

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PLAZMONİK DAVRANIŞ GÖSTEREN METALO-DİELEKTRİK NANO-
KOMPOZİT FİMLERİN ATOMİK KAPLAMA METODU İLE ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

SÜMEYYE GÜLEÇ ALASAĞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NURHAN CANSEVER**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLAZMONİK DAVRANIŞ GÖSTEREN METALO-DİELEKTRİK NANO-
KOMPOZİT FİLMLEİN ATOMİK KAPLAMA METODU İLE ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sümeyye GÜLEÇ ALASAĞ tarafından hazırlanan tez çalışması 17.02.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Dr. Mustafa ASLAN
TÜBİTAK MAM

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Figen KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kubilay KUTLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, CP7 dahilindeki Marie Curie Aksiyonu FP7-PEOPLE-RG altında PIRG07-GA-2010-268144 nolu destek ile ve COST MP0901 aksiyonu altında TÜBİTAK tarafından 111T043 nolu proje ile kısmi olarak desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince kıymetli fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım çok değerli hocam Prof. Dr. Nurhan CANSEVER'e, projenin fikir sahibi ve aynı zamanda eş danışmanım olan, tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile çalışmama yön veren TÜBİTAK MAM'da uzman araştırmacı olan çok değerli hocam Dr. Mustafa ASLAN'a sonsuz teşekkürler.

Çalışmamın yapısal karakterizasyon kısmında çok değerli katkıları olan TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü araştırmacılarından Dr. Özgür Duygulu'ya, Dr. Gizem OKTAY SEÇKİN'e, Dr. Yusuf Öztürk'e ve teknisyen Cem Berk'e çok teşekkürler.

TÜBİTAK MAM'da iki yıl boyunca aynı araştırma grubunda çalıştığım motivasyonları, enerjileri ve dostlukları ile tez çalışmama maddi ve manevi desteklerini her zaman hatırlayacağım çok sevgili dostlarım Hande ÇAVUŞ ARSLAN'a ve Burcu GÜLERYÜZ'e çok teşekkürler.

Tüm yaşamım boyunca desteklerini ve sevgilerini her zaman yanımda hissettiğim babam Ömer Faruk GÜLEÇ'e, annem Suzan GÜLEÇ'e ve tüm aileme,

Yol arkadaşım, sevgili eşim Tolga ALASAĞ'a çok teşekkür ederim.

Ocak, 2014

Sümeyye GÜLEÇ ALASAĞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
PLAZMONİK DAVRANIŞ.....	5
2.1 Plazmonik Davranış	5
2.1.1 Plazmonik sensör konfigürasyonları.....	8
2.1.2 Yüzey Plazmon Rezonansı Uygulamaları	11
BÖLÜM 3	
PLAZMONİK SENSÖR KATMANLARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	12
3.1 Plazmonik Sensör Katmanlarının Üretiminde Kullanılan Yöntemler	12
3.2 Nano Seviyede Üretim Yöntemleri	14
3.2.1 Yukarıdan Aşağıya Üretim Yöntemleri.....	15
3.3 İnce Film Üretimi.....	19
3.3.1 Fiziksel buhar biriktirme	22
3.3.1.1 Buharlaştırma ile biriktirme	23
3.3.1.2 Sıçratma ile biriktirme	27

3.3.2	Kimyasal buhar biriktirme	31
3.3.2.1	Atomik Kaplama Yöntemi	34
BÖLÜM 4		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		42
4.1	Metal ve Dielektrik Katmanların En Yüksek Optik Sensör Hassasiyeti için Spektral ve Geometrik Optimizasyonu	43
4.1.1	Modelleme	43
4.1.2	Optimizasyon	45
4.2	Metalik ve Dielektrik Katmanların Biriktirilmesi	55
4.3	Isıl İşlem ile Alümina Nano Yapıların Üretilmesi	59
4.4	Yapısal ve Optik Karakterizasyon	60
4.4.1	SEM, XRD ve AFM Analizleri	61
4.5	Optik Testler.....	70
4.5.1	Optik Test ile Elde Edilen Sonuçlar	72
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		85
KAYNAKLAR.....		88
ÖZGEÇMİŞ.....		93

SİMGE LİSTESİ

A	Emme
$\text{\AA}$	Angstrom
h_{ev}	En üst katmandaki evenesent dalga nüfuziyet derinliği
IS_{θ}	Açısal sorgulama temeline dayalı hassasiyet
k_{SPR}	SPR' ın dalga vektörü
n_m	Metal katmanın kırılma indisi
n_{bk}	Biyo katman kırılma indisi
P	Kırınım derecesi
R	Yansıma
S_c	Sticking coefficient (Yapışma katsayısı)
S_{CPWR}	CPWR sensörün hassasiyeti
S_{norm}	Normalize edilmiş hassasiyet
T	Geçirgenlik
t_a	Altın katmanın kalınlığı
t_{al}	Alümina katmanın kalınlığı
t_{bk}	Biyo katman kalınlığı
t_g	Gümüş katmanın kalınlığı
λ	Işığın vakumdaki dalga boyu
Λ	Izgaralar arası mesafe (periyod)
ϵ_p	Prizmanın dielektrik sabiti
ϵ_m	Metal malzemenin dielektrik sabiti
ϵ_d	Dielektrik malzemenin dielektrik sabitini
θ_r	Rezonans açısı
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
$\partial\theta_{FWHM}$	Rezonans genişliği

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomic Force Microscopy (Atomik güç mikroskobu)
ALCVD	Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (atomik katman kimyasal buhar biriktirme)
ALD	Atomic Layer Deposition (atomik kaplama metodu)
ALE	Atomic Layer Epitaxy (atomik katman epitaksi)
ALG	Atomic Layer Growth (atomik katman büyütme)
CPWR	Coupled Plasmon-Waveguide Resonance (plazma modunu dalga kılavuzu moduna dönüştüren rezonans)
CSAM	Chemical Self-Assembly Monolayers (kimyasal olarak kendiliğinden bir araya gelme)
CVD	Chemical Vapour Deposition (kimyasal buhar biriktirme)
DC	Doğru akım
DLE	Digital Layer Epitaxy (dijital katman epitaksi)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi)
ES	Electrospinning (Elektro üretim)
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope (Çevresel taramalı elektron mikroskobu)
FOM	Malzeme kalite faktörü
LbLESA	Layer-by-Layer Electrostatic Self Assembly (katman katman elektrostatik olarak kendiliğinden bir araya gelme yöntemi)
LB	Langmuir-Blodgett
LECVD	Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition Process (lazer geliştirmeli kimyasal buhar biriktirme yöntemi)
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition (alçak basınç kimyasal buhar biriktirme yöntemi)
LRSP	Long Range Surface Plasmon Resonance (uzun mesafe yüzey plazmon rezonansı)
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance (Bölgesel oluşturulan SPR)
MLE	Molecular Epitaxy (moleküler katman epitaksi)
NIR	Near-infrared
OMCVD	Organometallic Chemical Vapor Deposition Process (organometalik kimyasal buhar biriktirme yöntemi)
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Plazma çoğaltmalı kimyasal buhar biriktirme)
PS	Plazmonik sensörler

PVD	Physical Vapour Deposition (Fiziksel buhar biriktirme)
RF	Radyo Frekansı
RIU	Refractive Index Unit
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı elektron mikroskobu)
SLM	Standard Liter per Minute (dakika başına litre miktarı)
SP	p polarize ışık
SPR	Surface Plasmon Resonans (Yüzey plazmon rezonansı)
TE	Transverse Electric
TM	Transverse Magnetic
TMA	Trimetilalüminyum
UV	Ultra Violet (Morötesi)
Vis	Visible
WCSPR	Waveguide-Coupled SPR (dalga kılavuzu dönüştürücü SPR)
XRD	X ışını kırınımı ölçer

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Standart bir SPR sensör ve yansıma rezonans eğrisi [22].....	6
Şekil 2.2 SPR dönüştürücü metot: Prizma ile dönüştürme [20]	7
Şekil 2.3 SPR dönüştürücü metot: Metal yüzeyinde ızgara oluşturarak dönüştürme [20]	7
Şekil 2.4 SPR dönüştürücü metot: Dalga kılavuzu moduna dönüştürme [20].....	8
Şekil 2.5 LRSPR'ın genel gösterimi [25]	9
Şekil 2.6 WCSPR'ın genel gösterimi [25]	10
Şekil 2.7 CPWR'ın genel gösterimi [25]	10
Şekil 2.8 Prizma ile dönüştürülmüş bir SPR sensörün bir akış hücresi içindeki uygulaması [23]	11
Şekil 3.1 Elektrolitik kaplama düzeneği [44]	19
Şekil 3.2 Isıl buharlaştırma sistemi [44]	24
Şekil 3.3 Elektron demeti ile buharlaştırma sistemi [44]	25
Şekil 3.4 Sıçratma ile biriktirme işleminin genel şematik gösterimi [44].....	27
Şekil 3.5 DC sıçratma ile biriktirme yönteminin şematik gösterimi [53]	28
Şekil 3.6 RF sıçratma ile biriktirme yönteminin gösterimi [53].....	29
Şekil 3.7 CVD yönteminin şematik diyagramı [54]	31
Şekil 3.8 İki prekürsörlü ALD döngüsünün dört basamağı	36
Şekil 3.9 Kapalı sistem ALD reaktörü [42]	38
Şekil 3.10 ALD'nin uygulanabilir sıcaklık aralığı [42]	38
Şekil 4.1 (a) Model I için 633 nm dalga boyunda, altın ve alümina katman kalınlıklarının fonksiyonu olarak çizilen ortalama hassasiyet haritası (b) altın-alümina kalınlık kombinasyonunun en iyi değeri için (60, 142) biyo katman kırılma indisi boyunca hassasiyet değişimi	49
Şekil 4.2 Hassasiyet değişimi (a) sabit kalınlıktaki altın film ($t_a=60$ nm) ve sabit kalınlıktaki alümina film ($t_{al}=142$ nm)	50
Şekil 4.3 (a) Model II için 590 nm dalga boyunda, gümüş ve alümina katman kalınlıklarının fonksiyonu olarak çizilen ortalama hassasiyet haritası (b) gümüş-alümina kalınlık kombinasyonunun en iyi değeri için (50, 139) biyo katman kırılma indisi boyunca hassasiyet değişimi.....	52
Şekil 4.4 Hassasiyet değişim haritası (a) sabit kalınlıktaki gümüş film ($t_g=50$ nm) ve sabit kalınlıktaki alümina film ($t_{al}=139$ nm)	53
Şekil 4.5 (a) Model III için alümina ve gümüş kalınlıklarının ($\lambda=600$ nm'de, $t_a=20$ nm iken) bir fonksiyonu olarak iki boyutlu hassasiyet haritası ve (b) optimum kalınlık	

kombinasyonunda (20, 40, 142), biyo katman kırılma indisi değişimine bağlı olarak hassasiyet dağılımı	54
Şekil 4.6 Kesme cihazı	55
Şekil 4.7 PVD ince film biriktirme cihazı.....	56
Şekil 4.8 ALD cihazı.....	57
Şekil 4.9 İlk prekürsörün altlık yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olması [64]	57
Şekil 4.10 İkinci prekürsörün kimyasal olarak adsorbe olması [64].....	58
Şekil 4.11 Bir döngü sonucunda oluşan katman [64]	58
Şekil 4.12 Metal-dielektrik nano kompozit filminden oluşan optik sensör	59
Şekil 4.13 Manyetik karıştırıcı ısıtıcı	60
Şekil 4.14 Isıl işlem görmemiş altın-gümüş-alümina filmin SEM kesit görüntüsü	61
Şekil 4.15 Isıl işlem görmemiş altın-gümüş-alümina filmin EDS analizi	62
Şekil 4.16 20 dakika Isıl işlem görmüş altın-gümüş-alümina nano yapılı filmin SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.17 20 dakika Isıl işlem görmüş altın-gümüş-alümina nano yapılı filmin EDS analizi	63
Şekil 4.18 Altın-gümüş-alümina nano kompozit filmin faz analizini gösteren XRD pikleri	64
Şekil 4.19 Isıl işlem uygulanmamış altın-gümüş-alümina filmin AFM sonuçları	65
Şekil 4.20 10 dakika ısıtıl işlem uygulanmış altın-gümüş-alümina filmin AFM sonuçları..	66
Şekil 4.21 20 dakika ısıtıl işlem uygulanmış altın-gümüş-alümina filmin AFM sonuçları..	67
Şekil 4.22 (a) Isıl işlem uygulanmamış (b) 10 dakika ısıtıl işlem uygulanmış (c) 20 dakika ısıtıl işlem uygulanmış altın-gümüş-alümina filmlerin AFM görüntüleri.....	68
Şekil 4.23 Altın nano yapılı yüzeyin AFM sonuçları.....	69
Şekil 4.24 UV/Vis/NIR Spektrometre cihazı ve geçirgenlik ölçümlerinin alınabilmesi için cihazın içerisine yerleştirilmiş döner tabla sistemi	71
Şekil 4.25 Akış hücresi sistemi; (a) akış hücresinin spektroskopiyeye cihazına bağlandığı ve ışığın geldiği kuartz yüzey, (b) spektroskopiyeye cihazına akış hücresinin yerleştirilmesi, (c) UV/Vis/NIR spektroskopiyeye cihazı içerisindeki akış hücre düzeniğinin konumu	72
Şekil 4.26 Isıl işlem süresinin yansıma etkisi (a) toplam yansıma (b) geri saçılma	74
Şekil 4.27 Isıl işlemsiz, 20 dakika ısıtıl işlem uygulanmış, 20 dakika ısıtıl işlem uygulandıktan sonra 10 nm altın kaplanmış üç numunenin (a) geri saçılma (b) toplam yansıma eğrileri.....	76
Şekil 4.28 Farklı açılardaki geçirgenlik eğrileri (a) yüzeyi alümina film (b) yüzeyi alümina nano yapılı (c) yüzeyi altın nano yapılı	78
Şekil 4.29 Geçirgenlik eğrilerinin karşılaştırılması	79
Şekil 4.30 Emme eğrileri (a) yüzeyi alümina film (b) yüzeyi alümina nano yapılı (c) yüzeyi altın nano yapılı.....	81
Şekil 4.31 Farklı kırılma indisi ortamlardaki toplam yansıma eğrileri(a) yüzeyi alümina nano yapılı numune (b) yüzeyi altın nano yapılı sensör	83

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1 İnce film uygulamaları [42]	20
Çizelge 3.2 PVD'nin uygulama alanları [47]	23
Çizelge 3.3 Isıl buharlaştırma ve elektron demeti ile buharlaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması [49]	26
Çizelge 3.4 Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerinin karşılaştırılması [49].....	30
Çizelge 3.5 CVD yönteminin uygulama alanları [55]	32
Çizelge 3.6 CVD yönteminin genel olarak avantajları ve dezavantajları [56]	32
Çizelge 3.7 CVD türleri	33
Çizelge 3.8 İnce film biriktirme yöntemlerinin karşılaştırılması [49]	34
Çizelge 3.9 ALD yöntemi için alternatif isimler [42].....	35
Çizelge 3.10 ALD ile biriktirilen ince film malzemeleri [42]	40
Çizelge 3.11 ALD ve CVD'nin karşılaştırılması [58].....	41
Çizelge 4.1 Bu çalışmadaki CPWR modelleri için taranan adım ve aralıklar	47
Çizelge 4.2 CPWR sensörler için hesaplanan en iyi hassasiyet sonuçları	48

PLAZMONİK DAVRANIŞ GÖSTEREN METALO-DİELEKTRİK NANO-KOMPOZİT FİLMLERİN ATOMİK KAPLAMA METODU İLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Sümeyye GÜLEÇ ALASAĞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurhan CANSEVER

Eş Danışman: Dr. Mustafa ASLAN

Yüzey plazmon rezonansı günümüzde moleküler algılama için çok sık kullanılmaktadır. Sensörler (algılayıcılar) basit olarak plazma yaratacak çok ince metalik bir katmandan ve bunu destekleyen cam ya da kristalden ibarettir. Sensör yüzeyine yakın yerdeki moleküller oluşan yüzey plazmonu alanı ile etkileşime girer. Bu etkileşimden dolayı yüzeye gönderilen ışığın yansımada ve saçılmasında açısal, spektral ve faz açısından değişiklikler meydana gelir. Bu değişiklikler optik sensöre eklenen elektro optik bileşenler sayesinde okunup, kayıt edilebilir. Günümüzde mevcut olan sensörler çok az miktardaki moleküllerin davranışlarını hassas bir şekilde gözlemlemek için yeterli gelmemektedir. Aynı zamanda üretilen filmlerin düzgün olmamaları, içlerinde boşluk ve yabancı madde olması gibi nedenlerle sensörde ışığın istenmeyen kayıpları (saçılımı) olmaktadır ve bu saçılım gürültü olarak sensörden alınan ölçümleri negatif bir şekilde etkilemektedir.

Bu çalışmada, çok ince ve yüksek kaliteli filmleri biriktirme metodu olan Atomik Kaplama Metodu (ALD) kullanarak daha hassas plazmonik sensör uygulamaları için altın-gümüş-alümina katmanlardan oluşan metalo-dielektrik nano kompozit filmler üretilmiş ve optiksel karakterizasyonu yapılmıştır. Öncelikle metal ve dielektrik katmanlar geometrik ve spektral olarak Fresnel denklemlerini temel alan Winspall simülasyon programı vasıtası ile optimize edilmiş ve sensörün en iyi tepkisi (yüksek hassasiyet) için en uygun nano kompozit film konfigürasyonunda katman kalınlıkları 24 nm altın-34 nm gümüş-142 nm alümina olarak hesaplanmış ve en uygun dalga boyu

632,3 nm olarak bulunmuştur. Altın ve gümüş katmanlar sıçratma yöntemi kullanılarak, alümina katman ise ALD yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. İlaveten yapılan çalışmalarda, elde edilen nano kompozit filmler üzerinde ısıtma işlem ve sıçratma yöntemleri kullanılarak alümina ve altın nano yapılar üretilmiştir. Bu şekilde yüzeyde oluşturulan nano yapılar ile sensör yüzeyine gönderilen ışığın şiddetinin artırılması ve farklı dalga boylarında çalışabilmesi sağlanmıştır. Tüm bu üretilen yapıların yüzeyleri ve kesit alanlarının karakterizasyonu için SEM, yüzey pürüzlülükleri için AFM cihazları kullanılmıştır. Optik karakterizasyonları için UV/Vis/NIR spektrometre cihazında toplam yansımaya, geri saçılma, geçirgenlik davranışları incelenmiştir. Emme eğrileri ise yansımaya ve geçirgenlik eğrileri kullanılarak oluşturulmuştur. Ayrıca alümina nano yapı ve altın nano yapı sensörlerin farklı kırılma indisine sahip ortamlardaki (hava, saf su, gliserinli su) yansımaya davranışları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüzey plazmonu, ALD, nano-kompozit ince film, sıçratma

ABSTRACT

PRODUCTION OF METALO-DIELECTRIC NANO-COMPOSITE FILMS THAT SHOW PLASMONIC BEHAVIOR WITH ATOMIC LAYER DEPOSITION METHOD AND CHARACTERIZATION

Sümeyye GÜLEÇ ALASAĞ

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nurhan Cansever

Co-Advisor: Dr. Mustafa ASLAN

Recently, surface plasmon resonance is frequently utilized for molecular sensing. Sensors are made up of simply a very thin metallic layer which is supported by glass or crystal. The molecules close by the sensor surface, interacts with the surface plasmon zone. This interaction causes angular, spectral and phase related changes in the reflection and scattering of the light which is exposed to the surface. These changes can be read and recorded by means of the electro-optical components which are attached to the optical sensor. The sensors of today's technology are not adequate for observing the behaviors of tiny amount of molecules accurately. Besides this, undesirable losses of the light (scattering) occur due to the defects on the smoothness of the produced films and the pinhole and impurity inside the films and this scattering, as a source of noise, effects the measurements of the sensors negatively.

In this study, metallo-dielectric nano composite films, were produced by using Atomic Layer Deposition (ALD) which is a deposition method for very thin and high quality films which were composed of gold-silver-alumina layers for more sensitive plasmonic sensor applications. Besides this, optical characterization was carried out. Firstly, metal and dielectric layers were optimized by using Winspall simulation program which is based on Fresnel equations as geometrical and spectral. Moreover, the film layer thicknesses of the most suitable nano-composite film configuration were calculated as 24 nm gold-34 nm silver-142 nm alumina for the best response of the sensor (high

sensitivity). The most suitable wavelength was found to be 632,3 nm. Gold and silver layers were deposited using sputtering method whereas alumina layer was deposited using the ALD method. In additional studies, alumina and gold nano structures were produced by utilizing thermal processing and sputtering methods on the obtained nano composite films. The increase in the light intensity and the operability at various wavelengths were accomplished by means of the nanostructures produced as mentioned. SEM was used for characterization of the surfaces and the cross sectional areas and AFM was used for characterization of surface roughness of all the produced structures. Total reflection, backscattering, transmission behaviors were analyzed at UV/Vis/NIR spectrometry for optical characterization. The absorption curves were obtained using the reflection and transmission curves. In Addition, reflection behaviors of alumina nano-structured and gold nano-structured sensors were determined at different environments (air, deionized water, glycerin-water) which have different refractive indices.

Keywords: Surface plasmon, ALD, nano-composite thin film, sputtering

1.1 Literatür Özeti

Plazmonik davranış, yüzey plazmon rezonansı (surface plasmon resonans-SPR) ya da diğer bir ifade ile yüzey plazmonu (surface plasmon-SP) temeline dayalı optik sensörler, ilk defa 1982 yılında gaz algılama ve biyo algılama uygulamaları için Nylander ve Liedberg tarafından geliştirilmiştir. Daha sonraki çalışmalar ile katı, sıvı ve gaz örneklerin algılanması sağlanmıştır [1]. Son yıllarda ise yüksek frekanslarda çalışan daha küçük boyutlu plazmonik temelli algılama cihazlarına olan talep artmıştır [2]. Bu cihazlar, plazmonik davranış gösteren malzemeler ile üretilmekte ve optik sensör teknolojisinde yeni bir devir açmaktadır. Bu durum ise benzeri görülmemiş işlevselliğe sahip yeni nano malzemelerin gelişimini desteklemektedir.

Yüzey plazmon rezonansı (Surface plasmon resonance-SPR), uzun mesafe yüzey plazmon rezonansı (Long range surface plasmon resonance-LRSP), dalga kılavuzu dönüştürücü SPR (Waveguide-coupled SPR-WCSPR) ve plazma modunu dalga kılavuzu moduna dönüştüren rezonans (Coupled plasmon-waveguide resonance-CPWR) olmak üzere farklı türlerde pek çok plazmonik sensör konfigürasyonu vardır [3]. Bunlardan biri olan CPWR, metalik katmandaki uyarılmış SP modu (p polarize ışık) dalga kılavuzu moduna (s polarize ışık) dönüştürür [4]. Bu durum temel olarak, daha yüksek hassasiyete neden olan dar ve derin yansıma eğrilerinin oluşumuna olanak sağlar. Basit bir CPWR sensör, bir plazmonik film (bir ya da iki katmanlı) ve bir dielektrik film den oluşur. Literatürde altın, gümüş, alümina katmanlı bir kaç CPWR sensör çalışması vardır: Fujikima ve arkadaşları çok küçük molekülleri algılayabilen bir CPWR sensör geliştirmişlerdir [5]. SiO₂'i dielektrik katman olarak, Au, Cu, Cr, W, ya da Ge'ü metalik

katman olarak kullanmak mümkündür. Başka bir çalışmada ise SiO_2 dielektrik katman, Au ve Ag ise plazmonik katman olarak kullanılmıştır [6]. Au, Ag ve SiO_2 katmanlardan oluşan SPR ve CPWR sensörleri karşılaştırmışlar ve yaptıkları CPWR sensörün hassasiyetinin daha az olduğunu açıklamışlardır. Araştırmacılar, dielektrik katman kalınlığının hassasiyete olan etkisi ile ilgili hiçbir yorum yapmadıklarından konu hala tartışmaya açıktır. Lahav ve arkadaşları gümüş katman üzerine 10 nm kalınlığında Si film biriktirerek oluşturdukları CPWR sensörde hassasiyetin artmasının mümkün olduğunu göstermişlerdir. Hassasiyetteki artışın sebebi Evenesent dalga alanının artması ile bağlantılıdır [7]. 1997'de CPWR sensörlerin biyolojik algılama uygulamalarından biri bildirilmiştir [8]: Proteolipid film yapıları iki tip CPWR sensörle incelenmiştir. Bunlardan ilki, 50 nm kalınlıktaki gümüş katman üzerine 460 nm kalınlığa sahip SiO_2 film kaplanarak elde edilmiştir. SiO_2 katman üzerine de lipid çift katmanı tutmak için boşluklu Teflon konulmuştur. Bir diğeri ise 50 nm'lik gümüş katman üzerine, 750 nm'lik düşük kırılma indisine sahip dielektrik bir malzeme olan TiO_2 kaplanarak oluşturulmuştur. Böylece hassasiyet arttırılmış ve standart SPR sensörlere göre daha detaylı sonuçlara ulaşmak mümkün olmuştur. Lipid çift katman membranların moleküler yönlenmesi, kutuplanabilirliği ve şekli ölçülebilir hale gelmiştir [9]. Bugüne kadar altın ve alümina katmanlar kullanılarak yapılan tek çalışma Sarkar ve arkadaşlarının makalesinde yer almaktadır [10]. 50 nm kalınlıktaki altın katman cam üzerine kaplanmış, altın yüzeyine ise 500 nm kalınlıktaki alümina film biriktirilmiştir. Bu yapıdaki alümina film yavaş yavaş 1N NaOH çözeltisi ile çözündürülerek inceltilmiş, eş zamanlı olarak dalga kılavuzu modunun minimum yansıma pozisyonun değiştiği gözlemlenmiştir. Alümina katman kalınlığındaki bu azalma CPWR sensörün hassasiyetinin değişmesine sebep olmuştur [10].

Plazmonik sensörlerin üretiminde ilk başlarda ince film üretim yöntemlerinden faydalanılmış daha sonra nano teknolojinin gelişmesi ile nano yapı üretim yöntemleri de ek bir üretim şekli olarak ortaya çıkmıştır. Plazmonik sensör üretimine yönelik bu şekilde yapılan bazı çalışmalar vardır. Sarkar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 50 nm altın üzerine 500 nm alümina film elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Altın ve alümina filmler arka arkaya aynı vakum odası içerisinde biriktirilmiştir [10]. Başka bir çalışmada, cam altlık üzerine yüksek vakum

ortamında RF sıçratma yöntemi ile 2 nm Ti ve başka bir cam altlık üzerine 2 nm Cr kaplanmıştır. Bu filmlerin üzerlerine ise altın film elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Ti ve Cr altın filmin cam yüzeyine bağlanması için kullanılmıştır [11]. Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi kullanılan diğer bir çalışma da ise 50 nm gümüş üzerine 48 nm altın biriktirilmiştir [12]. Cam ve (111) yönündeki Si altlık yüzeyinde nano litografi kullanılarak nano küresel maske altın nano parçacıkların yerleşmesi için üretilmiş ve üretilen bu yapı üzerine elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi kullanılarak altın film biriktirilmiş ve böylece altın nano kürelerden oluşan bir yapı ortaya çıkmıştır. Bu yapının üzerine de ALD ile alümina film biriktirilmiştir [13]. Lavers ve Wilkinson'nın yaptığı çalışmada, yüksek vakumda buharlaştırma yöntemi ile 300 nm magnezyum florür üzerine ısı buharlaştırma yöntemi ile yaklaşık 40 nm civarında gümüş biriktirilmiştir [14]. Başka bir çalışmada, cam yüzeyinde altın nano yapı oluşturmak üzere ısı buharlaştırma yöntemi ile 4 nm altın kaplanmış ve bu cam-altın yapı 500 °C'de 1 dakika süre ile azot atmosferinde tavlansmıştır. Altın nano yapı üzerine plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi (PECVD) ile SiO₂ biriktirilmiştir. Son olarak da karışık gazlardan oluşan plazma ile yüzey dağlanmıştır [15]. Yu ve arkadaşları, altın nano kürelerin üzerine alüminayı iki farklı yöntemle biriktirip sonuçlarını karşılaştırmışlar. İlk olarak PVD ile alümina kaplamışlar ve sadece altın nano kürelerin en üst yüzeyinin alümina ile kaplandığını görmüşler. ALD ile yapılan kaplamada ise altın nano kürelerin tüm yüzeylerinin alümina ile kaplandığını görmüşlerdir [16]. Farklı sıcaklıklarda yapılan tavlamanın SPR yansıma pikleri üzerindeki etkisini araştıran bir çalışmada, 100 nm'lik Au-SiO₂ nano kompozit film RF sıçratma yöntemi ile kuartz altlık yüzeyinde biriktirilmiştir. 1 mm uzunluğundaki Au parçalar simetrik olarak 50 mm'lik Si üzerine yerleştirilmiş, böylece kaynak malzeme olarak bu yapı kullanılmıştır ve kuartz altlık yüzeyinde biriktirilmiştir. Daha sonra bu film üzerinde farklı sıcaklıklarda tavlama işlemleri yapılmıştır [17]. Farklı metal katman kalınlıklarının SPR hassasiyeti üzerindeki etkisini araştıran Xu ve arkadaşları manyetik sıçratma yöntemi ile 4 nm'den 60 nm'ye kadar farklı kalınlıklarda gümüş biriktirmişlerdir [18].

Tez çalışmamızda kullandığımız malzemeleri kullanarak hazırlanan çok az CPWR sensör çalışması yapılmıştır. Görünür dalga boyu aralığında altın ve gümüşün güçlü rezonans tepkisine ve düşük kayıplara sahip olması plazmonik uygulamalarda en çok bu

metallerin kullanılmasına neden olmuştur. Bu sebeple çalışmamızda plazmonik katman olarak bu iki metal seçilmiştir. Ayrıca dielektrik tabaka olarak kullandığımız alümina hem metal yüzeyinin oksitlenmesini önlemesi hem de plazmonik modu dalga kılavuzu moduna dönüştürmesi bakımından önemlidir [19]. Alüminanın biyo sensör uygulamalarının geliştirilmesinde kullanılmasının en önemli sebeplerinden biri de biyo uyumlu bir malzeme olmasıdır. Gümüşün ısı kararlılığı altından düşüktür ve oksitlenme sorunu vardır. Bu yüzden altın her zaman plazmonik sensörlerde kullanılır ya da gümüş yüzeyin başka bir madde ile çok ince film halinde kaplanması gerekir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, çok ince ve yüksek kalitede ince film üretmek amacıyla kullanılan atomik kaplama yöntemi ile bir tür plazmonik sensör olan CPWR uygulamalarını daha hassas hale getirmek için metalik ve dielektrik katmanlardan oluşan nano kompozit yapıları üretmek ve optiksel karakterizasyonunu yapmaktır. Bunlara ilaveten yaptığımız çalışmalarda, üretilen metalo-diektrik nano kompozit filmlerin yüzeyinde, ısı işlem ile nano yapılar üreterek, bu nano yapıların CPWR sensörlerin optik davranışını nasıl etkileyeceğini gözlemlemek amaçlanmıştır.

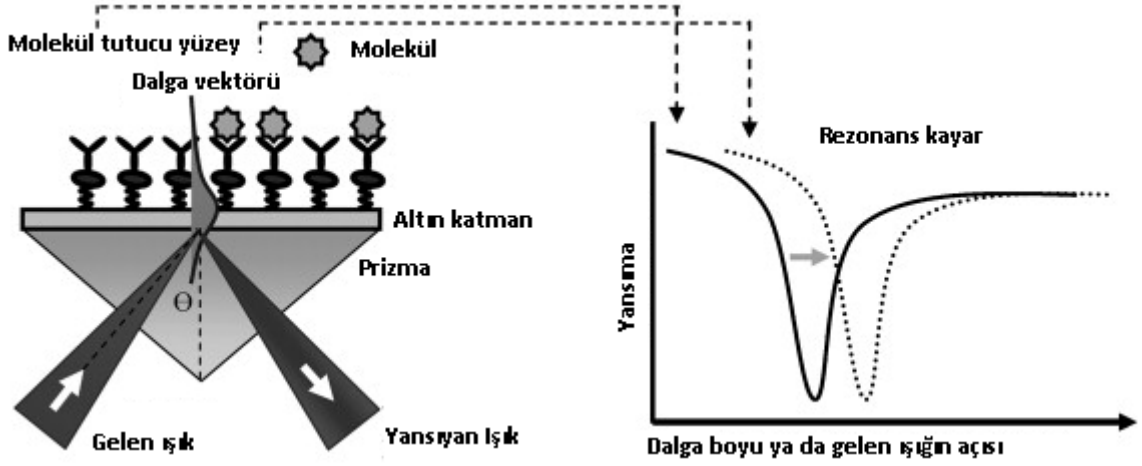
1.3 Hipotez

Plazmonik sensör uygulamalarında kullanılan çok katmanlı ince filmlerdeki katman kalınlıkları kritiktir. CPWR sensörlerdeki metal ve dielektrik katmanların kalınlıklarını optimum değerlere getirerek en yüksek hassasiyet değeri bulunur. Bu sensörlerdeki en iyi hassasiyete ulaşmayı sağlayan diğer bir etken, filmleri biriktirirken kullanılan yöntemin, düşük sıcaklıklarda çok iyi kontrol edilebilir, yüksek kalitede film biriktirme özelliklerine sahip olmasıdır. ALD ile üretilen filmler üniform ve konformal olurken, iğnemi boşluk, gözenek, empürite gibi yapılarda görülmez. Ancak metal ve dielektrik katmanlar farklı yöntemler ile biriktirildiği ve farklı fiziksel özelliklere sahip oldukları için nano kompozit filmin yüzeyinde istenmeyen büyük yapılar oluşur.

