



Erciyes University Journal of the Institute of Science and Technology

Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

ISSN 1012-2354

Cilt (Volume): 28, Sayı (Issue): 5, Eylül/September-2012

<http://fbe.erciyes.edu.tr/>



İnce film üretim teknikleri

*Savaş SÖNMEZOĞLU¹, Mehmed KOÇ², Seçkin AKIN¹

¹Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Karaman

²Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Konya

ÖZET

Son yıllarda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları arasında büyük bir ivme kazanan ince filmler, elektronik aygıt teknolojisinin temelini oluşturmaktadır. Çok geniş bir yelpazede kullanım alanına sahip olan ince filmlerden elde edilen performans oldukça önemli bir parametredir. Bunun nedeni elde edilen performansın üretim teknikleriyle doğrudan ilişkili olmasıdır. Üretim teknikleri ve üretim koşullarındaki farklılıklar ince filmlerde hacimli malzemelerde bulunmayan pek çok özelliği ortaya çıkarmaktadır. Bu özellikler, ince film malzemelere hacimli malzemelere göre üstün özellikler kazandırmakta ve yeni çalışmaların önünü açmaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte ince filmlerin üretilmesinde birbirine alternatif olabilecek yeni üretim teknolojileri ortaya çıkmış ve geliştirilmiştir. Bu çalışmada katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç farklı fazda gerçekleştirilen bu teknikler alt türleriyle detaylı bir şekilde anlatılmış, avantaj ve dezavantajlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve reaksiyon zamanı, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma ve kurutma atmosferi, alttaş gibi parametrelerin film kalitesine, filmin kalınlığına ve üretim maliyetine etkisi araştırılmıştır

Anahtar

Kelimeler:

İnce filmler,
İnce Film Üretim
Teknikleri,
Buhar Fazda
Biriktirme,
Sıvı Fazda
Biriktirme,
Katı Fazda Biriktirme

Thin film production techniques

ABSTRACT

Thin films forming the basis of electronic device technology have gained a great acceleration between the research and development studies in recent years. The resulting performance obtained from the thin films having a wide range of using area, is very important parameter, and this is also directly related to the production techniques. Differences in production techniques and production conditions in thin films, reveals many properties not being in bulk materials. These properties give superior properties to thin-film materials than bulk materials, and lead the way for new studies by the development of technology. New production technologies have emerged and developed as an alternative to each other in production of thin films. In this study solid, liquid and gas phases in three different with sub-types of these techniques are described in detail and also investigations of their advantages and disadvantages are intended. Furthermore, the parameters such as Ph value of the solution, temperature and reaction time, solvent concentration, structure and concentration of the used catalyzer, annealing temperature and annealing time, drying and drying atmosphere, substrate are investigated the effect on film quality, film thickness and production cost.

Key Words:

Thin Films,
Thin Film Production
Techniques,
Vapor Phase
Deposition,
Liquid Phase
Deposition,
Solid Phase
Deposition

*Sorumlu Yazar (Corresponding author) e-posta: svssonmezoglu@kmu.edu.tr

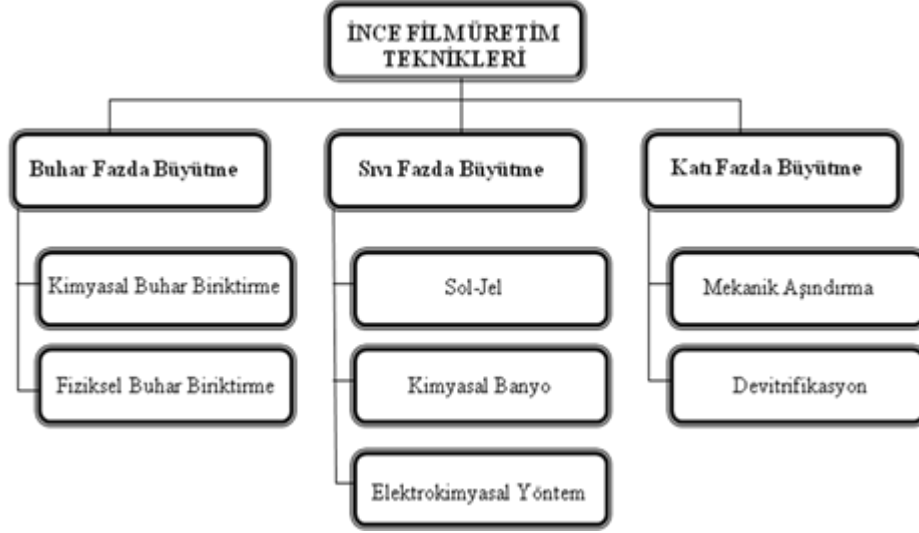
1. Giriş

Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramik üzerine dekorasyon olarak kullanılmış olması, 1940'lı yıllardan itibaren ince film teknolojisi üzerine olan ilgiyi artarak günümüze kadar taşımıştır. Mikro ve nano yapıli optoelektronik malzeme endüstrisinin temelini oluşturan, teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan ince filmler, son zamanlarda en çok çalışılan güncel araştırma konulardan biridir. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları genel olarak $1 \mu\text{m}$ 'nin altında olan malzemelerdir [1]. İnce film formatındaki nanokristal materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve araçların optik, mekanik ve elektriksel gibi temel karakteristik özelliklerinin müthiş oranlarda artırılmasına imkân vermektedir. Bu tip malzemelerde, materyali oluşturan parçacık sayısının artmasından dolayı katı yapıdan moleküler yapıya doğru aşamalı bir geçiş gözlenmektedir. Ayrıca bir ince filmin nanokristal büyüklüğü, malzemenin bant yapısını etkilediği için, malzeme oluşturulan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olmaktadır [2]. Günümüzde teknolojik gelişmelerin temel ve belirleyici unsurlarından birini oluşturan ince film teknolojisi, insanlığın kullandığı kişisel bilgisayar ve donanımlardan, haberleşme sistemlerine kadar çoğu elektronik aracın içinde bulunmaktadır. Farklı amaçlara hizmet eden ince filmler çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. Günlük yaşamımızda hemen her alanda kullandığımız aygıtlar içerisinde ince filmler çok önemli bir yere sahiptir. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken/süperiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır [3,4]. Günümüzde ince film malzemelerindeki ve gereçlerindeki hızlı değişim; yeni işlemlerin, malzemelerin ve teknolojilerin gelişimi için yeni fırsatlar yaratmaktadır.

Bu yüzden, çeşitli uygulamalardaki ince film performans ve yapısı ile ilgili temel fiziksel ve kimyasal özelliklerin önceden bilinen özelliklerini geliştirmek ve bu alandaki ilerlemeyi artırmak için birçok deney yapılmış ve model sistemleri geliştirilmiştir. Deneysel ve teorik incelemelerin birleştirilmiş sonuçları, yeni ince film sistemlerinin geliştirilmesi ile yapı ve performanslarının şekillendirilmesinde bir önkoşuldur [5]. İnce film üretimi, entegre edilecek malzemeye göre pahalı olmayan bir yöntemdir çünkü üretilmek istenilen büyük ve geniş örnekler değil, kaplanmak istenilen alttaş malzemeye göre kolayca biriktirme işlemi yapılabilen bir yöntemdir. İnce filmler beklenen fonksiyonları gösterebilmeleri için uygun kalınlık, bilişim ve karakteristik özelliklere sahip olmalıdırlar. Dolayısıyla, farklı üretim metodları ve birbirinden farklı alttaş malzemelerin üzerine üretimi denenerek daha kaliteli ince filmlerin üretim çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmada katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç farklı fazda gerçekleştirilen bu teknikler alt türleriyle detaylı bir şekilde anlatılmış, hem kendi avantaj ve dezavantajları, hem de birbirlerine göre üstünlüklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. İnce film üretim teknikleri

Bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için önemli bir yere sahip olan ince filmler, ilk olarak, cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılarak, cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. 19.yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmalardaki artış, daha yeni ve daha modern ince film elde etme yöntemlerini de beraberinde getirmiştir. İlk ince film, 1838'de "elektroliz" yöntemi ile elde edilmiş olup, daha sonra 1852'de Bunsen "kimyasal reaksiyon" yöntemiyle, Faraday "asal gaz içerisinde buharlaştırma" yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt "Joule ısıtması" yöntemiyle yine ince film elde etmişlerdir [6]. Ancak, ince filmler üzerinde yapılan bu çalışmalar, vakum cihazlarının gelişmesine kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalmıştır. Vakum cihazları geliştirildikten sonra modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Temel olarak ince film üretim teknikleri, malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine imkan sağlayan depolama teknikleri, depolanacak olan malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre, Şekil 1' de görüldüğü gibi çeşitli alt gruplara ayrılmaktadırlar.



