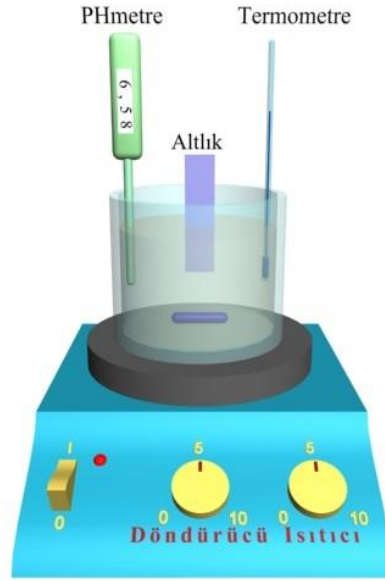
Şekil 2.9. Kimyasal püskürtme yönteminin şematik gösterimi



Şekil 2.10. Püskürtme sistemi (Batman Üniversitesi)

2.3.3. Kimyasal banyolama yöntemi

Kimyasal banyo yönteminde (chemical bath deposition, CBD), Şekil 2.11’de gösterildiği gibi elde edilecek malzemenin elementlerini içeren çözelti bir kap içine konularak manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirilir. İnce film üretimine başlamadan önce çözelti belli bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve o sıcaklıkta sabit tutulur. Daha sonra ince film kaplanacak olan altlık çözelti içerisine daldırılır ve film kaplanması için belli bir süre beklenir. Bekleme süresi değiştirilerek film kalınlığı ayarlanabilir. Bu yöntemde çözeltinin pH’ı ve sıcaklığı, üretilen ince filmin özelliklerini etkilemektedir (Jinesh ve ark., 2003). CBD yöntemi kimyasal püskürtme yöntemi gibi ince film üretimi için kolay ve ucuz yöntemlerden biridir.



Şekil 2.11. Kimyasal banyo yönteminin şematik gösterimi

2.4. Zirkonya (ZrO_2)

Zirkonyum, sembolü 'Zr' olan kimyasal bir element olup parlak gri-beyaz renktedir. Zirkonyum periyodik cetvelin 4B grubunda, titanyum ve hafniyum ile birlikte yer alır. Atom numarası 40, atomik ağırlığı 91.22'dir. Doğada ^{90}Zr , ^{91}Zr , ^{92}Zr , ^{94}Zr ve ^{96}Zr izotoplarının karışımı halinde bulunur. Diğer izotopları nükleer reaksiyonlar sonucu oluşur. Çizelge 2.2'de doğal olarak bulunan izotopları ve bulunma yüzdeleri gösterilmiştir (Kirk-Othmer, 1998).

Çizelge 2.2. Zirkonyumun izotopları

İzotop	Bulunma Yüzdesi, %
^{90}Zr	51.45
^{91}Zr	11.32
^{92}Zr	17.19
^{94}Zr	17.28
^{96}Zr	2.76

1789 yılında ilk olarak Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilen zirkonyum metali, 1824 yılında Jons Jakob Berzelius tarafından izole edilmiştir. Saf zirkonyum 1914 yılına kadar kullanılmamıştır. Erime derecesi 1800 °C, kaynama derecesi ise 4300 °C'dir.

Zirkonyum doğada geniş bir şekilde dağılmıştır. Yer kabuğundaki zirkonyum içeriği %0.022'dir (Kirk-Othmer, 1998). Doğada saf halde bulunmayan zirkonyum metali, çok farklı bileşikler şeklinde bulunabilir. Bunların en önemlisi zirkonya olarak bilinen baddeleyit (ZrO_2) ve zirkon ($ZrSiO_4$) şeklindedir. Zirkonyum oksit, zirkonyum dioksit ve zirkonya, Baddeleyit'in (1892'de Sri Lanka'da keşfeden Joseph Baddeley'in isminden) eşanlamlıdır. Zirkon ($ZrSiO_4$) madenleri, zirkonyumun başlıca elde edilme kaynağı olup, bu madenler, ABD, Hindistan, Brezilya, Avustralya ve Rusya'dadır. Bu madenler değişen oranlarda hafniyum ile birlikte çoğunlukla %2 civarında zirkonyum içeriğine sahiptir (Kirk-Othmer, 1998).

Zirkon ZrO_2 , SiO_2 kimyasal formülüne sahip ve teorik olarak (ağırlıkça) %67.23 ZrO_2 ve %32.77 SiO_2 içeren kimyasal bir bileşiktir. Tetrahedral kristal yapısına ve $a=6.60\text{\AA}$, $c=5.88\text{\AA}$ kafes parametrelerine sahiptir. Ortalama yoğunluğu 4,6 g/cm³ tür (Stevens ve Evans, 1984; Anon., 2007).

ZrO_2 ;

- a) Yüksek ergime sıcaklığı
- b) Termal şoka dayanıklı
- c) Yüksek kırılma indisi
- d) Yüksek elektrik direnç
- e) Kimyasal asidik maddelere, cam'a ve cürufa karşı direnci yüksek
- f) Erozyon, korozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı
- g) Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olan bir bileşiktir (Kingery vd., 1960).

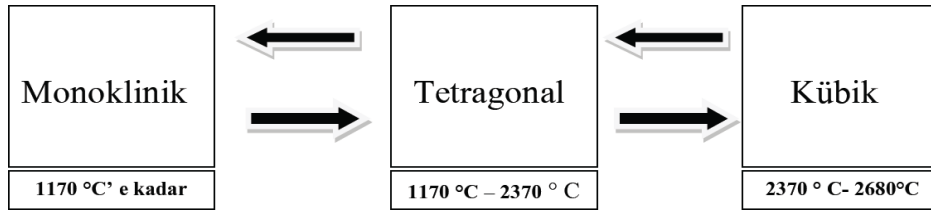
2.4.1. ZrO_2 'nın kristal yapısı

ZrO_2 'nin en iyi bilinen üç kristal yapısı, monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (c) tir. Benzer kimyasal bileşimlere sahip olan bu üç polimorf neredeyse aynı kristal

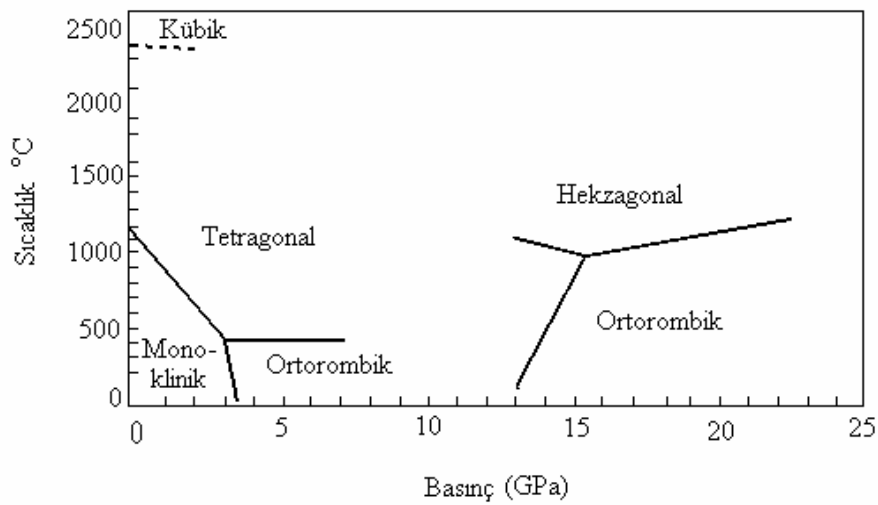
yapıya sahiptir. Sıcaklık ve basınç'a bağlı olarak ZrO_2 'nin yapısındaki polimorflar değişir. Şekil 2.12'de saf ZrO_2 'nin sıcaklık basınç faz diyagramı verilmiştir.

Atmosfer basıncında, 1170 °C'ye kadar m-fazı karardır. Bu sıcaklıkta dönüşüm gerçekleşir ve m-fazı t-fazına dönüşür. Oluşan t-faz, 2370 °C'ye kadar karardır. ZrO_2 , 2370 °C ile ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar ise c-fazında bulunur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu fazlara ilaveten ZrO_2 'nin, ortorombik (o) fazı da oluşmaktadır (Worrall, W.E., 1986).