PLAZMONİK DAVRANIŞ

2.1 Plazmonik Davranış

Plazmonik davranış, yüzey plazmon rezonansı (surface plasmon resonans-SPR) ya da diğer bir ifade ile yüzey plazmonu (surface plasmon-SP) temeline dayalı ticari optik biyo-sensörler en çok tercih edilen ve en başarılı olan sensörlerdir. SPR, bir metal ve dielektrik malzeme ara yüzeyinde meydana gelen yük yoğunluk salınımları ile yaratılan bir optik olaydır. İki ortam arasındaki ara yüzeyde, metaldeki elektronların toplu salınımı çok yoğun ve yüksek seviyede elektromanyetik alanlar yaratır [20]. Yani, ışık fotonlarının taşıdığı enerji, serbest elektronların toplu şekilde uyarılmasına sebep olur. Bu enerji aktarımı sadece ışığın belli bir rezonans dalga boyu etrafında meydana gelir. Bu fiziksel olay yüzey plazmonu ya da yüzey plazmon rezonansı diye adlandırılır. SPR, özel bir dalga boyunda bir yansıma çukuru şeklinde kendini gösterir. Bu çukur, metaldeki optik enerjinin emilmesi sonucunda oluşur [21]. Şekil 2.1’de standart bir SPR ve rezonans çukuru gösterilmiştir. Yüzeye bağlanan moleküller, sensör yüzeyindeki ortamın kırılma indisini arttırır. Bu durumda da yansıma değerleri düşer ve rezonans çukuru sağa doğru kayar [22].



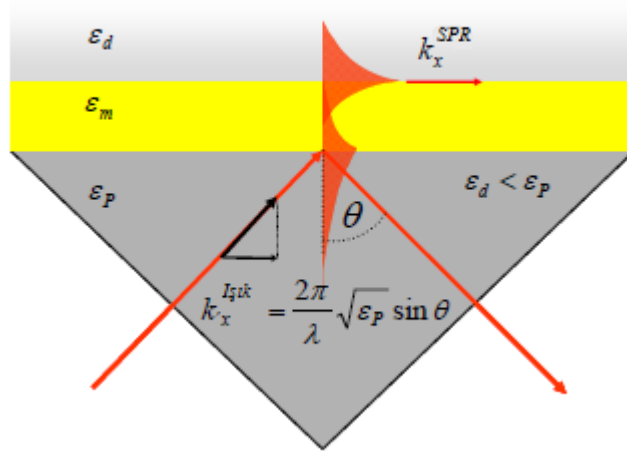
Şekil 2.1 Standart bir SPR sensör ve yansıma rezonans eğrisi [22]

SPR, oluşturulduğu bölgeye göre iki gruba ayrılır. İlk grupta ince bir metal ya da ızgara şeklindeki bir metal ile SPR oluşturulur. İkinci grupta ise metal nano yapılar ile SPR oluşturulur. Bu ikinci grup bölgesel ve çok güçlü bir elektromanyetik alan yaratır ve bölgesel oluşturulan SPR (Localized Surface Plasmon Resonance-LSPR) olarak adlandırılırlar.

Yüzey plazmonu, bir metal ve bir dielektrik ara yüzeyinde yayılan bir yüzey yük dalgasıdır. Bu yüzey dalgası bir elektromanyetik alan yaratır, bu alan ara yüzeyde maksimum genliğe ve her iki ortamda üstel bir azalmaya sahiptir. Bu üstel olarak azalan alanlar, evenesent alanları olarak adlandırılır ve etkili olduğu yükseklik metal ve dielektrik katmanların optik özelliklerine bağlıdır. Elektromanyetik denklemin iki katman arasında süreklilik prensibinden SPR'nın dalga vektörü aşağıdaki gibi ifade edilebilir [20]:

$$k_{SPR} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\lambda)\epsilon_d}{\epsilon_m(\lambda) + \epsilon_d}} \quad (2.1)$$

λ , ışığın vakumdaki dalga boyunu, ϵ_m ve ϵ_d sırası ile metalin ve dielektrik malzemenin dielektrik sabitini simgelemektedir.

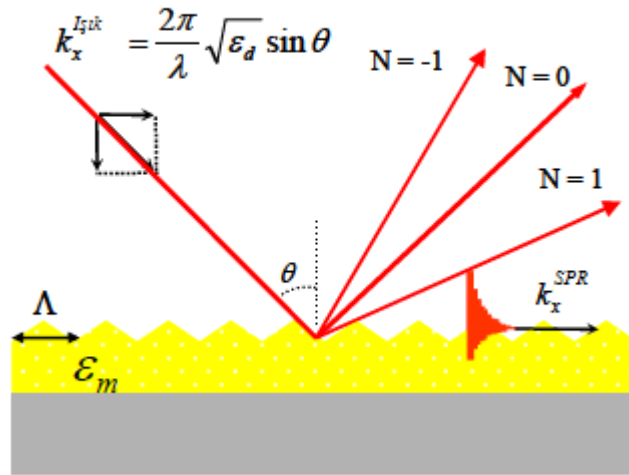


Şekil 2.2 SPR dönüştürücü metot: Prizma ile dönüştürme [20]

SPR'ı oluşturmak için bazı geometriler kullanılsa da en kolay ve en yaygın SPR uyarma şekli prizma kullanılarak dönüştürmedir. Şekil 2.2'de bu sistem gösterilmektedir. Bu metotta ince metal katmandaki SPR modu uyarmak için yüksek kırılma indisli bir prizma kullanılır. Dönüştürücü dalga vektörü şu şekildedir [20]:

$$k_{SPR} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta \quad (2.2)$$

ϵ_p , prizmanın dielektrik sabitidir. Bu denklemden gelen ışığın açısı ve dalga boyu gözlemlenebilir. Buna göre, SPR, sabit bir dalga boyunda ya da dalga boyu spektrumunda gelen ışığın açısının bir fonksiyonu olarak keskin bir yansıma çukuru olarak algılanabilir.



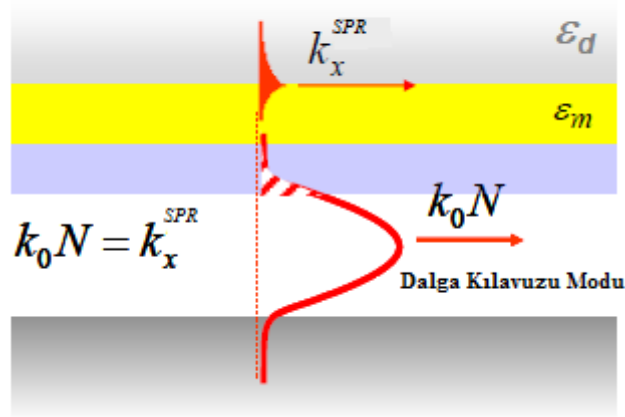
Şekil 2.3 SPR dönüştürücü metot: Metal yüzeyinde ızgara oluşturarak dönüştürme [20]

SPR'ı uyarmanın başka bir yolu ise Şekil 2.3'de gösterildiği gibi yüzeyde metal bir ızgara oluşturulmasıdır. Bu durumda dalga vektörü denklemi şu hale gelir:

$$k_{SPR} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta + P \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.3)$$

Λ , ızgaralar arası mesafe (periyod), P ise kırınım derecesini (diffraction order) ifade eder [20].

Diğer bir SPR dönüştürücü metot ise dalga kılavuzu modunun SPR'a dönüştürmektir, Şekil 2.4'te bu metot gösterilmiştir. SPR, bir optik dalga kılavuzu içinde kılavuz ışığın evenesent alanlarını uyarabilir. Kılavuz modunun (N) etkili bir şekilde yayılması ile SPR dönüştürülür.



Şekil 2.4 SPR dönüştürücü metot: Dalga kılavuzu moduna dönüştürme [20]

Yüzey dalga vektörü, metal yüzeyinin yakınındaki kırılma indisi değişimine çok hassastır. Böyle bir değişim, gelen ışığın rezonans dalga boyunda bir kaymaya, yansıyan ışığın yoğunluğundaki bir değişime ya da gelen ışığın rezonans açısında bir değişime neden olabilir [23]. Rezonans dalga boyundaki bu kaymanın büyüklüğü, metal yüzeyine temas eden ortamın kırılma indisindeki değişimin büyüklüğü ile ilgilidir. SPR gaz, sıvı ve katı gibi farklı türdeki numunelerin algılanması için kullanılmaktadır [21].

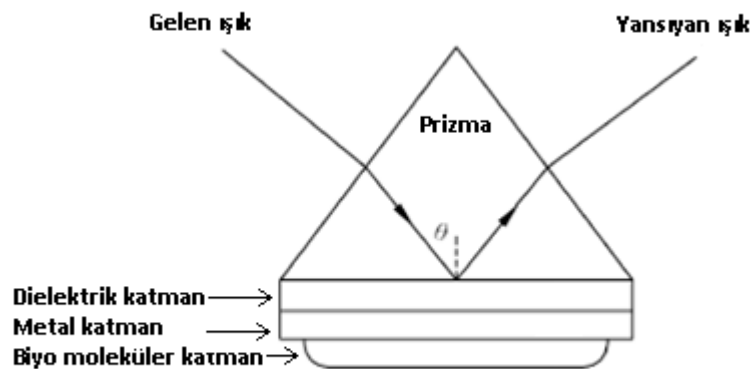
2.1.1 Plazmonik sensör konfigürasyonları

Plazmonik sensörler (PS), yüzey plazmon modunun uyarılması ya da diğer dalga kılavuzu modlarına dönüştürülmesi esasına dayanır. Yüzey plazmon modunu dalga

kılavuzu moduna dönüştürmek tekli ya da çoklu metal ve dielektrik düz ya da nano yapıları katmanların oluşturulması ile sağlanabilir. Nano yapıları plazmonik ve dielektrik malzemelere sahip çok katmanlı yapılar, elektromanyetik dalgaları kontrol etme ve bölgesel olarak güçlendirmeye olanak sağlar. Sonuç olarak, çok katmanlı nano kompozit yapılarda, nano yapıların boyutları, optik özellikleri ve katman kalınlıkları ek parametre olarak göz önüne alınırsa geleneksel PS'lere göre sensör tepkisini ayarlamak ve iyileştirmek daha kolay hale gelir. Böylece farklı elektromanyetik modların tetiklenmesi ve bölgesel olarak güçlü olmasını mümkün kılar [24]. Bu tür çok katmanlı kompozit filmlerin hem kalınlıklarının kontrolü hem de efektif optik özellikleri, yeni PS'lerin geliştirilmesi bakımından kilit faktördür.

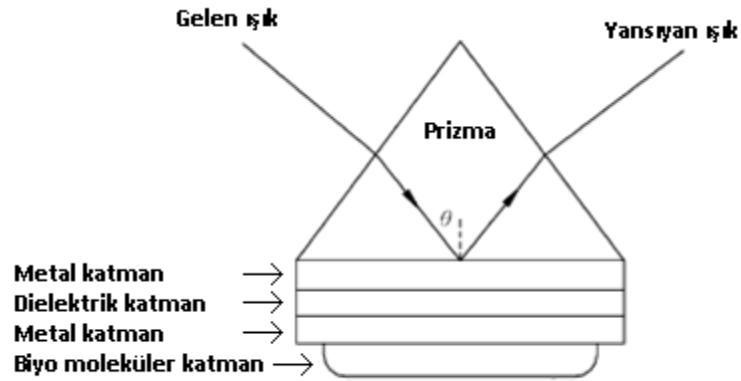
Yüzey plazmon rezonansı (Surface plasmon resonance-SPR), uzun mesafe yüzey plazmon rezonansı (Long range surface plasmon resonance-LRSPR), dalga kılavuzu dönüştürücü SPR (Waveguide-coupled SPR-WCSPR) ve plazma modunu dalga kılavuzu moduna dönüştüren rezonans (Coupled plasmon-waveguide resonance-CPWR) olmak üzere farklı türlerde pek çok plazmonik sensör konfigürasyonu vardır. Bu farklı konfigürasyonlar sayesinde elektromanyetik alanın geliştirilmesi ve SPR'ın uyarılması güçlendirilir.

LRSPR, dielektrik katman üzerinde metal katmandan oluşan bir konfigürasyona sahiptir. Şekil 2.5'de prizma ile SPR dönüştürme metodu kullanılarak yapılan LRSPR'ın genel görünümü mevcuttur.



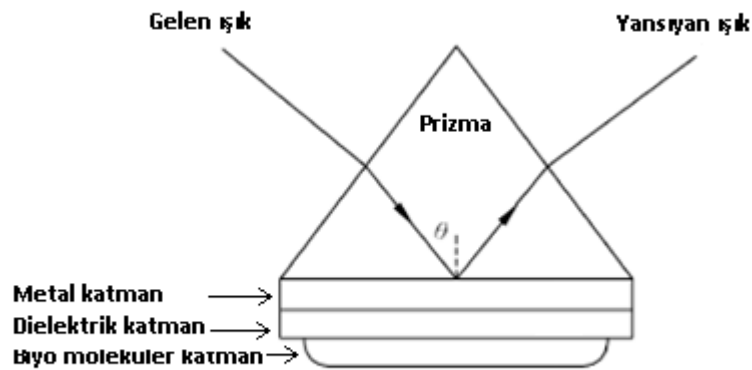
Şekil 2.5 LRSPR'ın genel gösterimi [25]

WCSPR, iki metal katman arasında bir dalga kılavuzu (dielektrik) katmanından oluşur. Yani SPR ve dalga kılavuzu modlarının birleşiminden oluşur. Şekil 2.6'da WCSPR'nin genel olarak konfigürasyonu gösterilmiştir. Standart bir SPR'a göre daha dar ve derin yansıma çukurlarına sahiptir. Dielektrik katmanın ve biyo moleküler katmanın kalınlığına göre yansıma çukurunun derinliği ve darlığı değişir [25].



Şekil 2.6 WCSPR'ın genel gösterimi [25]

CPWR sensörler, bir ya da birden fazla metal katman üzerinde bir dielektrik katmandan oluşur. Şekil 2.7'de CPWR sensörün genel bir gösterimi vardır.



Şekil 2.7 CPWR'ın genel gösterimi [25]

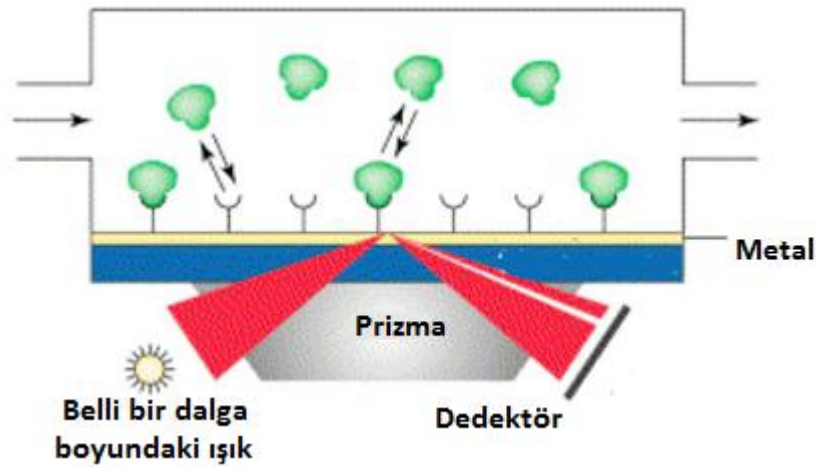
Standart bir SPR sensörde, yansıma sepektrumunda TM modunda (transverse magnetic) tek bir çukur görülür. CPWR'da ise TM moduna ait yansıma çukuru ile birlikte dalga kılavuzu katmanının neden olduğu TE (transverse electric) moduna ait

yansıma çukuru görülür. İki çukur da oldukça dar ve derindir. Standart bir SPR'dan 10 kat daha hassastır [25].

Bu sensörlerin tümü, standart SPR sensörden daha güçlü algılama hassasiyetine sahiptir. Özellikle bu sensörlerin katman kalınlıklarını değiştirerek çok hassas sensörler üretmek mümkündür. Son zamanlarda, tüm bu SPR türlerinde nano parçacıklı ya da nano yapıları yüzeyler oluşturularak algılama hassasiyeti arttırılmaya çalışılmaktadır.

2.1.2 Yüzey Plazmon Rezonansı Uygulamaları

Farklı numuneleri algılamak üzere çeşitli konfigürasyon ve formatlarda SPR yaklaşımı geliştirilmiştir. SPR temeline dayanan sensörlerin hassasiyetinin arttırılması ve daha küçük hacimli numunelerin algılanabilmesi için çalışılmaktadır. Bu yaklaşım ile gerçek zamanlı algılama, moleküllerin işaretlenmesine gerek kalmadan yapılabilir. Tarım ilaçları, hava kirliliği, biyolojik patojenler, toksinler ve hastalıklı dokuların analiz edilebilmesi için bu tür algılamalar yapılabilir [21].



Şekil 2.8 Prizma ile dönüştürülmüş bir SPR sensörün bir akış hücresi içindeki uygulaması [23]

Şekil 2.8'te görüldüğü gibi akış hücresi içerisindeki SPR'ın metal olan yüzeyine bazı moleküller sıvı ya da gaz halinde gönderilir, metal yüzeyine bağlanan moleküller yüzeyde kırılma indisi değişimine neden olur. Bu değişim de yansıyan ışığın özelliklerindeki değişim olarak dedektörden gözlenir.

PLAZMONİK SENSÖR KATMANLARININ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1 Plazmonik Sensör Katmanlarının Üretiminde Kullanılan Yöntemler

Plazmonik sensörü oluşturan metal ve dielektrik katmanlar, geleneksel ince film biriktirme yöntemlerinin pek çoğu kullanılarak üretilmektedir. İnce film biriktirme, temel olarak, altlık yüzeyine yapışma, gerilme, stokiyometri, hata, empürite ve homojenlik ile ilgilidir. İnce film biriktirme metodu, malzeme türüne ve biriktirme özelliğine göre seçilir. Genellikle polimer ince filmler döndürmeli kaplama yöntemi ile kaplanır. Metalik ince filmler ise ısı biriktirme temeline dayalı metotlar kullanılarak biriktirilebilir. Bu metotlar, elektron demeti ile buharlaştırma, sıçratma ya da elektrolitik kaplamadır. Dielektrik katmanlar, gaz ya da sıvı faz epitaksi, kimyasal buhar biriktirme, moleküler demet epitaksisi, organometalik epitaksi v.b. metotlar ile biriktirilebilir [26].

Günümüzde ince filmler, yarı iletken endüstrisinde, manyetik kayıt ve algılama sistemlerinde, optik kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplama yöntemlerindeki farklılıklar ve kaplama sırasındaki çeşitli işlemler sonucu, yığın (bulk) malzemede bulunmayan birçok özellik bu malzemelerin ince filmlerinde yaratılabilir. Teknolojinin ilerlemesi ile çeşitli kaplama yöntemleri kullanarak nano seviyede ince filmler üretmek mümkün hale gelmiştir. En önemli ince film üretme metotları, döndürmeli kaplama (spin coating), fiziksel buhar biriktirme (physical vapour deposition-PVD), elektro üretim (electrospinning-ES) yöntemleridir. Diğer bir teknik ise kimyasal buhar biriktirmedir (chemical vapour deposition-CVD). Fakat bu yöntem

pahalıdır ve gelişmiş cihazlara ihtiyaç duyulur. CVD, bazen zehirli veya zehirli olmayan uçucu kimyasalların kullanımını gerektirir [27], [28], [29], [30]. Bu dezavantajlarına rağmen CVD bazı hassas kaplamalar için tek seçenek olabilir. İnce film üretim tekniklerini birbirleri ile kıyasladığımızda, bazı benzerlikler ve farklılıklardan söz edebiliriz. Örneğin, Sol-Jel gibi teknikler ile ince homojen kaplamalar elde edilir fakat kaplama kalınlığının kontrolü tam olarak yapılamaz [31]. Benzer bir durum, kimyasal olarak kendiliğinden bir araya gelme (chemical self-assembly monolayers-CSAM) yönteminde de söz konusudur [32]. Langmuir-Blodgett (LB) yönteminde, istenilen kalınlıkta üniform ve homojen kaplamalar üretmek mümkündür. Bu yöntemle sınırlı malzeme türünde kaplama yapılabilir. Ancak çok katmanlı yapılar üretmek için uygun değildir. LB, PVD ve CVD'ye göre daha az gelişmiş bir yöntem olmasına rağmen bazı özel gereçlerin kullanımını gerektirir. Katman katman elektrostatik olarak kendiliğinden bir araya gelme yöntemi (Layer-by-Layer Electrostatic Self Assembly-LbLESA) ile istenilen kalınlıkta homojen ince katmanlar üretilebilir, LB yönteminden farklı olarak oda koşullarında özel gereçlere ihtiyaç duyulmadan üretim yapılır [33].

Altın, gümüş gibi plazmonik filmlerin kaplanması genellikle fiziksel buhar biriktirme kullanılır. En çok kullanılan yöntemler ise sıçratma (sputter), elektron demeti ile biriktirme (e-beam deposition) ve ısı buharlaştırma ile biriktirmedir [11].

Plazmonik sensörü oluşturan filmlerin içlerinde ya da yüzeylerinde, yapıya farklı işlevsellikler katmak ya da fiziksel bir dış etkene karşı filmin davranışını değiştirmek veya optik özelliklerini geliştirmek nano yapılar üretmekle mümkündür. Ancak nano seviyede yapılar üretmek oldukça zordur ve disiplinler arası çalışma gerektirir [34], [35]. Nano üretim olarak da adlandırılan nano yapıların üretiminde yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) olmak üzere iki değişik ana yaklaşım kullanılır. Düzenli nano yapıların üretiminde en çok kullanılan metot, yukarıdan aşağıya yaklaşımlarının en önemlisi olarak bilinen litografi yöntemidir. Litografi ile üretilen nano yapıların boyutları, şekilleri ve boşlukları çok iyi kontrol edilebilir [36]. Nano seviyedeki filmlerin üzerinde nano yapılar oluşturmak yani nano kompozit yapılar üretmek için elektron ışın demeti litografisi, x-ışını litografisi, iyon ışın demeti litografisi, nano baskı litografisi gibi teknikler kullanılmakta ve düzenli bir şekilde nano yapı üretilmektedir. Fakat bu metotlar çok pahalı olup birçok ara kademesi bulunmakta

ve uzun zaman almaktadır [37]. Daha ekonomik ve kısa sürede nano yapı üretimi sağlayan alternatif üretim yöntemleri ile düz filmler, tüpler, spiral şekilli teller, halkalar üretmek mümkündür. Bu alternatif yöntemlerden biri de sıcak deiyonize su içerisinde yapılan ısıtma işlemidir. Bu metot ile yapılan çalışmalardan birinde, cam altlık üzerine atomik kaplama yöntemi (Atomic Layer Deposition-ALD) ile oluşturulan alümina filme ısıtma işlemi uygulanmış ve alümina filmin yüzeyinde alümina nano yapılar (nano-pillars) üretilmiştir. Optik uygulamalar için kullanılacak olan bu nano yapıların üretiminde, işlem süresi uzadıkça nano yapıların uzunluğu ve yoğunluğu artmakta, yüzeydeki bu nano yapılar sayesinde optik özellikler değişmekte ve bu özelliklerin kontrolü mümkün olmaktadır [38].

3.2 Nano Seviyede Üretim Yöntemleri

En az bir boyutu 1-100 nm arasında olan nano parçacıklar ve nano yapılar nano malzeme olarak adlandırılır ve günümüzdeki nano teknoloji çalışmalarının temelini oluştururlar. Çok çeşitli nano malzeme türleri vardır. Bunlardan bazıları doğada bulunurken bazıları ise laboratuvar ortamlarında üretilmektedir. Nano malzeme türleri nano parçacıklar, nano seviyedeki ince filmler, nano tüpler, nano teller, kuantum noktaları (dot) isimleri altında sınıflandırılabilirler. Bunlardan çapı 100 nm'nin altında olanlara nano parçacık denir. Doğal olarak oluşan nano parçacıklar dışında, titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) gibi sonradan yapılan nano parçacıklar, güneşin zararlı ışınlarını yansıtıklarından dolayı kozmetik, tekstil ve boya endüstrisinde kullanılmaktadırlar. Gümüşün, antibakteriyel özellikte olması, alüminyum silikatın ise aşınma direnci sağlaması tercih edilen nano parçacıklar arasında olmalarına neden olmuştur. Nano seviyedeki ince filmler ise silisyum tabanlı entegre devrelerde, optik sensörlerde, yakıt hücrelerinde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Diğer bir nano malzeme türü ise nano tüplerdir. Bu malzeme türünün en bilinen örneği karbon nano tüplerdir, tek sıra şeklindeki karbon atomlarının tüp şeklinde sıralanmış halidir. Tek duvarlı veya birkaç duvarlı olurlar. Tüp çapı 1-2 nm civarındadır. Nano tüpler, gaz sensörlerinde kullanım alanı bulmuş olmasına rağmen düşük maliyetli, uygun ölçülerde ve belli bir sırada, düzenli bir şekilde üretiminin henüz yapılamamış olmasından dolayı geniş kullanım alanlarına hitap etmemektedir. Nano teller ise ileri üretim teknikleri gerektirir. Silisyum, galyum nitrat ve indiyum fosfattan yarı iletken nano teller

üretilmektedir ve bunların optik, elektronik ve manyetik özellikleri çok iyidir. Bir kaç yüz atomla bir kaç bin atom büyüklüğünde (10 nm den az) yarı iletken kristal parçacıklara kuantum noktaları denir. Bu noktalar çok küçük oldukları için kuantumun etkisi altındadırlar. Işığı farklı dalga boylarında emer veya yansıtırlar. Bu yüzden farklı renklerde görülürler [39].

Nano seviyede üretimde iki temel mekanizma vardır. Yukarıdan aşağıya doğru (top down) ve aşağıdan yukarıya doğru (bottom up).

Yukarıdan aşağıya doğru üretimde, büyük hacimli bir malzeme işlenerek nano seviyede bir malzemeye dönüştürülür. Aşağıdan yukarıya doğru üretimde ise atom ya da moleküller birleşerek kendilerinden daha büyük nano boyutta bir malzeme üretirler. Genel olarak yukarıdan aşağıya üretim ucuz değildir, zaman alıcıdır ve büyük miktarlarda üretim yapmak için uygun değildir. Aşağıdan yukarıya üretimde, üretim çok daha ucuzdur ama boyutların iyi bir şekilde kontrol edilmesi zordur.

3.2.1 Yukarıdan Aşağıya Üretim Yöntemleri

Yukarıdan aşağıya üretimin çeşitli türleri vardır. Genel olarak bunlar, mekanik, yüksek enerjili, ısı, kimyasal, litografi yöntemleridir. Bu yöntemlerden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

- Mekanik öğütme yöntemi: Mekanik öğütme sistemi en ucuz yukarıdan aşağıya üretim yöntemidir. Malzeme, içinde bilyaların bulunduğu bir kazana yerleştirilir ve kazan döndükçe bilyaların hareket etmesi malzemenin aşınmasına yol açar. Bu hareketler malzeme çapı nano seviyeye gelinceye kadar devam eder. Esas sorun ise parçaların hepsini aynı boyuta getirebilmektir. Yöntem, ucuz olmasının yanında bu tür sorunları da beraberinde getirir. 20 nm'den daha küçük parçacıklar elde edilebilir. Bu yöntemle alaşımlar, yarı kristal fazlar, kristal olmayan alaşımlar üretilebilir [39].
- Sıkıştırma yöntemi: Öğütülen malzemeler yüksek basınç ve sıcaklıkla sıkıştırılır. Yaklaşık 40 nm çapında parçacıklar oluşur. Böylece malzemenin mukavemeti artırılır. Bu yöntem seramik ve metal malzemeler için kullanılır [39].

- Isıl yöntem: Yukarıdan aşağı yöntemi sıcaklık uygulanarak yapılırsa buna ısı yöntem denir. Ancak lazer ya da güneş enerjisi ile ısıtma gibi çok yüksek sıcaklık kullanılan yöntemler bu tanıma girmez. Isı ile malzeme ergitilir, eriyik ise nano malzemeye dönüştürülür.
- Döndürmeli kaplama yöntemi (Spin coating): Genellikle mikro üretim ve fotolitografide kullanılır. Fotorezist ince film ($\sim 1 \mu\text{m}$) üretmek için kullanılır. Yüksek hızda dönen altlık yüzeyi üzerine çözelti damlatılır, çözeltinin fazla kısmı merkezkaç kuvveti ile kenarlara yayılır. Akışkan altlık kenarlarında birikirken, altlık dönmeye devam eder. İstenen kaplama kalınlığına ulaşıncaya kadar dönme işlemi devam eder ve damlatılan çözelti buharlaşır. Film kalınlığını kontrol edebilmek için en önemli parametre açısal döndürme hızıdır. Yani hız arttıkça daha ince film elde edilir [40].
- Elektro-üretim (electrospinning): Bu sistem elektrostatik püskürtme sistemine benzer. Bu yöntem, yüksek elektrik alanına maruz bırakılan çözeltinin benzer yükler ile yüklenerek ayrışma ve incelme gösterip, nano parçalar oluşturma şeklinde özetlenebilir. Fıskırılan çözeltiye alternatif akım verilir. Damlalar üzerindeki elektrik alan Coulomb itme kuvveti sayesinde damlaları nano parçalara ayırır [40], [41].
- Yüksek enerji yöntemi: Bu yöntemde yüksek enerji kaynağı olarak genellikle güneş enerjisi kullanılır. Güneş ışını ile kaynak malzeme nano parçalara ayrılır. Daha çok karbon nano tüplerin üretiminde kullanılır. Karbon nano tüpler, katalitik demir, molibden veya krom parçaları içeren plaka üzerindeki grafitten oluşur. Güneş enerjisi yönteminde aynalar kullanılarak enerji seviyesi yaklaşık olarak 3000-4000 °C civarlarına yükseltilir [42].
- Kimyasal yöntem: Bu yöntem, içerisinde kimyasal yanma tepkimelerinin olduğu yukarıdan aşağıya yöntemini içerir. Yanma tepkimeleri hem yukarıdan aşağıya hem de aşağıdan yukarıya nano malzeme üretiminde vardır. Örneğin dağlama yöntemleri kimyasal yöntemlerdir. Dağlamanın litografi başta olmak üzere çeşitli uygulama alanları vardır [42].

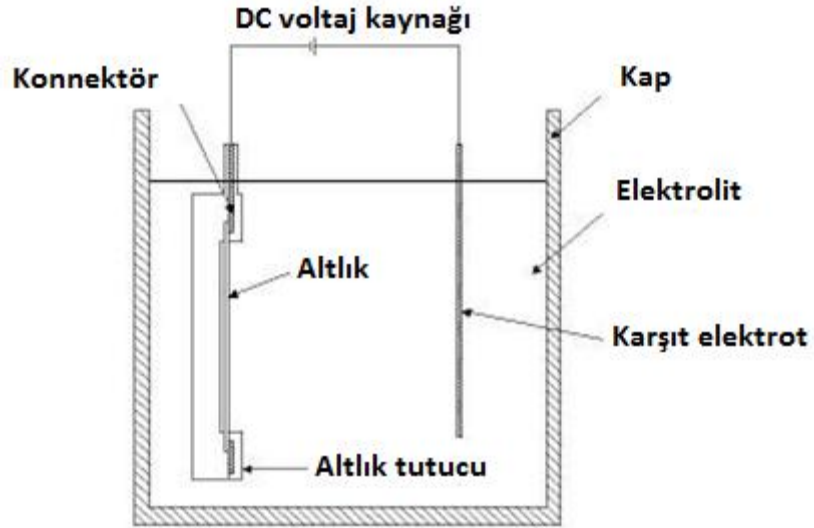
- Litografi yöntemi: Nano teknoloji kapsamında uygulanan litografi mikro elektronik aygıtlarda kullanılmaktadır. Litografi yöntemi çok basamaklı zaman alan ve pahalı bir üretim tekniğidir. Parça boyutu nano seviyelere kaydıkça radyasyon dalga boylarının küçülmesi gerekir. Bu da daha yüksek teknoloji gerektirir. Çeşitli litografi türleri vardır: elektron ışın demeti litografisi, x-ışını litografisi, iyon ışın demeti litografisi, nano baskı litografisi v.b.
- Gaz atomizörü: Bu yöntemde yüksek bir hıza sahip asal gaz, metal eriyik hüzmesine püskürtülür. Bu sırada bir çarpışma olur ve nano boyutta metal parçaları oluşur [42].

3.2.2 Aşağıdan Yukarıya Üretim Yöntemleri

Aşağıdan yukarıya üretimin birçok avantajı vardır. Kontrollü termodinamik koşullar altında gerçekleşir. Bu üretim yöntemini seri imalata dönüştürmek daha kolaydır. Aşağıdan yukarıya üretim temeline dayalı yöntemlerin en çok bilinenleri aşağıda özetlenmiştir.