Şekil 1. İnce film üretim teknikleri

2.1 Buhar fazda büyüme

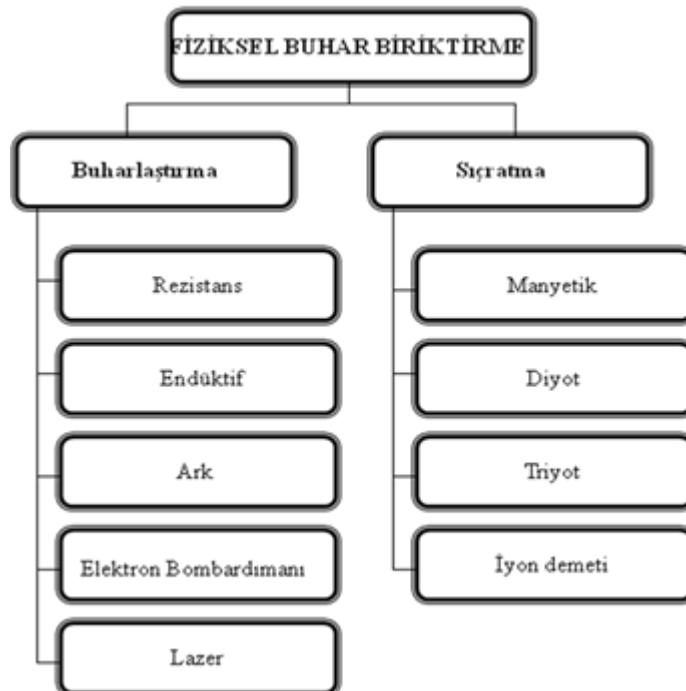
Kaplamaya veya taban malzemeye herhangi bir sınırlama getirmeksizin yüksek kalitede kaplamalar elde etmeyi sağlayan buhar fazında yapılan kaplama teknikleri; kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition - CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition - PVD) olmak üzere ikiye ayrılır.

2.1.1. Fiziksel buhar biriktirme (FBB)

FBB kaplama teknolojisi 19. yüzyılın başlarından beri bilinmesine rağmen, ancak son yıllarda kendisine endüstride bir yer bulabilmiştir. Günümüze kadar geliştirilen farklı kaplama işlemleri ile uygulanan bu tekniğin mekanizması i) Vakumlu ortamda, bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilmesi. ii) Katı haldeki ham madde yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla

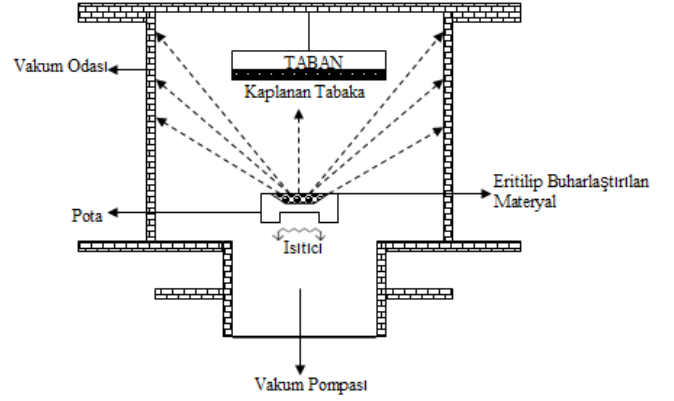
oluşturulmuş plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması, işlemi olarak özetlenebilir. 19. yüzyıl sonlarında özellikle sanayileşmenin artması ile birlikte aşınma dayanımı ciddi anlamda bir ihtiyaç haline gelmiş ve 1960'lı yıllarda günümüzde kullanılan vakum sistemlerin ilk adımları atılmıştır. Yarıiletken endüstrisinin gelişimi ile kendine endüstride yer bulabilen FBB tekniği, günümüzde mikro-elektronik, tıp, dekoratif amaçlı, oksidasyon ve korozyona karşı direnç gerektiren uygulamalar gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır [7-12].

Vakum ortamında katı veya sıvı halde bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan altlık malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanan FBB kaplama yöntemi "Buharlaştırma" ve "Sıçratma" olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Şekil 2'de FBB teknikleri görülmektedir [7, 13-15].



2.1.1.1 Buharlaştırma

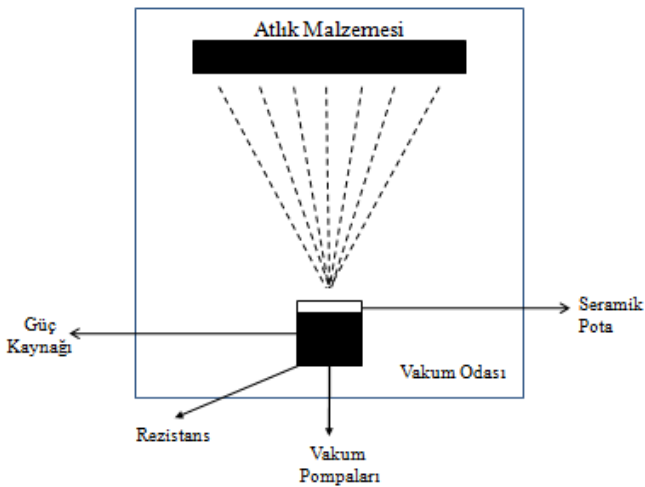
Her maddenin kendine has erime, kaynama ve buharlaşma sıcaklıkları gibi ayırt edici fiziksel özellikleri vardır. Şekil 3'de görülen bu teknikte ince bir film halinde kaplama yapmak istediğimiz malzeme öncelikle buharlaşması için gereken sıcaklığa kadar ısıtılır. Daha sonra ısıtılarak buharlaştırılan malzemenin daha soğuk sıcaklık bölgesindeki alttaşlar üzerine taşınarak yoğunlaştırılması işlemi yani buharlaştırma gerçekleşir. Buharlaştırma yöntemine göre malzeme çeşitli şekillerde ısıtılarak buhar fazı oluşturulur. Oluşan buhar, düşük sıcaklık bölgesine doğru taşınır ve burada bulunan taşıyıcılar üzerine yoğunlaşır. Bu işlem yüksek vakum ortamında yapılabildiği gibi asal bir gaz ortamında da gerçekleştirilebilir.



Şekil 3. Buharlaştırma yönteminin şematik gösterilişi [16,18]

Buharlaştırma işlemi kullanılarak elde edilen FBB kaplamalar rezistans, indüksiyon, ark, elektron bombardımanı ve lazer ile buharlaştırma olarak gruplandırılmaktadır [7, 16-20].

a) Rezistans ile buharlaştırma yönteminde, oksidasyona ve sıcaklığa karşı direnci yüksek refrakter pota içerisine buharlaştırılacak kaplama malzemesi yerleştirilir ve pota etrafına sarılmış rezistans teller yardımıyla ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Pota malzemesi olarak genellikle tungsten, tantal, molibden gibi refrakter metallerin seramik kompozitin kullanıldığı bu yöntemden alüminyum, magnezyum, gümüş, bakır, kurşun gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerin buharlaştırılmasında yararlanır [21]. Rezistans ile buharlaştırma işlemi, yüksek akım ve düşük potansiyel veren enerji sistemlerinin kullanıldığı, maliyeti düşük ve hızlı bir FBB işlemidir [22]. Rezistans ile buharlaştırma yönteminde iyonlaşmanın çok az olması nedeniyle kaplamanın yüzeye bağlanabilirliği düşük, gözenekliliği ise yüksektir. Elde edilen kaplamalar daha çok optik ve dekoratif amaçlı uygulamalar için kullanılmaktadır [22].

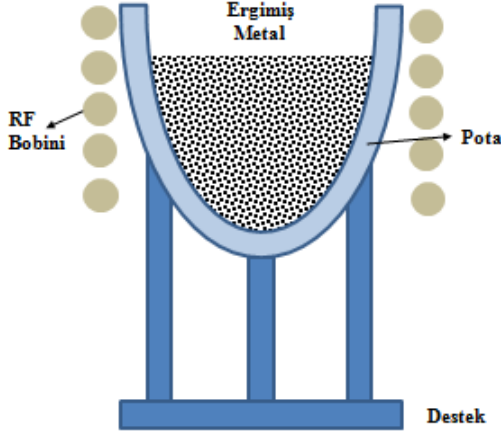


Şekil 3a. Rezistans ile buharlaştırma yöntemi [22]