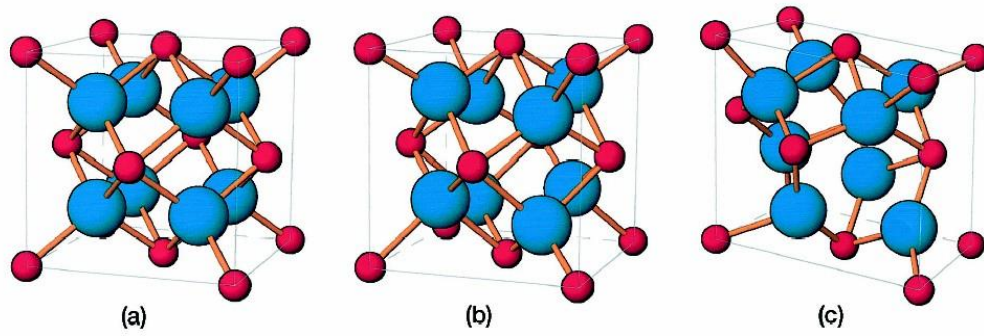
- Kübik faz: Stabil olduğu 2370 °C ile 2680 °C arası durum
- Tetragonal faz: Stabil olduğu 1170 °C ile 2370 °C arası durum
- Monoklinik faz: Oda sıcaklığında stabil faz



Şekil 2.12. Zirkonyumun faz değişim sıcaklıkları



Şekil 2.13. Saf ZrO_2 'nin sıcaklık basınç faz diyagramı (Worrall, 1986)



Şekil 2.14. Zirkonya'nın sahip olduğu polimorfların şematik gösterimi, (a) kübik, (b) tetragonal ve (c) monoklinik

Çizelge 2.3. Zirkonya'nın fiziksel ve mekanik özellikleri (Jinesh ve ark., 2003)

Fiziksel ve Mekanik Özellikler				
Faz dönüşüm sıcaklığı (°C)	Monoklinik-Tetragonal	Tetragonal-Kübik	$T_{m(\text{tetragonal})}$	$T_{m(\text{kübik})}$
	950-1200	2370	2677	2500-2600
Kristal Yapı	Uzay Grubu:	Monoklinik	Tetragonal	Kübik
	a (Å)	P ₂ ₁ /c	P4 ₂ /nmc	F _{m3m}
	b (Å)	5.156	5.094	5.124
	c (Å)	5.191	5.177	
	β (°)	5.304	98.900	
Teorik Yoğunluk (kg.m ⁻³)	Monoklinik	Tetragonal	Kübik	
	5560	6100	5830	
Termal Genleşme Katsayısı (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Monoklinik			Kübik
	A	1.03		(0-1000 °C) 7.5-13
	B	0.135		
	C	1.47		

Kübik ZrO₂

Ergime noktası 2377 °C- 2710 °C aralıklarında kararlı bir fazdır. Bu kararlı fazın kristal yapısı, herhangi bir Zr⁺² atomuna eşit mesafedeki 8 oksijen ile düzeni olan, kübik yapıdaki CaF₂ kristal yapısına benzemektedir. Dönüşüm, difüzyonsuz bir şekilde, t- ZrO₂ hücresinde bir atom mesafesinden daha küçük olan latis parametre değişiklikleri ile gerçekleşir. c- ZrO₂ yapısına, t-ZrO₂'nin dönüşmesi için, küçük bir oranda oksijen atomlarının c eksenini boyunca yer değiştirmeleri gerekmektedir. Oksijen atomlarında meydana gelen yer değiştirmeler, c ekseninin uzunluğunda bir düşüşe sebep olur. c-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazlarının latis parametreleri birbirlerine yakın olması sebebi ile; bu fazları içeren malzemelerde X-ışınları yolu ile kantitatif analizler yapmak güçtür (Ahrens, 1995).

Tetragonal ZrO₂

m-ZrO₂, 1170-2300 °C aralığında t-ZrO₂'ya dönüşmektedir. Bu dönüşüm tersinir bir şekildedir. Isıtma ve soğutma çevrimlerinde, dönüşümün başlangıç ile bitiş sıcaklıkları arasında 300 °C'ye kadar farklılıklar söz konusu olabilmektedir. t-ZrO₂ basit bir şekilde, distore olmuş CaF₂ yapısı ile tanımlanabilir. Latis sabitleri ise yüzey merkezli olan tetragonal simetri şeklinde tanımlanmıştır. Bu faz, 8 oksijen ile koordineli bir yapıda bulunmaktadır (Ahrens, 1995).

Monoklinik ZrO₂

ZrO₂'nin, oda sıcaklığından 1170 °C'ye kadar kararlı bir fazı olan m-ZrO₂, belirli bir oranda HfO₂ içermekte olup doğal bir şekilde oluşan baddeleyit mineralinin yapısındadır. m-ZrO₂, florit yapı birim hücresinin bir distorsiyonudur. Zira CaF₂ yapısında 8'li olan koordinasyon, m-ZrO₂'da 7'li haldedir. İkizleme davranışı göstermesi m-ZrO₂ polimorfunun önemli özelliklerindedir. İkizleme davranışı, t-m faz dönüşümü ile meydana gelen şekil değişikliğinin miktarıyla alakalıdır (Ahrens, 1995).

2.4.2. ZrO₂'da faz dönüşümleri

Soğutma zamanında ZrO₂'de bulunan t-m ve c-t faz dönüşümleri, martenzitik ya da difüzyonsuz dönüşümler şeklinde tanımlanır. Tersinir karakter gösteren bu reaksiyonlar içinde, endüstriyel öneminden dolayı ZrO₂'de en fazla çalışılan faz değişikliği t-m dönüşümüdür.

Dönüşümsüz bir difüzyon olan ve belirli özellikler gösteren martenzitik dönüşümde, mevcut atomların hareketi, atomlar arası mesafeden daha azdır. Bir kayma prosesi ile çok sayıdaki atomun birlikte hareket etmesi sonucunda atomik yer değiştirme meydana gelir. Bu tarz bir dönüşümde, fazın kimyasal bileşiminde hiçbir değişiklik meydana getirmez. Difüzyonsuz dönüşümün sonuçlarından biri de, başlangıç fazında olan belirli kristalografik düzlem ile yönlerin dönüşümle oluşan fazda da yoğun olarak bulunur olmasıdır. Bundan dolayı dönüşüm, habit düzlemi ve yönleri ile tanımlanabilir. Kristal içinde dönüşümün hızı, ses hızına yaklaşır (Sümer, 1992).

t-m dönüşümü, ZrO₂'de farklı bir biçimde oluşabilir. Misalen: t-ZrO₂, kristal olarak serbest halde veya tek bir partikül olabileceği gibi; çökelti, bir matriks içerisinde sıkıştırılmış bir halde disperse fazı olarak da olabilir. t-ZrO₂'nin gerilme durumuna, boyutuna, ve partikülün konumuna bağlı olarak dönüşüm, her iki durumda da zor veya kolay olabilir. Dönüşüm ayrıca birden çok kimyasal ve fiziksel faktöre de bağlıdır. t-ZrO₂ partikül boyutu ve bu partiküllerin sıkıştırıldığı matriks, en önemli faktörlerdir. ZrO₂'da kritik bir t-ZrO₂ partikül boyutu belirlenmiştir. Partikül boyutu bu kritik değeri aştığı zaman, sürekli şekilde veya bir gerilme uygulanmasıyla t-m dönüşümü meydana gelecektir (Boyraz, 1998).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

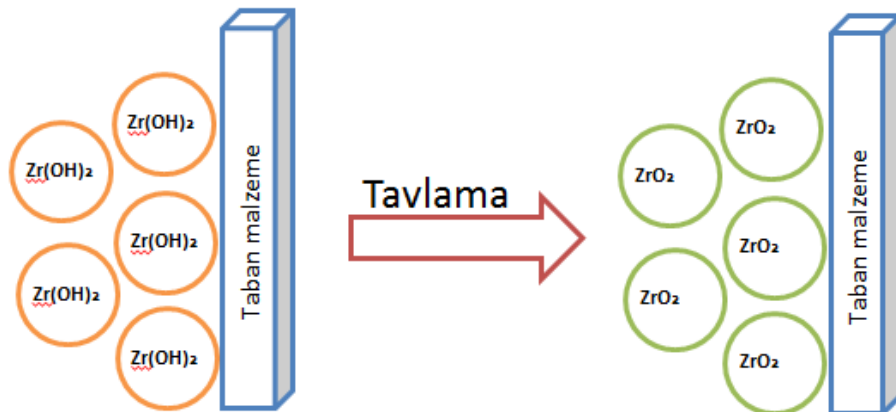
3.1. Alt Tutucu Tabakaların Temizlenmesi

ZrO₂ ince film yüzeylerin kaplanacağı 1 mm×26 mm×76 mm ebatlı mikroskop camlar 18 MΩ'luk deiyonize su [H₂O] ihtiva eden ultrasonik banyoda 30 dakika süreyle temizlenmeye bırakılmıştır. Daha sonrasında yine aynı süreyle ultrasonik banyo içerisinde asetona [C₃H₆O, Merck] bırakılmıştır. Son işlem olarak ta yüzeydeki yağ tabakalarını buharlaştırmak için 200 °C'deki tüp fırın içerisinde 10 dakika tutulmuştur.