- Buharlaştırma: Asal gazların bulunduğu basıncı çok düşük olan vakum ortamında buharlaştırılan metal, asal gaz atomları ile çarpışarak soğur ve yeni çekirdekler oluşur. Buharlaşma sonucu oluşan parçacık boyutu 1-100 nm arasındadır ve gaz basıncı ile kontrol edilebilir. Parçacık tutucuda toplanan parçacıklar eğer istenirse katı nano malzeme elde etmek üzere sinterlenebilir.
- Kimyasal buhar biriktirme: Yüksek sıcaklıkta gaz halindeki malzeme yoğunlaştırılarak bir altlık üzerine kimyasal olarak birikir. Yüksek safiyette ve kalitede ince film ve nano parçacık üretimi bu yöntem ile yapılır.
- Fiziksel buhar biriktirme: Katı bir kaynağın vakum altında buharlaştırılması ve bu malzemenin film oluşturmak için altlık üzerine fiziksel olarak biriktirilmesi işlemidir.
- Yanma: Bu yöntem, nano kompozit malzemelerdeki çok duvarlı nano tüpleri oluşturmak için kullanılmaktadır. Örneğin karbon grafit uygun koşullarda yakılacak olursa çıkan alevde tek ve çok duvarlı nano tüpler oluşur [39].

- Sol-Jel yöntemi: Yeni bir yöntem olmamakla birlikte, nano seviyede üretim için oldukça elverişlidir. Sıvı fazdan koloidal nano parçacıklar elde edilir. Nano parçacıkların ve kaplamaların üretiminde kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta işlem yapılabilirdiği için oldukça kullanışlıdır.
- Langmuir-Blodgett yöntemi (LB): Moleküler seviyede üretim yapmak için kullanılır. LB yöntemi, çok ince organik film biriktirme yöntemidir. Katı bir altlık yüzeyi üzerine su yüzeyinden tek katmanların başarılı bir şekilde biriktirilmesi temeline dayanır. Film kalınlığı kontrol edilebilir, yüzey üniform olur. Elektronik aygıtlarda ve sensör alanında kullanılmaya adaydır [43].
- Elektro kaplama yöntemi (electroplating): Bu yöntem elektriksel olarak iletken olan malzemeler için kullanılır. Bu yöntem ile yapılan iki üretim şekli vardır. Elektrolitik kaplama ve akımsız (elektriksiz) kaplama. Elektrolitik kaplamada altlık, elektrolit adı verilen sıvı bir çözelti içindedir. Sıvı çözelti içerisinde aynı zamanda karşıt elektrot bulunur. Karşıt elektrot ve altlık yüzeyi arasında elektriksel bir voltaj uygulandığında, altlık yüzeyinde malzeme katmanlarının oluşmasına neden olan kimyasal redoks işlemleri gerçekleşir ve karşıt elektrotta genellikle bazı gazlar açığa çıkar. Şekil 3.1’da tipik bir elektrolitik kaplama yöntemi düzeneği gösterilmektedir. Akımsız kaplama yönteminde daha karmaşık bir kimyasal çözelti kullanılır. Çözeltinin çok yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip olmasından dolayı altlık yüzeyinde biriktirme kendiliğinden gerçekleşir. Bu işlem, dışarıdan herhangi bir elektriksel voltaj uygulanmadan yapıldığı için daha avantajlı gibi görülebilir. Fakat filmin kalınlığının ve üniformluğunun kontrol edilmesi daha zordur [44].



Şekil 3.1 Elektrolitik kaplama düzeneği [44]

- Katman katman elektrostatik olarak kendiliğinden bir araya gelme yöntemi (Layer-by-Layer Electrostatic Self Assembly-LbLESA): İnce filmin tek katmanları arasındaki elektrostatik etkileşimi içerir. Kendiliğinden bir araya gelme, düzensiz bir sistemin, aniden ve herhangi bir uyarı olmadan yapısal olarak tekrar organize olmasıdır. Bu organize olma durumu moleküller arasında kovalent olmayan güçler tarafından sağlanır. Yani altlık ve tek katman arasındaki yüklerin etkileşimi bir elektrostatik güç oluşturur, bu güç sayesinde çok sayıda katman bir arada tutulur [45].
- Kimyasal olarak kendiliğinden bir araya gelme yöntemi (Chemical Self Assembly Monolayer-CSAM): CSAM yöntemi, bir altlık yüzeyine, özel bir bağlanma ilgisi gösteren moleküllerin katmanlarının organize olarak altlık yüzeyinde kendiliğinden bir film oluşturmasıdır. Burada oluşan tek katmanlar Langmuir-Blodgett filminden daha kararlıdır [46].

3.3 İnce Film Üretimi

Genel olarak ince film terimi, üç boyutlu, kalınlığı 100 μm 'dan az ve birkaç nano metre kadar olan filmler için kullanılır. İnce filmler atom ya da moleküllerin biriktirilmesi ile oluşur. İnce filmler boyutlarına ve malzeme özelliklerine göre farklı uygulama alanları bulmaktadırlar. Bu uygulama alanları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 İnce film uygulamaları [42]

İnce filmin özelliği	Uygulama alanı
Optik	Yansıtıcı / yansıtıcı olmayan kaplamalar, dekorasyon (renk), bilgi depolama cihazları, dalga kılavuzları
Elektrik	Yalıtkan, iletken, yarıiletken cihazlar, piezoelektrik aygıtlar
Manyetik	Bilgi depolama cihazları
Kimyasal	Difüzyon bariyerleri, oksidasyona / korozyona karşı koruyucu, gaz / sıvı sensörler
Mekanik	Aşınma direnci sağlayan kaplamalar, sertlik, yapışma, mikromekanikler
Isıl	Soğutucu bariyer katmanları

Tüm ince film üretim prosesleri genel olarak dört ana basamaktan oluşur. İlk olarak biriktirilecek kaynak malzeme (katı, sıvı, gaz, buhar) sağlanır, sonra altlık yüzeyine taşınır, daha sonra altlık yüzeyinde biriktirilir ve son adımda ise film analiz edilir.

Filmi oluşturan malzemenin kaynağı katı ve gaz olabilir. Katı malzemelerin altlık yüzeyine taşınabilmeleri için ısı, pozitif iyon enerjisi, elektron demeti vasıtası ile gaz haline getirilebilirler. Bu yöntem fiziksel buhar biriktirme yöntemi adı altında sınıflandırılır. Diğer durumlarda, kaynak malzeme, makul sıcaklıklarda taşınmak üzere yeterli buhar basıncına sahip gaz ya da sıvı halinde tedarik edilebilir. Gazları, buharlaştırılan sıvıları, kimyasal olarak gaz haline getirilen katıları kaynak malzemesi olarak kullanan ince film üretim yöntemleri, kimyasal buhar biriktirme yöntemi olarak isimlendirilir. CVD ve PVD yöntemleri 3.3.1 ve 3.3.2 bölümlerinde detaylı olarak anlatılmaktadır.

CVD ve PVD’de kirlilik ve biriktirilecek malzemenin tedarik hızı sorun yaratan unsurlardır. Kirlilik, taşıma ve biriktirme basamaklarında sorun oluşturur. Tedarik hızı çok önemlidir. Çünkü filmin özellikleri, biriktirme hızıyla ve film bileşenlerini oluşturan elementlerin oranıyla değişir. Taşıma basamağındaki ana sorun, altlık yüzeyi üzerine gelme hızının üniformluğudur. Bu üniformluğu etkileyen faktörler çok farklıdır, taşıma ortamının yüksek vakum ya da akışkan olup olmamasına bağlıdır. Yüksek vakumda, moleküller kaynaktan altlık yüzeyine doğru düz bir çizgi şeklinde taşınır. Oysa akışkan

ortamlarda, taşıma işlemi devam ederken moleküller arasında pek çok çarpışma meydana gelir. Yüksek vakumlu ortamlarda, kaynak malzemenin altlık yüzeyine gelme hızının üniformluğu geometri ile belirlenir. Oysa akışkan ortamlarda gaz akış şekilleri ve kaynak malzemenin moleküllerinin ortamdaki diğer gaz molekülleri içinden difüzyonu ile belirlenir. Genellikle PVD yüksek vakum ortamlarında, CVD ise akışkan ortamlarda yapılır. Fakat bu durum her zaman böyle değildir. Sıçratma gibi bazı PVD yöntemleri yüksek basınçtaki akışkan ortamlarında yapılır. Bununla birlikte kimyasal demet epitaksi yöntemi (chemical beam epitaxy) ise yüksek vakum altındaki ortamlarda gerçekleştirilir. Yüksek vakum ortamı altında taşıma, altlık yüzeyine temiz bir ulaşım yapılmasını sağlar. Diğer yandan akışkan ortamların, atmosferik basınçta ya da makul seviyedeki bir basınçta çalışabiliyor olması bir avantaj sağlar. Bazı ince film prosesleri ise plazma ortamında yapılır. Plazma ortamı, sahip olduğu yüksek enerjiden dolayı düşük sıcaklıklarda ince film biriktirme işleminin başarılmasını sağlar.

Üçüncü basamak biriktirme basamağıdır. Biriktirme davranışı, kaynak ve taşıma faktörleri ile biriktirme yüzeyindeki koşullar tarafından belirlenir. Biriktirme davranışını etkileyen üç tane yüzey faktörü vardır: Altlık koşulları, kaynak malzemenin reaktivitesi ve giren enerji. Yüzey koşulları içerisinde pürüzlülük, kirlilik, altlık yüzeyine gelen malzemenin kimyasal olarak altlığa bağlanma derecesi sayılabilir. Kaynak malzemenin reaktivitesi, altlık yüzeyine gelen moleküllerin altlık yüzeyine bağlanma olasılığı ile ilgilidir. Bu olasılık, yapışma katsayısı (sticking coefficient- S_c) olarak bilinir. S_c , yüzeye gelen moleküllerin yüzeye adsorbe olan moleküllere oranını gösterir. Bu oran 0-1 arasındadır. Genel olarak CVD'deki S_c , PVD'dekinden daha düşüktür. Yapışma katsayısının düşük olması, sarmal şeklinde kaplamalar ve seçili alanlarda biriktirilme yapılmasına neden olur. Biriktirmeyi etkileyen üçüncü faktör, yüzeye giren enerjidir. Altlık sıcaklığı, giren enerjinin temel kaynağıdır. Fakat başka enerji kaynakları da vardır. Örneğin fotonlar, foton destekli ya da lazer destekli biriktirmede kullanılırlar. Pozitif iyon bombardımanı çok büyük bir enerji taşır. En çok yüksek vakum ve plazma proseslerinde bulunur. Kimyasal enerji, doğal olarak, reaktif kaynak molekülleri tarafından ve buhar ya da plazma taşıma ortamında ayrılmış olarak bulunan moleküller tarafından taşınırlar. Sonuç olarak, altlık koşulları, kaynak malzemenin reaktivitesi ve giren enerjiden oluşan üç faktör sayesinde biriktirilen filmin yapısı ve bileşimi belirlenir.

Dördüncü basamak biriktirilen filmin analiz edilmesidir. Filmin analizi, uygulama için önemli olan özelliklerin doğrudan ölçülmesi ile yapılır. Örneğin, filmin kalınlığının ölçülmesi, yalıtkan bir filmin bozulma voltajının ölçülmesi ya da optik bir filmin yansıma değerlerinin ölçülmesi biriktirilen filmlerin uygulamaya yönelik analiz edilmesi anlamına gelir [42].

3.3.1 Fiziksel buhar biriktirme

Son 50 yıldır endüstride kullanılmakta ve geliştirilmekte olan PVD, bir malzeme kaynağının atom ya da moleküllerinin buharlaştırılarak vakum veya düşük basınçlı gaz ortamında bir altlık üzerinde yoğunlaştırılarak biriktirilmesi işlemidir [47]. PVD yöntemi, düz altlıklar üzerine uygulanır. Altlık yüzeyinin durumu, altlık yüzeyine uygulanan ön temizlik, kaplama işleminin parametreleri ve kaplanacak altlığın geometrisi kaplanan katmanların kalitesini belirler. Biriktirilen filmin kalitesi ise katman kalınlığı, katmanların morfolojisi, kimyasal bileşim dağılımı ve iç gerilmelere göre değişmektedir [48].

Bu yöntemle birkaç angstromdan binlerce angstrom (Å) kalınlığa kadar film biriktirmek mümkündür. PVD, elementel, alaşım ve bileşim halinde ince film biriktirmek için çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu uygulamalar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir, bunların dışında PVD ile inorganik malzeme biriktirmek de olasıdır. PVD’nin kendi içinde türleri vardır. PVD türlerini, buharlaştırma ile biriktirme ve sıçratma ile biriktirme isimleri altında sınıflandırabiliriz [40].

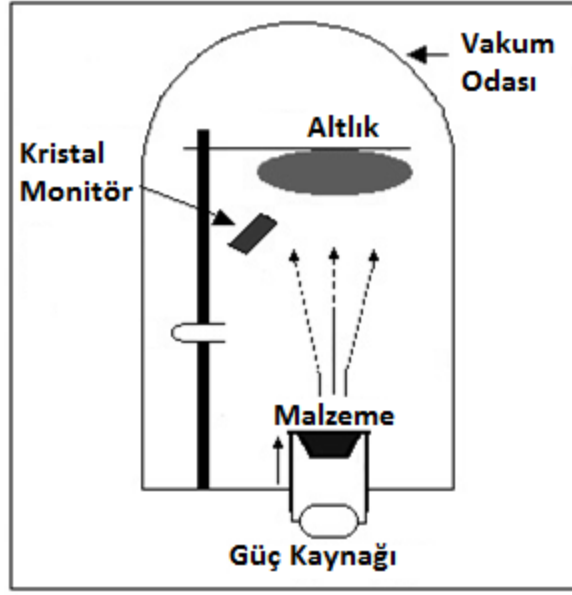
Çizelge 3.2 PVD'nin uygulama alanları [47]

Uygulama Alanı	Uygulama İçeriği
Dekoratif	Oyuncaklar, takılar, gözlük çerçeveleri, saatler v.b.
Optik	Lazer optikler, aynalar, projektör yansıtıcıları, kameraların optik elemanları v.b.
Elektrik	Yarı iletken parçalar, entegre devreler, kapasitörler, rezistörler, süper iletkenler, güneş pilleri v.b.
Tribolojik	Yağlayıcı filmler, kesici takımlara yapılan sert kaplamalar v.b.
Kimyasal	Korozyona dirençli malzemeler, gaz türbin motorları, denizcilik uygulamaları.

3.3.1.1 Buharlaştırma ile biriktirme

Biriktirilecek olan kaynak malzeme bir pota içine yerleştirilir ve biriktirmek için yüksek bir sıcaklığa ısıtılır. Bu sayede kaynak malzeme buharlaşır ve buharlaşan moleküller altlık yüzeyine taşınırlar ve altlığa yapışıp yerleşirler [49]. Buharlaştırma ile biriktirme yöntemi kaynak malzemenin buharlaştırılma şekline göre katodik ark ile biriktirme (cathodic arc deposition), ısı buharlaştırma (thermal evaporative deposition), elektron ya da iyon demeti ile fiziksel olarak buharlaştırma (electron/ion beam physical vapor deposition) gibi farklı isimlere ayrılır [40]. Ancak SPR uygulamalarında, metalik katmanın biriktirilmesinde genellikle bu yöntemlerden ikisi tercih edilir: Isıl buharlaştırma (Thermal evaporation) ve elektron demeti destekli buharlaştırma (E-beam evaporation). Bu yüzden bu bölümde bu iki yöntem üzerinde durulacaktır.

Isıl buharlaştırma: Isıl buharlaştırmada kaynak malzeme bir pota içerisine konur, potaya doğrudan direnç uygulanır ve kaynak malzeme buharlaştırılarak altlık yüzeyinde biriktirilir. Pota malzemesi olarak refrakter metaller (Mo, W, Ta), oksitler (Al_2O_3 , SiO_2) veya grafit kullanılmaktadır. 1700 °C üzerindeki ısı buharlaştırma işlemlerinde su soğutmalı bakır potalardan faydalanılır. Sistem içinde kirlilik oluşması ise karşılaşılan en önemli sorundur, bu sorunun kaynağı ise pota malzemesinin buharlaşmasıdır.



Şekil 3.2 Isıl buharlaştırma sistemi [44]

Şekil 3.2’de gösterilen ısı buharlaştırma sisteminde görüldüğü üzere altlık yüzeyinde biriktirilen filmin kalınlığı her yerde aynı olmayabilir. Bu durumu önlemek için altlığa dönme hareketi verilir. Diğer bir çözüm yolu ise, vakum odasına 0,005-0,2 torr basınçlı bir soy gaz verip, buhar atomlarının birbirleriyle çarpışmasını sağlayarak, buhar atomlarının altlık yüzeyinde düzgün bir şekilde dağılmasını sağlamaktır. Böylece çok düzgün bir kaplama elde edilebilir.

Isıl buharlaştırma sisteminin özellikleri:

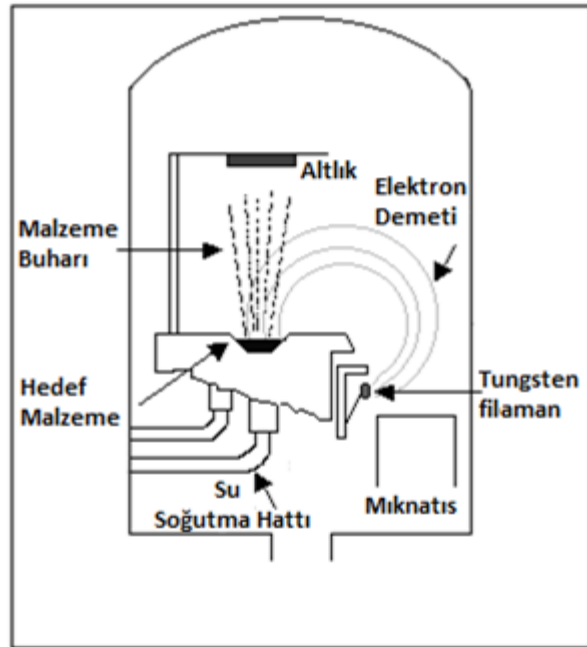
- Kaynak malzemeyi buharlaştırmak için tungsten ya da molibden filamanlar kullanılır.
- Sistemin en yüksek basıncı 5×10^{-5} mbar’dır.
- Tipik filamanın akımı 100-200 amper arasındadır.
- 600 nm kalınlığa kadar film biriktirmek mümkündür.
- Altlık sıcaklığı 150°C ’ye kadar çıkartılabilir [50].

Isıl buharlaştırma yönteminde buharlaştırılan atomların kinetik enerjileri düşük olduğu için altlık yüzeyine yapışma olasılıkları daha azdır. Geometrik faktörler nedeni ile büyük ebatlarda üretim yapmak çok zordur. Düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerin biriktirilmesi için kullanılabilir. Tüm bunlar ile birlikte, sistemin çok basit olması, buhar

veriminin yüksek olması ve diğer yöntemlere göre ucuz olması ısı buharlaştırma sisteminin avantajlarıdır.

Elektron demeti ile buharlaştırma: Isıl buharlaştırma yönteminde metallerin buharlaştırılması ve kontrol edilmesi zordur. Bu yüzden, ısı kontrolü sağlayan elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi kullanılmaktadır. Elektron demeti, manyetik olarak kaynak malzeme üzerine yönlendirilerek, kaynak malzemeyi bombardıman eder. Böylece kaynak malzemedeki sıcaklık artışı ile birlikte buharlaşma meydana gelir. Elektron bombardımanı ile oluşturulan sıcaklıklar oldukça yüksektir.

Şekil 3.3’de elektriksel potansiyel kullanılarak ısıtılan tungsten filamandan elektronların yayılması gösterilmiştir. Elektronlar, elektron tabancası, tungsten filaman ya da oyuk katot kullanılarak üretilirler. Elektronlar kaynak (hedef) malzeme üzerine kolay odaklandıkları için çok yüksek bir enerji oluştururlar, bu sayede yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler kolayca buharlaştırılabilir. Bu yöntem ile ergime sıcaklığıyla ilgili kısıtlamalar ortadan kalktığı için, bu yöntem daha çok tercih edilir olmaktadır [47]. Üretilen elektronlar kullanılan manyetik alan sayesinde kaynak malzeme üzerine odaklanırlar [51].



Şekil 3.3 Elektron demeti ile buharlaştırma sistemi [44]

Bu yöntemde potadan kaynaklanan kirlilik oluşumu çok düşüktür [49]. İnce filmin kalınlığı, kuartz kristal ince film monitörü tarafından kontrol edilir. Elektron demeti ile

buharlaştırılan kaynak malzeme atomları aynı zamanda kuartz kristalinin üzerinde de birikmektedir ve istenilen film kalınlığa gelindiğinde biriktirme işlemi sabitlenir. Kuartz kristalleri belli bir rezonansa salınım yaparlar, üzerine biriktirilen malzemenin kütlesi yüzünden rezonans frekansı değişir. Frekans değişimine bağlı olarak kalınlık ayarı yapılır. Kuartz monitörün, belirli depolama oranları vardır, biriktirilecek malzemenin atomik kütlesine göre bu oran değişir [51].

Çizelge 3.3 Isıl buharlaştırma ve elektron demeti ile buharlaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması [49]

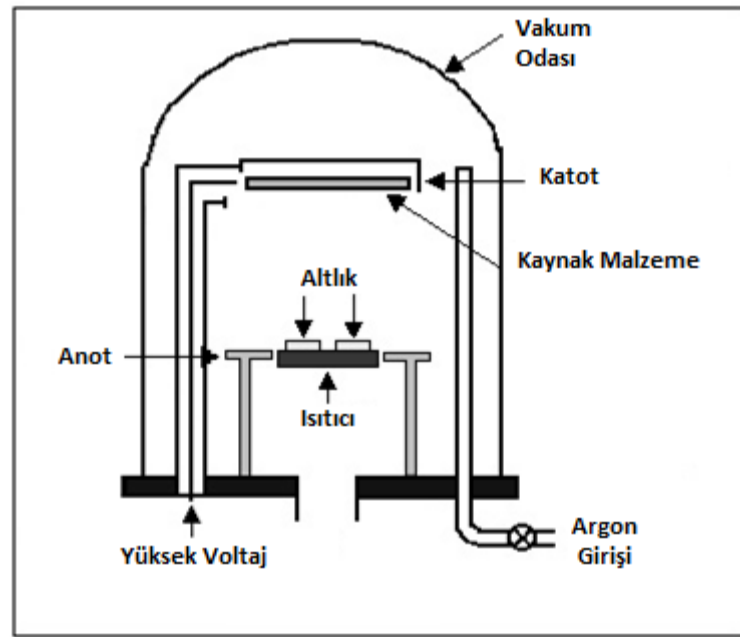
Biriktirme yöntemi	Malzeme	Buharlaşılan malzemeler	Empürite	Biriktirme hızı (Å/s)	En yüksek sıcaklık (°C)	Maliyet
Isıl buharlaştırma	Metal ya da düşük ergime noktasına sahip malzemeler	Au, Ag, Al, Cr, Sn, Sb, In, Ge, Mg, Ga, CdS, PbS, CdSe, NaCl, KCl, AgCl, MgF ₂ , CaF ₂ , PbCl ₂	Yüksek	1~20	~1800	Düşük
Elektron demeti ile buharlaştırma	Metal ve dielektrikler	Üsttekilere ek olarak; Ni, Pt, Ir, Rh, Ti, V, Zr, W, Ta, Mo, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiO, SnO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂	Düşük	10 ~ 100	~ 3000	Yüksek

Çizelge 3.3'te ısı ve elektron demeti ile buharlaştırma yöntemleri karşılaştırılmıştır. Bu iki yöntemde de buharlaşma işlemlerinde bazı stokiometrik sorunlar vardır. Bunlardan

biri malzeme bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda bozunması, diğer bir sorun ise her bir bileşenin farklı buhar basıncına sahip olmasından dolayı farklı stokiyometriye sahip film oluşmasıdır [49].

3.3.1.2 Sıçratma ile biriktirme

DC (doğru akım) ya da RF (radyo frekansı) güç kaynağının, negatif kısmına kaynak malzeme bağlanarak, 0,1-10 Pa arasında basınca sahip soy gaz (genellikle argon ya da azot) atmosferinde plazma üretilir [47].

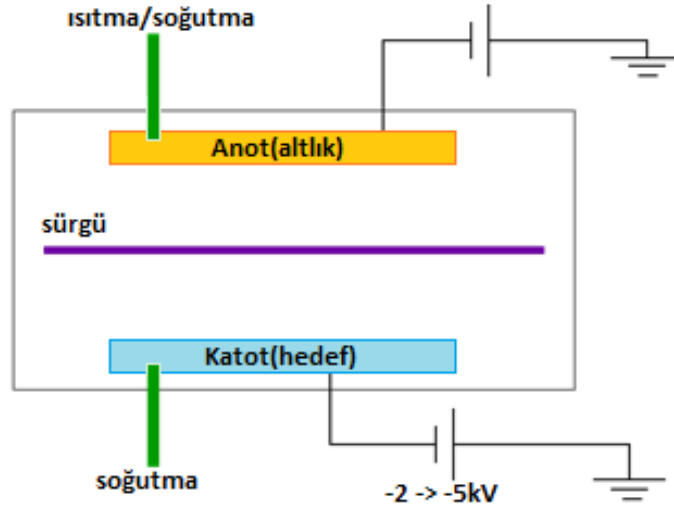


Şekil 3.4 Sıçratma ile biriktirme işleminin genel şematik gösterimi [44]

Şekil 3.4'te sıçratma ile buharlaştırma işleminde, kaynak malzeme ve altlık, vakum ortamına yerleştirilmiştir. Kaynak katot, altlık ise anottur ve bu ikisi arasında bir voltaj uygulanmıştır. İyonize bir sıçratma gazı ile bir plazma yaratılmıştır. Sıçratma gazı genellikle kimyasal olarak soy olan argon gazıdır. Sıçratma gazı, kaynağı bombardıman eder ve sıçratılan malzeme, altlık yüzeyinde biriktirilir. Sıçratma yöntemi, farklı buhar basınçlarına, yani farklı buharlaşma hızlarına sahip alaşımların, bileşimlerini değiştirmeden başarıyla biriktirebildiği için avantajlıdır. Sıçratma yönteminin çok çeşitli türleri vardır fakat bu bölümde genel sıçratma yöntemlerinden bahsedilecektir: DC sıçratma, RF sıçratma ve manyetik alanda sıçratma ile biriktirme.

DC sıçratma ile biriktirme: Sıçratma ile biriktirme yönteminde kullanılan kaynak malzeme bir iletken ve bir ısıldama deşarjı (plazma) yoluyla gaz moleküllerini iyonize

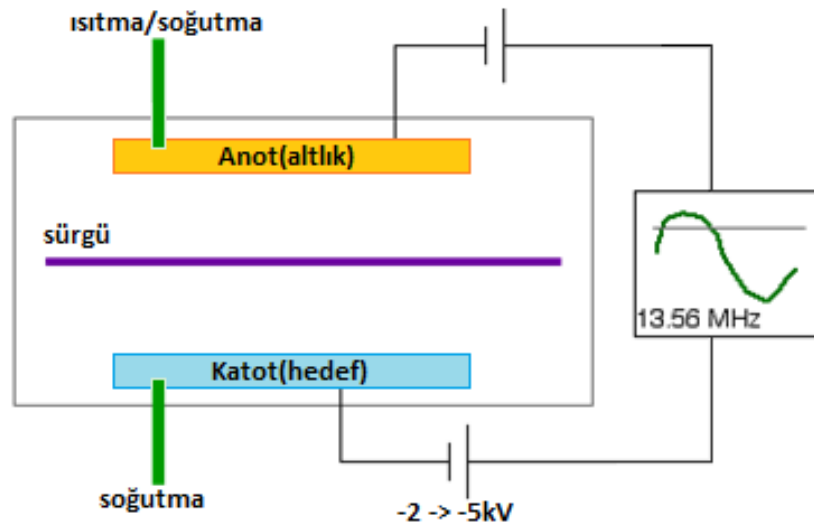
etmek için gerekli olan enerji, DC güç kaynağı ile sağlanıyorsa, bu yöneme DC sıçratma ile biriktirme denir [52].



Şekil 3.5 DC sıçratma ile biriktirme yönteminin şematik gösterimi [53]

Şekil 3.5'te gösterilen DC sıçratma sisteminde, paralel şekilde yerleştirilmiş iki elektrottan soğuk katot kaynak (hedef) malzeme ile örtülmüş, anodun üzerine ise altlık yerleştirilmiştir. Elektrotlar arasında DC gerilim uygulanarak bir ısıldama deşarjı oluşturulur. Sıçratma odasının içi argon gazı ile doldurulmuştur. Sıçratma odası içerisindeki serbest elektronlar uygulanan voltaj ile hızlandırılır. Bu enerjili serbest elektronlar, Ar atomları ile inelastik olarak çarpışır ve argonun iyonizasyonunu sağlayarak ısıldama deşarjı oluştururlar. Argon iyonları altlık yüzeyinde film oluşturmak üzere kaynak malzemenin atomlarını sıçratır [49]. Bu sistemdeki kontrol mekanizması iyonların enerjisidir ve sıçratmanın olması için doğru bir aralıkta olmaları gerekir [49]. İyonların enerjisi, sıçratma voltajının artması ile artar, argon basıncının artması ile azalır. Sıçratma voltajı genellikle 2-5 kV arasındadır. Film biriktirme hızı, argon basıncı ile değişir, sıçratmanın verimli olması (yüksek voltajla) ile artar. Optimum biriktirme hızını sağlayan basınç, 100 mtorr civarındadır. DC sıçratma yönteminde bazı durumlar bir takım problemlere neden olabilir. Örneğin, plazmanın oluşmasına yardımcı olan yüksek basınç, film kalitesini bozabilir. Ayrıca argon gazlarının sadece küçük bir kısmı iyonlaşır. Tüm bu sebeplerden dolayı biriktirme hızı düşer. Bazen altlık yüzeyinde bozulmalar olabilir. Bu bozulmalara, altlığa uygulanan küçük bir negatif voltaj, oksijen gibi yüzeye adsorbe olmuş kirliliklerin uzaklaştırılması sebep olur [49].

RF sıçratma ile biriktirme: DC sıçratma ile dielektrik malzemeler biriktirilemez. Çünkü, katodun yalıtkan olması, argon iyonlarının bombardımanı sırasında şarj oluşmasına neden olacaktır [49]. Bu yüzden katoda DC voltaj uygulamak yerine, 13,5 MHz civarındaki radyo frekansında, salınımlı bir voltaj uygulanır. Böylece katot üzerinde (+,-) yük değişimi sağlanarak ışıldama deşarjı oluşturulur. Sistem basıncı 0,5-10 mtorr'dur ve biriktirme hızı düşüktür [49]. Şekil 3.6'da RF sıçratma sistemi gösterilmiştir. Uygulanan RF gücü çok basit değildir, güç kaynakları çok pahalıdır ve ek sistemlere ihtiyaç duyulur [49].