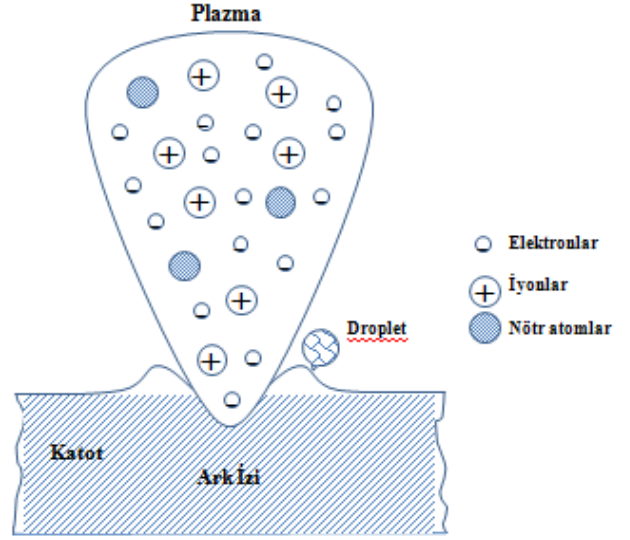
b) Endüktif ile yapılan ısıtılarda buharlaştırma pota etrafına su soğutmalı olarak sarılmış bakır tellere uygulanan

c) Ark yönteminde hedef malzemenin buharlaştırılması ve iyonize olması amacıyla ark kullanılmaktadır. Katodik ark FBB işleminde vakum odasına, buharlaştırılacak olan hedef malzeme katot olarak, kaplanacak olan altlık malzemesi ise anot olarak yerleştirilir. İşlemden önce, uygulanan düşük voltaj (10-40 V) ve yüksek akım ile (30-300 A) katot üzerinde "ark" meydana getirilir. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği ark izi ya da katot izi olarak adlandırılan noktalarda, sıcaklığın çok yüksek değerlere (yaklaşık 2500°C) ulaşması, bu noktalarda ergime ve buharlaşmalara neden olur. Ark tekniği, diğer buharlaştırma tekniklerinin aksine intermetalik fazların oluşması için kaplama işleminden sonra ısıtma işlemi ihtiyacı duymamaktadır. Dolayısıyla, teknolojik uygulamalara adapte edilmesi oldukça kolaydır. Bu teknikte, taban malzemeye sırasıyla düşük ve yüksek bias voltajları uygulandığında yüzeyin yapısının değişmesine yol açmaktadır. Hedef malzemeye ait enerjik iyon bombardımanı sırasında taban malzemesinin yüzeyinin ısınması ve iyon-taban malzeme etkileşimlerinin difüzyon üzerindeki kuvvetlendirici etkileri sistemde sırasıyla yüzeyde spinodal ayrışmalara ve intermetalik fazların oluşumuna sebep olmuştur. Katodik ark ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi, iyonizasyon miktarının yüksek olması, istenilen bileşimde kaplama yapılabilmesi, kaplama biriktirme hızının yüksek olması ve düşük alt malzeme sıcaklıklarında dahi iyi yapışma sağlaması gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise biriktirme sırasında droplet oluşumu söz konusu olabilmektedir [16].

indüksiyon akımı (RF akımı) sonucunda üretilen ısı neticesinde meydana gelmektedir. Ergime sıcaklığı 2100 °C'ye kadar olan tüm malzemelere uygulanabilen bu yöntemde yüksek maliyetlerin söz konusu olması ise önemli bir dezavantajdır [21].



Şekil 3b. Endüktif ile buharlaştırma tekniği [21]



Şekil 3c. Ark yönteminin mekanizması [16]

Ark buharlaştırma sırasında ark spotunun kaynak malzemesini ani olarak ısıtması sonucunda katottan elektronlar, metal iyonları ve nötr buhar atomlarının yanı sıra sıvı halde metal damlacıkları (dropletler) da saçılarak plazmaya karışmaktadır. Dropletler kaplama sırasında perdeleme etkisi yaptığından altlarında kaplanmamış bölgelerin oluşmasına sebep olurlar ve bu da kaplama kalitesini birçok açıdan olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak dropletlerin sayısı katot çevresine yerleştirilen bir droplet toplayıcı ile en aza indirilebilir.

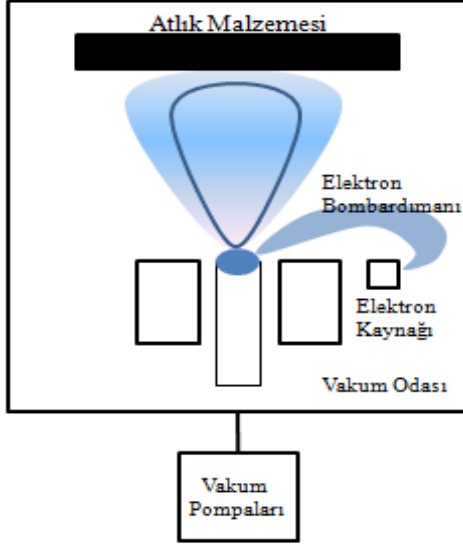
d) Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi, bir elektron kaynağı vasıtası ile sağlanan yüksek enerjili elektronların, hedef malzemeye yönlendirilmesi sonucunda açığa çıkan enerjinin malzemeyi buharlaştırması prensibine dayanmaktadır. Yüksek ergime sıcaklıklarına sahip (4000 °C'ye kadar) malzemelerin buharlaştırılabilmesine imkan veren bu yöntemde elektronların

yönlendirilebilmesinin getirdiği avantajla düzenli buharlaştırma oluşturabilen bir bombardıman söz konusudur. Elektronlar, elektron tabancası veya oyuk katot kullanılarak üretilebilmektedir. Elektron tabancası ile elektronların üretimi, bir flamanın akım geçirilmesi neticesinde flamanın ısınarak elektron yayması prensibine dayanmaktadır. Elde edilen elektronlar bir manyetik alan yardımı ile hızlandırılır ve yönlendirilir. Bu taranarak buharlaştırma yapılmasına olanak sağlar. Diğer taraftan, oyuk katot kullanımı ile elektron üretimi ise oyuk bir silindir içerisinde soy gazların kullanılması ile oluşturulan plazma sayesinde gerçekleştirilir [21].

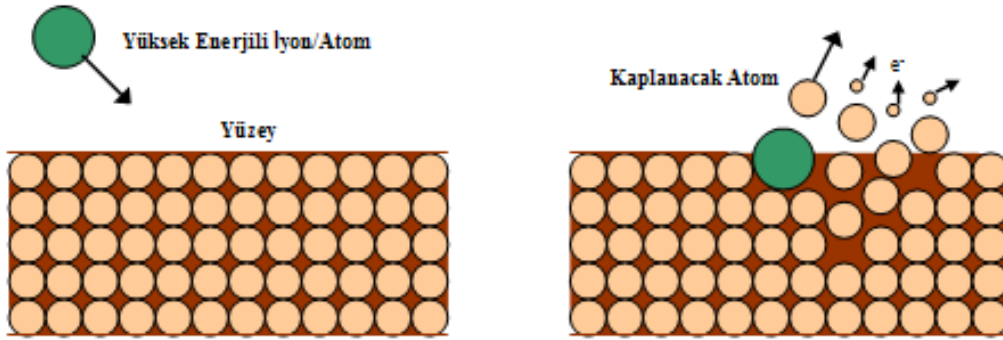
d) Bir diğer buharlaştırma yöntemi olan lazer ile buharlaştırma yönteminde ise kaplanacak hedef malzeme vakum odasından lazer kaynağı kullanılarak buharlaştırılır ve altlık malzemesi üzerine biriktirilir. Buharlaştırılacak malzemenin ışınım soğurma karakteristiği, kullanılacak lazerin dalga boyunu belirlemektedir. Bu yöntem ile lazer ışını soğurabilen yüksek ergime sıcaklığına sahip metaller buharlaştırılabilir [23,24].

2.1.1.2 Sıçratma

Sıçratma yöntemi, hedef malzeme yüzeyinin, genellikle plazma veya iyon tabancası aracılığı ile hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonlarıyla bombardıman edilerek, atomların yüzeyden sıçratılması ve hedef malzeme yüzeyinden koparılan atomların buhar fazına geçerek altlık malzemesi üzerine biriktirilmesi esasına dayanır. Sıçratma ile kaplama ilk kez 1852 yılında Grove tarafından DC (doğru akım) gaz parlama deşarj (glow discharge) tübünde gözlemlenmiştir. Gaz deşarjı içinde tübün katotundan yüksek enerjili iyonlar sıçratılması ile katot malzemesi tübün iç kısımlarına biriktirilmiştir. O zamanlarda sıçratma katodun bozunmasına neden olduğu için istenilmeyen bir durumdur. Fakat bugün sıçratma yaygın olarak yüzey temizlemede, yüzey aşındırmada, ince film biriktirmede ve yüzey analizinde kullanılmaktadır [25]. Şekil 4'de görülen



Şekil 3d. Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi [21]



Şekil 4. Sıçratma mekanizması [25]

Sıçratma tekniği ile birçok malzeme başarılı bir şekilde kaplanmasına rağmen, birikme hızının ve plazma içindeki iyonlaşma etkisinin düşük olması ve alttaş sıcaklığının yükselmesi sistemin kullanımını sınırlamıştır. Son yıllarda sıçratma teknolojisindeki gelişmelerin çoğu, manyetik alanda yapılmıştır. Bunun nedeni, manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamaların, mikroelektronik, optik, türbin bıçakları, manyetik ve optik diskler ve kesici takımlar gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmasıdır [16,26]. Sıçratma yönteminin en önemli avantajı farklı buhar basınçlarında farklı buharlaşma hızlarına sahip alaşımların, bileşimleri değişmeksizin başarıyla biriktirebilmesidir. Ayrıca bu yöntemde film yapısına makro partiküllerin girme olasılığı çok düşüktür. Elde edilen kaplamaların alt malzemeye