3.2. Çözeltinin Hazırlanması Ve İnce Filmlerin Kaplanması

Bu tez çalışmasında 6 farklı sentez yöntem denenmiştir. Bunlar sırasıyla:

Metot 1 (A1): Bir behere 2,4 mL Zirkonyum izopropiloksit [Zr(OCH(CH₃)₂)₄.(CH₃)₂CHOH, Sigma-Aldrich] + 75 mL etanol [C₂H₆O, Merck] + 75 mL metanol [CH₃OH, Merck] + 5 mL hidrojen peroksit [H₂O₂, Merck] + 1 mL nitrik asit [HNO₃, Merck] konularak 20 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma 4,5 mL trietilamin [(S₂H₅)₃N, Merck] ilave edilmiştir. Bu çözeltinin içine temizlenmiş cam tutucu malzeme daldırılmış ve 5 saat 50 °C de etüvde bekletilmiştir. Sonra kaplanmış cam tutucu malzeme banyodan çıkarılıp, yüksek sıcaklık fırınında 400 °C de 4 saat tavlama yapılmıştır.



Şekil 3.1. ZrO₂ ince film tabakanın cam tutucu yüzeye kaplanması

Metot 2 (A2): Bir behere 2,4 mL Zirkonyum izopropiloksit [$\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, Sigma-Aldrich] + 75 mL etanol [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Merck] + 75 mL metanol [CH_3OH , Merck] konularak 20 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu çözeltinin içine temizlenmiş cam tutucu malzeme daldırılmış ve 5 saat 50 °C de etüvde bekletilmiştir. Sonra kaplanmış cam tutucu malzeme banyodan çıkarılıp, yüksek sıcaklık fırınında 400 °C de 30 dakika tavlansmıştır.

Metot 3 (A3): Bir behere 2,4 mL Zirkonyum izopropiloksit [$\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, Sigma-Aldrich] + 75 mL etanol [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Merck] + 75 mL metanol [CH_3OH , Merck] + 5 mL hidrojen peroksit [H_2O_2 , Merck] eklenmiş ve 30dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu çözeltinin içine temizlenmiş cam tutucu malzeme daldırılmış ve 6 saat 50 °C de etüvde bekletilmiştir. Sonra kaplanmış cam tutucu malzeme banyodan çıkarılıp, yüksek sıcaklık fırınında 400 °C de 4 saat tavlansmıştır.

Metot 4 (A4): Bir behere 2,4 mL Zirkonyum izopropiloksit [$\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, Sigma-Aldrich] + 75 mL etanol [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Merck] + 75 mL metanol [CH_3OH , Merck] + 5 mL hidrojen peroksit [H_2O_2 , Merck] konularak 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma 1,34 g nişasta [$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, Merck] ilave edilmiştir. Bu çözeltinin içine temizlenmiş cam tutucu malzeme daldırılmış ve 30 dakika 50 °C de etüvde bekletilmiştir. Sonra kaplanmış cam tutucu malzeme banyodan çıkarılıp, yüksek sıcaklık fırınında 400 °C de 30 dakika tavlansmıştır.

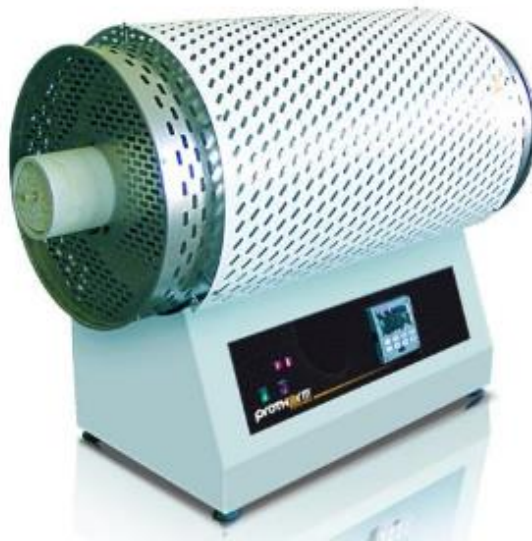
Metot 5 (A5): Bir behere 2,4 mL Zirkonyum izopropiloksit [$\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, Sigma-Aldrich] + 75 mL etanol [$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Merck] + 75 mL metanol [CH_3OH , Merck] + 5 mL hidrojen peroksit [H_2O_2 , Merck] + 1 mL nitrik asit [HNO_3 , Merck] konularak 20 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma 1,34 g nişasta [$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, Merck] ilave edilmiştir. Bu çözeltinin içine temizlenmiş cam tutucu malzeme daldırılmış ve 6 saat 50 °C de etüvde bekletilmiştir. Sonra kaplanmış cam tutucu malzeme banyodan çıkarılıp, yüksek sıcaklık fırınında 400 °C de 4 saat tavlansmıştır.

Metot 6 (A6): Bir behere 2,4 mL Zirkonyum izopropiloksit [$Zr(OCH(CH_3)_2)_4 \cdot (CH_3)_2CHOH$, Sigma-Aldrich] + 75 mL etanol [C_2H_6O , Merck] + 75 mL metanol [CH_3OH , Merck] + 5 mL hidrojen peroksit [H_2O_2 , Merck] + 1 mL nitrik asit [HNO_3 , Merck] konularak 20 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. HNO_3 konuldu ve 20 dk. manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra karışıma 1,34 g nişasta [$(C_6H_{10}O_5)_n$, Merck] ilave edilmiştir. Çözelti süzöldükten sonra 5 kez cam tutucu taban malzeme içerisine daldırılıp çıkartılmıştır. Her bir daldırmadan sonra kaplanan film yüzey yüksek sıcaklık fırınında $400^\circ C$ de 5 dakika tavlannmıştır. Son olarak da kaplanan film yüzey yüksek sıcaklık fırınında $400^\circ C$ de 1 saat tavlannmıştır.

Sonuç olarak çalışmamızda A1, A2, A3, A4, A5 ve A6 kodlu ince film kaplı malzemeler elde edilmiştir.

3.3. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Cam tutucu yüzeylerin temizlik işlemlerinde kullanılan $18 M\Omega$ 'luk deiyonize saf su sistemi Direct-Q(3UV) cihazından faydalanılmıştır. Yine temizlik işlemlerinde kullanılan ultrasonik banyolama cihazı da Kudos markadır. Çözelti hazırlanmasında da WiseStir MSH-20D manyetik karıştırıcıdan faydalanılmıştır. Isısal işlemlerde Protherm PTF 12/75/800 markalı tüp fırından yararlanılmıştır.



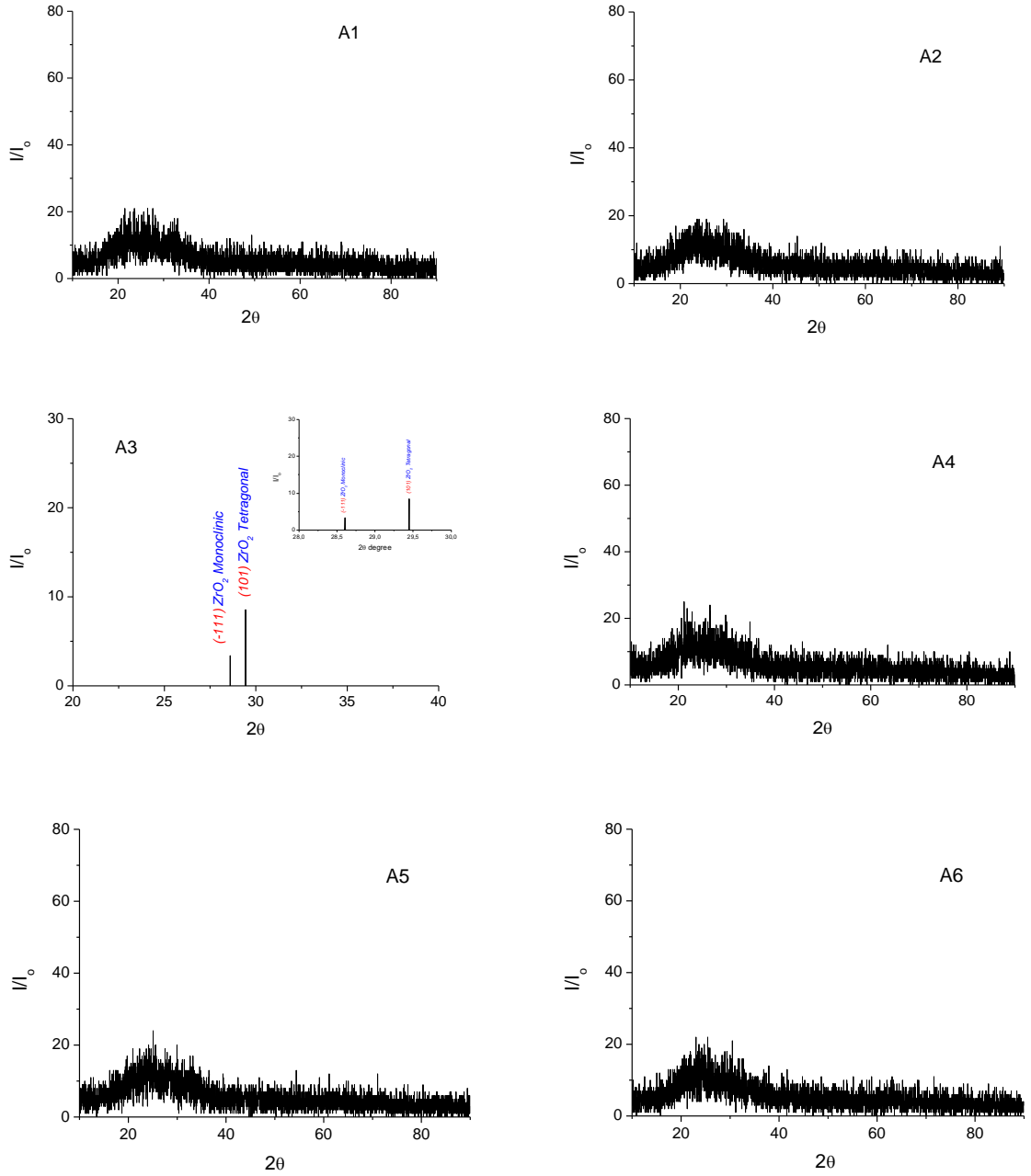
Şekil 3.2. 0-1200 °C ayarlanabilir Protherm PTF 12/75/800 tüp fırın