Şekil 3.6 RF sıçratma ile biriktirme yönteminin gösterimi [53]

Manyetik sıçratma ile biriktirme: Bu yöntemle DC ve RF sıçratmaya göre biriktirme hızı artırılmış ve yüzey alanı büyük olan altlıkların yüzeylerinde homojen bir biriktirme yapılması sağlanmıştır. Genellikle ortam gazı olarak argon kullanılır ve basıncı 0,5 mtorr'dan daha düşüktür [53]. Katottan çıkan elektronlar, ortamdaki gaz atomları ile çarpışarak iyonizasyonu sağlar, bu çarpışma, katoda yakın bir yüzeyde gerçekleştiğinde sıçratma miktarı artar. Manyetik sıçratmada, katodun arkasına mıknatıslar yerleştirilip, elektronların bu mıknatıslar ile katot yüzeyine yönlendirilmesi ve iyonizasyonun katot yüzeyinin yakınında gerçekleşmesi sağlanır. Böylece elektronlar katot yüzeyine paralel ve dairesel şekilde hareket ederek bir ışıldama deşarjı oluştururlar. Bu yüzden katotta plazma yoğunluğu artar. Plazma yoğunluğunun artması da akım yoğunluğunu artırır [47]. Akım yoğunluğunun artması ile oluşturulan yüksek hızlı iyonlar, kaynak malzeme yüzeyine çarparak, buhar oluşturur. Yüzeye çarpan iyonlar, malzeme latisi içerisinde kalabilir, enerjisini bırakıp geri saçılabilir ya da yüzeyden atom koparabilirler. Genel

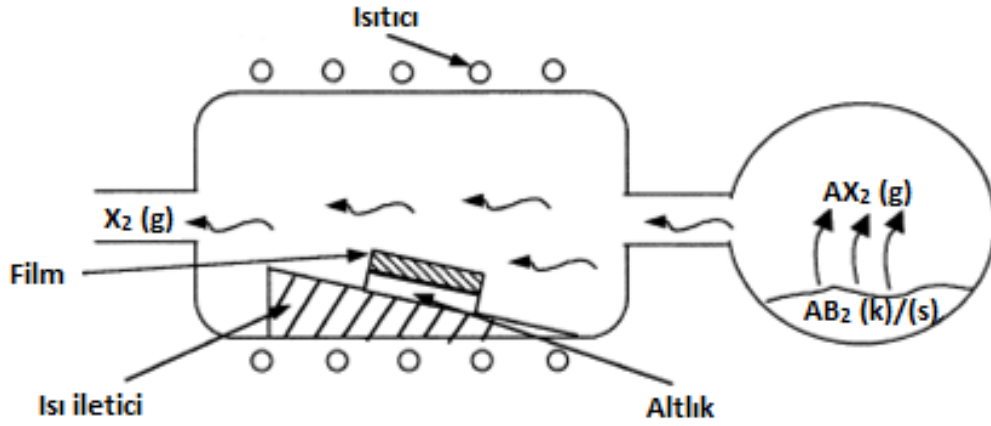
olarak iki tür manyetik alanda sıçratma yöntemi vardır. İlki konvansiyonel manyetik alanda sıçratma, ikincisi ise dengesiz manyetik alanlar yöntemidir. Konvansiyonel manyetik alanda sıçratma yönteminde, altlık malzemesine negatif bir potansiyel uygulanarak iyon yoğunluğu arttırılır. İyon yoğunluğunu arttırmak için uygulanacak olan negatif voltaj miktarı çok olursa, kaplamada, tane içi hatalar oluşabilir, kaplamadaki gerilme artar ve kaplama altlık yüzeyinden ayrılabilir. Bu yöntemde, büyük ve karmaşık altlıklar üzerine, kaliteli ve yoğun kaplamalar yapmak zordur. Bu yöntemin bir avantajı, ısıya dayanıksız altlık malzemeler üzerinde film biriktirilebilmesidir. Çünkü bu yöntemde altlık fazla ısınmaz. Dengesiz manyetik alanlar yönteminde ise mıknatısların manyetik alan konfigürasyonu değiştirilir. Yani kuvvetli manyetik alana sahip dış mıknatıslar ve merkeze yerleştirilen zayıf mıknatıslarla oluşturulan manyetik alan çizgileri boyunca plazma hareket ettirilir ve plazmanın altlık yüzeyine ulaşması sağlanır [47]. Buharlaştırma ve sıçratma ile biriktirme yöntemlerinin özellikleri Çizelge 3.4'te karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.4 Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerinin karşılaştırılması [49]

Buharlaştırma	Sıçratma
Düşük enerjili atomlar ($\sim 0,1$ eV)	Yüksek enerjili atomlar/iyonlar (1-10 eV) - Daha yoğun bir film - Daha küçük tane boyutu - Daha iyi yapışma
Yüksek vakum - Kaplamanın kalkma olasılığı yüksek - Daha düşük empürite	Düşük vakum Zayıf yönlendirme, girintili çıkıntılı yüzeylerin daha iyi kaplanması
Noktasal kaynak Üniformluk zayıf	Paralel düz kaynak Üniformluk daha iyi
Buharlaştan bileşenlerin hızları farklı Stokiyometri zayıf	Sıçratılan tüm bileşenler aynı hızda Stokiyometri korunur

3.3.2 Kimyasal buhar biriktirme

CVD yöntemi, kaplanacak malzemenin gaz halindeki bileşiğinin ortamdaki prekürsör malzemeleri ile, kimyasal reaksiyonları sonucunda film, toz ya da fiber olarak biriktirilmesi işlemidir [54]. CVD işlemi sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar genellikle piroliz, oksidasyon, indirgenme, hidroliz ya da bunların kombinasyonlarıdır. CVD işlemini kontrol eden ana parametreler, sıcaklık, basınç, reaksiyona giren gazların derişimi ve toplam gaz akışıdır [40].



Şekil 3.7 CVD yönteminin şematik diyagramı [54]

Şekil 3.7’de CVD yöntemi şematik olarak gösterilmektedir. Sıcak reaktör içinde taşıyıcı gazlardan oluşan bir sistemdir. Genellikle, sıcak reaktör içerisinde biriktirme işleminin yapıldığı altlık malzeme konveksiyon ya da radyasyon yolu ile ısıtılmaktadır. Kaynak bölgesinde, kaynak malzeme ısıtarak buhar fazına geçirilmekte ve sisteme giren taşıyıcı gazlar (He, Ar, N₂ gibi) ile reaksiyon bölgesine taşınmaktadır. Reaksiyon bölgesinde, altlık yüzeyine taşınan gazlar kimyasal olarak parçalanarak altlık yüzeyinde birikirler. Kimyasal parçalanma enerjisi ısı, optik veya elektriksel yöntemlerle karşılanır. Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan, yan ürünler buhar olarak sistemden uzaklaştırılır. Biriktirme işlemi, altlık sıcaklığının değişimi, gaz karışım basıncının değişimi ve bileşimin değişimi ile kontrol edilmektedir [47].

CVD yöntemi ile, metal tuzlarının hidrojen, azot veya metan ile reaksiyonu sonucunda saf metaller veya onların karbürleri ya da nitrürleri ile oksit kaplamalar elde edilmektedir. Çizelge 3.5’te CVD yönteminin uygulama alanları özetlenmiştir.

Çizelge 3.5 CVD yönteminin uygulama alanları [55]

Uygulama Alanı	Uygulama İçeriği
Mikroelektronik	Yarıiletkenler, dielektrikler
Elektronik	Metalik film (W, Pt, Mo, Al, Cu v.b.)
Seramik	Aşınmaya, korozyona, ısı şoka dayanıklı kaplamalar, seramik fiberler (SiC v.b.), seramik matrisli kompozitler (SiC/SiC, SiC/C v.b.)
Ferroelektrik	PbTiO ₃ , PbZrTiO ₃ v.b
Süper iletken	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ v.b.

Çizelge 3.6’da ise CVD yöntemi kullanmanın sağladığı avantajlar ve dezavantajlar özetlenmiştir.

Çizelge 3.6 CVD yönteminin genel olarak avantajları ve dezavantajları [56]

Avantajlar	Dezavantajlar
Hızlı film biriktirmek mümkündür.	Yüksek sıcaklık gerektirir.
Buharlaştırması zor olan malzemeler biriktirilebilir.	Karmaşık işlemler içerir.
Tekrar üretilebilirliği iyidir.	Toksik ve koroziv gazların yan ürün olarak açığa çıkması
Epitaksiyel filmler biriktirilebilir.	

Farklı CVD yöntemleri daha geniş uygulama alanları ve daha kaliteli kaplamalar üretmek üzere geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanları Çizelge 3.7’de anlatılmaktadır.

Çizelge 3.7 CVD türleri

Yöntemin İsmi	Açıklama
Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD)	Altlık malzeme sıcaklığının 25-450 °C olduğu aralıklarda, 1-100 Pa sistem basıncı altında, düşük frekans (200-300 kHz), radyo frekansı (13,6 MHz) ve mikrodalga frekansı (2,56 GHz) kullanılarak oluşturulan elektromanyetik enerjinin oluşturduğu plazma ortamında yapılan kimyasal buhar biriktirme işlemidir [47], [54].
Alçak Basınç Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (LPCVD)	Sistem basıncının düşük olduğu (1 mtorr-1 torr), sıcaklığın (600-900 °C) kontrollü olduğu, kimyasal bozunma için gerekli aktivasyon enerjisinin ısı ile sağlandığı, yüksek sıcaklıklarda yapılabilen, geniş altlık yüzeylerine uygulanabilen bir biriktirme yöntemidir [47], [54].
Lazer Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (LECVD)	Kimyasal reaksiyonu aktive etmek için koherent, monokromatik, yüksek enerjili fotonlar üreten bir lazerin kullanıldığı, basıncın 100-1000 Pa arasında olduğu, PECVD ile benzer bir sıcaklık aralığında gerçekleşen bir biriktirme yöntemidir [54].
Organometalik Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (OMCVD)	Bir ya da daha fazla metal-karbon kovalent bağı içeren bileşiklere organometalikler denir. Organometalik kaynak malzeme kullanılarak yapılan biriktirme işlemi, organometalik kimyasal buhar biriktirmedir. 600-800 °C sıcaklık aralığında, atmosferik basınç ve düşük basınçlarda (~2,7-26,7 kPa), kimyasal bozunma için gerekli aktivasyon enerjisinin ısı ile sağlandığı biriktirme yöntemidir [55].

Çizelge 3.8’de bahsedilen yöntemlerin dışında kullanılan diğer bir CVD yöntemi ise ALD’dir. Bu ileri seviye CVD yöntemi, tez çalışmamızda kullanılmıştır ve bir sonraki bölümde detaylı olarak anlatılmaktadır.

Şimdiye kadar anlatılmış olan biriktirme yöntemleri Çizelge 3.8’de birbirleri ile karşılaştırılmaktadırlar.

Çizelge 3.8 İnce film biriktirme yöntemlerinin karşılaştırılması [49]

Yöntem	Malzeme	Üniformluk	Empürite	Film Yoğunluğu	Biriktirme Hızı (Å/s)	Altlık Sıcaklığı (°C)	Maliyet
Isıl Buharlaştırma	Metal ya da düşük ergime sıcaklığına sahip malzemeler	Zayıf	Yüksek	Zayıf	1-20	50-100	Çok Düşük
Elektron Demeti ile Buharlaştırma	Metal ve dielektrik malzeme	Zayıf	Düşük	Zayıf	10-100	50-100	Yüksek
Sıçratma	Metal ve dielektrik malzeme	Çok iyi	Düşük	İyi	Metal ~100 Dielektrik ~1-10	~200	Yüksek
PECVD	Özellikle dielektrik	İyi	Çok düşük	İyi	10-100	200-300	Çok Yüksek
LPCVD	Özellikle dielektrik	Çok iyi	Çok düşük	Çok iyi	10-100	600-1200	Çok Yüksek

3.3.2.1 Atomik Kaplama Yöntemi

Atomik kaplama yöntemi, belli süre içerisinde tek atom katmanı büyüklüğünde ince film oluşturabilecek kadar ileri seviyede bir kimyasal kaplama yöntemidir. ALD’nin diğer ince film biriktirme yöntemlerinden en belirgin farkı, kendi kendini sınırlayıcı bir doğaya sahip olmasıdır. Yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar birbirlerini takip ederler. Yani, doymuş yüzey reaksiyonlarına dayanan bir kimyasal gaz fazında ince film biriktirme de

denilebilir. ALD’de kaynak malzeme gaz fazında reaktör içerisine doldurulur. Bu işlemi her defasında sırası ile doldurma ve tahliye periyotları izler. Her bir prekürsör, yüzeyi doyururken bir tek katman oluşturur. Bu tek katmanın kalınlığı, prekürsörün altlık yüzeyine karşı ne kadar reaktif olduğu ile ilgilidir. Tüm bu bahsedilenlerden çıkan sonuçlara göre ince film büyüme mekanizmasında pek çok avantaj sağlanacağı söylenebilir. Bu avantajlar, mükemmel bir komformallık, üniformalık, basit ve kesin film kalınlığı elde edebilmektir [42].

ALD, 1970’lerin sonuna doğru Suntola ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve atomik katman epitaksi (ALE-atomic layer epitaxy) adı ile kullanılmıştır. İlk olarak ışıklı elektronik görüntüleme ekranı uygulamaları için ALD kullanarak yüksek kalitede ZnS ince film üretmişlerdir.

1980-1990 yılları arasında düz panel matrisler için ALD yöntemi kullanılarak üretim yapılmıştır. 1980’lerin sonuna doğru ticari olarak ilk defa Ar-Ge alanında ALD kullanılmıştır. 1990’ların sonunda ise yarıiletken endüstrisinde kullanım alanı bulmuştur. ALD için literatürde farklı isimler kullanılmaktadır, bu isimler Çizelge 3.9’da gösterilmektedir.

Çizelge 3.9 ALD yöntemi için alternatif isimler [42]

İsim	İsim Kısaltma	İsim Vurgu
Atomik kaplama	ALD -Atomic layer deposition	Geneldir, çeşitli filmleri kapsar.
Atomik katman epitaksi	ALE -Atomic layer epitaxy	Orijinal ismidir, epitaksiyel filmler için kullanılır.
Atomik katman büyütme	ALG -Atomic layer growth	ALD gibidir, daha az kullanılır.
Atomik katman kimyasal buhar biriktirme	ALCVD -Atomic layer chemical vapor deposition	CVD ile olan ilişkisini vurgular.
Moleküler katman epitaksi	MLE -Molecular epitaxy	Moleküler bileşenleri yani prekürsörleri vurgular.
Dijital katman epitaksi	DLE -Digital layer epitaxy	Sayısal kalınlık kontrolünü vurgular.

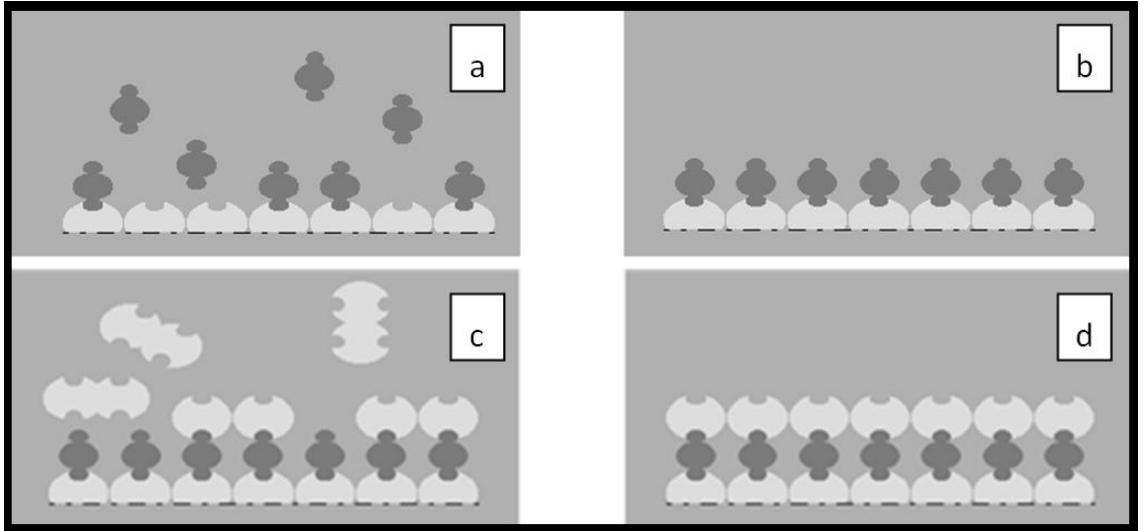
ALD Prosesi, kimyasal buhar biriktirme işleminin film büyümesini döngü başına gerçekleştiren özel bir modifikasyonudur.

Bir ALD döngüsü iki temel mekanizmadan oluşur: kimyasal adsorbsiyonla doyma işlemi, sıralı yüzey kimyasal reaksiyon işlemi.

Bir döngü ise dört basamak içerir:

- a) İlk prekürsöre maruz bırakma.
- b) Reaksiyon çemberini gaz akışı yoluyla doldurma ve boşaltma.
- c) İkinci prekürsöre maruz bırakma.
- d) Doldurma ve boşaltma

Bu döngü pek çok kez tekrarlanarak istenilen film kalınlığı elde edilebilir. Bir döngüyü oluşturan dört basamak Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 İki prekürsörlü ALD döngüsünün dört basamağı

Bir döngü, kullanılan reaktöre ve biriktirilen malzemeye bağlı olarak yaklaşık 0,5 ila bir kaç saniye arasında sürer ve biriktirilen filmin kalınlığı 0,1-3 Å arasında değişir. Döngü süresi, kısmi olarak film oluşum reaksiyonlarının reaktifliğine bağlıdır. ALD’de CVD’den farklı olarak reaksiyonların serbest enerjisinin (ΔG) negatif olması istenir. Her çevrim sonucu elde edilen film kalınlığı prekürsörlerin molekül boyutuna bağlı olabilir. Ayrıca yüzeydeki adsorpsiyon bölgelerinin sayısı adsorbe olan molekül miktarını etkiler [57].

Prekürsörler yüzeye kimyasal olarak adsorbe olup yüzeyi doymuş hale getirdikten sonra yüzeye daha fazla adsorbe olmazlar. Bu şekilde oluşan filmin büyümesi kendi

kendini sınırlayıcı olur. Yani biriktirilen filmin malzeme miktarı her bir döngü için sabittir. Bu özellik ALD'yi CVD'ye göre avantajlı hale getirir. Çevrim sayısına göre filmin kalınlığı kontrol edilebilir, mükemmel bir konformalite sağlar.

ALD prosesi, 0,1-5 mbar basınç, 50-400 °C arasında bir sıcaklıkta ve 0,3-1,0 SLM (dakika başına litre miktarı-Standard Liter per Minute) gaz akış hızı sağlayan reaksiyon odası içinde gerçekleşir [58].

Pek çok ALD prosesi moleküler prekürsörler ile yapılmaktadır. Çünkü elementel prekürsörleri gaz fazına geçirebilmek her zaman mümkün değildir. Bu yüzden çok az sayıda elementel prekürsör ALD prosesinde kullanılır.

ALD yöntemi ile üretim yapabilmek için özel tasarım cihazlara ihtiyaç vardır.

Dört çeşit ALD reaktörü vardır:

Kapalı sistem reaktörler: Reaksiyon odasının duvarları prekürsörlerin geçişini etkileyecek şekilde tasarlanmıştır.

Açık sistem reaktörler: Reaksiyon odası oldukça geniştir ve duvarları prekürsörlerin geçişini etkileyecek şekilde tasarlanmıştır.

Yarı kapalı sistem reaktörler: İki altlık ile bir kanal oluşturulur, prekürsörler iki altlık arasında beslendirilirler.

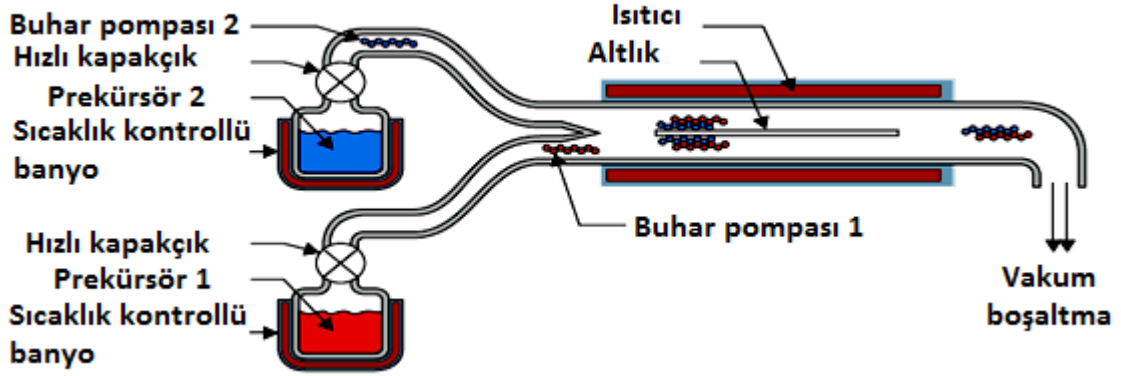
Yarı açık sistem reaktörler: Yarı kapalı sistemlere benzerler ancak prekürsör kanalının bir tarafı altlık diğer tarafı ise gaz sınırlayıcıdır [59]. En sık kullanılan kapalı sistem reaktörlerdir. ALD reaktörleri oldukça karmaşık sistemlerdir.

ALD reaktörünün ana parçaları şunlardır:

Taşıyıcı gazlar (genellikle inert gazlar N₂ ya da Ar)

- Kaynak türleri (gaz, sıvı, katı kaynaklar)
- Kaynakların sıra ve akış kontrolü
- Reaksiyon odası
- Reaksiyon odasının ve kaynak ısısının sıcaklık kontrolü
- Buhar pompalama ve boşaltma ile ilgili gereçler [42].

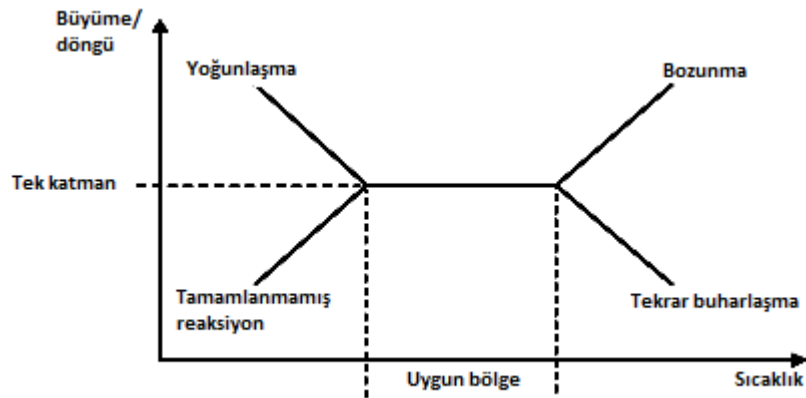
Şekil 3.9’da kapalı sistem ALD reaktörü resmedilmiştir.



Şekil 3.9 Kapalı sistem ALD reaktörü [42]

Kapalı sistemlerde prekürsörler sıcaklık kontrollü banyolar içerisinde tutulurlar. Bu banyoların içinde prekürsörlerin çıkmasını sağlayan çok hızlı bir şekilde açılıp kapanabilen kapakçıklar vardır. Sırasıyla buhar halindeki prekürsörler buradan çıkarak reaktör odası içindeki altlık yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olurlar. Taşıyıcı gaz olarak azot ya da argon gazları kullanılarak artık prekürsörler ve oluşan yan ürünler sistemden uzaklaştırılır.

Düzgün bir film elde edebilmek için ALD reaktörünün sıcaklık aralığı 50-400 °C’dir. Bu sıcaklık aralığında prekürsörler altlık yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olurlar ve altlık sıcaklığından etkilenmeden kendi kendine bir büyüme gerçekleşir.



Şekil 3.10 ALD’nin uygulanabilir sıcaklık aralığı [42]

Şekil 3.10’da sıcaklık ile büyümenin nasıl değiştiği gösterilmektedir. Eğer sıcaklık çok düşük, büyüme hızı çok fazla ise bir döngü sonucu birden fazla tek katman oluşuyor demektir. Ayrıca yüzeyde kimyasal bir adsorpsiyon yerine fiziksel adsorpsiyon

gerçekleşir. Sıcaklık çok düşük, büyüme hızı çok yavaşsa yüzeyde tamamlanmamış reaksiyonlar vardır. Çünkü yüzey reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi yoktur. Eğer sıcaklık çok yüksek, büyüme hızı fazla ise prekürsörler bozunurlar. Sıcaklık çok yüksek, büyüme hızı yavaşsa tekli katmanlar altlık yüzeyinden ayrılırlar ve filmin büyümesi yavaşlar [42].

ALD Prekürsörleri: Başarılı bir ALD işlemi için prekürsörler kimyasal özelliklerine göre seçilirler. ALD prekürsörlerinden beklenen özellikler:

- Yüksek gaz basıncı
- Isıl olarak kararlı
- Tamamlayıcı prekürsör ile reaksiyona girme eğilimi çok yüksek
- Altlık yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olma
- Altlık yüzeyine karşı korozif davranmama
- Safılık
- Kendi kendine bozunmama
- Uçucu olmama
- Yan ürünlerle reaksiyona girmeme

CVD ile biriktirilen her malzeme ALD ile biriktirilemez. Çünkü ALD işlemi için prekürsörlerin gaz basınçlarının yüksek, ısıl olarak kararlı ve düşük sıcaklıklarda reaksiyona girme eğilimlerinin yüksek olması gibi pek çok özellik aranır. Bu da ALD için sınırlayıcı bir durumdur. Çizelge 3.10'da ALD ile hangi filmlerin biriktirilebileceği açıklanmıştır.

Çizelge 3.10 ALD ile biriktirilen ince film malzemeleri [42]

II-VI bileşenleri	ZnS, ZnSe, ZnTe, $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$, CaS, SrS, BaS, $\text{SrS}_{1-x}\text{Se}_x$, v.b.
II-VI bileşenleri	ZnS, CaS v.b.
III-V bileşenleri	GaAs, AlAs, AlP, InP, GaP, InAs, v.b.
Fosforlar	SrS:M (M = Ce, Tb, Pb, Mn, Cu)
Yarıiletkenler / Dielektrik	AlN, GaN, InN, SiN_x
Metalik	TiN, TaN, NbN, MoN
Dielektrik	Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , La_2O_3 , SiO_2 , v.b.
Transparan iletkenler / Yarıiletkenler	In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{:X}$ (X = Sn, F, Zr), SnO_2 , ZnO, ZnO:Al
Süper iletkenler	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
Diğer üç çeşit bileşene sahip olanlar	LaCoO_3 , LaNiO_3
Floridler	CaF_2 , SrF_2 , ZnF_2
Elementler	Si, Ge, Cu, Mo, W
Diğerleri	La_2S_3 , PbS, In_2S_3 , CuGaS_2 , SiC

ALD diğer yöntemlere göre daha yavaş film biriktirse de diğer kaplama yöntemlerine göre konformallığı çok daha iyi olduğu için nano yapılı bir yüzeyin üstüne düzgün ve ince bir kaplama yapmak için idealdir. Ayrıca ALD ile düşük sıcaklıklarda üniform ve istenilen kalınlıklarda film üretilebilirken diğer yöntemlerle bu kadar düşük sıcaklıklarda kaplama yapılamamaktadır. Çizelge 3.11’de ALD ve CVD yöntemleri genel olarak karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.11 ALD ve CVD'nin karşılaştırılması [58]

ALD	CVD
Dijital (nm/döngü)	Analog (nm/dakika)
Yüzey kontrollü	Proses parametresi kontrollü
Yüksek doğrulukta kalınlık	Yüksek büyüme hızı
Yüksek reaktiviteye sahip kaynak malzemesi	Karışabilir kaynak malzemeleri
Akış dinamiği çok önemli	Proses parametreleri çok önemli

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, hassas optik algılama amacına yönelik olarak ALD, sıçratma ve ısıtma işlemi ile üretilen plazmonik davranış gösteren metalo-dielektrik nano kompozit filmler üretilmiş, yapısal ve optik olarak karakterize edilmiştir. Önce metal ve dielektrik katmanların en yüksek optik sensör hassasiyeti için spektral ve geometrik optimizasyonu Fresnel denklemlerini temel alan Winspall simülasyon programı ile modellenmiştir. Üç farklı konfigürasyon modeli içerisinde en yüksek sensör hassasiyetini sağlayan konfigürasyon belirlenmiştir. Bu konfigürasyon üzerinden ileriki çalışmalarda kullanılması düşünülen lazer kaynağının dalga boyuna (632,3 nm) göre en iyi algılama hassasiyetini sağlayan katman kalınlıkları sırası ile 24 nm altın, 34 nm gümüş ve 142 nm alümina olarak belirlenmiştir. Daha sonra borofloat cam altlık üzerine DC sıçratma yöntemi ile altın ve gümüş biriktirilmiş, en üst katman olarak da ALD ile alümina biriktirilmiştir. Sonra da yapılan ısıtma işlemi ile yüzeyde alümina nano yapılar oluşturulmuştur. Son olarak, alümina nano yapıları yüzey 10 nm altın ile kaplanarak altın nano yapıları yüzeyler elde edilmiştir. Üretilen bu üç farklı yüzeye sahip metalo-dielektrik nano kompozit filmler SEM ve AFM cihazları ile yapısal olarak karakterize edilmişlerdir. Isıtma işlemi uygulanmayan ve ısıtma işlemi ile yüzeyinde alümina nano yapılar oluşturulan sensörlerin kesit alanları SEM ile incelenmiş ve yüzey EDS analizleri yapılmıştır. Ayrıca ısıtma işlemi uygulanmayan sensörün XRD analizi yapılmıştır. Yüzey pürüzlülükleri ise AFM ile ölçülmüştür. LAMBDA 750 UV/Vis/NIR spektrometre cihazında bu üç sensörün toplam yansıtma, geri saçılma, geçirgenlik davranışları belirlenmiştir. Emme eğrileri ise yansıtma ve geçirgenlik eğrileri kullanılarak oluşturulmuştur. Alümina nano yapıları ve altın nano yapıları sensörlerin LAMBDA 750

UV/Vis/NIR spektrometre cihazı içinde, farklı kırılma indisine sahip ortamlardaki (hava, saf su, gliserinli su) yansıma davranışları belirlenmiştir.

4.1 Metal ve Dielektrik Katmanların En Yüksek Optik Sensör Hassasiyeti için Spektral ve Geometrik Optimizasyonu

Yüzey plazmonu (Surface plasmon-SP) temeline dayalı optik sensörlerin moleküler algılamada kullanımında aranan en önemli özelliklerden biri de hassasiyettir. Bu bölümde, altın, gümüş ve alümina katmanlara sahip CPWR sensörlerinin yansıma açısına bağlı olarak değişen algılama hassasiyetlerini arttırmak için, gönderilen lazer ışığının dalga boyu ve film katmanlarının kalınlıkları, Fresnel denklemlerini temel alan Winspall simülasyon programı kullanılarak optimize edilmiştir. En uygun konfigürasyonu tespit etmek üzere üç farklı katman konfigürasyonu için hassasiyet hesaplamaları yapılmıştır: (I) altın-alümina, (II) gümüş-alümina, (III) altın-gümüş-alümina. Biyo katman (en üst katman) yani algılanması istenen moleküllerin bulunduğu katmanın kırılma indisinin 1,330-1,385 değerleri arasında değiştiği varsayılarak bu aralıktaki ortalama hassasiyet değerleri, metalik ve dielektrik katman kalınlıklarının fonksiyonu olarak iki boyutlu haritalar halinde gösterilmiştir. Bu optimizasyon çalışması, altın, gümüş ve alümina katmanlara sahip açısız tarama temeline dayalı CPWR sensörlerinin geometrik ve spektral parametrelere bağlı olarak algılama hassasiyetlerinin nasıl değiştiğinin anlaşılması bakımından önemlidir.

4.1.1 Modelleme

Plazmonik sensörleri daha hassas hale getirerek geliştirmek, araştırmacıların ilgilendiği bir alandır. Literatürde farklı hassasiyet tanımlamaları vardır. Bu çalışmada kullandığımız matematiksel tanımlama, açısız sorgulama ile hassasiyet ölçümü yapılmasıdır [60]. Bu tanımlama ise,

$$IS_{\theta} = \frac{(\partial \theta_r / \partial n_{bk})}{\partial \theta_{FWHM}} \quad (\text{RIU}^{-1}), \quad (4.1)$$

olarak ifade edilir.

θ_r rezonans açısını, n_{bk} biyo katmanın kırılma indisini ve $\partial \theta_{FWHM}$ rezonans genişliğini (full width half maximum-FWHM) gösterir. Hassasiyeti daha iyi hale getirebilmek için evanescent dalga nüfuziyet derinliği ve biyo katman kalınlığı hesaba katılmıştır,

$$S_{CPWR} = \frac{IS_{\theta}}{1 - e^{(-2^{t_{bk}}/h_{ev})}} \quad (\text{RIU}^{-1}), \quad (4.2)$$

t_{bk} , biyo katman kalınlığı ve h_{ev} , en üst katmandaki evenesent dalga nüfuziyet derinliğini tanımlamaktadır,

$$h_{ev} = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{[n_{bk}(n_{bk} - n_m)]}} \quad (\text{nm}), \quad (4.3)$$

λ dalga boyu, n_{bk} ve n_m ise biyo katman ve metalin kırılma indisleridir. S_{CPWR} 'i normalize etmek, modellenmesi yapılan CPWR sensörün ne kadar hassas olduğunu anlaşılmasını kolaylaştırır.

$$S_{norm} = \frac{S_{CPWR}}{S_{SPR}} \quad (4.4)$$

S_{norm} , geleneksel SPR sensörden CPWR sensörün kaç kat daha hassas olduğunu anlaşılmasını sağlar. Çeşitli malzemelerin performanslarını karşılaştırmak için kalite faktörü ve başarı değeri (FOM) tanımları kullanılmaktadır [61]. Bu tanımlar sadece malzeme özelliğini açıklar. Yani sadece spektral alanda optimizasyon yapılıyorsa ve değişen tek şey malzeme türü ise bu tanımları kullanmak uygun olur. Fakat çalışmamızda hem spektral hem de fiziksel alanda optimizasyon yapılmaktadır. Bundan dolayı S_{CPWR} değerinin 50 nm'lik altın katmana sahip olan geleneksel SPR sensörün hassasiyet değerine bölünmesi ile elde edilen normalize hassasiyet S_{norm} sensörde performans belirleyici olarak kullanılmaktadır. Biyo katmanın en yüksek ve en düşük kırılma indisi aralığı boyunca elde edilen ortalama hassasiyet,

$$\bar{S}_{norm} = \frac{\sum_{a=1}^b S_{norm}(a)}{S_{SPR}} \quad (4.5)$$

Burada b , biyo katman kırılma indisin artış basamağı sayısıdır. Görünür dalga boyu aralığında altın ve gümüşün güçlü rezonans tepkisine ve düşük kayıplara sahip olması plazmonik uygulamalarda en çok bu metallerin kullanılmasına neden olmuştur. Bu sebepten çalışmamızda plazmonik katman olarak bu iki metal seçilmiştir. Ayrıca dielektrik tabaka olarak kullandığımız alümina hem metal yüzeyinin oksitlenmesini önlemesi hem de plazmonik modu dalga kılavuzu moduna dönüştürmesi bakımından önemlidir. Alüminanın biyo sensör uygulamalarının geliştirilmesinde kullanılmasının en önemli sebeplerinden biri de biyo uyumlu bir malzeme olmasıdır. Gümüşün ısı kararlılığı altından düşüktür ve oksitlenme sorunu vardır. Bu yüzden altın her zaman

basit SPR sensörlerde plazmonik katman olarak kullanılır. Tasarladığımız CPWR sensörlerden biri olan ve altın-gümüş-alümina katmanlardan oluşan model III diye isimlendirdiğimiz yapı sayesinde, tek plazmonik katmandan oluşan tasarımlardaki dezavantajlar ortadan kaldırılmıştır. Soğurmalı bir ortamın kırılma indisi kompleks bir sayıdır ve ortamın kompleks dielektrik sabitinin bir fonksiyonudur. Kompleks kırılma indisi $N = n' - i n''$ olarak yazılabilir. n' ve n'' sırası ile kırılma indisinin gerçekte ve sanal kısımlarıdır. SP sistemlerde prizma malzemesi olarak genellikle bir tür cam olan BK7 kullanılır. Prizma malzemelerinin kırılma indisleri 1,5 ve 1,76 arasında optik özelliklerine bağlı olarak görünür dalga boyu aralığında değişir. Çalışmamızda sabit kırılma indisi hesaplamaları için kullanılan prizma, üçgen şeklindeki BK7 cam olarak varsayılmıştır ve kırılma indisi 1.51'dir. Ayrıca sensör katmanlarının kırılma indisleri, literatürden alınan değerleri interpolate ederek elde edilmiştir [62], [63].