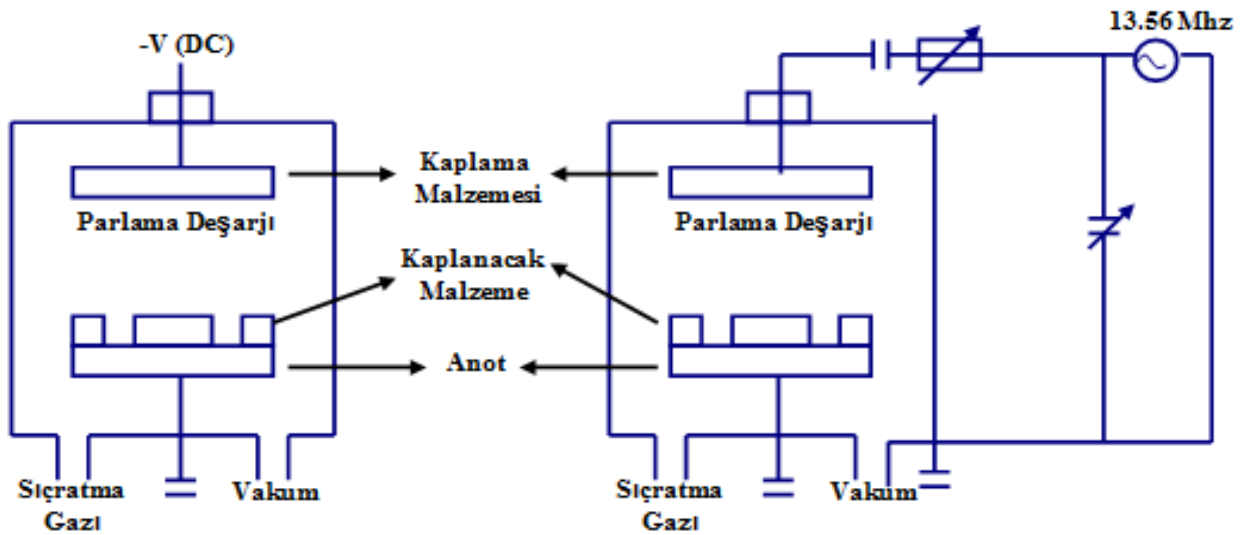
yapışması oldukça iyidir ve alt malzemenin sıçratma ile temizlenmesi ile daha da iyi hale getirilebilir. Sonuç olarak sıçratma ile elde edilen filmin kalitesi ve yapısı mükemmeldir. Yöntemin dezavantajları olarak ise limitli kaplama kalınlığı ve yüksek maliyeti sayılabilir çünkü sıçratma yöntemindeki elektrik tüketimi buharlaştırmaya nazaran çok daha fazladır. Sıçratma işlemi kullanılarak elde edilen FBB kaplamaları diyot, triyot, manyetik alanda sıçratma ve iyon demeti ile sıçratma olarak gruplandırılmaktadır.

a) Şekil 4a'da şematik olarak gösterilen **diyot sıçratma sistemi**, biri anot diğeri katot olmak üzere karşılıklı yerleştirilmiş bir çift düzlemsel elektrottan oluşmaktadır. Katodun plazma ile teması halinde olan üst yüzeyinde kaplama malzemesi, katodun altında

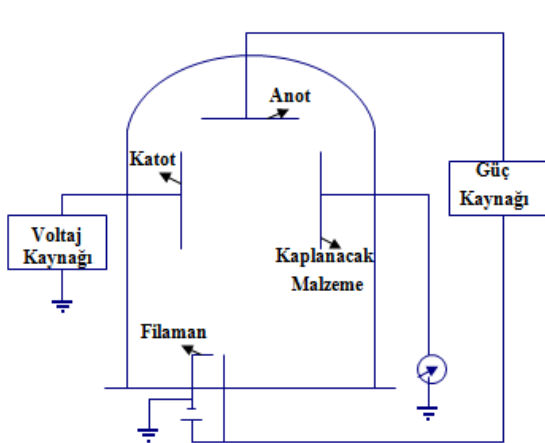
ise su soğutmalı hazne bulunmaktadır. Kaplanacak malzeme anoda yerleştirilmektedir. Sıçratma haznesi vakum altına alındıktan sonra basınç 13.3 Pa (10^{-1} torr) olacak şekilde argon gazı gibi soy bir gaz hazneye verilir, elektrotların arasına birkaç kV luk gerilim ve 1-10 k Ω luk direnç uygulandığında, parlama deşarjı (glow discharge) oluşmaktadır. Parlama deşarjındaki pozitif iyonlar katot yüzeyine çarpmakta ve buradan kaplama malzemesini sıçratarak kaplanacak yüzey üzerinde ince bir film oluşturmaktadır [27,28]. Kaplama malzemesi iletken ise parlama deşarjı oluşturmak için doğru akım (DC, direkt current) uygulanmaktadır. DC diyot sıçratma denilen bu sistemde kaplama malzemesi yalıtkan olması durumunda parlama deşarjını oluşturabilmek için doğru akımdaki voltaj yerine radyo frekans (RF, radio frequency) voltaj kullanılmaktadır. Bu sistem ise RF diyot sıçratma olarak isimlendirilmektedir [28]. Diyot sıçratma yöntemi kolaylığı nedeniyle yaygın şekilde kullanılmasına rağmen ikincil elektronların kullanılmaması, düşük biriktirme hızı, yüksek enerjili partiküllerin bombardımanına bağlı olarak alt malzemenin fazla ısınması ve oldukça sınırlı biriktirme yüzey alanı gibi birçok dezavantaja sahiptir [26].

b) *Triyot sıçratma sisteminde* düşük basınçlarda iyonlaşmayı arttırmak ve parlama deşarjını sürdürmek için diyot sistemine ilave olarak ısıtıcı ve pozitif potansiyelli bir elektrot bulunmaktadır. Isıtıcı ve elektrot, gaz iyonizasyon derecesini arttırarak sıçratma verimini yükseltmektedir. Katodun karşısına yerleştirilen birincil anot, plazmanın oluşmasını sağlayan gaz iyonizasyonu potansiyeline yakın bir potansiyele sahiptir. Bu şartlar altında düşük basınç değerlerinde dahi homojen bir plazma elde etme imkanı sunmaktadır.

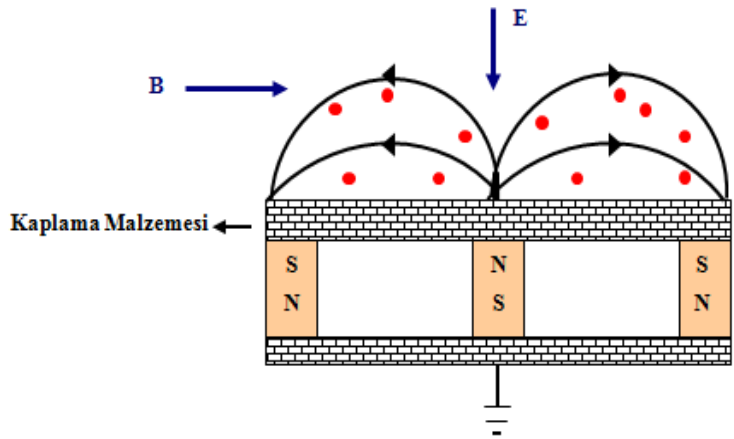
En çok kullanılan triyot sistemi Şekil 4b’de görülen sıcak katot triyot (hot cathode triode) sistemidir. Sıcak katot termoiyonik emisyon süresince elektron yaymaktadır ve bu elektronlar parlama deşarjı sisteminin içine atılmaktadır. Bu durumda iyonizasyon etkinliği artmaktadır. Böylece parlama deşarjı daha düşük basınçlarda ($6.6\text{-}0.13 \text{ Pa}$ / $5.10^{-2}\text{-}10^{-3}$ torr) ve daha düşük voltaj (50-100V) uygulanarak oluşmaktadır. Bu nedenle triyot sıçratma ile biriktirme hızı (bir kaç yüz nm/dak) diyot sıçratma ile biriktirme hızına göre daha yüksektir. Triyot sıçratma yöntemin temel dezavantajı reaktif gaz varlığında filamanların ömrünün kısalmasıdır [27,29].