Cam tutucu yüzeylere kaplanmış 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 gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yüzey analizleri bilgisayara kontrollü EVO40-LEO (Carl Zeiss, m UK) taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) yapılmıştır. Yine bu filmlerin optiksel ölçümleri oda sıcaklığında Hach Lange DR 5000 spektrofotometre yardımıyla 300-1100 nm aralığında gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

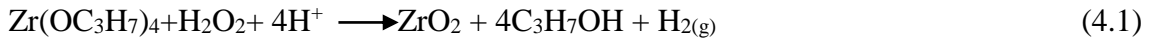
4.1. ZrO₂ İnce Filmlerin X-Işını Kırınım Desenleri (XRD)

Cam tutucu yüzey üzerindeki ZrO₂ ince filmlerin XRD desenleri Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Cam tutucu yüzeylere kaplı ZrO₂ ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 4.1’de görülen XRD sonuçlarından en iyi pik desenleri metot 3 ile elde edilen A3 numunesinden elde edilmiş olup, şekil büyütülerek verilmiştir. Diğer metotlardan elde edilen desenlerde ise amorf yapı görülmektedir. A3 numunesinde Şekil +.1’de görüldüğü gibi 28.60 derecede (-111) yönelimine sahip monoklinik ZrO₂ ile 29.44 derecede (101) yönelimine sahip tetragonal ZrO₂ nin pikleri tespit edilmiştir. Bu pikler yine sırayla standart PDF numaraları 80-966 ile 42-1164 ile uyumludur. Elde edilen bu pikler Microcal Origin 8.0 programı ile smooth very analizi uygulanmış ve düzeltilme yapılmıştır. A3 numunesinden ZrO₂’in cam tutucu yüzey üzerindeki sentez reaksiyonu aşağıdaki gibi öngörülebilir:



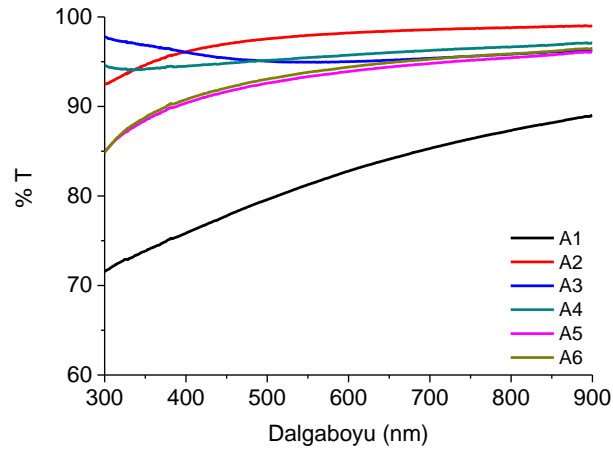
Kristal boyutları XRD desenlerinden faydalanılarak Debye Scherrer formülünden (Cullity, 1978);

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

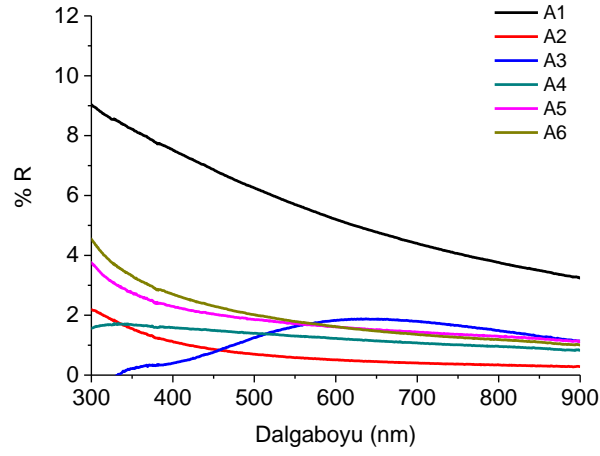
hesaplanabilir. Burada λ ; X-ışını dalgaboyu (Rigaku RadB ile CuK α_1 ($\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanıldı.), β ; Bragg açısı ve θ ise kırınım çizgisinin yarı genişliğidir. Yapılan analizler neticesinde ortalama tanecik büyüklüğü 25 nm, bozuk yapı yoğunluğu $1,57 \times 10^{15} \text{ lines/m}^2$ ve birim alandaki tanecik sayısı ise $6,75 \times 10^{24} \text{ 1/m}^2$ hesaplanmıştır.

4.2. ZrO₂ İnce Filmlerin Optiksel Özellikleri

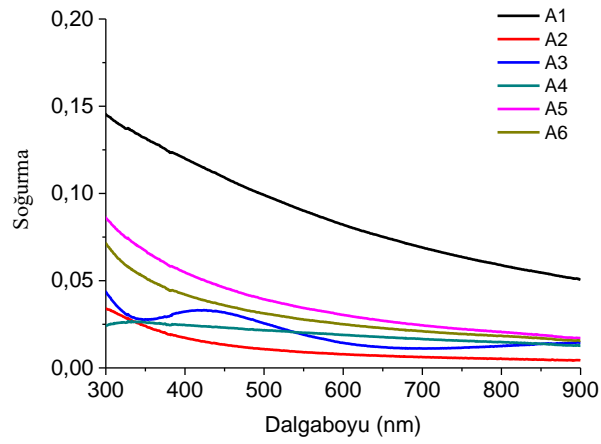
Şekil 4.2’de elde edilen filmlerin dalgaboyuna bağlı geçirgenlikleri görülmektedir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi A2-A3-A4 metotlarından elde edilen filmlerin geçirgenlikleri 550 nm dalgaboyunda sırasıyla %97, %94 ve %95 mertebesinde olup oldukça geçirgenlikleri yüksektir. Şekil 4.3’de de 550 nm dalgaboyunda A2-A3-A4 metotlarından elde edilen filmlerin kırılma indisleri sırasıyla 1,16; 1,29 ve 1,25 olarak bulunmuştur.