4.1.2 Optimizasyon

Metal ve dielektrik katman içeren üç farklı yapısal model tasarlanmıştır.

Model I: cam prizma, altın, alümina, biyo katman;

Model II: cam prizma, gümüş alümina, biyo katman;

Model III: cam prizma, altın, gümüş, alümina, biyo katman.

Çizelge 4.1'de bu modeller toplu olarak gösterilmiştir. Detaylı optimizasyon adımları şu şekildedir:

İlk olarak literatürden alınan katman kalınlık değerlerine yakın değerler kullanılarak çalışmaya başlanılmıştır. Ve bu üç model için optimizasyonun ilk adımı boyunca biyo katman kırılma indisi 1,33 olarak sabitlenmiştir. 400-900 nm arasında değişen görünür dalga boyları 100 nm'lik adımlarla taranmıştır. Daha sonra 550-700 nm arasındaki dalga boyları için daha detaylı bir tarama yapılmış ve tarama adımı 10 nm'ye kadar düşürülmüştür. Böylece en iyi hassasiyeti elde edebileceğimiz optimum dalga boyuna ulaşılmıştır. Sonraki basamakta dalga boyu bulunan optimum noktada sabit tutulmuş ve Fresnel yansıma denklemleri ((4.1), (4.2) ve (4.3) numaralı denklemler) kullanılarak kalınlıklar optimize edilmiştir. Biyo katmanın sudaki düşük konsantrasyonlu moleküllerden oluştuğu ve kırılma indisinin 1,33-1,385 arasında olduğu varsayılarak,

0,005'lik değişimler ile hesaplamalar yapılmıştır. Tüm modeller için belirli katman kalınlıkları aralığında hassasiyet haritaları oluşturulmuştur. Dielektrik katman kalınlığı sabitken metal katman kalınlığı değiştirilmiş, daha sonra metal katman kalınlığı sabit tutulup, dielektrik katman kalınlığı arttırılıp azaltılarak hassasiyet değişimi gözlenmiştir. Son olarak, dielektrik ve metal katman kalınlıkları birlikte değiştirilmiştir. Sonuçta, en yüksek hassasiyet değerleri için katmanların optimum boyutları belirlenmiştir. Sonrasında elde edilen optimum boyutlar etrafında çok detaylı bir hassasiyet incelemesi yapılmıştır. Yani katman kalınlıklarının optimum değerinden daha kalın ve daha ince değerler için hassasiyet hesaplamaları yapılmıştır. 1,330-1385 aralığında değişen kırılma indislerinin her bir değeri için hesaplanan hassasiyet değerlerinin ortalamaları alınarak, optimum dalga boylarında, katman kalınlıklarının fonksiyonu olarak, optimum kalınlık kombinasyonlarının etrafında haritalandırılmıştır. Tüm bu optimizasyon adımları çalışmamızdaki 3 model için tekrarlanmıştır. Bu parametrik çalışma sonuçlarına dayanarak, kalınlığa bağlı olarak değişen hassasiyetler haritalandırılmıştır.

Çizelge 4.1 Bu çalışmadaki CPWR modelleri için taranan adım ve aralıklar

Model	Katmanlar	Kalınlık gösterimi	Aralıklar									
			Dalga boyu				Altın kalınlığı		Gümüş kalınlığı		Alümina kalınlığı	
			aralık (nm)	adımlar	aralık (nm)	Adımlar	aralık (nm)	adımlar	aralık (nm)	adımlar	aralık (nm)	adımlar
I	1. cam prizma 2. altın 3. alümina 4. biyo katman	$I(t_a, t_{al})$	400-900	6	550-700	16	25-60	8	-	-	120-148	15
II	1. cam prizma 2. gümüş 3. alümina 4. biyo katman	$II(t_g, t_{al})$	400-900	6	550-700	16	-	-	30-50	6	125-151	14
III	1. cam prizma 2. altın 3. gümüş 4. alümina 5. biyo katman	$III(t_a, t_g, t_{al})$	400-900	6	550-700	16	20-48	8	32-60	8	140-158	10

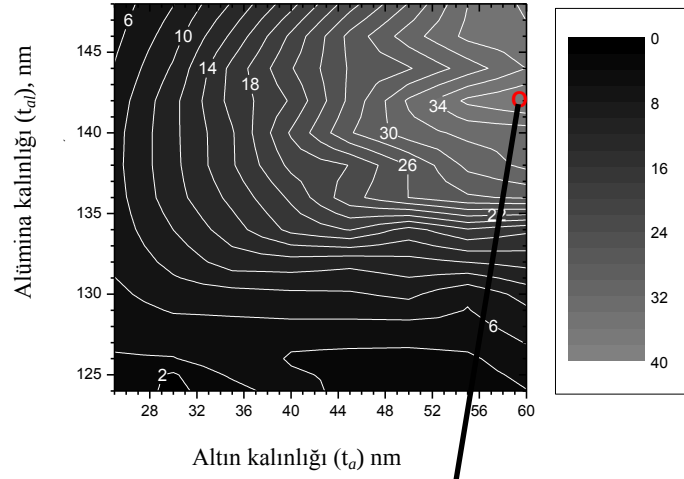
Üç farklı modelden elde edilen hassasiyet sonuçları, 50 nm altın katmana sahip sıradan bir SPR sensörün ortalama hassasiyet değeri (74 RIU^{-1}) kullanılarak normalize edilmiştir. Çizelge 4.2’de tüm modeller, optimum dalga boyları, optimum kalınlık kombinasyonları ve en yüksek hassasiyetler gösterilmektedir. Optimum dalga boyları model I, II, III için sırası ile 633, 590 ve 600 nm olarak bulunmuştur. Biyo katman kırılma indisinin 1,330-1,385 arasında değişen değerleri için ortalama hassasiyet değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.2’deki son sütunda, optimum kalınlık kombinasyonuna sahip CPWR sensörlerin, geleneksel bir SPR sensörden kaç kat daha hassas olabileceği gösterilmiştir.

Çalışmamızdan elde ettiğimiz en yüksek hassasiyete sahip model, 600 nm dalga boyunda, altın, gümüş ve alümina kombinasyonun (20, 40, 142) kalınlık değerlerinde elde edilmiştir. Bu kombinasyon ile hesaplanan hassasiyet, geleneksel SPR sensörlerin hassasiyetinden 60 kat daha iyidir.

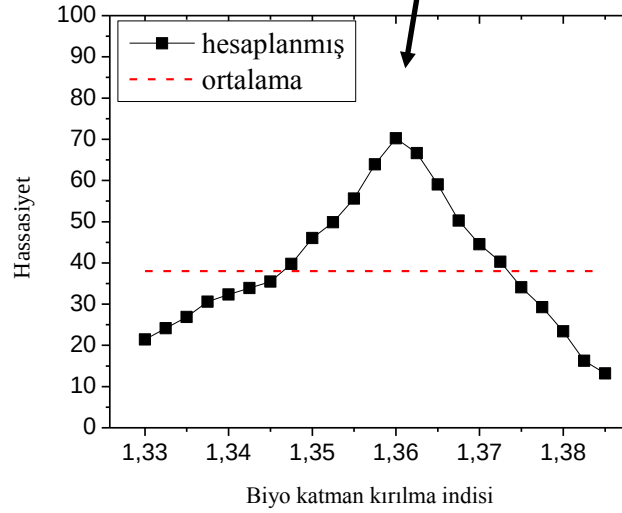
Çizelge 4.2 CPWR sensörler için hesaplanan en iyi hassasiyet sonuçları

		Dalga boyu (nm)	Optimum kalınlık kombinasyonu (altın-gümüş-alümina) (t_a - t_g - t_{al}) (nm)	Hassasiyet S_{norm}
Standart SPR (referans olarak)		600	(50, 0,0)	1
CPWR Modeller	I	633	(60, 0, 142)	38
	II	590	(0, 50, 139)	53
	III	600	(20, 40, 142)	60

Model I: Altın-alümina: Model I, altın, alümina ve biyo katmandan oluşur. Bu model için en iyi hassasiyet değerini veren dalga boyu 600 nm'dir. Şekil 4.1 (a)'da model I'in altın ve alümina katman kalınlıklarının fonksiyonu olarak hassasiyet dağılımı gösterilmektedir. Şekil 4.1 (b)'de biyo katman kırılma indisinin 1,330-1,385 aralığında değişen değerleri için hesaplanmış ortalama hassasiyet değerleri görülmektedir. Şekil 4.1 (a)'da hassasiyet, altın ve alümina katman kalınlıklarının fonksiyonu olarak haritalandırılmıştır. Altın kalınlığının daha fazla ve alümina katman kalınlığının 131 ve 136 nm olduğu bölgelerde hassasiyet keskin bir şekilde artmıştır. Şekil 4.1 (a)'da ortalama hassasiyetin en yüksek olduğu kalınlık kombinasyonunun (60, 142) bulunduğu bölge kırmızı halka ile işaretlenmiştir. Şekil 4.1 (b)'de ise bu kalınlık kombinasyonu (60, 142) için hassasiyetin biyo katman kırılma indisi ile değişimi gösterilmektedir. Burada açıkça görülüyor ki bu koşullarda hassasiyetin biyo katman kırılma indisi ile değişimi üniform değildir. Biyo katman kırılma indisi 1,36 değerinde iken hassasiyet en yüksek değere (70) ulaşır ve ardından ani bir şekilde 13'e kadar düşer. Buna rağmen ortalama hassasiyet hala iyi bir değerdedir (38).



(a)

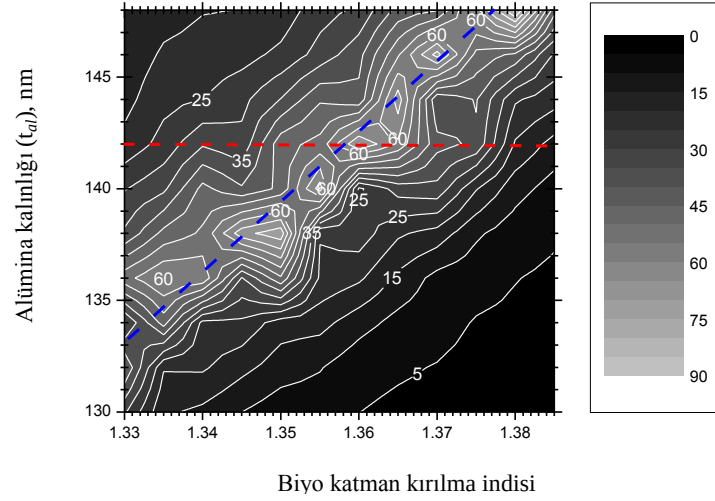


(b)

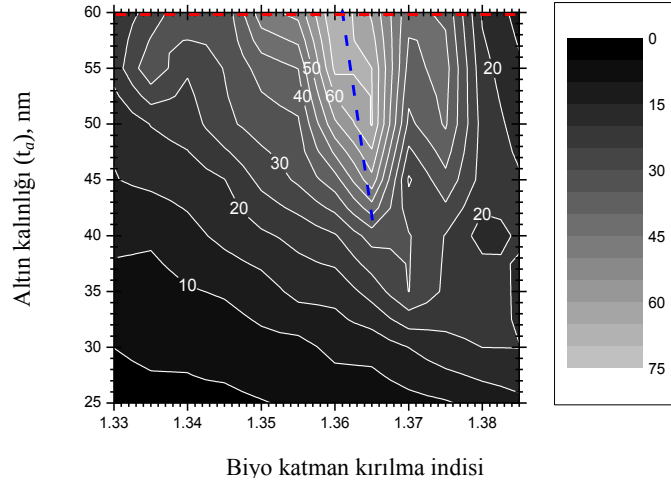
Şekil 4.1 (a) Model I için 633 nm dalga boyunda, altın ve alümina katman kalınlıklarının fonksiyonu olarak çizilen ortalama hassasiyet haritası (b) altın-alümina kalınlık kombinasyonunun en iyi değeri için (60, 142) biyo katman kırılma indisi boyunca hassasiyet değişimi

Şekil 4.2 (a) ve (b), değişen biyo katman kırılma indisi ile optimum hassasiyetin değişimini gözlemleyebilmek amacı ile çizilmiştir. Şekil 4.2 (a), altın kalınlığı sabit iken alümina kalınlık değişiminin hassasiyeti nasıl etkilediğini açıklar. $t_{al}=148$ nm (t_{al} =alümina katmanının kalınlığı) ve $n_{bk}=1,38$ (n_{bk} =biyo katmanının kırılma indisi) iken en yüksek hassasiyet 86,3'tür. Şekil 4.2'de en yüksek değerlerin gösterildiği mavi bir çizgi bulunmaktadır. Alümina kalınlığı ile biyo katman kırılma indisi arasında doğrusal bir ilişki görülmektedir. Daha dar bir biyo katman kırılma indisi aralığında (1,33-1,385),

ortalama hassasiyetin en yüksek değeri 38'den daha fazladır. Şekil 4.2 (b)'de alümina kalınlığı 142 nm'de sabit tutulduğunda, altın kalınlığının ve biyo katman kırılma indisinin bir fonksiyonu olarak hassasiyet değişimi gösterilmektedir. Altın kalınlığı ve biyo katman kırılma indisi arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Buradan açıkça görülüyor ki hassasiyet dağılımı iki boyutlu Gaussian dağılımına yakın, $t_a=60$ nm (t_a = altın katmanın kalınlığı) ve $n_{bk}=1,36$ olduğu bölgede ise en yüksek hassasiyet değeri 70,2'dir.



(a)

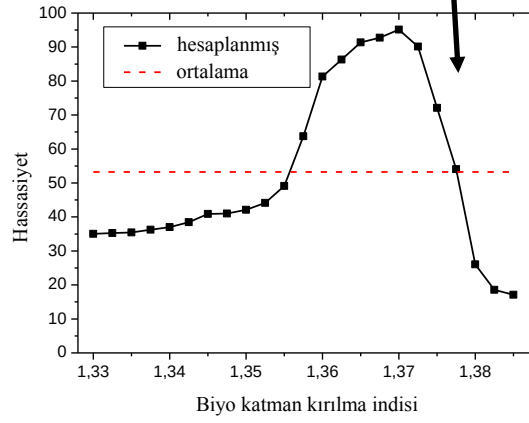
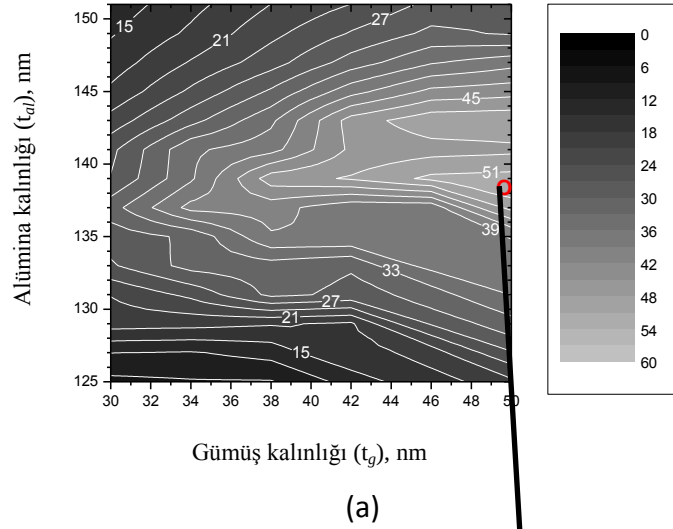


(b)

Şekil 4.2 Hassasiyet değişimi (a) sabit kalınlıktaki altın film ($t_o=60$ nm) ve sabit kalınlıktaki alümina film ($t_{al}=142$ nm)

Model II: Gümüş-alümina: Model II, gümüş, alümina ve biyo katmanlardan oluşur. Ortalama hassasiyet-kalınlık grafiği Şekil 4.3 (a)'da görülmektedir. Biyo katman kırılma

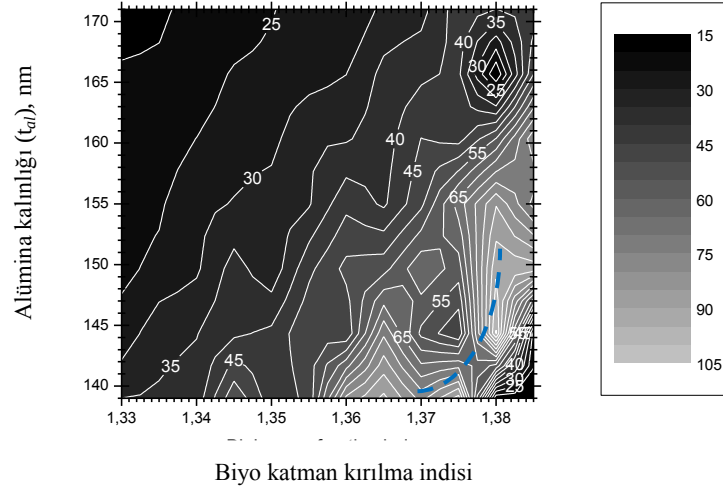
indisinin 1,330-1,385 olduğu aralıktaki değerler için tüm hassasiyetlerin ortalaması alınmış ve iki boyutlu hassasiyet haritası üzerinde gösterilmiştir. Şekil 4.3 (a)'da, $t_g=50$ nm (t_g = gümüş katmanın kalınlığı) ve $t_{al}=139$ nm iken en yüksek hassasiyet 53 olarak belirlenmiş ve bu kısım kırmızı bir halka ile gösterilmiştir. Burası bir nokta değil, en yüksek hassasiyetin elde edildiği bir bölgedir. Bu bölge, $38 \leq t_g \leq 50$ nm ve $135 \leq t_{al} \leq 145$ nm aralığı içerisinde kalır. Grafiğin geri kalan kısmına kıyasla, bu bölgede hassasiyet en yüksek değerlerdedir. Şekil 4.3 (b)'de en yüksek hassasiyet, $t_g=50$ nm ve $t_{al}=139$ nm olduğu durumda ortaya çıkmaktadır. Bu koşullarda ve $n_{bk}=1,37$ iken hassasiyet en yüksek değerine, 95'e ulaşır. $n_{bk}=1,37$ değerini geçtikten sonra hassasiyet keskin bir şekilde 17'ye düşer. Bunun sebebi ise rezonans eğrisinin derinliğinin ve genişliğinin azalmasıdır.



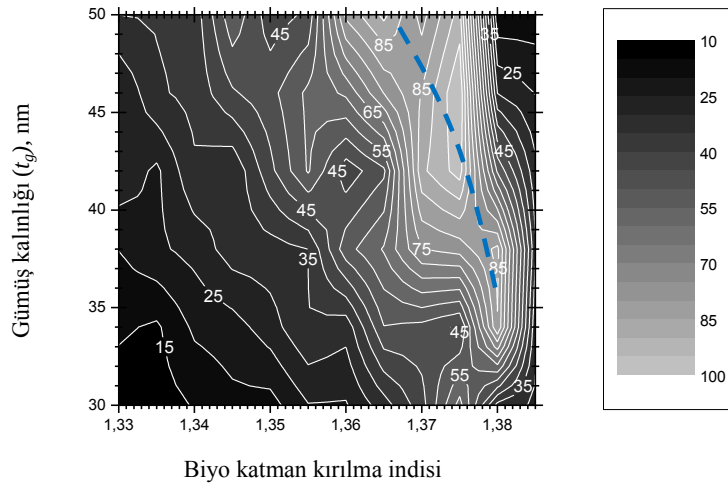
Şekil 4.3 (a) Model II için 590 nm dalga boyunda, gümüş ve alümina katman kalınlıklarının fonksiyonu olarak çizilen ortalama hassasiyet haritası (b) gümüş-alümina kalınlık kombinasyonunun en iyi değeri için (50, 139) biyo katman kırılma indisi boyunca hassasiyet değişimi

Şekil 4.4 (a) ve (b)'de biyo katman kırılma indisinin bir fonksiyonu olarak gümüş ve alümina kalınlıklarının ayrı ayrı hassasiyet üzerindeki etkileri gösterilmektedir. Gümüş kalınlığı 50 nm'de sabit iken, alümina kalınlığının ve biyo katman kırılma indisinin bir fonksiyonu olarak, Şekil 4.4 (a)'da bir hassasiyet haritası oluşturulmuştur. Burada iki hassasiyet bölgesi vardır. Biri $n_{bk}=1,37$ ve $t_{al}=139$ nm olduğu bölgede, diğeri ise $n_{bk}=1,38$ ve $t_{al}=150$ nm olduğu bölgenin etrafındadır. Buradan şu sonuca varabiliriz; kırılma indisi 1,36 ve 1,385 arasında değişen bir biyo katman ortamında, bir molekülün varlığı, yaklaşık 90 değerindeki bir hassasiyet ile öğrenmek mümkündür. Şekil 4.4 (b)'de alümina kalınlığı 139 nm'de sabit iken, gümüş kalınlığının ve biyo katman kırılma

indisinin bir fonksiyonu olarak, hassasiyet dağılımı görülmektedir. Hassasiyetin en yüksek ortalama değerdan (53) daha yüksek olduğu bazı yerel noktalar vardır. Bu noktalar $35 \leq t_g \leq 50 \text{ nm}$ ve $1.365 \leq n_{bk} \leq 1.380$ aralığında bulunan çok yüksek hassasiyetli bölgeler oluşturmuşlardır.



(a)

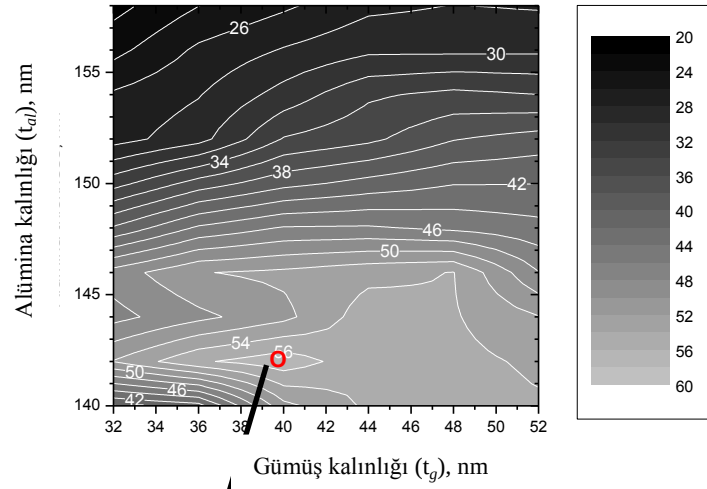


(b)

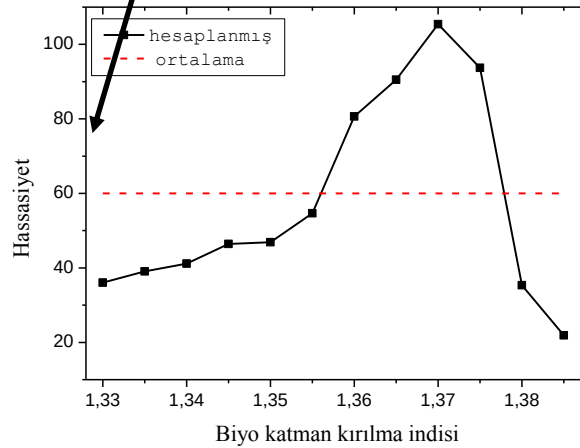
Şekil 4.4 Hassasiyet değışim haritası (a) sabit kalınlıktaki gümüş film ($t_g=50 \text{ nm}$) ve sabit kalınlıktaki alümina film ($t_{al}=139 \text{ nm}$)

Model III: Altın-gümüş-alümina: Model III’de öncelikle metal katman kalınlıklarından biri sabit kabul edilmiştir. Sonrasında diğerk metalik katman kalınlığı ve alümina kalınlığı optimize edilmiştir. Daha sonra ikinci metalik katman kalınlığı sabit tutularak, aynı

adımlar tekrar edilmiştir. Sonuç olarak, en yüksek hassasiyeti elde edebileceğimiz kalınlık kombinasyonuna ulaşılmıştır. Şekil 4.5 (a)'da model III' ün hassasiyet haritası görülmektedir. Altın, gümüş, alümina kalınlık kombinasyonu (20, 40, 142) iken en yüksek ortalama hassasiyet değeri (60) elde edilmiştir. Hassasiyet, metalik katmandan daha çok alümina katman kalınlığına bağlıdır. Şekil 4.5 (b)'de biyo katman kırılma indisinin fonksiyonu olarak hassasiyet değişimi gösterilmektedir. $n_{bk}=1,37$ iken hassasiyet en yüksek değere (100) ulaşmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.5 (a) Model III için alümina ve gümüş kalınlıklarının ($\lambda=600$ nm'de, $t_o=20$ nm iken) bir fonksiyonu olarak iki boyutlu hassasiyet haritası ve (b) optimum kalınlık kombinasyonunda (20, 40, 142), biyo katman kırılma indisi değişimine bağlı olarak hassasiyet dağılımı

Sonuç olarak, CPWR sensörlerin altın, gümüş ve alüminadan oluşan katmanlarının kalınlıkları optimize edilerek hassasiyet geliştirilmiştir. Çalışmamızdaki üç modelden en iyi sonucu veren altın, gümüş ve alümina katmanlardan oluşan model III olmuştur. Model III'ü elimizdeki 632,3 nm dalga boyundaki lazere göre tekrar optimize ettiğimizde ise altın, gümüş ve alümina katman kalınlıkları sırası ile 24, 34, 142 nm olarak bulunmuştur. Böylece üreteceğimiz CPWR sensörün nano kompozit filmini oluşturacak katman kalınlıkları ve katmanların biriktirilme sırası belirlenmiştir.

4.2 Metalik ve Dielektrik Katmanların Biriktirilmesi

Deneylerde altlık olarak borofloat saf camlar kullanılmıştır. Borofloat cam üzerine önce titanyum, altın kaplanmış, sonra gümüş ve son olarak da alümina kaplanmıştır. Kaplamalar yapılmadan önce camlara ultrasonik temizleme prosedürü uygulanmıştır.

0,7 mm kalınlığındaki borofloat altlığın boyutları 25x37,5 mm olacak şekilde Disco-DAD321 marka-model kesme cihazı (Şekil 4.6) kullanılarak kesilmiştir.



Şekil 4.6 Kesme cihazı

Bundan sonraki her adım ultrasonik temizleme cihazı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kesilen camlar hacimce 1:50 mikro deterjan:saf su karışımında 60 °C sabit sıcaklıkta, ultrasonik temizleme cihazı içerisinde, 10 dakika tutulmuştur. Daha sonra her bir cam tek tek birkaç dakika boyunca pamuk uçlu çubuklarla mikro deterjan-saf su karışımına batırılarak iyice sürterek temizlenmiştir. Camlar yine hacimce 1:50 mikro deterjan:saf su karışımında 60 °C sabit sıcaklıkta, 10 dakika tutulmuştur ve tekrar pamuklu çubuklarla temizlenip saf suda yıkandıktan sonra 60 °C'deki saf su dolu beherde 10

dakika bekletilmiştir. Sonrada aseton ile doldurulan başka bir behere camlar yerleştirilmiş ve 60 °C’de 10 dakika bekletilmiştir. Sonrasında camlar 60 °C’de metanol ile dolu beherde 5 dakika bekletilmiştir. Son olarak beherden alınan camlar azot tabancası kullanılarak kurutulmuştur.

Daha önce yaptığımız optimizasyon çalışmasına göre filmlerin geometrisi belirlendiğinden kaplama işlemleri buna göre yapılmıştır. Temizlenip kaplama yapılmaya hazır hale gelen camlar üzerinde ilk önce 3 nm Ti kaplanmıştır. Bu sayede altının cam yüzeyine bağlanabilmesi sağlanmıştır. Ti üzerine kaplanan 24 nm altın, üzerine 34 nm gümüş kaplanmıştır ve tüm bu metalik katmanlar biriktirilirken Kurt Lesker Axxis Thin Film Deposition System marka sıçratma (sputter) cihazı kullanılmıştır. DC sıçratma ile biriktirme yöntemi kullanılarak 300 DC voltajda, 5 mtorr basınçta, saniyede 1 nm biriktirme hızı ile kaplama yapılmıştır. Şekil 4.7’de kullanılan kaplama cihazı görülmektedir. Bu kaplama işlemleri bittikten sonra gümüş katmanın ALD reaktörü içerisinde kirlilik yaratmaması için altın ve gümüş katmanlardan oluşan film tavlansmıştır. Azot gazı ortamında önce dakikada 20 °C’lik sıcaklık artışı ile sıcaklık 200 °C’ye ulaşmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Ardından yine dakikada 20 °C’lik sıcaklık azaltılması ile soğutulmuştur.



Şekil 4.7 PVD ince film biriktirme cihazı

Daha sonra Beneq marka TFS 200 model ALD cihazı kullanılarak 142 nm’lik alümina katman biriktirilmiştir. Şekil 4.8’de kullanılan ALD cihazı gösterilmiştir. 200 °C hazne sıcaklığında deiyonize su ve tri-methyl-aluminum (Sigma Aldrich marka) prekürsörleri

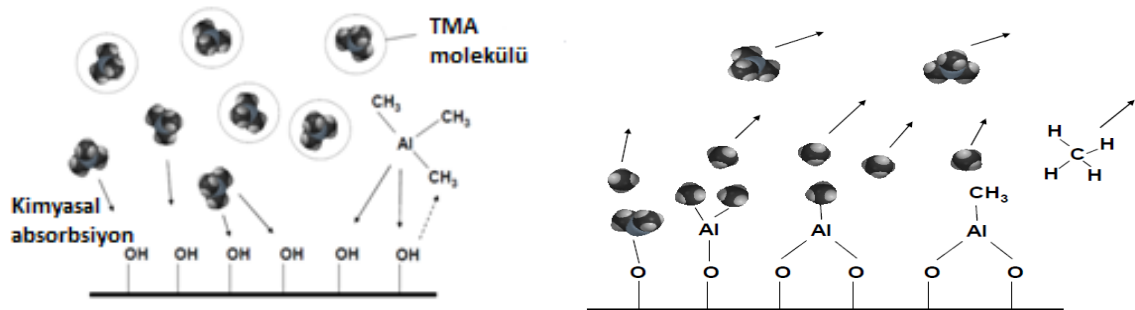
kullanılarak alümina katman biriktirilmiştir. İlk olarak reaktöre 25 ms hız ile TMA girişi yapılmıştır. Daha sonra reaktörün içi 20 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute- $\text{cm}^3/\text{dak.}$) akış hızındaki N_2 gazı ile 8 sn.'de boşaltılmıştır. Hemen ardından H_2O prekürsörü 25 ms hız ile reaktör içine gönderilmiştir. Son olarak yine reaktörün içi 20 sccm akış hızındaki N_2 gazı ile 8 saniyede boşaltılmıştır. Bu basamakların bitmesi ile bir döngü tamamlanmış ve tek atomik katman yüzeyde biriktirilmiştir. 142 nm kalınlığa ulaşıncaya kadar bu döngüler tekrarlanmıştır. İnce film biriktirme işlemlerinin hepsi ABD Louisville şehrindeki Louisville Üniversitesi Mikro/Nano Teknoloji Merkezi'ne bağlı temiz oda koşullarında yapılmıştır.



Şekil 4.8 ALD cihazı

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız ALD ile alümina film biriktirme işlemi, şu aşamalardan oluşur.

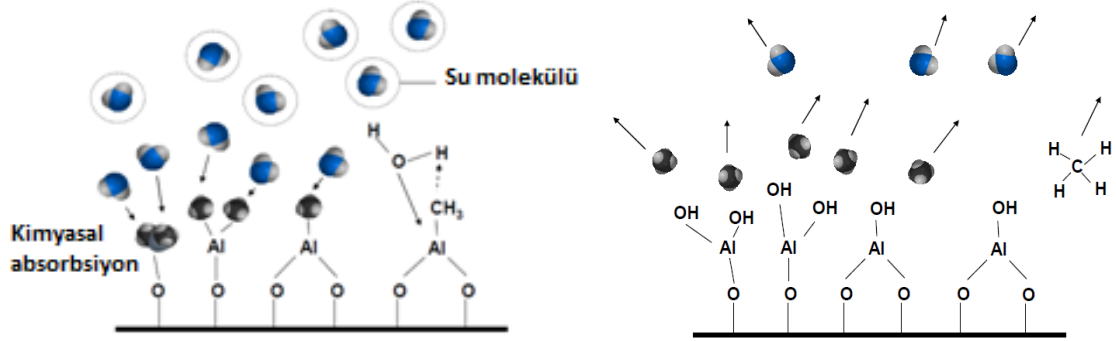
Alümina için prekürsörler gaz fazındaki trimetilalüminyum (TMA) ve su (H_2O)'dur.