Şekil 4a. Diyot sıçratma sistemi (a) DC (b) RF [27, 28]



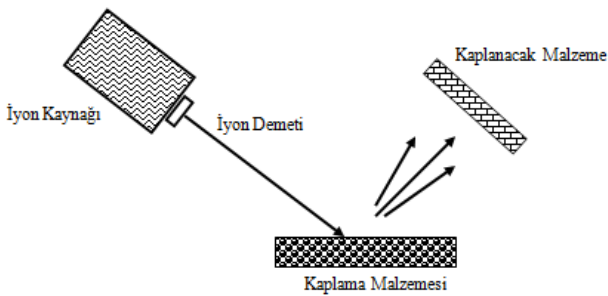
Şekil 4b. Triyot sıçratma sistemi [27]



Şekil 4c. Manyetik sıçratma mekanizması [30]

c) **Manyetik alan sıçratma yönteminde** hedef malzeme, su soğutmalı mıknatıs veya elektromıknatıslardan oluşan tutucunun üzerine yerleştirilmiştir. Mıknatısın bir kutbu kaplama malzemesinin merkez eksenine, ikinci kutbu kaplama malzemesinin kenarlarına yerleştirilmiştir. Mıknatısların bu şekilde düzenlenmesi, elektrik ve manyetik alanların kaplama malzemesinin üzerinde birbirine dik olmasını sağlamaktadır. Plazmadaki elektronlar ExB yönünde hareket ederler. Başka bir deyişle, elektronların hareketi hem elektrik alana (E) hemde manyetik alana (B) dik yöndedir. Şekil 4c'de görüldüğü gibi elektronların ExB yönündeki hareket yolu, kaplama malzemesinin yüzeyine paraleldir ve kapalı halka oluşturur [30]. Kaplama malzemesinin yüzeyinde aşınma manyetik alan çizgileri boyunca meydana gelmektedir. Manyetik sıçratma yöntemi ile elektronlar yönlendirilerek çarpışmaların daha çok katot yüzeyine yakın yerlerde olması sağlanmaktadır. Bu bölgede iyonizasyonun artmasına ve plazmanın daha yoğun olmasına neden olmaktadır. İyonizasyon etkisinin artmasıyla ana sıçratma sistemlerinden daha düşük çalışma basınçlarında plazma oluşturabilen manyetik alanlar meydana getirilebilir. Çalışma basıncının düşürülmesi ile, sıçratılan hedef atomlarının gaz fazındaki saçılması daha az olacağından alt malzemeye ulaşan tanecik sayısı artar ve böylece birikme hızları nispeten daha yüksek olur. Sonuçta elektronların etkin kullanılması ile düşük basınçta ($0.13-0.39 \text{ Pa}/1 \times 10^{-3}-3 \times 10^{-3} \text{ torr}$) ve düşük voltajda (300-700V) kaplama yapılabilir.

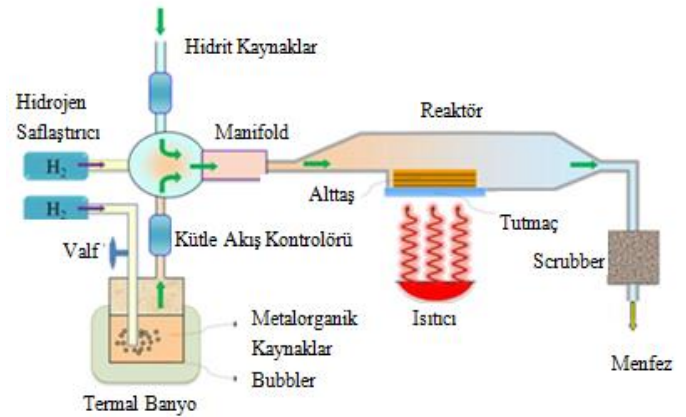
d) Bir diğer sıçratma yöntemi olan **iyon demeti ile sıçratma tekniği** yüksek basınçlarda çalışma imkanı sağlar ve hedefin dolaylı olarak bağımlı bir iyon kaynağı tarafından bombardımana tutulması ile sıçratılması prensibine dayanır. Şekil 4d'de iyon demeti ile sıçratma yöntemi şematik olarak görülmektedir [28].



Şekil 4d. İyon demeti ile sıçratma [28]

En çok kullanılan iyon kaynakları "Kaufman kaynağı" ve "Duoplasmatron"dır. İyonların ark deşarjı sağlanarak oluşturulduğu Duoplasma kullanılan en eski iyon kaynağıdır. Son yıllarda ise Kaufman iyon kaynağı kullanılmaktadır. Sıcak filaman katoda sahip Kaufman iyon kaynağında plazma oluşturularak iyonlar elde edilmektedir [28]. Düşük sıcaklıklarda iyi yapışma sağlayan iyon demeti ile sıçratma yöntemin dezavantajları yüksek gaz basınçlarında çalışmama gerekliliği, iyon demetinin çapının (~1 cm) küçük olması ve bundan dolayı biriktirme hızının düşük olmasıdır. Ayrıca büyük yüzey alanına sahip malzemeler üzerine aynı kalınlıkta film oluşturulamamaktadır [27].

biri de kimyasal buhar fazı biriktirme (KBB) olarak adlandırılır. Kapalı bir kap içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan 'katı' bir malzeme ile 'kaplanması' olarak özetlenebilen bu yöntem temelde 'buhar fazından' ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda 'kimyasal' yöntemle 'katı' kaplama malzemesi üretmeye dayanır. KBB süreci çoğunlukla düşük basınçta reaktör içine tanımlanan bir ya da daha fazla gazları içerir. Alttaş yüzeyindeki gazların tepkimesi alttaş yüzeyindeki filme şekil vermektedir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin en önemli tekniği olan metal-organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) modern aygıtların epitaksiyel büyütülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle III-V yarıiletken bileşikleriyle yüksek kaliteli epitaksiyel tabakalar, keskin arayüzeyler ve birkaç atom kalınlığında çok tabakalı yapılar üretebilmedeki avantajları bakımından kendini kanıtlamış önemli bir epitaksiyel büyütme tekniğidir [31,32]. MOCVD, buhar faz epitaksininin (VPE) gelişmiş bir üst modelidir. VPE ile daha ziyade homoepitaksiyel büyütme mümkün iken bu teknik yüksek kalitede heteroepitaksiyel büyütme için geliştirilmiştir. Çalışma prensibi, genellikle kuvarstan veya çelikten olan bir reaktör odasının içinde, tipik olarak III grubu elementlerinin alkileri ile V grubu elementlerinin hidritleri biriktirme bölgesine taşınarak burada piroliz reaksiyonları sonucu alttaş üzerine birikmesi sağlanır. Alttaş, ısıtılan bir tutmaç üzerine yerleştirilmiştir. Tutmacın ısıtılması, ön kaynakların ayrışmasında katalitik bir etkisi sağlayarak sıcak yüzey üzerinde yarıiletken kristal büyümesi gerçekleşir. Tipik bir MOCVD sistemini gaz işleme sistemi, reaktör odası, hızlı ısıtma sistemi ve boşaltım sistemi olarak dört ana başlık altında toplayabiliriz [32].



Şekil 5. Tipik bir MOCVD sisteminin şeması [32]

Modern yarıiletken teknolojisindeki en önemli uğraşlarından birisi de kaynak materyallerin saflık derecesinin artırılmasıdır. Muhtelif kirleticilerden kaçınmak için kaynak materyallerin saflaştırılmasına yoğun çabalar harcanmaktadır. Ön kaynakların çoğu ve taşıyıcı gazlar reaktöre alınmadan önce genellikle saflaştırıcılar ile arındırılırlar [32].

Alkil (metalorganik) ve hidrit ön kaynaklar için kullanılan muhafaza tüpleri, valflar, pompalar, gaz akışını ve karışımını kontrol etmek için gerekli aletler bu sistemi kolaylaştıran başlıca bileşenlerdir. Çoğu ön kaynak; bubbler (kabarık haznesi) denilen paslanmaz çelikten olan silindir şeklindeki tüplerin

2.1.2. Kimyasal buhar biriktirme (KBB)

Yaygın olarak kullanılan epitaksiyel büyütme tekniklerinden

içinde sıvı formda veya çok iyi bir şekilde ezilmiş (toz haline getirilmiş) katımsı formda muhafaza edilir. Termal banyo takviyeli bubbler'lar içerisinde bulunan kaynağın sıcaklığını çok

hassas bir şekilde ayarlayarak kaynağın kısmi basıncının rahatlıkla değiştirilmesine imkân tanır. Hidrojen (H₂), azot (N₂), argon (Ar) ve helyum (He) MOCVD büyütme süreçlerinde yaygın olarak tercih edilen inert (ilgili kaynakla tepkime vermeyen) taşıyıcı gazlardır [31,32]. Kimyasal buhar biriktirme reaksiyonları çok geniş bir basınç yelpazesinde gerçekleşebilir. Düşük basınç, sınır katmanlarında yayılımı (difüzyonu) ve eşbiçimliliği yükseltir ve çoğunlukla biriktirme verimliliğinde artış sağlar. Biriktirme için optimum koşulların sağlanması için her adım ve her reaksiyon analiz edilmelidir [26].