(a)

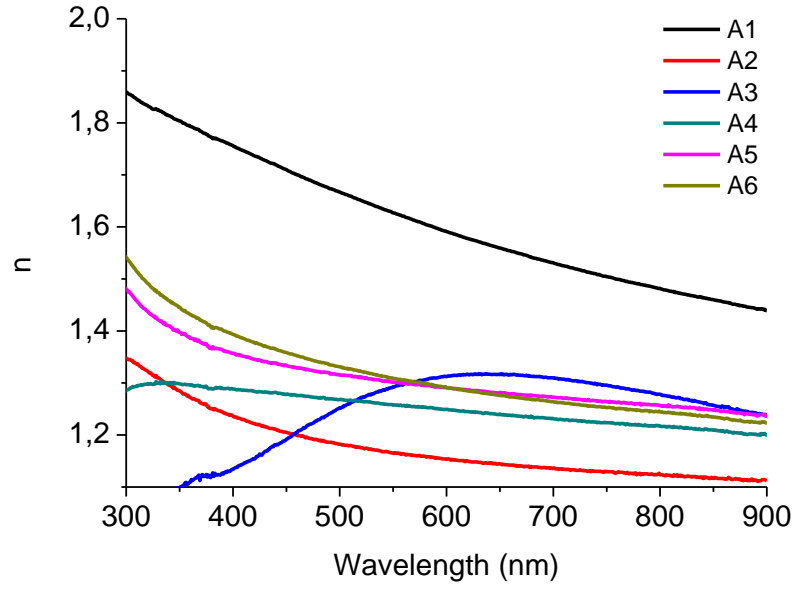


(b)



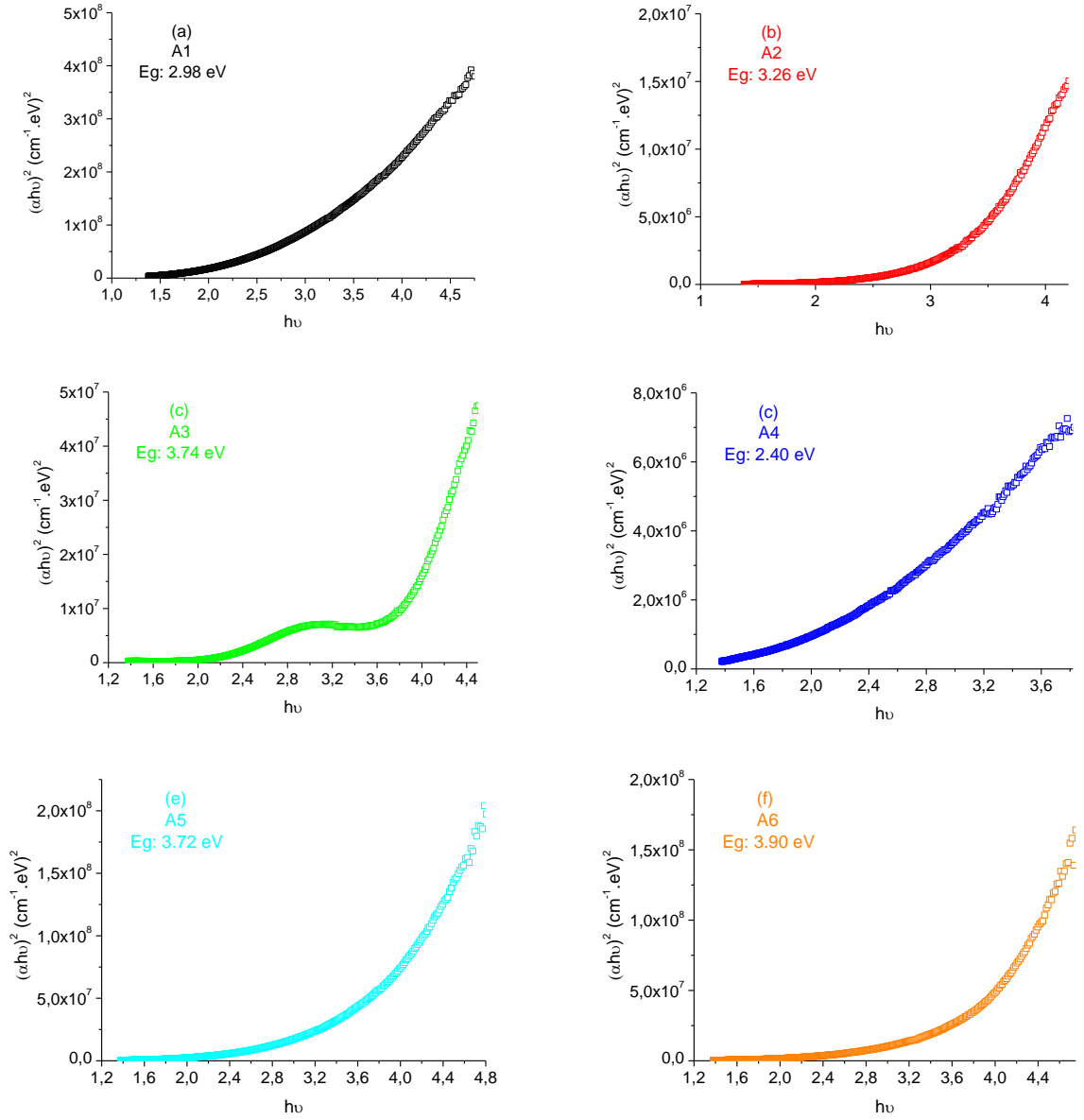
(c)

Şekil 4.2. ZrO₂ ince filmlerin dalgaboyuna bağlı (a) geçirgenlik (b) yansımaya ve (c) soğurma eğrileri



Şekil 4.3. ZrO₂ ince filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisleri

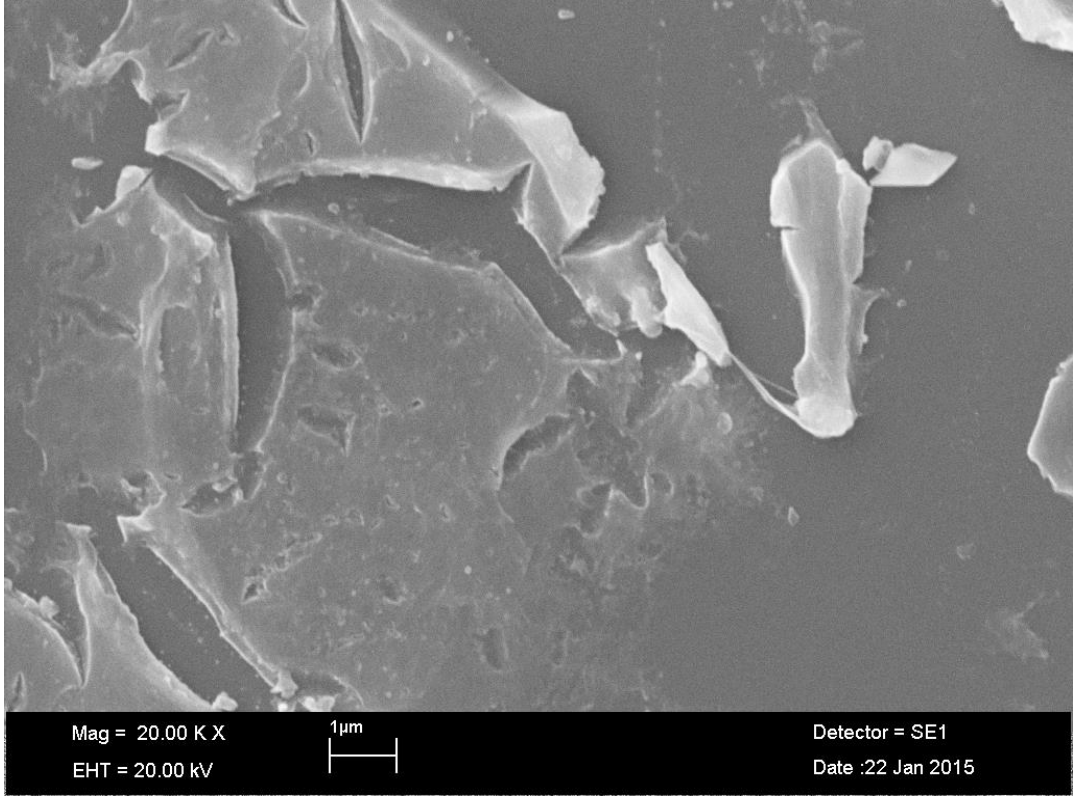
Şekil 4.4’de ise ZrO₂ ince filmler için hesaplanmış optik band aralığı değerleri görülmektedir. Filmlerin optik band aralıkları üretilen filmler için sırasıyla 2,4-3,79 eV aralığında hesaplanmıştır. Özellikle A2-A3-A4 metotlarından elde edilen filmlerin optik band aralığı değerleri sırasıyla 3,26; 3,74 ve 2,4 eV olduğu görülmektedir.