Şekil 4.9 İlk prekürsörün altlık yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olması [64]

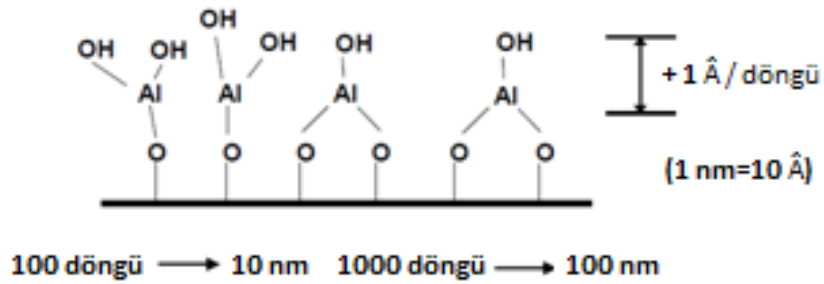
Öncelikle Si altlık yüzeyine H_2O molekülleri adsorbe olur. Böylece yüzeyde açık hidroksil (OH) uçları oluşur. Bu uçlar sayesinde sisteme gönderilen ilk prekürsör olan TMA

(Al(CH₃)₃) bu uçlara kimyasal olarak adsorbe olur. $\text{Al(CH}_3)_3 \text{ (g)} + \text{:Si-O-H (s)} \rightarrow \text{:Si-O-Al(CH}_3)_2 \text{ (s)} + \text{CH}_4 \text{ (g)}$ reaksiyonu gerçekleşir. TMA'daki CH₃ ile OH açık uçlarındaki H birleşerek CH₄ oluşturur. Yani reaksiyon sonucu metan (CH₄) açığa çıkar. Yüzeyde kalan O uçlarına Al(CH₃)₂ bağlanır. Yüzey TMA ile doyduktan sonra ortamda fazla TMA ve metan gazı kalır. Bu gazlar taşıyıcı gaz argon ile reaktör içerisinde uzaklaştırılır.



Şekil 4.10 İkinci prekürsörün kimyasal olarak adsorbe olması [64]

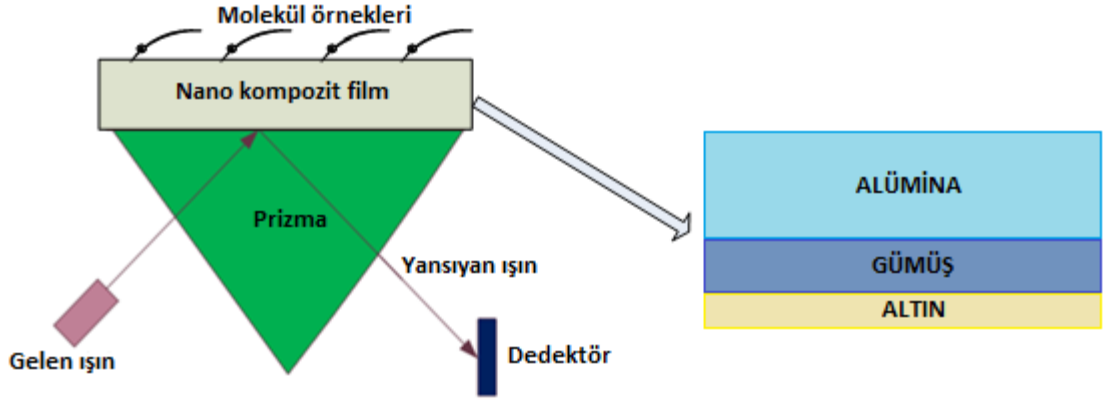
Ortama ikinci prekürsör olan H₂O molekülleri gönderilir ve açık olan metil grubuna kimyasal olarak bağlanırlar. H₂O'daki H'lerden biri CH₃ ile birleşerek CH₄'ü oluşturur, geriye OH açık uçları kalır. $2 \text{ H}_2\text{O (g)} + \text{:Si-O-Al(CH}_3)_2 \text{ (s)} \rightarrow \text{:Si-O-Al(OH)}_2 \text{ (s)} + 2 \text{ CH}_4 \text{ (g)}$ reaksiyonu gerçekleşir. Yüzey doyduktan sonra açığa çıkan metan gazı ve ortamdaki fazla H₂O molekülleri ortamdan uzaklaştırılır. Böylece bir döngü tamamlanmış olur.



Şekil 4.11 Bir döngü sonucunda oluşan katman [64]

Her bir döngü sonucu 1 Å kalınlığında film biriktirilir, bu da yaklaşık olarak 3 sn. sürer.

Şekil 4.12'da tez çalışmamız için üretimi yapılan iki metal ve bir dielektrik katmanlardan oluşan nano kompozit yapının genel bir görünümü mevcuttur. Sıçratma yöntemi kullanılarak cam altlık yüzeyine ilk olarak altın, ikinci katman olarak gümüş kaplandıktan sonra, üçüncü katman ise ALD ile alümina biriktirilerek oluşturulan filmidir.



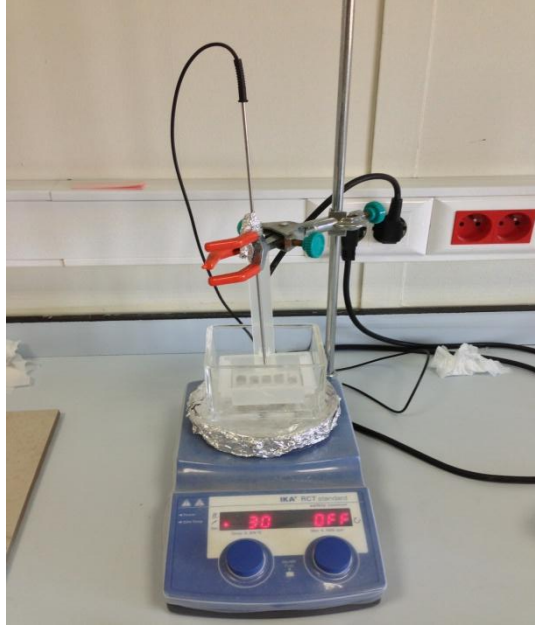
Şekil 4.12 Metalo-dielektrik nano kompozit filmden oluşan optik sensör

Bu sayede çok katmanlı nano kompozit bir film üretilmiştir. Uygulama alanı olarak seçtiğimiz optik sensörlerin algılama hassasiyetini arttırması bakımından ALD ile üretim yapmak çok kritiktir. Şekil 4.12’de görüldüğü üzere elektromanyetik ışın prizma yardımı ile güçlendirilerek sensör üzerindeki karakterize edeceğimiz moleküler örneğe ulaşmadan önce, üretmiş olduğumuz çok katmanlı metalo-dielektrik nano kompozit filmin içine doğru ilerlemektedir. Sensörün hassasiyetini belirlemek için yansıyan ışığın dedektörden algılanan özelliklerine bakılmaktadır. Yansıyan ışını iyi analiz edebilmek için ise gelen ışığın filmin içerisinde çok fazla kayıp yaşaması istenmez. Bunun için de nano kompozit yapı içerisinde elektromanyetik ışının polarizasyonunu değiştirecek iğnemi boşluk, gözenek, empürite, tane sınırı ve yüzey pürüzlülüğü olması istenmemektedir. Bu durumda ise biriktirilen filmin kalitesinin çok iyi olması gerekir. ALD ile tüm bu istenen özellikler sağlanırken üniform ve konformal bir yapıda oluşturulur.

4.3 Isıl İşlem ile Alümina Nano Yapıların Üretilmesi

Altın-gümüş-alümina katmanlardan oluşan ve sırası ile 24 nm, 34 nm ve 142 nm katman kalınlığına sahip dört adet nano kompozit filmden üç tanesine ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Isıl işlem ile nano yapı üretimi TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde, IKA RCT Standard marka ısıtıcı (Şekil 4.13) kullanılarak 60 °C sıcaklıktaki saf su (Millipore Direct-θ UV3 su iletkenlik değeri:18,2 MΩ.cm@25°C) içerisinde ilk numune 5 dakika, ikinci numune 10 dakika,

üçüncü numune 20 dakika bekletilmiş, bekleme süresi sonunda akan saf su ile yıkanan numunelerin sıcaklığı hızlı bir şekilde oda sıcaklığına düşürülmüştür.



Şekil 4.13 Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

Dördüncü numuneye ise ısıtma işlemi uygulanmamıştır. Isıtma işlemi uygulanan yüzeylerde alümina nano yapılar (nano pillars) oluşmaktadır ve işlem süresi arttıkça bu nano yapıların sayısı ve hacmi artmaktadır [39]. Isıtma işlem süresini 20 dakika olarak ayarladığımızda alümina yüzeyinde fark edilebilir alümina nano yapılar oluşmuştur, bu nano yapıların üzerinde Kurt Lesker Axxis Thin Film Deposition System marka sıçratma (sputter) cihazı (Şekil 4.7) kullanarak DC sıçratma yöntemi ile 10 nm altın biriktirilmiştir. Böylece altın-gümüş-alümina katmanlardan oluşan altın nano yapıya sahip bir LSPR elde edilmiştir.

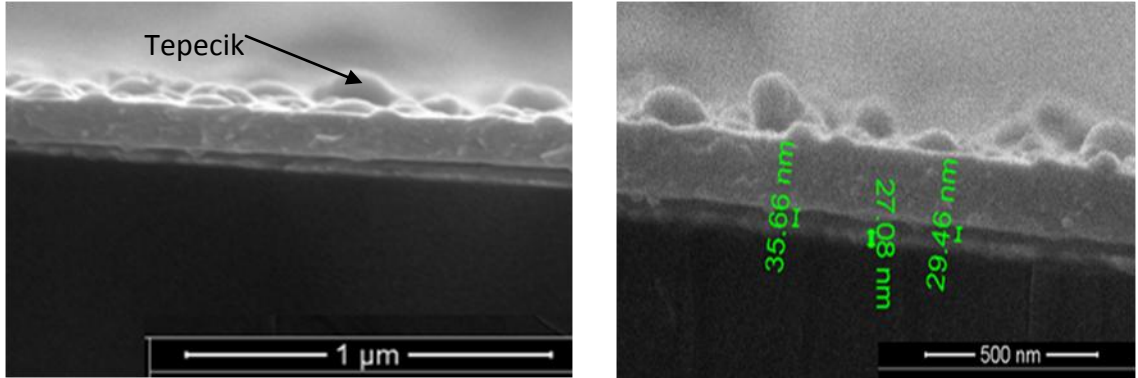
4.4 Yapısal ve Optik Karakterizasyon

24 nm altın-34 nm gümüş-142nm alümina katmanlardan oluşan filmin kesit alanı Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ndeki ESEM cihazı ile görüntülenmiştir. 20 dakika ısıtma işlemi uygulanarak yüzeyinde alümina nano yapılar oluşturulan filmin kesit alanı ve bu iki sensörün yüzey EDS analizleri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'ndeki SEM cihazı ile yapılmıştır. Isıtma işlemi uygulanmayan yüzeyi alümina olan filmin XRD analizi TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'ndeki PAN'alytical XPert Pro MPD model XRD cihazında yapılmıştır. Isıtma işlemi uygulanmayan, 5, 10 ve 20

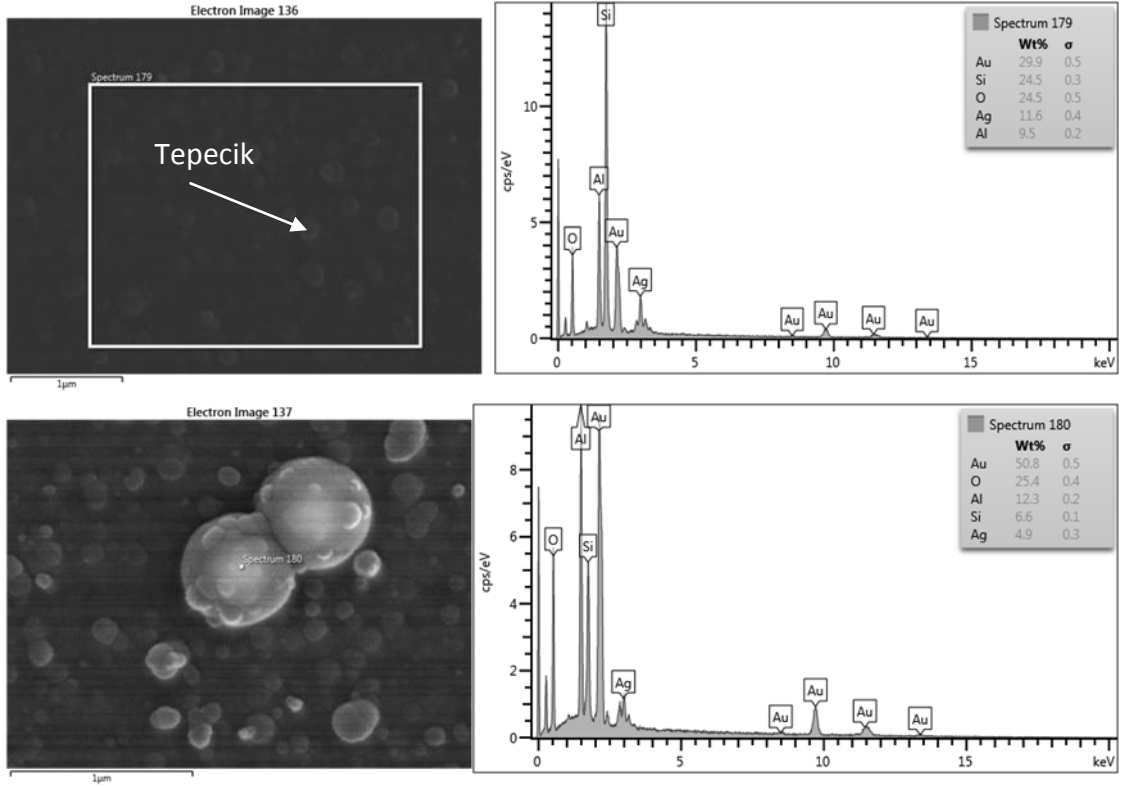
dakika ısıtma işlemi uygulanan sensörlerin ve yüzeyi altın nano yapıları sensörün yüzey pürüzlülükleri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'ndeki AFM cihazı ile ölçülmüştür. Tüm sensörlerin toplam yansımaya, geri saçılma ölçümleri ile ısıtma işlemi yapılmamış, 20 dakika ısıtma işlemi uygulanmış ve yüzeyi altın kaplanmış sensörlerin geçirgenlik ölçümleri LAMBDA 750 UV/Vis/NIR spektrometre cihazında ölçülmüş ve emme eğrileri hesaplanmıştır. Ayrıca alümina nano yapıları ve altın nano yapıları sensörlerin, farklı kırılma indisine sahip ortamlardaki (hava, saf su, gliserinli su) yansımaya davranışları belirlenmiştir.

4.4.1 SEM, XRD ve AFM Analizleri

Altın-gümüş-alümina (24-34-142 nm) filmin kesit görüntüsü (Şekil 4.14), SEM ve EDS (Şekil 4.15) analizleri Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde FEI marka, Quanta 200 FEG model ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) cihazında, Au-Pd kaplanarak 10 kV ile yapılmıştır. Katman kalınlıkları istenilen değerlerde değildir fakat yakın değerlerdedir.

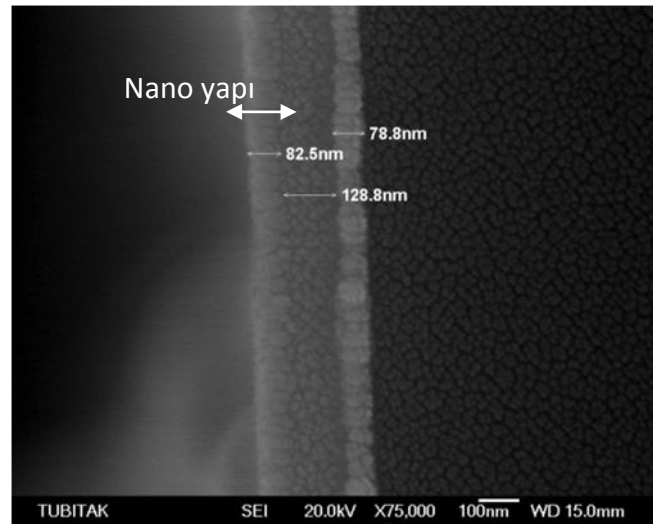


Şekil 4.14 Isıtma işlemi görmemiş altın-gümüş-alümina filmin SEM kesit görüntüsü

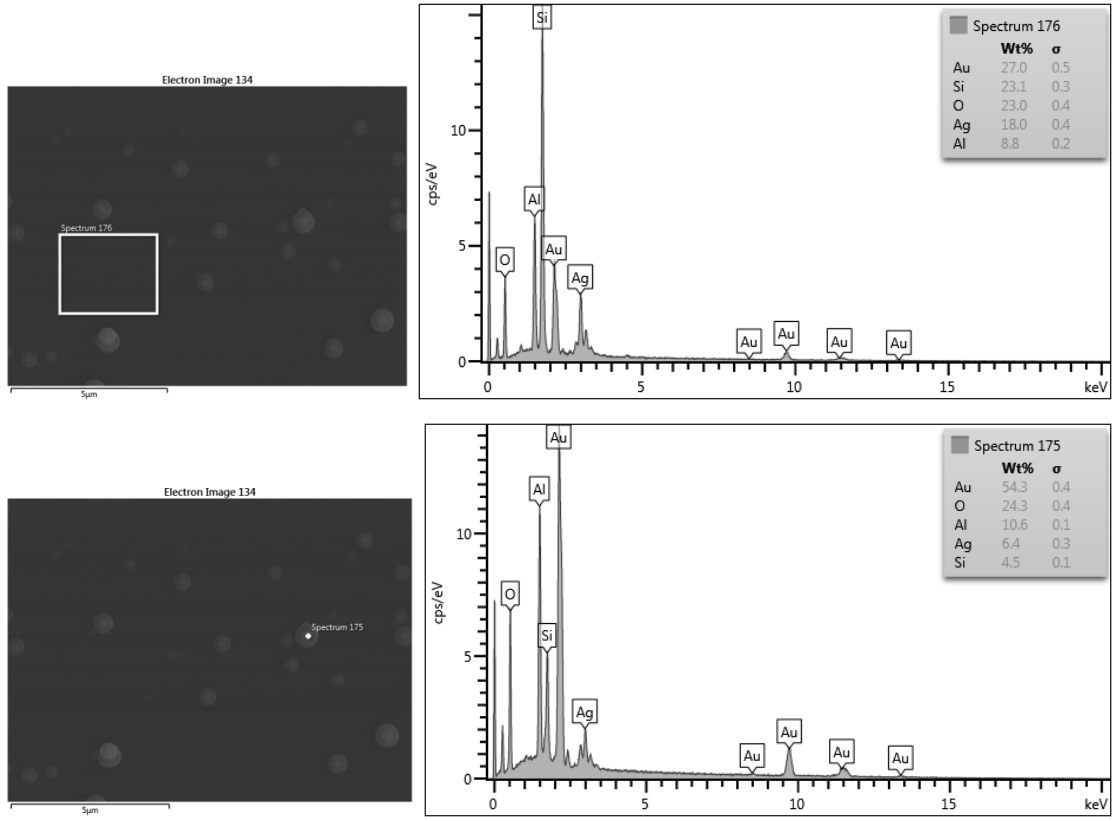


Şekil 4.15 Isıl işlem görmemiş altın-gümüş-alümina filmin EDS analizi

Altın-gümüş-alümina nano yapılı numunenin SEM görüntüleri (Şekil 4.16) Jeol JSM 6333F cihazı kullanılarak, numune 10 nm kalınlığında Au-Pd kaplandıktan sonra 20 kV ile alınmıştır. Bu görüntüler TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde çekilmiştir.



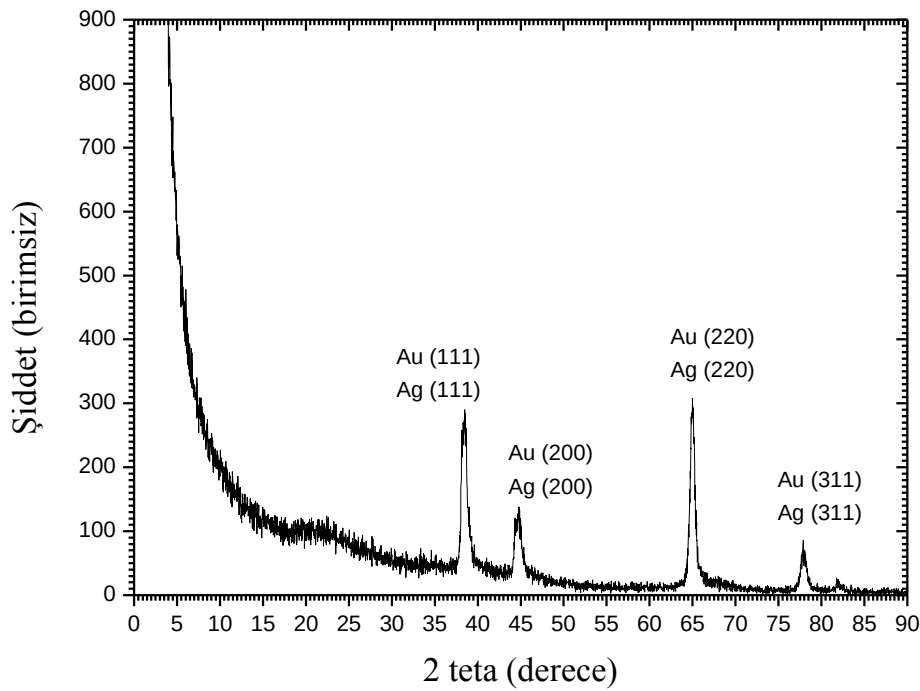
Şekil 4.16 20 dakika Isıl işlem görmüş altın-gümüş-alümina nano yapılı filmin SEM görüntüsü



Şekil 4.17 20 dakika ısıtılmış altın-gümüş-alümina nano yapı filmi EDS analizi. Yukarıdaki sonuçlara toplu olarak baktığımızda, filmlerin yüzeylerinde mikron mertebesinde tepelik (hillock) adı verilen hataların olduğu görülmektedir. Şekil 4.15’de yüzeyin genel (spectrum 179) bir EDS ölçümü yapıldığında ağırlıkça altın yüzdesi %29,9 iken sadece tepelik yüzeyinden (spectrum 179) yapılan ölçümde altın yüzdesi %50,8’dir. Şekil 4.17’de EDS ölçümü tepelik kısmından (spectrum 175) yapıldığında ağırlıkça altın yüzdesi %54,3 iken tepeliklerin olmadığı yüzeyden EDS yapıldığında (spectrum 176) ağırlıkça altın yüzdesi %27 çıkmıştır. Yani tepeliklere neden olan şey, altın ve gümüşün sıçratma yöntemiyle birleştirilmesinin ardından 200 °C’de tavlama işlemi yapılmasıdır. Bu tavlama işlemi gümüş katmanın ALD cihazı içerisinde kirlilik yaratmaması için yapılmış olsada istenmeyen tepelik oluşumlarına neden olmuştur. Yapılan tavlama işlemi koşulları altında, gümüşün ısı genleşme katsayısı altınkinden daha yüksektir [65]. Altın ve gümüş katmanlar arasındaki bu ısı genleşme katsayısı farkı bir gerilme oluşturmaktadır. Bu gerilme, altın kaplamada küçük büyüklükte tepeliklerin gümüş yüzeyinden çıkmasına sebep olmaktadır [66]. Eğer tepelikler ALD sırasında oluşmuş olsaydı, altın tepelik alüminayı kırar yüzeye öyle

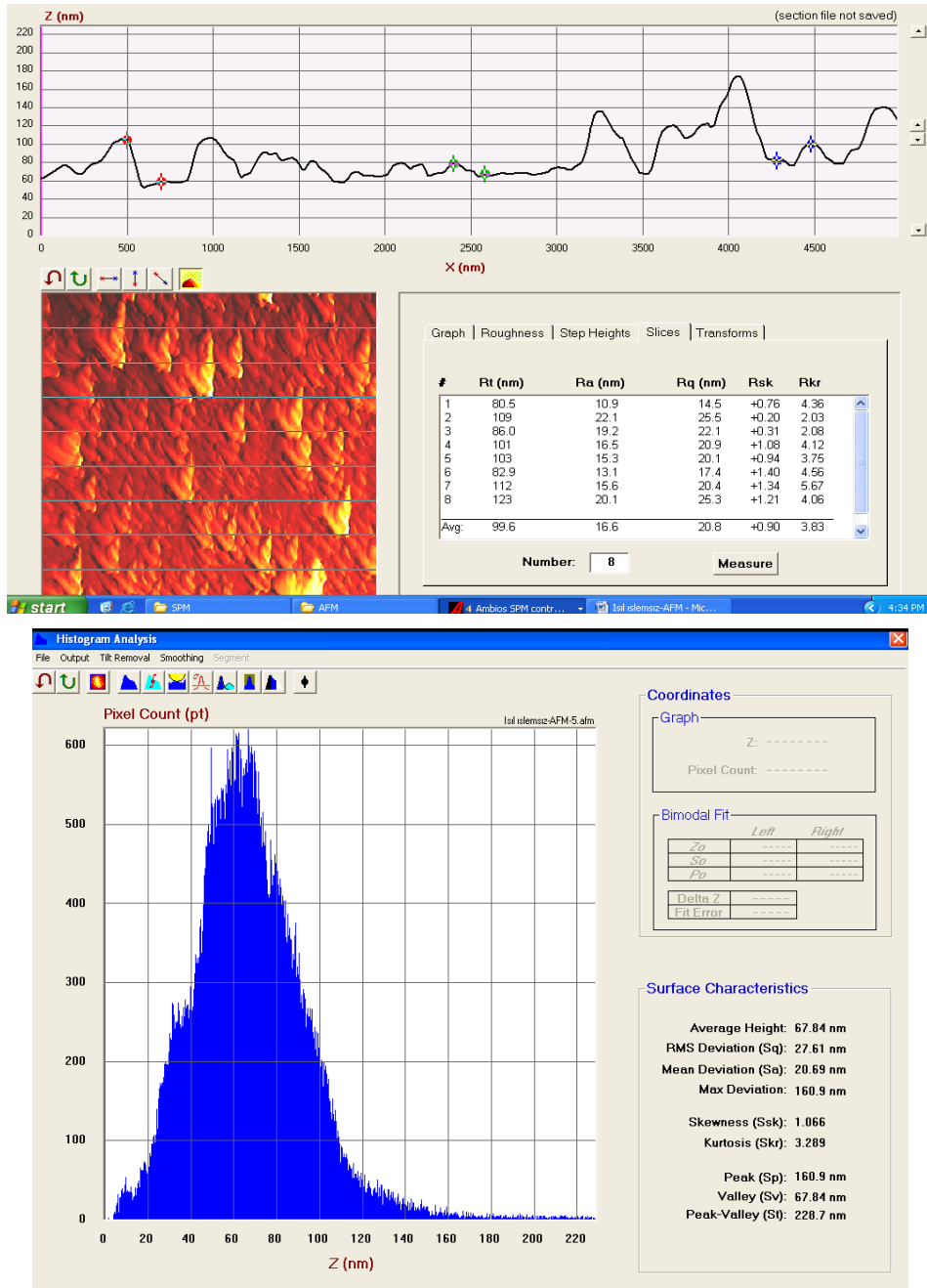
geçerdi, fakat yüzeyde görülen tepeciklerin alüminayla örtülü olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

Altın-gümüş-alümina nano kompozit filmin ince film faz analizi TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde PAN'alytical XPert Pro MPD model XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır. X ışını kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda_{CuK\alpha}=1,542 \text{ Å}$) kullanılmış ve $0,48^\circ$ lik açı ile ışın film yüzeyine gelmiştir. Şekil 4.18'de film içerisindeki fazların pikleri görülmektedir. Altın ve gümüşün farklı düzlemlerdeki pikleri üst üste binmiştir, bu neden ile altın ve gümüş kristallerinin tane boyutları hesaplanamamaktadır. Alümina fazını gösteren pikin yaklaşık 25° 'de görülmesi beklenirken, bu bölgede pik yerine bir dalgalanma görülmektedir. Bu durum alümina katmanının amorf yapıda olduğuna işaretir. Yani üretilen nano kompozit film, kristal yapıda altın ve gümüş, amorf yapıda alümina katmanlardan oluşmaktadır.

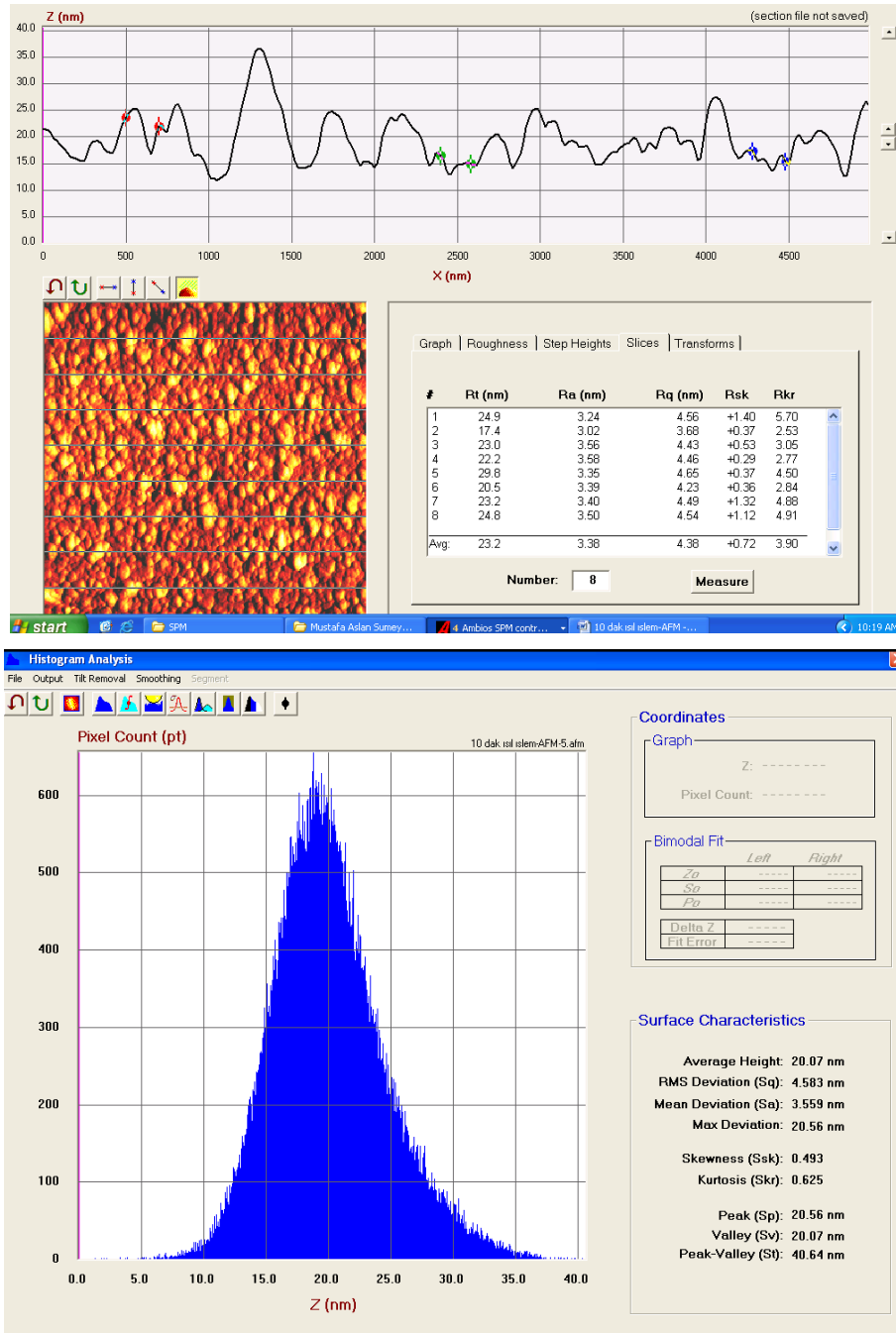


Şekil 4.18 Altın-gümüş-alümina nano kompozit filmin faz analizini gösteren XRD pikleri

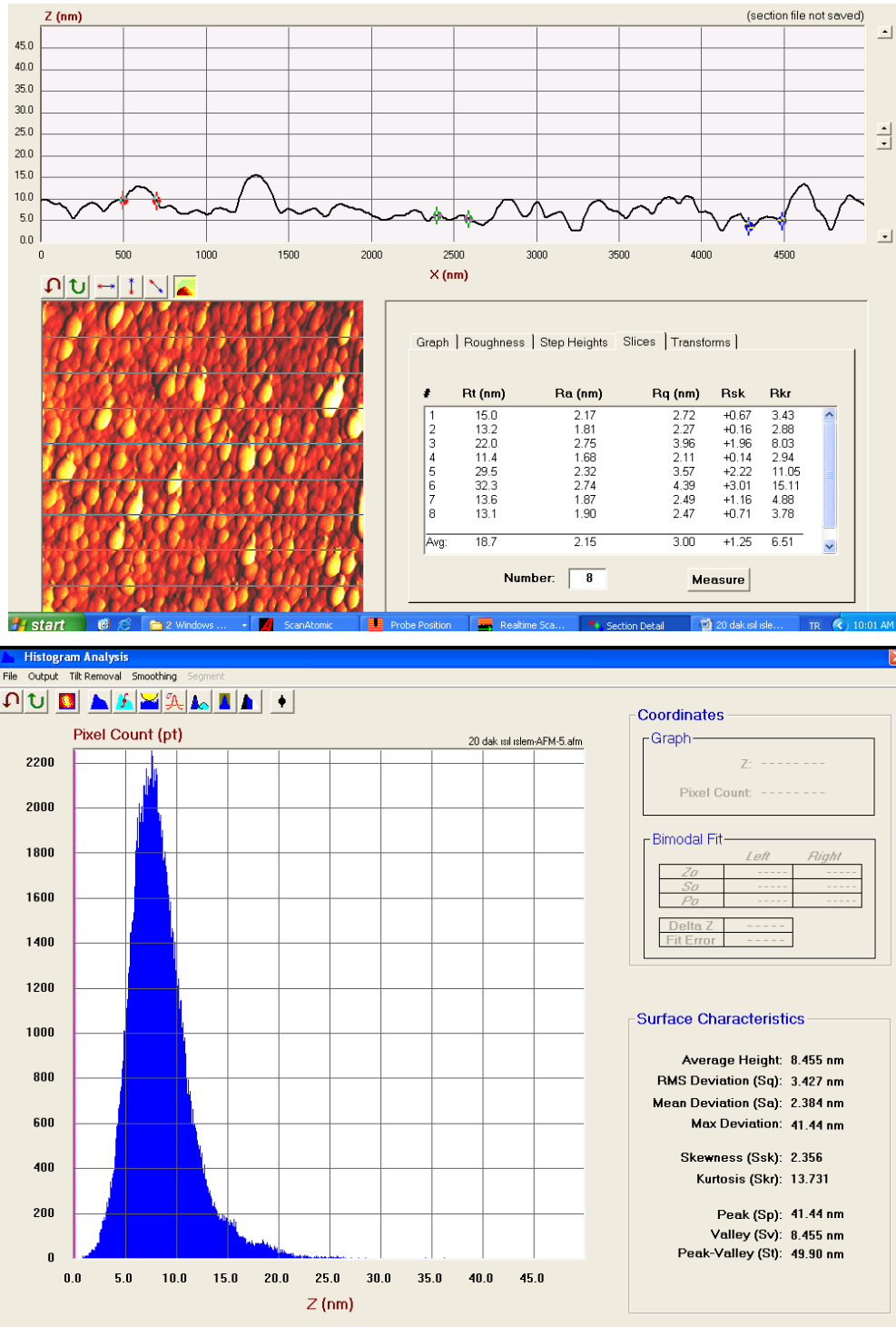
AFM görüntüleri alınırken Nsc16 cantilever Quesant/Ambios Qscope ve Park System XE100 cihazları kontakt olmayan modda kullanılarak üretilen filmlerin ve nano yapıları yüzeylerin $5 \times 5 \mu\text{m}$ boyutlarında yüzey görüntüleri alınmıştır. AFM ölçümleri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde yapılmıştır.