Buhar fazda kullanılan iki temel yöntem olan FBB ve KBB arasındaki en önemli fark ise kaplama malzemesinin FBB

seramik ve camlar ya da aşırı gözenekli aerojel malzemelerdir. "Sol" için başlangıç malzemeleri inorganik metal tuzları ya da metal inorganik bileşenlerdir. Tipik bir sol-gel sürecinde ana malzeme çözücü içinde çözünüp bir seri hidroliz ve polimerizasyon tepkimeleri ile koloidal bir yapı olan "sol"e dönüşür. Koloidal yapılar heterojen ile homojen yapılar arasındadır. Çözülen tanecikler çok küçük tanecikler olmasa da çökme meydana gelmez çözücünden ayrılmazlar. "Sol" üzerinde devam eden süreçler sonunda farklı formlarda seramik malzemeler üretilebilir. İnce filmler ise bir alt tabaka üzerine "sol"ün döndürme, püskürtme, daldırma kaplama yöntemleri ile kaplanmasıyla üretilir. "Sol" bu alt tabaka üzerine kaplandığında ıslak jel (xerojel) haline dönüşecektir. Moleküller arası Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi

yönteminde fiziksel olarak buhar fazına geçirilmesi, KBB tekniğinde ise bunun bir dizi kimyasal reaksiyon sonucunda gerçekleşmesidir. Bunlardan FBB ince filmlerin kaplanmasında çeşitli avantajlarıyla daha önde gelen ve gelişime açık olan bir tekniktir. Genellikle KBB yöntemlerinin FBB yöntemlerine göre iyi fırlatma gücü avantajı varken buna karşılık FBB yöntemlerinin de KBB yöntemlerine göre daha yüksek biriktirme hızları avantajı bulunur.

2.2 Sıvı fazda büyütme

Sıvı fazda büyütme teknikleri sol-jel, kimyasal banyo ve elektrokimyasal yöntem olmak üzere 3 gruba ayrılır. Bu teknikler aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

2.2.1 Sol-Jel yöntemi

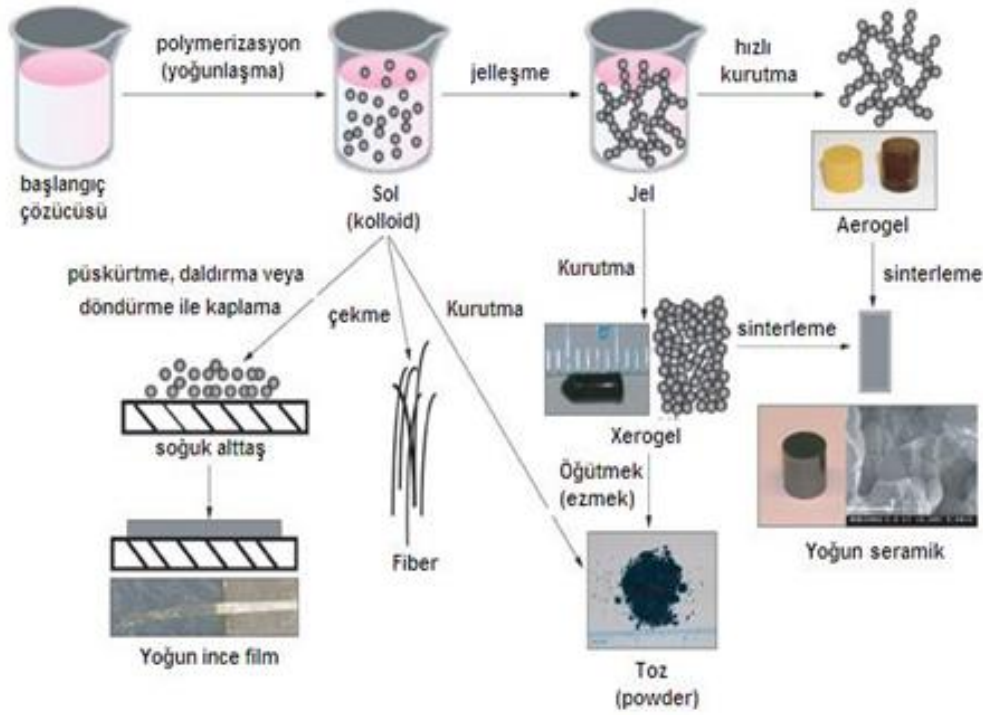
Sol-gel yöntemi ince film elde etmek için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak sol-gel sürecinde sistem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Bunlar; oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik

kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. İşte bu molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jelle elastik bir özellik kazandırır. Sol-jel yönteminin birçok avantajı vardır. Bu yöntemde kullanılan alet ve malzemeler çok basittir [33-35].

Bu yöntemle kaplanarak elde edilmiş filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır ve saf bir kaplama elde edilir. Saf ve homojen filmlerin düşük ısılarla hazırlanabilmesi enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz ve her türlü geometrik şekle sahip malzemeler üzerine bu yöntemle kaplama yapılabilir. En büyük avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler yapmak mümkündür. Bunun yanı sıra çok katlı kaplama yapmak mümkündür ve yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı değildir. Ancak bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; malzemenin maliyeti fazladır ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir ve filmlerde karbon çözültisi kalma olasılığı yüksektir [36].

Tablo 1. Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinin değişken parametreler ile kıyaslanması

Değişken	Fiziksel Buhar Biriktirme		Kimyasal Buhar Biriktirme
	Buharlaştırma	Sıçratma	
Biriktirme İçin Üretim Mekanizması	Isıl Enerji	Momentum Transferi	Kimyasal Reaksiyon
Biriktirme Hızı	Çok Yüksek Olabilir	Saf Metaller Hariç Düşük	Orta
Biriktirme Cinsi	Atomlar ve İyonlar	Atomlar ve İyonlar	Atomlar
Fırlatma Gücü	Zayıf	İyi	İyi
Metal Biriktirme	Evet	Evet	Evet
Alaşım Biriktirme	Evet	Evet	Evet
Refrakter Bileşiği Biriktirme	Evet	Evet	Evet
Biriktirme Enerjisi	Düşük (0,1-0,5 eV)	Yüksek (1-100 eV)	Plazma Destek KBB ile Yüksek
Alt Malzemeye/Kaplamaya Bombardıman	Normal Şartlarda Yok	Var	Olasılık Var
Arayüzey Gelişimi Kaygısı	Normal Şartlarda Yok	Var	Var (Güçlülük)
Alt Malzeme Isıtılması	Normal Şartlarda Var	Genellikle Yok	Var



Şekil 6. Sol-jel kaplama işlem aşamaları [33, 34]

İnce film kaplamalarında sol-jel yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 6). Sol-jel işleminde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine yaygın olarak kullanılan daldırma, püskürtme ve döndürme teknikleriyle kaplanabilir.

2.2.1.1 Döndürme ile kaplama yöntemi (Spin coating)

Sert bir tabaka veya az eğimli alttaşlar üzerine ince film üretmek için kullanılan bir işlemdir. Bu işlem için kullanılan alttaşlar daha küçük bir boyuta indirilir. Döndürme işlemi ile film kaplama 4 safhaya ayrılabilir. Bu safhalar: kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma şeklindedir (Şekil 6a).

Kaplama safhasında, yüzey üzerine bir miktar sıvı dökülür. İkinci safha olan döndürmede ise, sıvı merkezci kuvvet nedeni ile radyal bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, fazla olan sıvı taşıyıcı yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni filmin incilmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Buharlaşma safhası filmlerin incelmesindeki son ve en önemli safhadır.

Döndürerek kaplamanın bir avantajı, film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün vizkozitesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır. Film kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir. Bunlar; taşıyıcı üzerine damlatılan sıvının radyal bir şekilde dış doğru

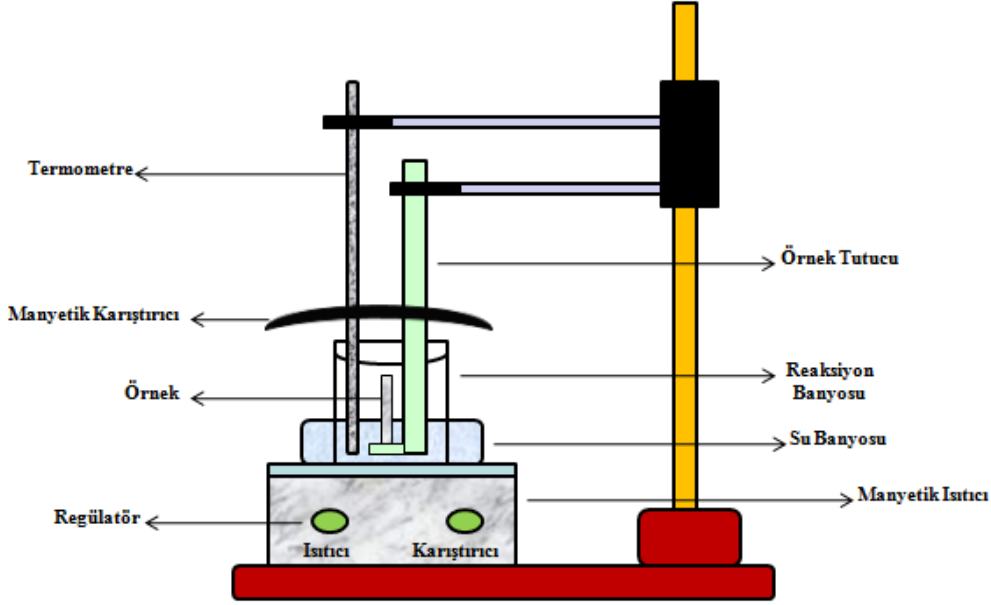
akmasına neden olan merkezci kuvvet ve ters yöne doğru olan sürtünme kuvvetidir. Döndürme safhasındaki merkezci kuvvet, yer çekim kuvvetinin ihmal edilmesine sebep olur. Böylece filmin incelme aşamasında sadece merkezci kuvvet vardır [33-35].