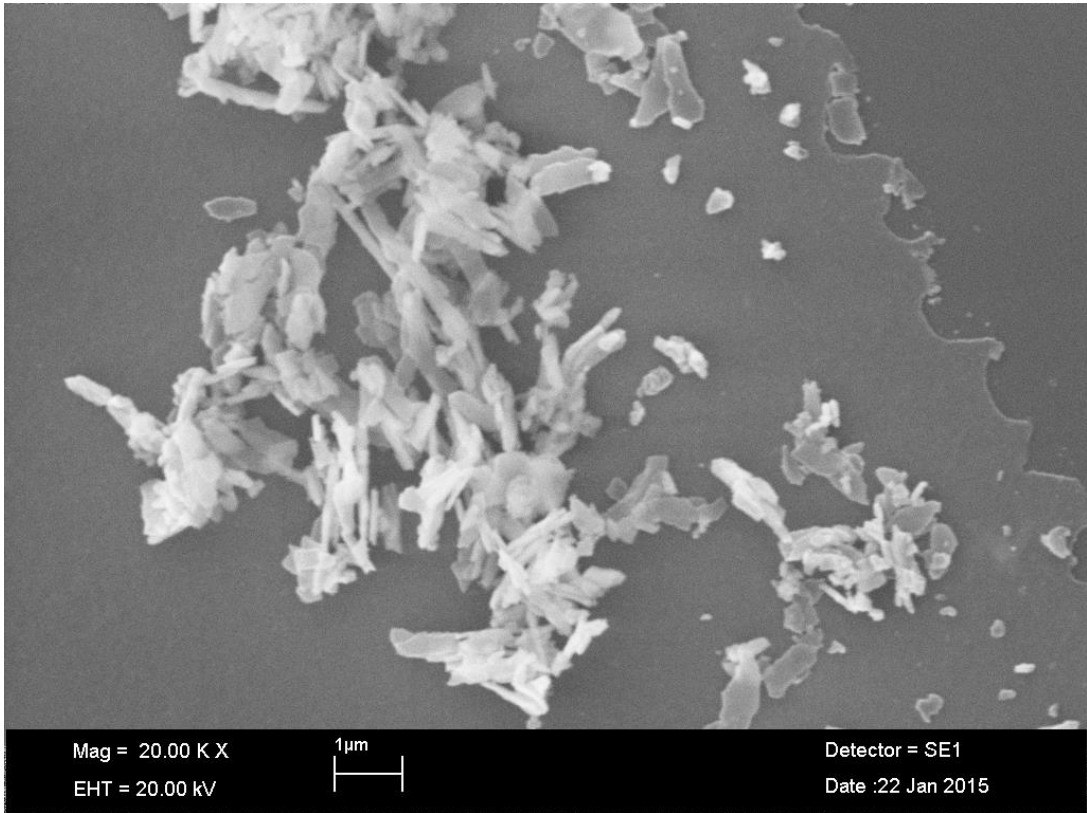
Şekil 4.4. ZrO₂ ince filmler için hesaplanmış optik band aralığı değerleri

4.3. ZrO₂ İnce Filmlerin Yüzey Analizleri

Şekil 4.5’de elde edilen filmlerin taramalı elektron mikroskopi görüntüleri (SEM) görülmektedir.

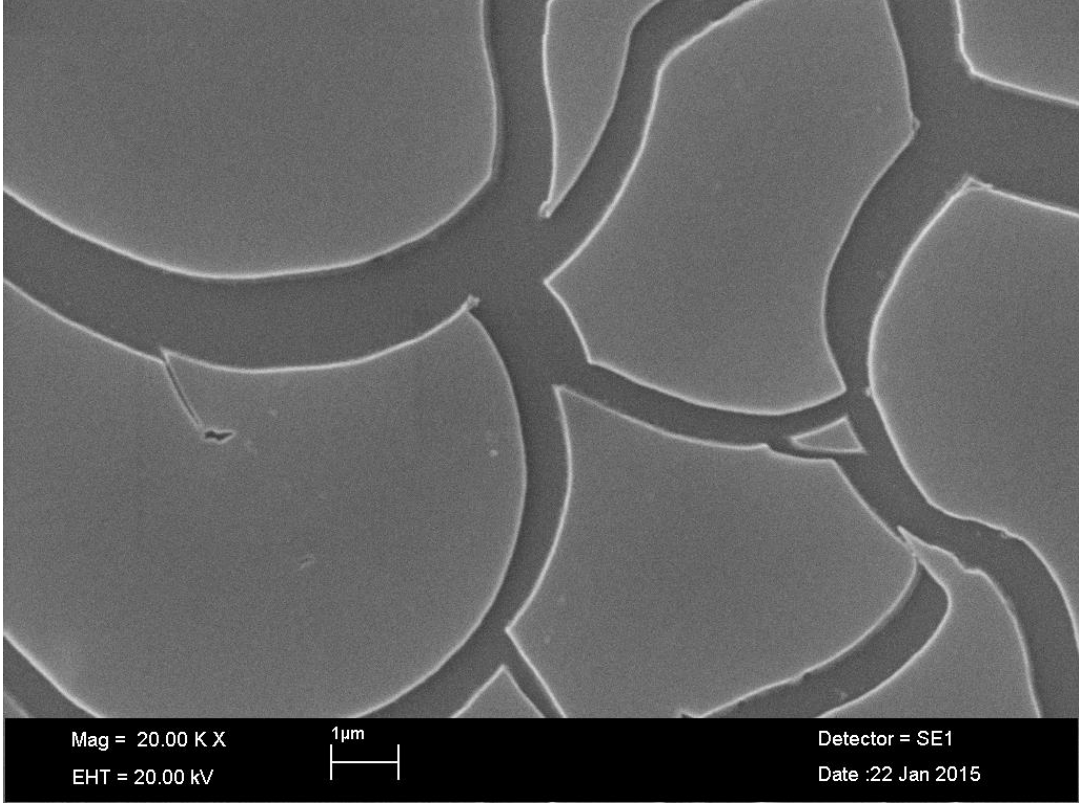
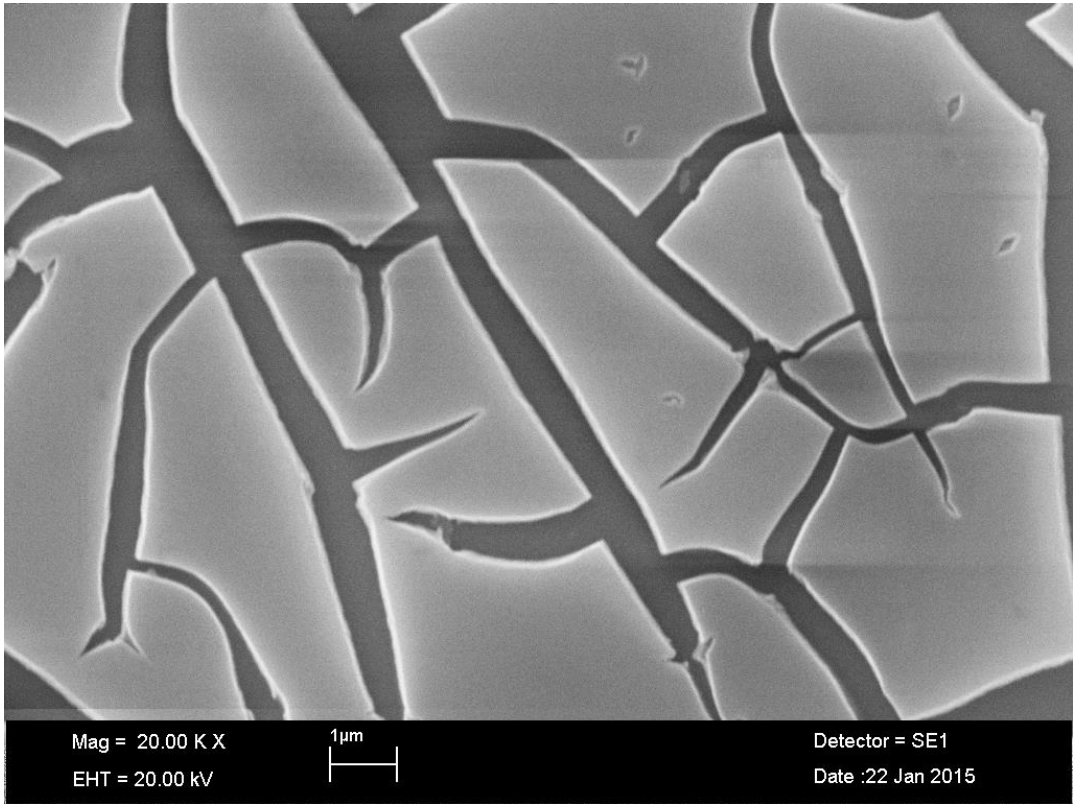