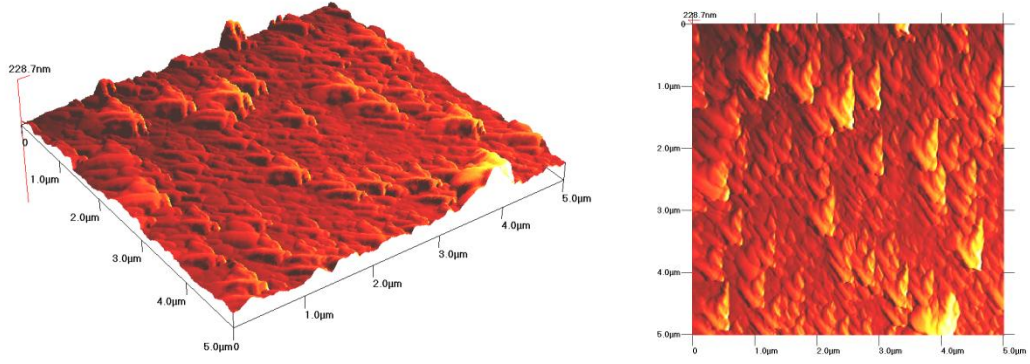
Şekil 4.19 Isıl işlem uygulanmamış altın-gümüş-alümina filmin AFM sonuçları



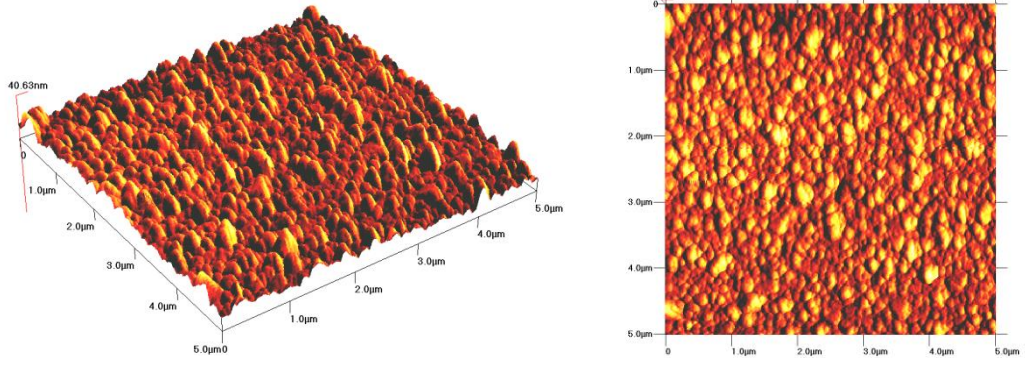
Şekil 4.20 10 dakika ısıtılmış altın-gümüş-alümina filmin AFM sonuçları



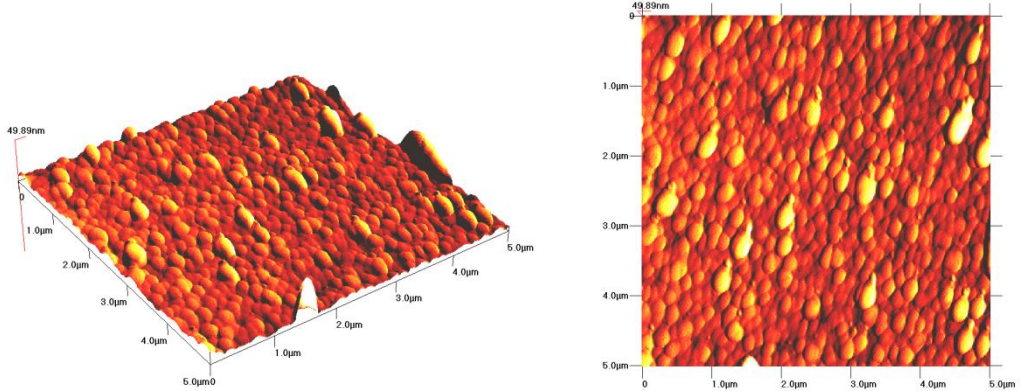
Şekil 4.21 20 dakika ısıtıl işlem uygulanmış altın-gümüş-alümina filmin AFM sonuçları



(a)

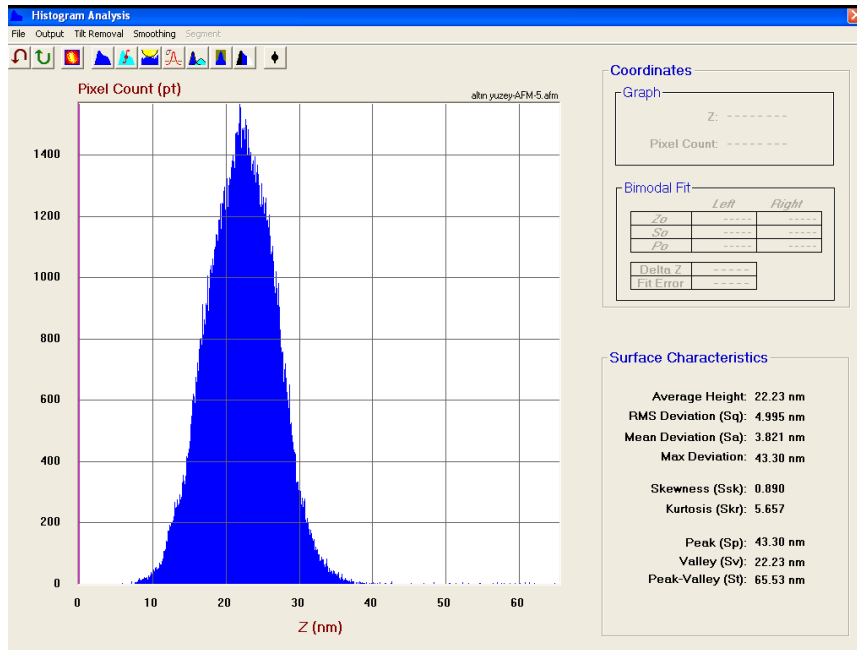
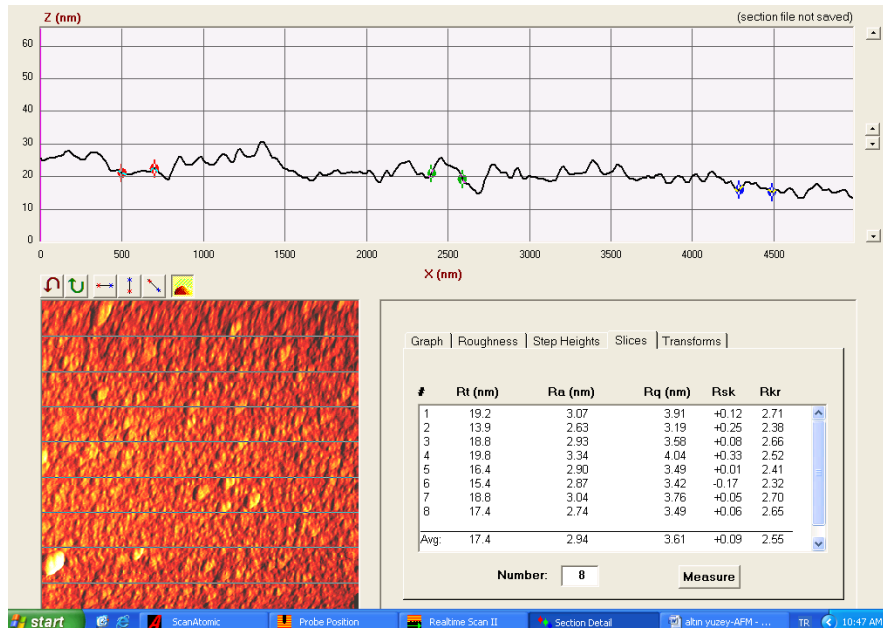
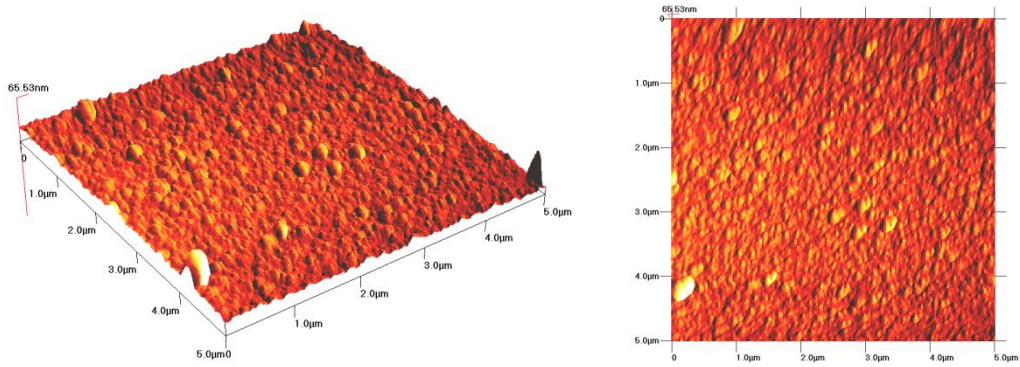


(b)



(c)

Şekil 4.22 (a) Isıl işlem uygulanmamış (b) 10 dakika ısıtıl işlem uygulanmış (c) 20 dakika ısıtıl işlem uygulanmış altın-gümüş-alümina filmlerin AFM görüntüleri



Şekil 4.23 Altın nano yapıly yüzeyin AFM sonuçları

AFM sonuçları değerlendirildiğinde, istenmeyen tepeciklerin (hillock) mikron mertebesinde olduğu, bu nedenle AFM’de pürüzlülük olarak algılandığı tespit edilmiştir. AFM ile nano yapılardan kaynaklanan pürüzlülüğün gösterilmesi de istenmiştir fakat tepecikler çok büyük olduklarından AFM’de kullanılan uç, tepeciklerin altında kalan altın ve alümina nano yapıları algılayamamıştır. Diğer tarafta, ısı işlem süresinin artması ile pürüzlülüğün azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi ise ısı artışı ile tepeciklerde oluşan bir rahatlama ve gevşemenin olması, gerilmeyi azaltmış ve tepeciklerin boyutunu küçültmüştür. Bu durumdan dolayı AFM de pürüzlülük azalmış gibi görülmüştür. Altın nano yapı yüzeyin pürüzlülük değerleri, 20 dakika ısı işlem görmüş alümina nano yapı yüzeyin pürüzlülük değerlerinden çok az bir miktar daha düşüktür. Yani bu iki numunenin pürüzlülük değerleri birbirlerine çok yakındır, çünkü aynı yüzey üzerine sadece 10 nm altın kaplanmıştır, bu da pürüzlülük değerlerini çok etkilememiştir.

4.5 Optik Testler

Üretilen numunelerin 250-800 nm dalga boyları arasındaki yansımaya (R), geçirgenlik (T) ölçümleri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü’nde MPerkinElmer Inc. marka LAMBDA 750 UV/Vis/NIR spektroskopetre cihazı kullanılarak alınmıştır. Bu ölçümleri alırken ilk önce cihaz açılmış ve bir saat bekletilmiştir. Böylece cihazın lambasının kararlı hale gelmesi sağlanmıştır. Cihazın kalibrasyonu için yansımaya ölçümlerinde numunenin konulacağı yere %100 ışığı yansıtacak beyaz bir aparat konulmuş, geçirgenlik ölçümlerinde ise geçirgenliğin ölçüleceği bölmeye hiçbir şey konulmamıştır. Cihaz bu konumlarda iken cihaz ile uyumlu yazılım programı bilgisayardan açılıp, dalga boyu aralığı, dalga boyu tarama sıklığı, %100T (geçirgenlik) ya da %100R (yansımaya) hangisi ölçülecek ise programdan seçilmiştir. Cihaz kalibre edilmeye başlanmıştır.



Şekil 4.24 UV/Vis/NIR Spektrometre cihazı ve geçirgenlik ölçümlerinin alınabilmesi için cihazın içerisine yerleştirilmiş döner tabla sistemi

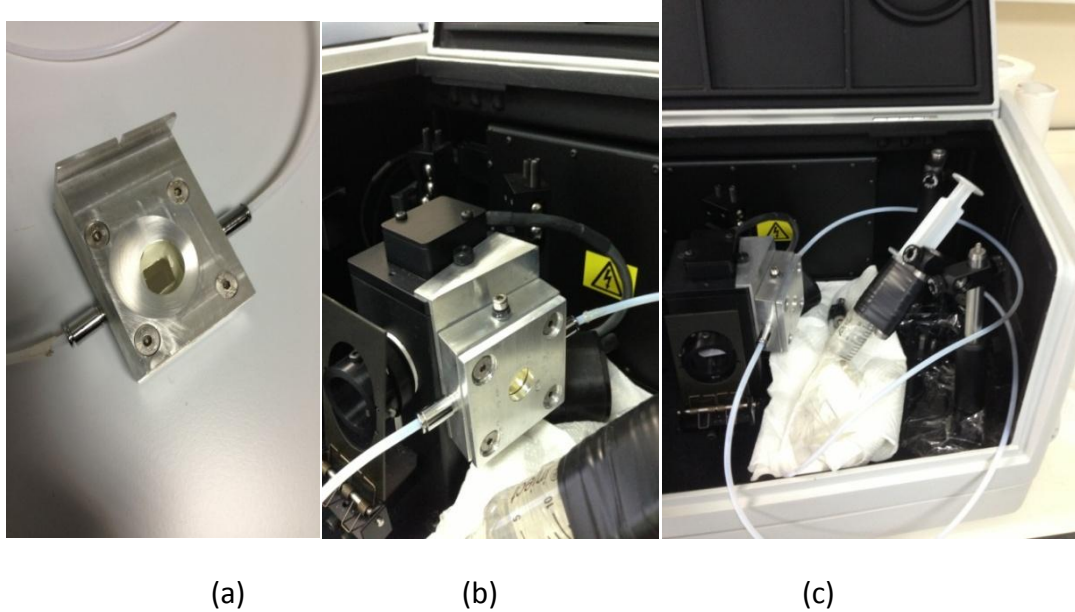
Kalibrasyon bittikten sonra ölçüm alınacak numune yerleştirilip, seçilen dalga boyları (250-800 nm) aralığında taranmıştır, her bir numunenin yüzeyinin farklı noktalarından üçer defa ölçüm alınmıştır. Ölçümler eğriye dönüştürülürken bu üç ölçümün ortalaması alınmıştır. Yansıma ölçümleri iki şekilde yapılmıştır: toplam yansıma ve geri saçılma ayrı ayrı ölçülmüştür. Toplam yansımada numune ile gelen ışık arasında 10^0 'lık bir açı oluşturulmuştur. Geri saçılmada ise numuneye gelen ışığa paralel şekilde yerleştirilerek ölçüm alınmıştır.

Numuneler, gelen ışığa farklı açılarda (0^0 , 15^0 , 30^0 , 45^0) konumlandırılarak geçirgenlik ölçümleri alınmıştır. Her bir açı konumu için tüm numunelerden 2 defa ölçüm alınmış ve bu iki ölçümün ortalamaları alınarak geçirgenlik-dalga boyu eğrileri çıkarılmıştır. Açılı geçirgenlik ölçümlerini alabilmek için spektroskopetre cihazı içerisine açılı döner tabla üzerine numuneyi yerleştirebileceğimiz bir düzenek kurulmuştur. Şekil 4.24'de bu düzenek görülmektedir.

Elde ettiğimiz yansıma ve geçirgenlik ölçümleri ile emme (A) değerleri hesaplanıp emme eğrileri çizilmiştir. Emme değerlerini hesaplarken $A+T+R=1$ kuralı kullanılmıştır. Toplam yansıma ve sıfır derecedeki geçirgenlik değerleri kullanılarak emme değerleri bulunmuştur.

20 dakika ısıtma işlemi uygulanarak yüzeyinde alümina nano yapılar oluşturulan numunenin ve yüzeyi altın nano yapıları olan numunenin farklı kırılma indisli ortamlarda yansıma ölçümleri alınmıştır. UV/Vis/NIR spektroskopetre cihazı kullanılarak belli dalga boyları (görünür ve morötesi dalga boyu) aralığında ışık gönderilerek yansıma eğrileri

oluşturulmuştur. Farklı kırılma indisine sahip ortamları oluştururken hava, saf su ve ağırlıkça %80 gliserin içeren gliserinli su çözeltisinden faydalanılmıştır. Literatürden alınan bilgiye göre ağırlıkça %80 gliserin içeren gliserin-saf su çözeltisinin kırılma indisi 1,44' tür. Bu ölçümleri yaparken özel olarak tasarlanmış bir akış hücresi ve düzenekten faydalanılmıştır. Akış hücresi ve düzene Şekil 4.25'de görülmektedir. Deney sistemi iki yüzeyli, tahliye ve doldurma boruları olan kapalı bir akış hücresinden oluşmaktadır. Akış hücresinin ışığı direkt alan yüzeyinde kuartz cam, karşı yüzeyinde ise numunenin konulacağı bir kanal vardır. Numunelerin kalınlıklarına ve boyutlarına göre farklı bir kaç tür kanal bulunmaktadır. Doldurma borusuna bir şırınga bağlanmıştır, bu sayede sıvılar hücre içerisine pompalanır. Tahliye borusu ise bir cam behere bağlıdır ve tahliye edilen sıvı buraya boşaltılır. Hücrenin sıvı ile temas eden iç yüzeyi ve doldurma-tahliye boruları Teflon malzemedendir, diğer kısımlar alüminyumdur. Sıvı gören kısımların Teflon olarak tercih edilme nedeni bu malzemenin biyolojik ortamlara uyumlu olması ve kimyasallar ile aşınmamasıdır.



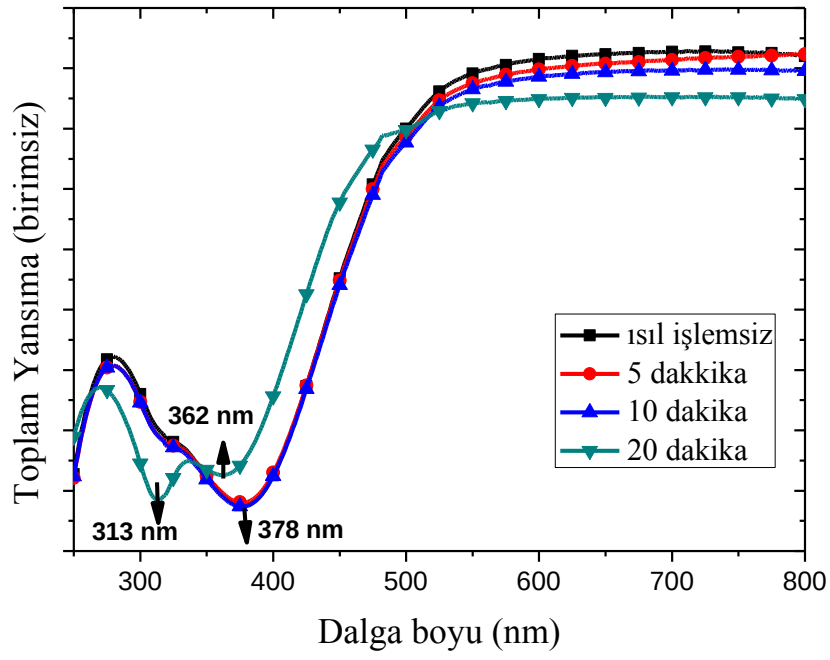
Şekil 4.25 Akış hücresi sistemi; (a) akış hücresinin spektroskometre cihazına bağlandığı ve ışığın geldiği kuartz yüzey, (b) spektroskometre cihazına akış hücresinin yerleştirilmesi, (c) UV/Vis/NIR spektroskometre cihazı içerisindeki akış hücre düzeneğinin konumu

4.5.1 Optik Test ile Elde Edilen Sonuçlar

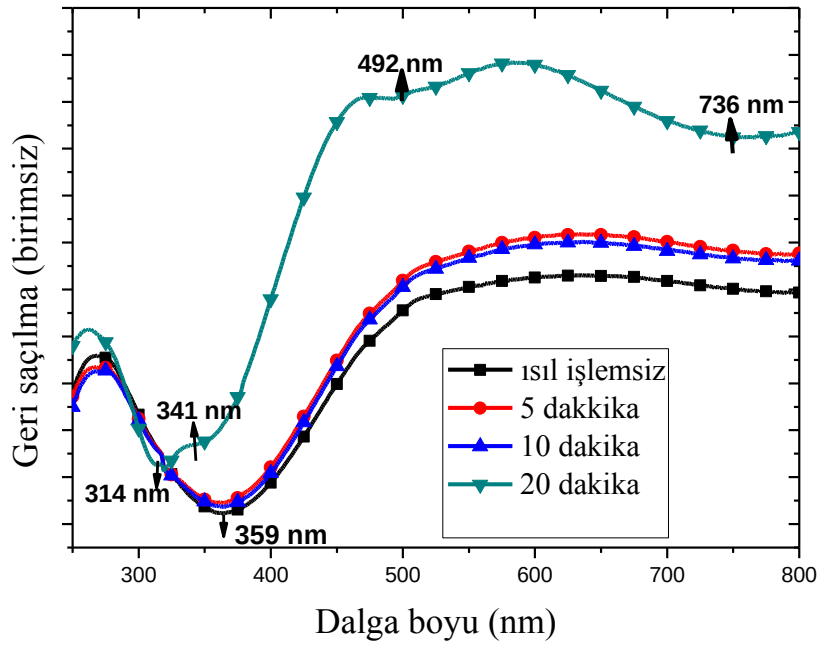
Altın-gümüş-alümina katmanlardan oluşan filmin, altın-gümüş-alümina nano yapıları ve altın-gümüş-alümina nano yapılar üzerine altın kaplanarak oluşturulan altın nano yapıları

yüzeye sahip numunelerin yansıma, geçirgenlik ve emme ölçümleri alındıktan sonra grafikleri oluşturulmuştur.

Altın-gümüş-alümina katmanlardan oluşan ve sırası ile 24 nm, 34 nm ve 142 nm katman kalınlığına sahip dört adet filmde üç tanesine yüzeyde nano yapılar oluşturmak amacı ile ısıtma işlemi uygulanmıştır. İlk numuneye 5 dakika, ikinci numuneye 10 dakika, üçüncü numuneye 20 dakika ısıtma işlemi uygulanmıştır. Dördüncü numuneye ise ısıtma işlemi uygulanmamıştır. Bu dört numunenin geri saçılma ve toplam yansıma ölçümleri alınarak Şekil 4.26'da karşılaştırılmıştır.



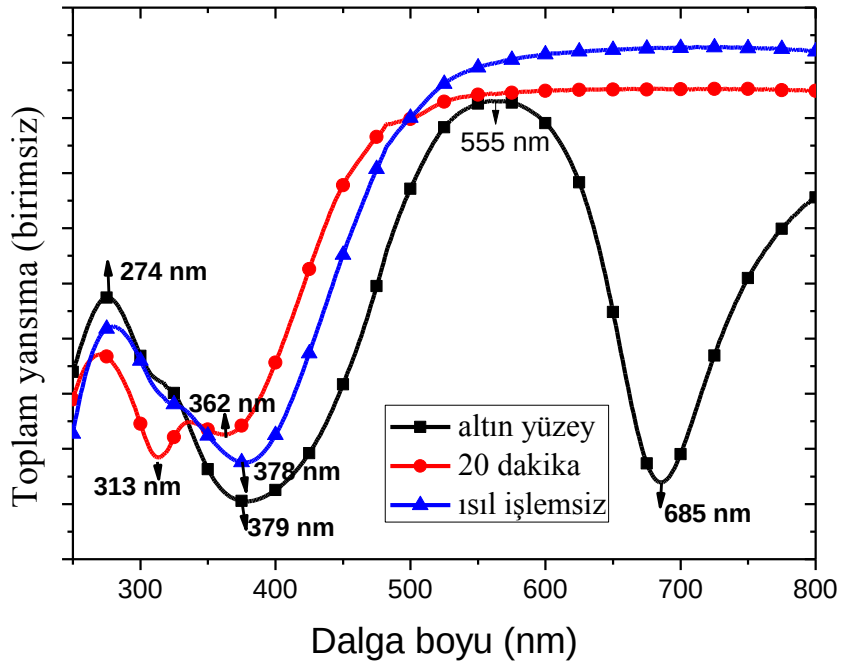
(a)



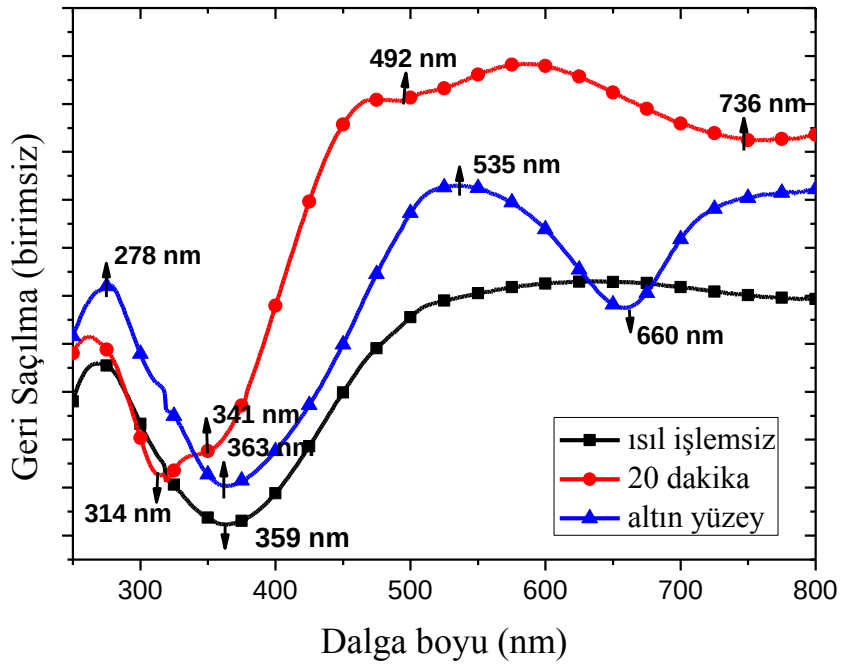
(b)

Şekil 4.26 Isıl işlem süresinin yansımaya etkisi (a) toplam yansımaya (b) geri saçılma

Buradaki eğriler, altın-gümüş-alümina katmanlardan oluşan filme uygulanan farklı ısı işlem sürelerinin toplam yansımaya ve geri saçılmaya etkisini göstermektedir. Şekil 4.26 (a)'da toplam yansıma eğrileri vardır. Isıl işlemsiz, 5 dakika ve 10 dakika ısı işlem uygulanmış numunelerin davranışları benzerlik göstermektedir. 378 nm civarında yansıma çukuru oluşmuştur. Bununla birlikte 20 dakika ısı işlem görmüş numunenin yansıma davranışı tamamen değişmektedir. Diğer numunelerde 378 nm civarında oluşan yansıma çukuru 362 nm'ye kaymaktadır. İlaveten 313 nm'de ikinci bir yansıma çukuru oluşmaktadır. Toplam yansımada ışığın girişim etkileri görülür. Yani ince filmin kalınlığı yansımaya etkiler. Geri saçılma ise yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi verir, bu eğriler karşılaştırılarak yüzeyde film ya da nano yapı oluşup oluşmadığı ile ilgili yorum yapılabilir. 20 dakika ısı işlem uygulanan numunede oluşan nano yapı katmanın kalınlığı ve nano yapıların etkisi ile ikinci yansıma çukuru UV bölgede oluşmuştur. Şekil 4.26 (b)'de ısı işlemsiz, 5 dakika ve 10 dakika ısı işlem uygulanmış numunelerin geri saçılma eğrilerinde geri saçılma çukuru 359 nm'dir ve toplam yansıma eğrilerindeki değere yakındır. Diğer taraftan 20 dakika ısı işlem görmüş numunenin toplam yansıma eğrisine ilaveten görünür dalga boyu aralığındaki iki noktada (492 ve 736 nm) yansıma çukurları oluşmuştur. Bu da yüzeydeki nano yapıların belirginleştiğinin göstergesidir. Numuneye 20 dakika ısı işlem uygulandığında yüzeyde belirgin nano yapılar oluşmuştur, bu durumu yansıma eğrileri de desteklemektedir. 5 ve 10 dakika ısı işlem uygulanan numunelerin yansıma eğrileri ısı işlem uygulanmayan numune ile benzerlik göstermektedir. Bu sebeplerden dolayı yüzeyde alümina nano yapılar oluşturmak için en uygun ısı işlem süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir.



(a)

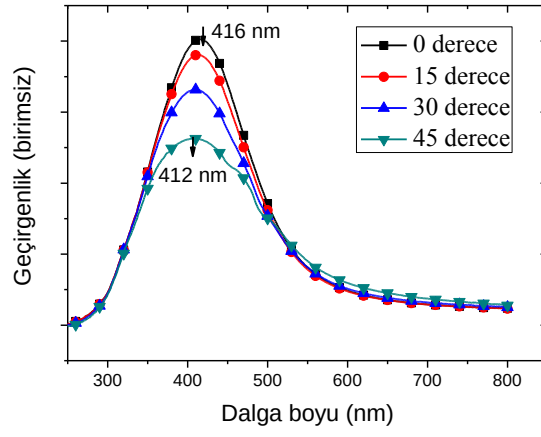


(b)

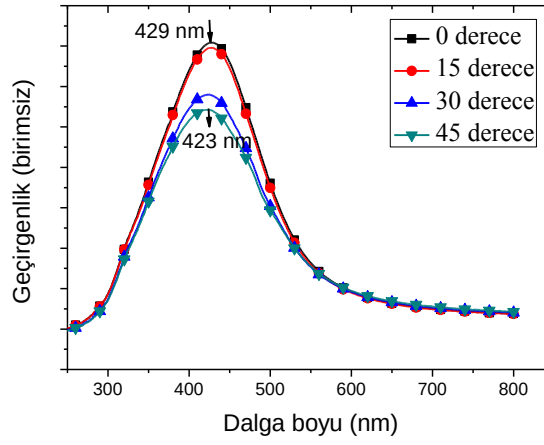
Şekil 4.27 Isıl işlemsiz, 20 dakika ısıtılmış, 20 dakika ısıtılmış uygulanmış 10 nm altın kaplanmış üç numunenin (a) geri saçılma (b) toplam yansımaya eğrileri

Şekil 4.27’te ısıt işlem uygulanmayan (yüzeyi alümina film), 20 dakika ısıt işlem uygulanan (yüzeyi alümina nano yapılı) ve ısıt işlem uygulandıktan sonra nano yapıların üzeri 10 nm altın ile kaplanmış (yüzeyi altın nano yapılı) numunenin geri saçılma ve toplam yansıma eğrileri görülmektedir. Şekil 4.27 (a)’da görünür dalga boyunda (~550-800 nm) yüzeyi alümina film olan numune ve yüzeyi alümina nano yapılı olan numune arasında fazla bir farklılık yoktur. Nano yapılı yüzeylerde toplam yansıma alümina film yüzeyine göre çok az miktarda düşmüştür. Yüzeyi alümina film olan numunenin toplam yansıma çukuru 378 nm civarında iken, alümina nano yapılı yüzeyin toplam yansıma çukuru 362 nm civarında oluşmuştur. Yüzeyi altın nano yapılı numunenin davranışı diğer iki numuneden farklılık göstermektedir. Yüzeydeki altın nano yapılardan dolayı görünür dalga boyunda LSPR’ı 685 nm civarında toplam yansıma çukuru oluşturmuştur. Diğer numunelerde olduğu gibi bu numunede de 379 nm civarında başka bir toplam yansıma çukuru vardır. Üç numune birbiri ile karşılaştırıldığında en düşük toplam yansıma sahip olan yüzeyi altın nano yapılı numunedir. Film kalınlığı arttıkça toplam yansıma düşer.