2.2.1.2 Daldırma ile kaplama yöntemi (Dip coating)

Bu metot genelde saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama metodu, hazırlanan çözelti içine kullanılan altlık malzemesinin belirli bir hızla daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama metodu beş aşamada gerçekleşir [33-35]. Bu beş aşama Şekil 6b'de gösterilmektedir. Bu safhalar: daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma şeklindedir. Bu işlem sonucunda film oluşturulur.

Daldırma aşamasında alttaş sabit bir hızla solün içine daldırılır, yukarı çekme aşamasında ise, daldırıldığı hızla beklenmeden yukarı çekilir. Üçüncü safha olan kaplamada ise, taşıyıcının sol ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Bu aşamada yer çekimi kuvveti, sol ile alttaş arasındaki taşıyıcı kuvveti ile yüzey gerilim kuvvetleri etkilidir. Daldırma sonunda, fazla olan sol damlacıkları alttaş kenarlarından süzülerek yüzeyi terk ederken süzülme işlemi ile yüzeyi terk edemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. Tüm bu aşamaların ardından alttaş üzerinde kalan sol tavlama işlemi sonucunda film haline dönüşmektedir.

Daldırarak kaplamanın bir avantajı, her şekilde ve boyutta alttaşların kaplanmasının mümkün olmasıdır. Bu işlem ile düzgün ve kontrol edilebilen bir kalınlık elde edilebilir. Bunun sonucu olarak da film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik göstermektedir.



Şekil 7. Kimyasal banyo metodu blok diyagramı [37]

2.2.3 Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal (elektroliz) biriktirme tekniği ile çözeltilerden ince filmlerin kaplanması, maddenin ya metalik ya da metalik olmayan tabanlar üzerinde toplanmasıyla gerçekleştirilir. Özellikle istenilen şekillerin oluşturulması ve büyük alanların kaplanmasında bu yöntem büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu yöntem de denetlenen değişkenin potansiyel ya da akım olmasına göre elektroliz yöntemleri potansiyel kontrollü ve akım kontrollü elektrolizler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Akım denetli elektrolizlerde, elektroliz süresince azalan madde derişimine rağmen akımın sabit tutulması uygulanan potansiyelin artırılması ile mümkün olur. Bu potansiyel artışının sebep olacağı sakıncaları gidermek amacıyla genellikle tüketilen madde sürekli olarak ilave edilerek derişim sabit tutulur [38-40].

Potansiyel kontrollü elektrolizle toplanma tekniği ardı ardına elektron değişimi gerektiren durumlarda üstünlük sağlar [41]. Ayrıca geleneksel analitik tekniklerin uygulamasında belirlenmek üzere yeterli miktarda reaksiyon ürünü hazırlamakta da kullanılır. Elektroliz ortamında farklı potansiyellerde farklı tepkimelerin meydana gelme olasılığı varsa, potansiyel denetli bir elektroliz ile istenilen ürünün meydana gelmesi sağlanabilir [38].

Elektrokimyasal biriktirme tekniğinde oluşan ince filmin kalitesini etkileyen bazı parametreler vardır. Bu parametreleri değiştirerek istenilen özelliklere göre ince film üretmek mümkündür. Bu parametreler;

- Depozisyon potansiyeli,
- Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı,
- Çözelti pH'ı,
- Akım yoğunluğu,
- Elektrolit sıcaklığı,
- Çözelti içine katılan kimyasal katkı maddeleri [39,40,42],

şeklinde sıralanabilir.

Referans elektrot; daldırıldığı çözeltilerden etkilenmez yani sabit bir potansiyele sahiptir. Potansiyelleri, üzerinde çalışılan çözeltilere bağımlı değildir yalnız sıcaklıkla bir miktar değişebilir. Böyle elektrotlar yardımıyla, elektrot haline getirilebilen çözeltilerde bulunan iyonların aktiviteleri veya konsantrasyonları tayin edilir. Referans elektrotlar, içerisindeki kimyasalı dışarı çıkarmıyacak şekilde iletim yapan özellikte ve uzun ömürlü ve dış yüzeyi dayanıklı olmalıdır. Karşılaştırma amacıyla kullanılan referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya Hg/HgCl den yapılıdır. Çalışma elektrotu; yüzeyinde çözeltilerdeki maddelerin indirgendiyi veya yükseltgendiyi elektrottur. Karşıt elektrot (yardımcı elektrot), çalışma elektrodu kadar büyük öneme sahiptir. Dış devreden gelen elektronların tekrar redoks işlemini sağlayan elektrolit sıvısına iletilmesini sağlayan, diğer bir deyişle hücre içerisinde akımın iletilmesini sağlayan karşıt elektrot olarak çoğunlukla iletkenlik değeri yüksek olan Au ya da Pt kullanılır ve bu elektrot çalışma elektrotu ile çift oluşturur [42]. Şekil 8'de görülen potansiyostat ise, referans elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki voltaj farkını kontrol eden elektronik bir aygıttır. Her iki elektrot da elektrolit içerisinde bulunur. Gerilim denetleme işlemi elektrolit içerisine yerleştirilen bir yardımcı elektrot veya karşıt elektrot yardımıyla yapılır [42,43].

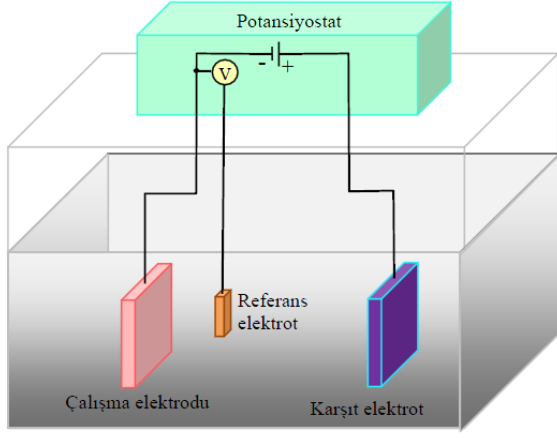
2.3 Katı fazda büyütme

Buhar ve sıvı faza göre daha az tercih edilen katı fazda büyütme işlemi temel olarak mekanik aşındırma ve devitrifikasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

2.3.1 Mekanik Aşındırma

Mekanik aşındırma, birçok plastik deformasyonun sonucu olarak iri tanelerin yapısal dekompozisyonu ile nanoyapılı malzemeleri üretmede kullanılır. Mekanik aşındırma, yüksek enerjili değirmenlerdeki toz partiküllerin tekrarlanan birleşme, kırılma ve tekrar birleşme işlemlerini kapsar. Bu işlemlerle saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışmaz alaşım sistemlerinde nanokristalli ince film yapılar elde edilir. Yeterli öğütme zamanından sonra, herhangi bir malzemede nanometre boyutunda taneler elde edildiği gözlenmiştir. Öğütme zamanı ile

Basit bir elektrokimyasal biriktirme sistemi Şekil 8'de verilmiştir. Sistem bir potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır.



Şekil 8. Elektrokimyasal düzeneği [42]

daha düşük sıcaklıklarda camsı fazı kristallendirmektir. çünkü (a) gözenekli örnekler üretilebilir, (b) kristalizasyon parametrelerini kontrol ederek farklı tane boyutlu örnekler üretilebilir ve (c) büyük miktarlarda malzemeler üretilebilir. Bundan başka, herhangi bir yapay sentezleme işlemi içermezse, ara yüzeyler temizdir ve ürün yoğundur [47].

3. Sonuç

Nanoyapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için vazgeçilemez ilk adım ince filmlerin üretimidir. Aygıt teknolojisi uygulamalarında sıkça kullanılan ince filmlerin gerek performanslarının artırılması gerekse maliyetlerinin düşürülmesi için hem akademik hem de endüstri alanında yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Tüm dünyada bu alanda yapılan bilimsel çalışmaların sayısının her geçen gün artması ve teknoloji şirketlerinin bu alanda yaptıkları büyük yatırımlar, ince filmlerin ne kadar önemli bir çalışma alanı olduğunun bir göstergesidir.