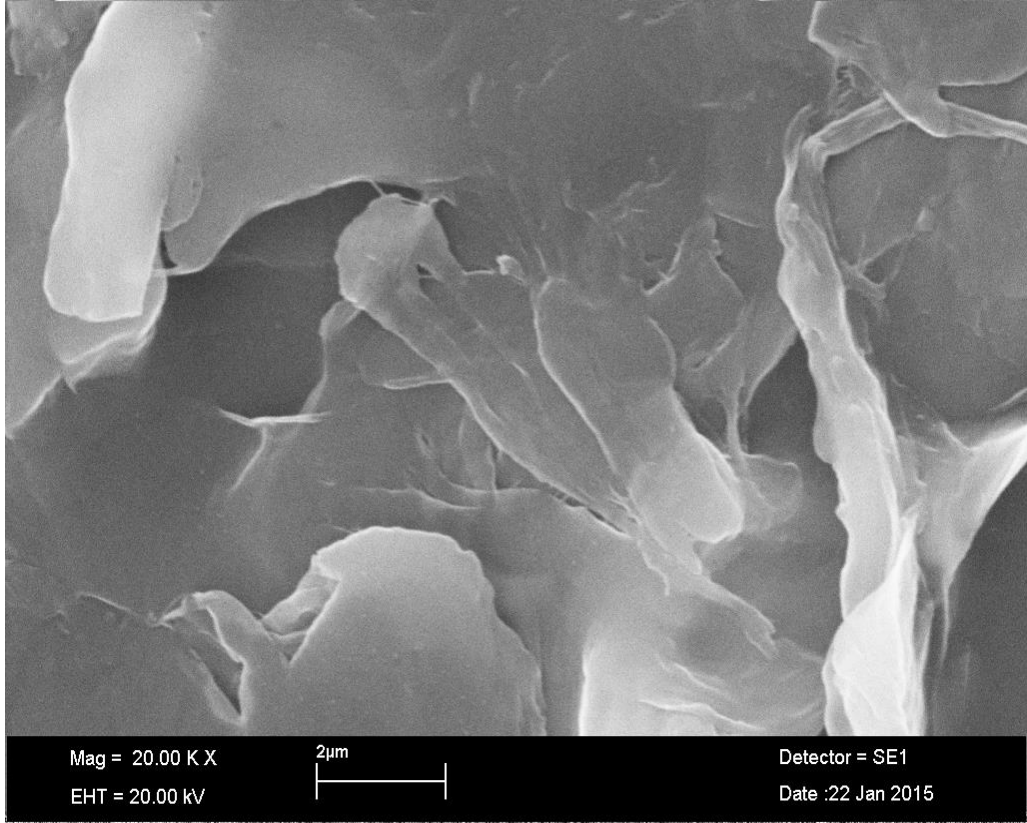
(A1)



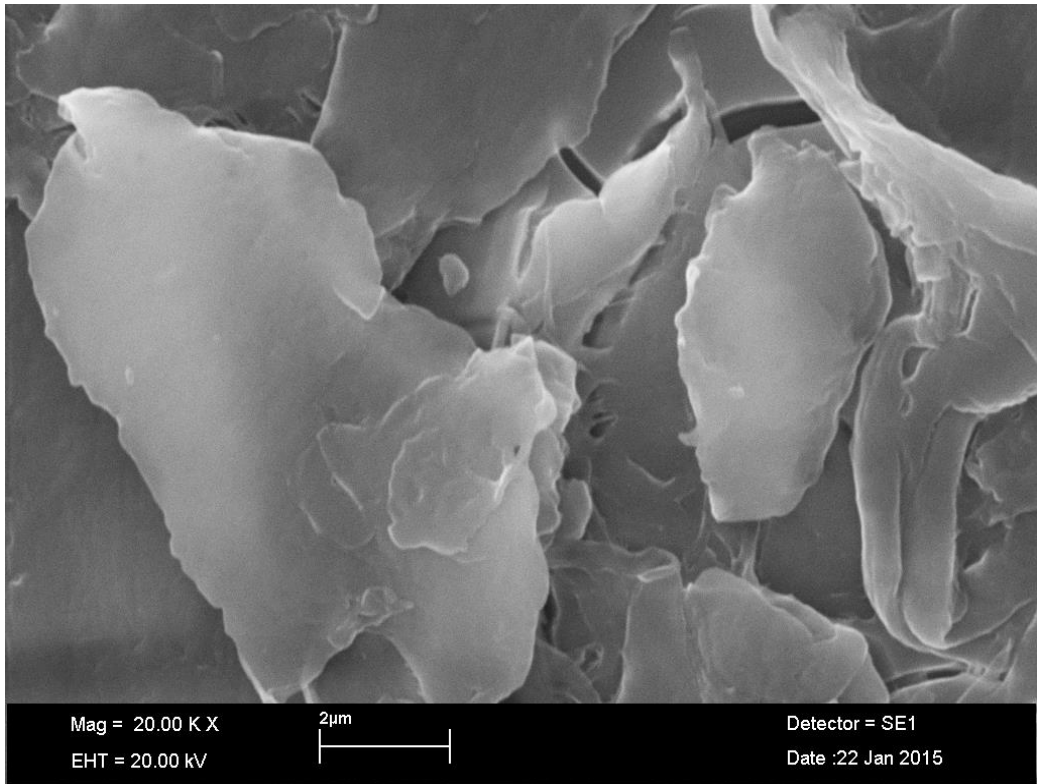
(A2)

Şekil 4.5. ZrO₂ ince filmlerin A1, A2 SEM görüntüleri

**(A3)****(A4)****Şekil 4.6.** ZrO₂ ince filmlerin A3, A4 SEM görüntüleri



(A5)



(A6)

Şekil 4.7. ZrO₂ ince filmlerin A5, A6 SEM görüntüleri

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi ZrO_2 ince filmlerin yüzeyleri oldukça düzensiz ve sadece belli bölgelerde toplanmış yapılar göze çarpmaktadır. A5 ve A6 nolu örneklerde düzensizlik daha da belirgin olarak görülmektedir. A3 ve A4 de ise düzensizlik olmasına rağmen çatlaklar da görülmektedir. SEM görüntüleri dikkatli incelenirse A3 nolu örnekten elde edilen görüntü yapılar içinde en düzenli olanıdır. Bu sonuç XRD deseni sonucuyla da uyuşmaktadır.

5. TARTIŞMA

XRD sonuçlarından en iyi pik desenleri metot 3 ile elde edilen A3 numunesinden elde edilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar 28.60 derecede (-111) yönelimine sahip monoklinik ZrO₂ ile 29.44 derecede (101) yönelimine sahip tetragonal ZrO₂ nin pikleridir. Bu pikler yine sırayla standart PDF numaraları 80-966 ile 42-1164 ile uyumludur. Yapılan analizler neticesinde de ortalama tanecik büyüklüğü 25 nm, bozuk yapı yoğunluğu $1,57 \times 10^{15}$ lines/m² ve birim alandaki tanecik sayısı ise $6,75 \times 10^{24}$ 1/m² hesaplanmıştır. Septawendar ve arkadaşları ZrO₂ katı tozunu 900-1000 °C ve 1100 °C gibi yüksek sıcaklıklarda üretmelerine rağmen benzer açılarda ve 34, 39 ve 43 nm ortalama tanecik büyüklüğünde yapılar gözlemlenmişlerdir (Septawendar ve ark., 2011). Bizim çalışmamıza göre yüksek sıcaklıklarda üretim gerçekleştirmişler ve yapıların tanecik boyutlarının sıcaklıkla arttığını raporlamışlardır. Aguila ve arkadaşları ise sol-jel metoduyla ürettikleri ZrO₂ tozlarının ortalama tanecik boyutunu 15 µm olarak hesaplamışlardır (Aguila ve ark., 2006). Bu iki çalışmayı bizim çalışmamızla karşılaştırsak; bizim tez çalışmasında kullandığımız düzenekler çok daha basit, ucuz ve düşük sıcaklıklarda ZrO₂ yapıları elde edilebilmektedir.

UV-VIS ölçümlerinde ise A2-A3-A4 metotlarından elde edilen filmlerin geçirgenlikleri 550 nm dalgaboyunda sırasıyla %97, %94 ve %95 mertebesinde ve geçirgenliklerinin de oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Yine 550 nm dalgaboyunda A2-A3-A4 metotlarından elde edilen filmlerin kırılma indislerinin de sırasıyla 1,16; 1,29 ve 1,25 olduğu hesaplanmıştır. Filmlerin optik band aralıkları da 2,4-3,79 eV aralığında hesaplanmıştır. Özellikle A2-A3-A4 metotlarından elde edilen filmlerin optik band aralığı değerleri sırasıyla 3,26; 3,74 ve 2,4 eV bulunmuştur. Borilo ve Spivakova yaptıkları çalışmada cam ile farklı tutucu taban malzeme üzerine elde ettikleri ZrO₂ ince filmlerin amorf yapıda olmasına rağmen kalınlıklarını 40-120 nm, kırılma indislerini 1,86-2,08 aralığında ve geçirgenlikleri ise %80 civarında bulmuşlardır (Borilo ve Spivakova, 2012). Bensaha ve Bensouyad ise TiO₂ kaplı alttabaka üzerine sol-gel metoduyla ZrO₂ kaplamışlardır. Elde edilen bu filmlerin geçirgenlik eğrileri çalışmamızda elde ettiğimiz filmlerin geçirgenlik eğrilerine benzer biçimde salınım yapmaktadır. Bu filmlerin geçirgenlikleri görünür bölge civarında %70-90 aralığında olup, kırılma indisleri ise 1.62-2.29 aralığında hesaplamışlardır (Bensaha ve Bensouyad, 2012). Frutis ve arkadaşları silicon ve quartz taban malzeme üzerine püskürtme metodu