İnce film üretim tekniklerinde; çözeltinin pH değeri, sıcaklığı ve reaksiyon zamanı, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma ve kurutma atmosferi, kullanılan alttaş gibi parametrelerin filmin kalitesine, kalınlığına ve üretim maliyeti üzerine etkilerinin olduğu görülmektedir. Ayrıca, her tekniğin bir diğer tekniğe göre üstünlüklerinin ve zaafiyetlerinin olduğu da açıkça görülmektedir. Sıvı fazda büyütme tekniklerinde yüksek sıcaklık ve vakum gerekmezken, buhar fazında büyütme tekniklerinde ise vakum ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak, buhar fazında büyütme tekniklerinde sıvı fazda büyütme tekniklerine oranla daha kaliteli ve nano boyutta ince filmler elde edilmektedir. Katı fazda büyütme teknikleri ise yaygın olarak süperiletken film yapımında kullanılan tekniklerdir. Örneğin, yaygın olarak kullanılan sol-jel yönteminde çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç

tane boyutlarının minimum bir değere (ergime sıcaklığı ile ters orantılı) doğru azaldığı görülmüştür [44-46]. Son yıllarda, kütsel katıların çok sayıda plastik deformasyona kaldığı işlemler sonucu, ultra ince taneli yapıların elde edildiği gözlenmiştir. Tane boyutları tam olarak nano boyutta olmamasına rağmen (genellikle 3-5 μm), bu metotla yapılmış ürünler ile ilgili birçok araştırma çalışmaları bulunmaktadır. Ancak bilimsel olarak bu mekanik öğütme işleminin safsızlık oluşumuna sebep olacağı, boyut dağılımının ve yüzey özelliklerinin kontrol edilemeyeceği konularında endişeler bulunmaktadır. Burada genellikle beklenen, mikron altı tane boyutta çalışarak, hacimsel yüksek saflıktaki malzemeler üretme olasılıklarını artırmaktır [47].

2.3.2 Devitrifikasyon

Devitrifikasyon, hızlı katılaştırma metodu olarak da bilinir. Bu amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu (çekirdeklenme oranını artırarak ve büyüme oranını azaltarak) nanoyapılı malzemelerin sentezlenmesinde kullanılır. Bu basit metot nanokristalli malzemelerin manyetik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda ortak metottur. Manyetik malzemelerin sentezlenmesinde en çok kullanılan ortak metod, eriyik kompozisyonu hızlı katılaştırma ile amorf faz elde etmek ve

- İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.
- Eckertova, L., Physics of Thin Films, s. 340, Plenum Press, New York and London, 1986.
 - Hass, G., Thun, R.E., Physics of Thin Films Advances in Research and Development, s. 341, Academic Press, USA, 1969.
 - Zor, M., Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS_2 Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doçentlik Tezi, Ankara, 1982.
 - Holmberg, K., Matthews, A., "Coatings Tribology", Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, s. 442, Tribology Series 28, The Netherlands, 1994.
 - Mattox, D., Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, s. 792, William Andrew, 2010.
 - Smith, D., Thin-Film Deposition: Principles and Practice, s. 616, McGraw-Hill Professional, 1995.
 - Ohring, M., Materials Science of Thin Films, s. 794, Academic Press, 2001.
 - Dobkin, D.M., Zuraw, M.K., Principles of Chemical Vapor Deposition, s. 284, Springer, 2010.
 - Stefan, G., Surface Engineering of Die Surfaces: Performance Evaluation And Characterization Of Physical Vapor Deposition (Pvd) Coatings, s.120, LAP Lambert Academic Publishing, 2009.
 - John, E. M., Physical Vapor Deposition of Thin Films, s. 336, Wiley-Interscience, 2000.
 - Freund, L.B., Subra S., Thin film materials: Stress, Defect Formation, and Surface Evolution, s. 750, Cambridge University Press, 2003.
 - Gerhard, W., Nanostructured Materials, s. 384, Elsevier Science, 2009.
 - Smallman, R.E., Ngan, A.H.W., Physical Metallurgy and Advanced Materials, Seventh Edition, s. 672, Butterworth-Heinemann, 2007.
 - Xiu-Tian, Y., Yongdong. X., Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for

duyulmadan kaplama yapılabilmesi bir avantajken, çok fazla miktarda kimyasal malzemeye ihtiyaç duyulması ve ince filmlerde oluşan karbon çökelmeleri önemli bir dezavantajdır. Aynı şekilde, kimyasal buhar biriktirme yönteminin en önemli tekniği olan MOCVD yüksek kaliteli epitaksiyel tabakalar, keskin arayüzeyler ve birkaç atom kalınlığında çok tabakalı yapılar üretebilmedeki avantajları bakımından kendini kanıtlamış önemli bir epitaksiyel büyütme tekniği olmasına rağmen, yüksek maliyeti sebebiyle ciddi bir dezavantaj sağlamaktadır. Bu sebeple herhangi bir teknik için diğerlerine göre daha avantajlıdır demek doğru bir yaklaşım olmayacaktır. Kullanılacak teknik ancak ince film kaplanacak alttaşın cinsine ve boyutuna, kaplama yapılacak sıcaklığa, kaplama malzemesine, mevcut bütçeye ve en önemlisi ince filmin kullanım amacına göre belirlenmektedir.

4. Kaynaklar

- Bilgin, V., ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2003.
- Pejova B., et al., Structural and Optical Properties of Chemically Deposited Thin Films of Quantum-Sized Bismuth (III) Sulfide, *Materials Chemistry and Physics*, 99, 39-49, 2006.
- Horzum, Ş., Kimyasal Olarak Kaplanmış CuO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin
- Advanced Materials, s.341, Springer, 2010.
- John, E.M., *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, s. 336, Wiley-Interscience, 2000.
- Eliezer, G., *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications*, s. 394, Wiley-VCH, 2011.
- Gerhard, W., *Nanostructured Materials*, s. 384, Elsevier Science, 2009
- Türküz, C., Ark PVD Yöntemi ile TiN Kaplanmış Kesici Takımların Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1997.
- Oktay, G., *Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi, Galvanoteknik*, 2006. Ürgen, M., *Modern Surface Modif. Tech. Ders Notları*, İ.T.Ü., İstanbul, 2005.
- Rointan, F., *Handbook of Hard Coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications*, Noyes Publications /William Andrew Publishing, LLC., U.S.A. 2001.
- David A., Shah S.I., *Handbook of Thin Film Process Technology*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- Kiyotaka W., Shigeru H., *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Hardcover, 1992.
- ASM Handbook, *Friction, Lubrication, Coatings and Surface Treatments, PVD and CVD Coatings*, pp.840-849, 18, ASM International-USA, 1992.
- George, J., *Preparation of Thin Films*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- Wasa, K., Hayakawa, S., *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Noyes Publication, New Jersey, 1992.
- Vossen, J.V., Kerner, W., *Thin Film Processes II*, Academic Press, Boston, 1991.
- Cansever, N., Manyetik Alanda Parçacık Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler, *Mühendis ve Makine*, 496, 2001.
- Xiu-Tian, Y., Yongdong. X., *Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*, s.341, Springer, 2010.
- Ekinci, H., *Metal-organik Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi ile Kristal Büyütme (MOCVD) Sisteminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2008.
- Jeffrey B.C., George, W., *Scherer Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, s. 908, Gulf Professional Publishing, 1990.
- Klein L.C., *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, s.407, William Andrew, 1988.
- Alan P.C., *Introduction to Sol-Gel Processing: The International Series in Sol-Gel Processing: Technology & Applications*, s. 408, Kluwer Academic Publisher, 1998.
- Hasançebi, Ö., *Electrical, Structural and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Method*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara University, Ankara, 2006.
- Canci, U., *CBD Yöntemiyle Hazırlanmış Katkılı ve Katkısız CdS İnce Filmlerin Elektriksel ve Optik*
- Schweitzer, P., *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, s. 682, CRC Press, 1988.
- Suryanarayana, C., Koch C.C., *Non-Equilibrium Processing of Materials; Nanostructured Materials*, Pergamer Materials Series, New York, USA, 313-344, 1999.

- Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2009.
38. Kaya, H., CoNiFe ince Film Alaşımlarının Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2005.
 39. Monsieur, J., Caplin, M.D., The Electro-Chemical Bath, s. 132, William Freeman, London, 1857.
 40. Lin, C., Nguyen, T., Electrochemical Technique Rapidly Evaluating Protective Coating Metals, s. 19, U.S. Dept. of Commerce, 1988.
 41. Bard, A.J., Faulkner, L.R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, s. 850, Wiley, New York, 2001.
 42. Özdemir, R., Elektrodepolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2010.
 43. Allen, B., Larry, R.F., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, s. 856, Wiley, 2000.
 44. Özkan, İ., Nanoteknolojik Yöntemler ile Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2006.
 45. Schweitzer, P., Mechanical and Corrosion-Resistant Properties of Plastics and Elastomers, s.496, CRC Press, 2000.