ile ürettikleri ZrO₂ filmlerin kalınlıklarını 700-1000 Å mertebesinde, geçirgenlikleri % 80 civarlarında ve, 630 nm dalga boyunda kırılma indislerini de 2,12 olarak hesaplamışlardır (Frutis ve ark., 2004). Jothi ve arkadaşları da en başarılı çalışmalardan birini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada ZrO₂ ince filmlerini sol-jel daldırma metoduyla ancak 7 kaplama sonrasında bizim çalışmamızda olduğu gibi (A3 gibi) iyi kristallenmiş filmler elde edebilmişlerdir. Jothi ve arkadaşlarının elde ettikleri ZrO₂ filmlerin geçirgenlikleri % 50-80, yansımaları ise % 14-20 arasındadır. Kırılma indislerini de 1,75-2,05 ve enerji band aralıklarını da 4,16-4,20 eV arasında hesaplamışlardır. SEM analizlerinde elde ettikleri film yüzeylerinde cam kırıkları gibi büyük çatlaklar gözlemlemişlerdir. Hatta yüzey morfolojisinde bizim tercih etmediğimiz A4 film yüzeyindeki gibi kötü çıkmıştır. Literatürde daha bunlar gibi ZrO₂ ince filmlerinin üretimine dair bir çok kaynak bulunabilir (Jothi ve ark., 2014).

Çalışmamız literatürdekiler ile karşılaştırıldığında, en iyi kristallenen yapımız olan metod 3 (A3) ile ürettiğimiz filmimiz 3,74 eV aralığına sahiptir.

KAYNAKLAR

- Ahrens, T. J., 1995. Mineral Physics & Crystallography, American Geophysical Union, U.S.A.
- Anonim, General Properties of Zircon, 2007. www.webminerals.com
- Aguila G., Guerrero S., Gracia F., Araya P., 2006. "Improvement of the thermal stability of hydrous zirconia by post-synthesis treatment with NaOH and NH₄OH solutions" Appl. Catal. A: Gen. 305 (2), 219–232
- Bensaha R., Bensouyad H., 2012. "Synthesis, characterization and properties of zirconium oxide (ZrO₂)-doped titanium oxide (TiO₂) thin films obtained via sol-gel process", in: Frank Czerwinski (Ed.), Heat Treatment—Conventional and Novel Applications, 207–234
- Borilo L. P., Spivakova L. N., 2012 "Synthesis and characterization of ZrO₂ thin films" Am. J. Mater. Sci. 2(4), 119–124
- 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
- Boyraz, T., 1998. "Diş Porselen Tozları" Sakarya Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s 10-35
- Cullity, B. D., 1978, Elements of X-ray diffraction. 2nd ed., Addison-Wesley, California
- Frutis M. A., Garcia G. R., Hipolito M. G., Mendoza J. G., Falcony C., 2004. "Optical, structural, and electrical characteristics of high dielectric constant zirconium oxide thin films deposited by spray pyrolysis", J. Vac. Sci. Technol. A 22 (4), 1319-1325
- Güneri, E., 2009. "Kimyasal depolama yöntemiyle elde edilmiş SnS ince filmlerinin yapısal elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi", Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s 15-25
- Hall H., 1987. "Solid state physics" Arrowsmith Ltd. Bristol, 24
- Hiroshi O., Miyuki S., Toshio K., 2001. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2,001,316,178
- Jinesh, K. B., Wilson, K. C., Thampi, S. V., Kartha, S. C., Vijayakumar, K. P., Abe, T. ve Kashiwaba, Y., 2003. "How Quantum Confinement Comes in Chemically Deposited CdS-A Detailed XPS Investigation" Physica E, 19
- Jothi S., Prithivikumar N., Jeyakumar N., 2014. "Optical parameter determination of ZrO₂ thin films prepared by sol gel dip coating" Int. J. ChemTech Res. 6 (13) 5342–5346

- Karaş, E., 2013. “Kimyasal Depolama Metodu İle Üretilen CrSe İnce Filmlerin Fiziksel özelliklerinin incelenmesi”, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s 10-35
- Kılınç, T., 2006. “Zn_{1-x}Fe_xS ince filmlerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi”, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s 40-50
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., 1960, Introduction To Ceramics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- Kırmızıgül, F., “CdO ince filmlerinin püskürtme yöntemiyle hazırlanması”, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s 35-45
- Kirk-Othmer, 1998. Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons Inc., Vol.25, USA, 912p
- Limin T., 2002. “Single-crystal Y₂O₃-ZrO₂ rectangular waveguides for ultrahigh-temperature sensing applications” Appl. Opt., 41, 3804-3808
- Lukin E.S., Anufrieva E.V., Makarov N.A., Popova N.A., Kuteinikova A.L., 2004. “Dense and durable ceramics based on alumina and zirconia” Refractories and Industrial Ceramics, 45, 421-423
- Maloney M. J., 2000. “Depending on the reaction conditions, ZrO₂ nanoparticle” Eur. Pat. Appl. EP 992, 603
- Ray J. C., Pramanik P., Ram S., 2001. “Optical. Properties of Nanocrystalline Y₂O₃” Mater. Lett. 48, 281
- Septawendar R., Purwasasmita, B.S., Suhandi, L., Nurdiwijayanto, F. Edwin, 2011. “Nanocrystalline ZrO₂ powder preparation using natural cellulosic material” J.Ceram. Process. Res., 12 (1), 110–113
- Stevens, R., and Evans, P.A., 1984. “Transformation toughening by dispersed polycrystalline zirconia”, *Br. Ceram. Trans. J.*, 83 28-31
- Sümer, G., 1992. Endüstriyel Seramikler, C.2, Anadolu Üniv. Yayınları, Eskişehir
- Synowicki R. A., Tiwald T. E., 2004. “Optical properties of bulk c-ZrO₂, c-MgO and a-As₂S₃ determined by variable angle spectroscopic ellipsometry” Thin Solid Films, 455, 248-255
- Tatar, D., 2015. ‘Spray Pyrolysis Yöntemi İle Farklı Altlık Sıcaklığında Elde Edilen SnO₂ ve SnO₂:F İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özelliklerine, Altlık Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması’ Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s 10-30

- Tietz L. A., Carter C. B., Lathrop D. K., Russek S. E., Buhrman R. A., Michael J. R., 1989. "Crystallography of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Thin Film-Substrate Interfaces' J. Mater. Res. 4, 1072
- Tomakin, M., 2008. "Cds İnce Film Örneklerinin Soğuk Altlık Üzerinde Üretilmesi, Yapısal, Elektriksel Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi", Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi s 20-30
- Whittaker E., 1981. "Crystallography an introduction for earth science (and other solid state) students" Pergamon pres. Oxford, 30
- Worrall, W.E., 1986, Clays And Ceramics Raw Materials, Elsevier Applied Science Publishers, London
- Xu G., Zhang Y. W., Liao C. S., Yan C. H., 2004. "Grain size-dependent electrical conductivity in scandia-stabilized zirconia prepared by a mild urea-based hydrothermal method" Solid State Ionics, 166, 391
- Zhang Y. W., Yan Z. G., Liao F. H., Liao C. S., Yan C. H., 2004. "Citrate gel synthesis and characterization of $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{REO})_{0.15}$ (RE = Y, Sc) solid solutions" Mater. Res. Bull., 39, 1763

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Cengiz ÖZDEMİR
Uyruğu : TÜRKİYE
Doğum Yeri ve Tarihi : GERCÜŞ 05.07.1983
Telefon : +90 532 131 53 45
Faks :
e-mail : Cengizozdemir04@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Batman Lisesi, Merkez, Batman	1999
Üniversite	: Gazi Üniversitesi, Merkez, Ankara	2009
Yüksek Lisans	: Batman Üniversitesi, Merkez, Batman	2018
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2016-Halen	THY	Satış Trafik Memuru

UZMANLIK ALANI

Fizik Öğretmeni, C sınıfı İş güvenliği Uzmanı

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

- Osman Pakma, **Cengiz Özdemir**, Afşin Kariper, Cihat Özaydın, Ömer Güllü "Wet Chemical Methods for Producing Mixing Crystalline Phase ZrO₂ Thin Film" **Applied Surface Science**, Volume 377, 159-166, 2016.
doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.107 (SCI+SCIE).
- C. Özdemir**, O. Pakma, İ. A. Kariper, C. Özaydın, Ö. Güllü, "Structural and Optical Investigations on ZrO₂ Thin Films Prepared by Wet Chemical Synthesis Method" 9th International Physics Conference of Physical Union, 445 pp., İstanbul, September 2015 (Turkey).