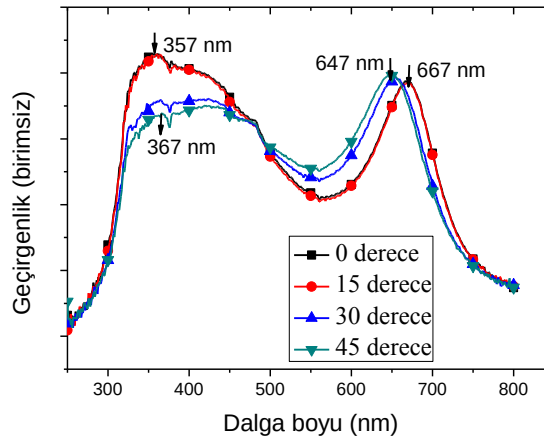
Şekil 4.27 (b)’de ısıt işlemsiz numunenin 359 nm dalga boyu civarında geri saçılma çukuru oluşturduğu görülmektedir. Yüzeyi alümina nano yapılı numune de ise geri saçılma değerleri diğer numunelere göre daha yüksektir. Geri saçılma çukuru ise 314 nm civarında oluşmuştur. Yüzeyi alümina film olan numuneye göre yüzeyinde altın nano yapılar olan numune ikinci bir geri saçılma çukuru oluşturmuştur. Bu da yüzeydeki altın yapının etkisidir.



(a)



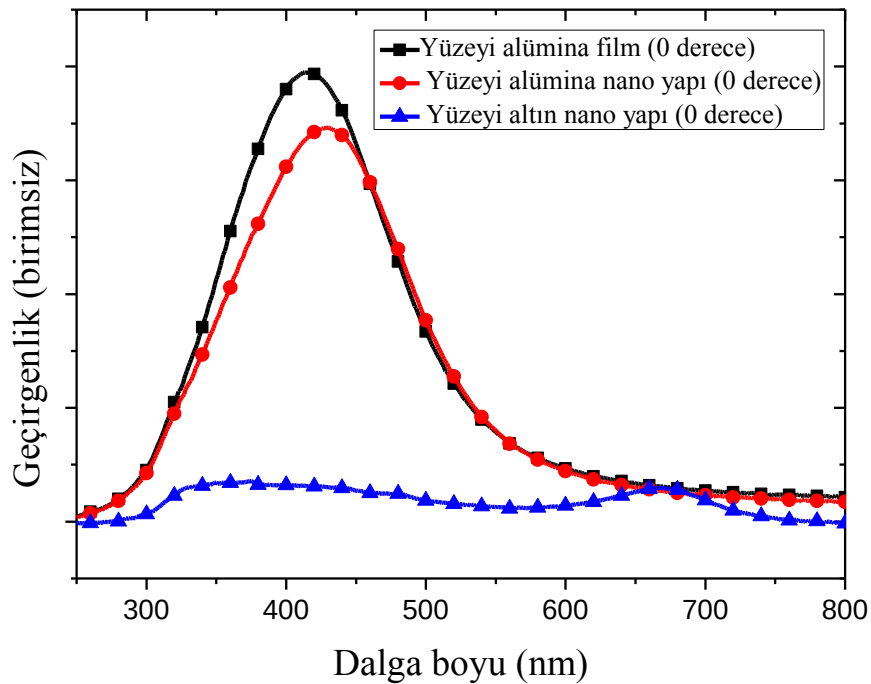
(b)



(c)

Şekil 4.28 Farklı açılardaki geçirgenlik eğrileri (a) yüzeyi alümina film (b) yüzeyi alümina nano yapı (c) yüzeyi altın nano yapı

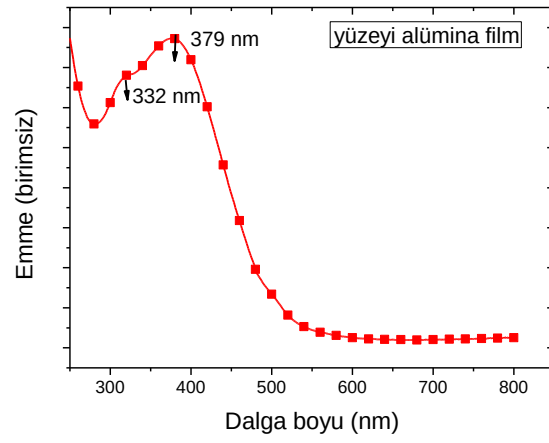
Şekil 4.28'te yüzeyi alümina film, yüzeyi alümina nano yapı ve yüzeyi altın nano yapı numunelerin gelen ışığa göre 0° , 15° , 30° , 45° lik konumlardaki geçirgenlik ölçümlerinin eğrileri görülmektedir. Şekil 4.28 (a)'da yüzeyi alümina film olan numunenin farklı açılardaki geçirgenlik eğrileri vardır. En yüksek geçirgenlik noktası 0 derecede 416 nm iken, 45 derecede ufak bir kayma ile 412 nm olmaktadır. Yüzeyi alümina nano yapı olan numunenin geçirgenlik eğrileri Şekil 4.28 (b)'de verilmiştir. Bu numunede de ölçüm açısı arttıkça geçirgenlik azalmaktadır. Ayrıca 0 ve 15 derecedeki ölçümler birbirine yakın çıkarken, 30 ve 45 derecedeki eğrilerde birbirine yakın çıkmıştır. Yani 15 dereceden sonra geçirgenlik değerlerinde belirgin bir düşüş görülmüştür. Şekil 4.28 (c)'de yüzeyi altın nano yapı numunenin geçirgenlik eğrisi görülmektedir. Sıfır derecedeki geçirgenlik eğrisinde iki tane belirgin yükseklikte nokta vardır. Birincisi 667 nm, ikincisi 357 nm civarındadır. Açı değeri 45 dereceye gelince geçirgenliğin en yüksek olduğu nokta 647 nm'ye kaymaktadır. Geçirgenliğin yüksek olduğu ikinci nokta 357 nm'den 367 nm'ye kaymıştır.



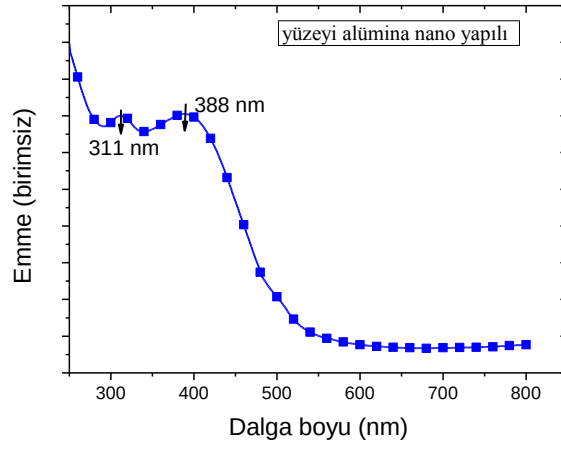
Şekil 4.29 Geçirgenlik eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.29'te görüldüğü üzere yüzeyi alümina nano yapı sensörün geçirgenliği yüzeyi alümina film olan sensörün geçirgenliğinden daha düşüktür. Bunun sebebi yüzeydeki

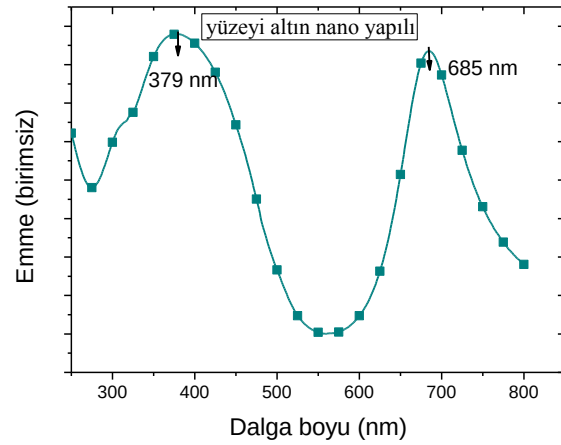
nano yapıların ışığı saçması ve geçirgenliği düşürmesidir. Diğer tarafta yüzeyi altın nano yapıları sensörün geçirgenliği diğerlerinden oldukça düşüktür. Bu durum yüzeydeki altının ışığı emmesi ve geçirgenliğin azalması şeklinde açıklanabilir.



(a)



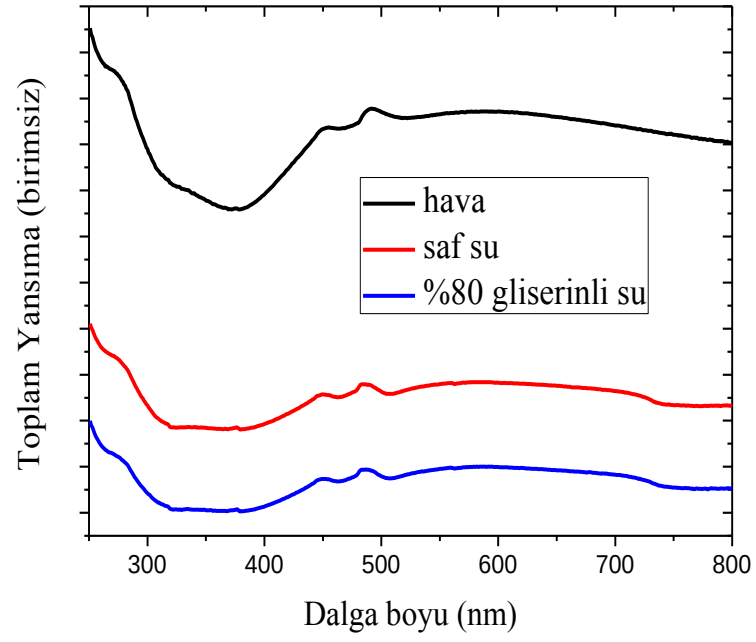
(b)



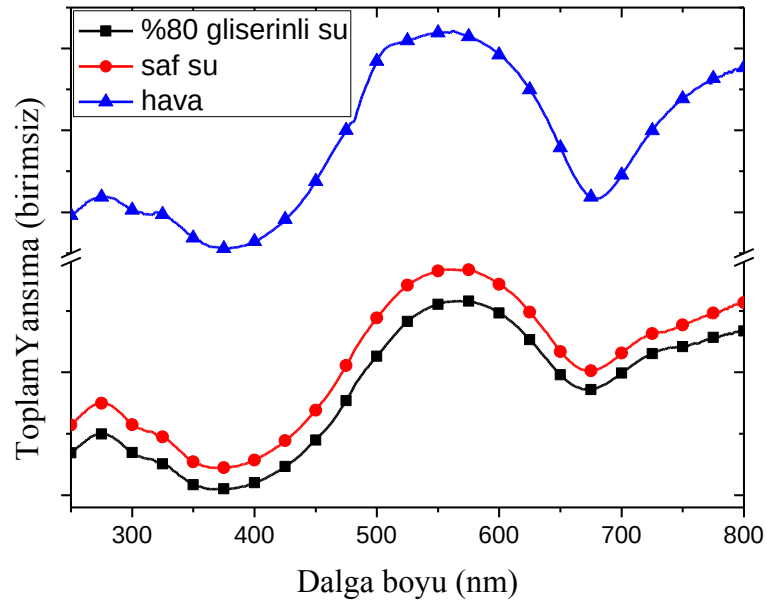
(c)

Şekil 4.30 Emme eğrileri (a) yüzeyi alümina film (b) yüzeyi alümina nano yapılı (c) yüzeyi altın nano yapılı

Şekil 4.30'da hesaplanmış emme değerlerinden elde edilen eğriler görülmektedir. Genel olarak bahsetmek gerekirse optik özelliklerinden dolayı emme davranışında etken olan altın ve gümüş katmanlardır. Tüm numuneler altın ve gümüş katmanlara sahiptir ve tüm emme eğrilerinde 380 nm dalga boyu civarında emme piki görülmektedir. Bu emme pikine ilaveten yüzeyi alümina nano yapılı numunede ufak bir ikinci emme piki 311 nm civarında oluşmuştur. Yüzeyi altın nano yapılı numunede ise 685 nm dalga boyunda yüzeydeki altın nano yapılardan dolayı güçlü bir emme piki oluşmuştur. Bu da bu dalga boyu etrafında bölgesel olarak güçlendirilmiş yüzey plazma rezonansı (LSPR) olduğunun göstergesidir.



(a)



(b)

Şekil 4.31 Farklı kırılma indisli ortamlardaki toplam yansımaya eğrileri(a) yüzeyi alümina nano yapıları numune (b) yüzeyi altın nano yapıları sensör

Ağırlıkça %80 gliserin içeren gliserinli su çözeltisi, saf su ve hava akış hücresi kullanılarak yüzeyi alümina nano yapılı ve altın nano yapılı numunenin yansıma ölçümleri alınmıştır, Şekil 4.31’de bu eğriler görülmektedir. Ortamın kırılma indisi arttıkça numunenin yansıma değerleri belirgin bir şekilde azalmaktadır (havanın kırılma indisi 1,00 saf suyun kırılma indisi 1,33, ağırlıkça %80 gliserin içeren çözeltinin kırılma indisi 1,44’tür.).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, plazmonik sensör uygulamalarında kullanılmak üzere metalo-dielektrik nano-kompozit filmler, geometrik ve spektral olarak optimize edildikten sonra dielektrik katmanları ALD yöntemi kullanılarak, metal katmanları ise sıçratma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen metalo-dielektrik nano-kompozit filmlerin yüzeyinde ısıtma işlemleri ile nano yapılar oluşturulmuştur. Yüzeyinde nano yapı oluşturulan filmlerin bir kısmının üzerinde altın biriktirilmiş ve altın nano yapıya sahip metalo-dielektrik nano-kompozit filmlerin üretilmesi sağlanmıştır. Tüm bu üretilen ve geliştirilen nano-kompozit filmlerin yapısal ve optik karakterizasyonu yapılmıştır.

Metalo-dielektrik nano-kompozit filmlerin spektral ve geometrik optimizasyon çalışmasının sonucunda, cam üzerine 50 nm altın kaplanarak elde edilen tipik bir SPR sensörden, ortalama 60 kat daha hassas bir CPWR sensör tasarlanmıştır. Gümüşü, altın ve alümina katmanlar arasında kullanarak sensör yapısının ısı kararlılığı iyileştirilmiştir. CPWR sensörümüzün altın/gümüş çift plazmonik katmana sahip olması daha yüksek hassasiyete ulaşmamızı sağlamıştır. Tüm modellerde görülmüştür ki alümina katman kalınlığı metal katman kalınlığına göre en yüksek hassasiyeti belirlemede daha kritiktir. Alümina kalınlığının düzenlenmesi ile sensör hassasiyeti bölgesel olarak 120 kata kadar çıkabilir. Böylece, 1,330-1,385 aralığında sensör yüzeyinde oluşan biyo katman kırılma indisi değişimini çok yüksek hassasiyetle görüntülemek mümkün olabilmektedir.

ALD cihazı içerisinde kirlilik oluşmaması için alümina katman biriktirilmeden önce yapılan tavlama işlemi, gümüş katman yüzeyinde altın tepeliklerin (hillock) oluşmasına neden olmuştur. Böylece sıçratma yöntemi ile biriktirilen altın ve gümüş katmanların kalınlıkları az da olsa istenilen katman kalınlıklarından sapma göstermektedir. ALD

yöntemi ile biriktirilen alümina katman ise gümüş yüzeyi birebir taklit ederek biriktirilmiştir. Sonuç olarak, alümina katman homojen, boşluksuz bir yapıda olmasına rağmen, alümina katmanın yüzeyinde alümina kaplı ve ağırlıkça altından oluşan tepecikler vardır.

XRD analizinden anlaşıldığı üzere, sıçratma yöntemi ile kristal yapıda altın ve gümüş katmanlar, ALD yöntemi ile istenilen amorf alümina katman üretilmektedir.

Altın-gümüş-alümina katmanlardan oluşan ve sırası ile 24 nm, 34 nm ve 142 nm katman kalınlığına sahip nano kompozit filmlerdenden üç tanesine 5 dakika, 10 dakika ve 20 dakika süre ile uygulanmış olan ısı işlemler neticesinde yüzeyde alümina nano yapılar oluşmuştur. 142 nm alümina katman kalınlığına sahip olan nano kompozit filmin yüzeyinde belirgin alümina nano yapılar oluşabilmesi için gerekli ısı işlem süresinin SEM kesit görüntüsü (Şekil 4.16), toplam yansıma ve geri saçılma eğrilerinde (Şekil 4.26) Şekil 4.16 görüldüğü üzere 20 dakika olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Mikron mertebesindeki tepecikler (hillock) AFM analizinde yüzey pürüzlülüğü olarak algılanmaktadır. Alümina ve altın nano yapıların yarattığı yüzey pürüzlülüğünün ölçülmesini bu tepecikler engellemektedir. Isı etkisi ile istenmeyen tepeciklerde rahatlama ve gevşeme oluşmakta, bu durum tepeciklerdeki gerilmeyi azaltmakta ve artan ısı işlem süresi ile tepeciklerin boyutu küçülmektedir. Bu durum AFM sonuçlarına yüzey pürüzlülüğünün azalması olarak yansımaktadır. Diğer tarafta, alümina nano yapıları yüzeye 10 nm gibi düşük bir katman kalınlığında altın kaplamak yüzey pürüzlülük değerlerini çok değiştirmemektedir.

Optik karakterizasyon sonucunda, altın nano yapıları yüzeye sahip sensörler, altınların yarattığı LSPR etkisinden dolayı görünür dalga boylarında ve UV dalga boylarında belirgin yansıma çukurları yaratmaktadır. Bunlardan dolayı altın nano yapıları sensörün hem görünür hem de UV dalga boylarındaki ışık kaynakları ile verimli bir algılama yapılabileceği sonucuna varılabilmektedir. Isıl işlem uygulanmayan ve yüzeyi alümina nano yapıları olan sensörlerin yansıma çukurları ise UV bölgede oluşmaktadır. Bu sensörler için uygun lazer kaynağının dalga boyu UV bölgede olmalıdır.

En düşük geçirgenliğe sahip olan sensör, altın nano yapıları yüzeye sahip olan sensördür (Şekil 4.29), çünkü yüzeydeki altınlar ışığı emer ve geçirgenliği azaltır. Yüzeyi alümina

nano yapılı olan sensör, ısıtım işlem uygulanmamış sensörden daha az geçirgenliğe sahiptir, yüzeydeki nano yapılar ışığın saçılmasına ve geçirgenliğin düşmesine neden olur.

Emme davranışını etkileyen katmanlar metalik katmanlardır. Üç sensörde de UV bölgede altın ve gümüş katmanların etkisinden dolayı yaklaşık aynı dalga boyunda emme pikleri oluşmaktadır (Şekil 4.30). Fakat yüzeyi altın nano yapılı olan sensörün LSPR etkisinden dolayı görünür bölgede güçlü bir emme piki oluşmaktadır.

Yansıma, geçirgenlik ve emme eğrilerinde, yüzeyde oluşan mikron mertebesindeki tepeciklerin belirgin bir etkisine rastlanmamıştır.

Sensörlerin yüzeyindeki ortamın kırılma indisi arttıkça, yansıma değerleri düşmektedir.

Bu tez çalışmasının sonuçlarına göre yapılması planlanan bazı optik testler hazırlık aşamasındadır. Nano kompozit yapıda ürettiğimiz filmlerden oluşan CPWR sensörlerin, açısal sorgulama temeline dayanan hassasiyet ölçümleri optik masa üzerine kurulan bir optik sistem ile yapılacaktır. Genel olarak bu sistemde, 632,3 nm dalga boyuna sahip bir ışık kaynağı, ışığı sensör üzerine odaklayan optik aparatlar, sensörü içine koyacağımız bir akış hücresi, akış hücresinin yerleştirileceği açılı döner tabla ve sensörden yansıyan ışığı algılayacak bir dedektör yer alacaktır. Optimizasyon çalışmamızda açısal hassasiyetin en yüksek olduğu koşullar, 632,3 nm dalga boyundaki ışığın prizma ile güçlendirilmesi ve 24 nm altın-34 nm gümüş-142 nm alümina filmden oluşan sensörün yüzeyinde 1,33-1,385 aralığında kırılma indisine sahip ortamların oluşturulması ile elde edilmişti. Tüm bu koşulların optik ölçüm sistemine yansıtılabilmesi için sensör yüzeyinin optimizasyonda belirtilen kırılma indisi değerlerine ulaşması için sensör yüzeyinin kimyasal olarak hazırlanması ve bu hazırlık parametrelerinin belirlenmesi gerekecektir. Yani sensörün algılamasını istediğimiz moleküler düzeydeki biyolojik örneğin sensör yüzeyine bağlanarak sensör yüzeyindeki kırılma indisini arttırabilmesi için sensör yüzeyi hazırlanacaktır. Sensör yüzeyi hazırlandıktan sonra moleküler örnek bir sıvı içerisinde akış hücresi yardımı ile sensör yüzeyine gönderilecek ve yüzeye bağlanan moleküller sayesinde yansıyan ışık dedektörde sağa doğru kaymış bir rezonans çukuru olarak algılanacaktır. Bu çukurun derinliği ve darlığı hesaplanarak hassasiyet bulunacaktır ve optimize edilen hassasiyet değeri ile karşılaştırılacaktır.

- [1] Lin, H.Y., Tsai, W.H., Tsao, Y.C. ve Sheu, B.C., (2007). "Side-Polished Multimode Fiber Biosensor Based on Surface Plasmon Resonance with Halogen Light", *Appl Opt*, 46(5):800-806.
- [2] Zia, R., Schuller, J.A. ve Chandran, A., (2006). "Plasmonics: the Next Chip-Scale Technology", *Materials Today*, 9(7-8):20-27.
- [3] Chien, F.C. ve Chen, S.J., (2004). "A Sensitivity Comparison of Optical Biosensors Based on Four Different Surface Plasmon Resonance Modes", *Biosensors & Bioelectronics*, 20(3):633-642.
- [4] Homola, J., (2006). *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, Springer, Berlin.
- [5] Fujimaki, M., Rockstuhl, C. ve Wang, X., (2008). "The Design of Evanescent-Field-Coupled Waveguide-Mode Sensors", *Nanotechnology*, 19(9).
- [6] Abbas, A., Linman, M.J., ve Cheng, Q., (2011). "Sensitivity Comparison of Surface Plasmon Resonance and Plasmon-Waveguide Resonance Biosensors", *Sensors and Actuators B-Chemical*, 156(1):169-175.
- [7] Lahav, A., Auslender, M. ve Abdulhalim, I., (2008). "Sensitivity Enhancement of Guided-Wave Surface-Plasmon Resonance Sensors", *Optics Letters*, 33(21):2539-2541.
- [8] Salamon, Z., Macleod, H.A. ve Tollin, G., (1997). "Coupled Plasmon-Waveguide Resonators: A New Spectroscopic Tool for Probing Proteolipid Film Structure and Properties", *Biophysical Journal*, 73(5):2791-2797.
- [9] Salamon, Z. ve Tollin G., (2001). "Optical Anisotropy in Lipid Bilayer Membranes: Coupled Plasmon-Waveguide Resonance Measurements of Molecular Orientation, Polarizability, and Shape", *Biophysical Journal*, 80(3):1557-1567.
- [10] Sarkar, D. ve Somasundaran, P., (2002). "Overcoming Contamination in Surface Plasmon Resonance Spectroscopy", *Langmuir*, 18(22):8271-8277.
- [11] Sexton, B.A., Feltis, B.N., Davis, T.J., (2008). "Characterisation of Gold Surface Plasmon Resonance Sensor Substrates", *Sensors and Actuators A: Physical*, 141(2):471-475.
- [12] Yuan, X.C., Ong, B.H., Tan, Y.G., Zhang, D.W., Irawan, R., ve Tjin, S.C., (2006). "Sensitivity-Stability-Optimized Surface Plasmon Resonance Sensing with Double Metal Layers", *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 8(11):959-963.
- [13] Whitney, A.V., Elam, J.W., Zou, S., Zinovev, A.V., Stair, P.C., Schatz, G.C. ve Van, D.R.P., (2005). "Localized Surface Plasmon Resonance Nanosensor: a High-Resolution Distance-Dependence Study Using Atomic Layer Deposition", *The Journal of Physical Chemistry. B*, 109(43):20522-20528.

- [14]Lavers, C.R. ve Wilkinson, J.S., (1994). "A Waveguide-Coupled Surface-Plasmon Sensor for an Aqueous Environment", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 22(1):75-81.
- [15]Galopin, E., Noual, A., Niedziółka-Jönsson, J., Jönsson-Niedziółka, M., Akjouj, A., Pennec, Y., Djafari-Rouhani, B. ve Szunerits, S., (2009). "Short- and Long-Range Sensing Using Plasmonic Nanostructures: Experimental and Theoretical Studies", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36):15921-15927.
- [16]Yu, X., Shi, L., Han, D., Zi, J. ve Braun, P.V., (2010). "High Quality Factor Metallodielectric Hybrid Plasmonic-Photonic Crystals", *Adv. Funct. Mater.*, 20(12):1910–1916.
- [17]Sangpour, P., Akhavan, O., Moshfegh, A.Z. ve Roozbehi, M., (2007). "Formation of Gold Nanoparticles in Heat-Treated Reactive Co-Sputtered Au-SiO₂ Thin Films", *Applied Surface Science*, 254(1):286-290.
- [18]Xu, G., Tazawa, M., Jin, P. ve Nakao, S., (2005). "Surface Plasmon Resonance of Sputtered Ag Films: Substrate and Mass Thickness Dependence", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 80(7):1535-1540.
- [19]Alasag, S.G., Cansever, N. ve Aslan, M.M., (2012). "Sensitivity Enhancement of Coupled Plasmon-Waveguide Resonance Sensors with Gold-Silver-Alumina Layers", *Proceedings-SPIE the International Society for Optical Engineering*, 11 July 2012, Brussels.
- [20]Sepulveda, B., Carrascosa, L.G., Regatos, D., Otte, M.A., Farina, D., Lechuga, L.M. ve Biosensing II., (2009). "Surface Plasmon Resonance Biosensors for Highly Sensitive Detection in Real Samples", *Proceedings of SPIE - the International Society for Optical Engineering*, 7397.
- [21]Abdulhalim, I., Zourob, M. ve Lakhtakia, A., (2008). "Surface Plasmon Resonance for Biosensing: A Mini-Review", *Electromagnetics*, 28(3):214-242.
- [22]Hoa, X.D., Kirk, A.G. ve Tabrizian, M., (2007). "Towards Integrated and Sensitive Surface Plasmon Resonance Biosensors: A Review of Recent Progress", *Biosensors and Bioelectronics*, 23(2):151-160.
- [23]Homola, J., Schwotzer, G., Lehmann, H. ve Willsch, R., (1995). "Fiber Optic Sensor for Adsorption Studies Using Surface Plasmon Resonance", *Proceedings-SPIE the International Society for Optical Engineering*, 2508:324-333.
- [24]Lee, S.G., Sokoloff, J.P., McGinnis, B.P. ve Sasabe, H., (1998). "Polymer Waveguide Overlays for Side-Polished Fiber Devices", *Appl. Opt.*, 37(3):453–462.
- [25]Chien, F.C. ve Chen, S.J., (2004). "A Sensitivity Comparison of Optical Biosensors Based on Four Different Surface Plasmon Resonance Modes", *Biosensors & Bioelectronics*, 20(3):633-642.
- [26]Sze, S.M. (2002). *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, Wiley, New York.

- [27]Lee, S.G., Sokoloff, J.P., McGinnis, B.P. ve Sasabe, H., (1998). "Polymer Waveguide Overlays for Side-Polished Fiber Devices", *Applied Optics*, 37(3):453-462.
- [28]Mattox, D.M., (2000). "Physical Vapor Deposition (PVD) Processes", *Metal Finish*, 99:409-423.
- [29]Doshi, J. ve Reneker, D.H., (1995). "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers", *J. Electrostat.*, 35(2-3):151-160.
- [30]Choy, K.L., (2003). *Chemical Vapour Deposition of Coatings*, 48(2), Oxford, Pergamon.
- [31]Lukowiak, A. ve Strek, W., (2009). "Sensing Abilities of Materials Prepared by Sol-Gel Technology", *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 50(2):201-215.
- [32]Bhat, R.R., Fischer, D.A. ve Genzer, J., (2002). "Fabricating Planar Nanoparticle Assemblies with Number Density Gradients", *Langmuir*, 18(15):5640-5643.
- [33]James, S.W. ve Tatam, R.P., (2006). "Fibre Optic Sensors with Nano-Structured Coatings", *J. Opt. A. Pure Appl. Opt.*, 8(7):430-444.
- [34]Feynman, R.P., (1992). "There's Plenty of Room at the Bottom", *J. Microelectromech. Syst.*, 1(1):60-66.
- [35]Joannopoulos, J.D., Villeneuve, P.R. ve Fan, S., (1997). "Photonic Crystals: Putting a New Twist on Light", *Nature*, 386:143-149.
- [36]Smith, H., (2001). "Low Cost Nanolithography with Nanoaccuracy", *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 11:104-109.
- [37]Eftekhar, A., (2008). *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Wiley-Vch, Germany.
- [38]Aslan, M.M., (2012). "Nanostructuring of Alumina Optical Waveguides by Hot Water Treatment for Tuning Sensor Output", *Thin Solid Films*, 520(6):2251-2256.
- [39]Kayır, Y.Z. ve Baççıl, E.G., (2010). "Nanoteknoloji Nedir?", 15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 11-13 Kasım 1992, Ankara.
- [40]Zamarreno, C.R., Matias, I.R. ve Arregui, F.J., (2012). "Nanofabrication Techniques Applied to the Development of Novel Optical Fiber Sensors Based on Nanostructured Coatings", *Ieee Sensors Journal*, 12:2699-2710.
- [41]Wikipedia, Elektro-İmalat, tr.wikipedia.org/wiki/Elektro-imalat, 17 Haziran 2013.
- [42]Becker, J.S., (2002). *Atomic Layer Deposition of Metal Oxide and Nitride Thin Films*, Doktora Tezi, Harvard University The Department of Chemistry and Chemical Biology, Massachusetts.
- [43]Oliveira, O.N., (1992). "Langmuir-Blodgett Films - Properties and Possible Applications", *Brazilian Journal of Physics*, 22(2):60-69.

- [44]An Information Portal for the MEMS and Nanotechnology Community, MEMS Thin Film Deposition Processes, www.memsnet.org/mems/processes/deposition.html, 29 Mart 2013.
- [45]Cheng, A.Z. ve Swaminathan, R., (2008). "Layer by Layer (lbl) Self-Assembly Strategy and its Applications", University of Waterloo, NE 353 Nanoprobeing and Lithography.
- [46]Love, J.C., Estroff, L.A., Kriebel, J.K., Nuzzo, R.G. ve Whitesides, G.M., (2005). "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology", Chem. Rev., 105(4):1103–1169.
- [47] Uslu, İ., İnce Film Kaplama Yöntemleri, [www.academia.edu/2349652/Ince film kaplama 2. bir hafta sureli](http://www.academia.edu/2349652/Ince_film_kaplama_2._bir_hafta_sureli), 17 Haziran 2013.
- [48]Yaylacı, E., (2010). Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi, www.eyupyaylaci.com/pvdfiziksel-buhar-biriktirme-yontemi/, 20 Haziran 2013.
- [49]Chen, E., (2009). "Fabrication Techniques I: Lithography", [www.mrsec.harvard.edu/education/ap298r2004/Erli_chenFabrication I - Lithography-1.pdf](http://www.mrsec.harvard.edu/education/ap298r2004/Erli_chenFabrication_I_-_Lithography-1.pdf), 20 Haziran 2013.
- [50]Prashanth, P., Thermal Evaporator, Indian Institute of Science.
- [51] Bozduman, A., (2008). Kobalt İnce Filmlerinin X-Işını Soğurma Spektroskopisi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Adana.
- [52]Gillet, D., Crisalle, O.D. ve Bonvin, D., (2001). "Run-to-Run Control of DC-Sputtering Processes", Proceedings of the American Control Conference, 3:1997-2002.
- [53]Christensen, T.M., (2000), Physics of Thin Films: Sputter Deposition Techniques, www.uccs.edu/~tchrste/courses/PHYS549/549lectures/sputtertech.html, 25 Haziran 2013.
- [54]Pierson, H.O. ve Pierson, H.O., (1999). Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology, and Applications, Second Edition, Norwich, N.Y: Noyes Publications/William Andrew Pub., New Jersey.
- [55]Choy, K.L., (2003). Chemical Vapour Deposition of Coatings, Oxford, Pergamon.
- [56]Christensen, T.M., (2000), Physics of Thin Films: Chemical Vapor Deposition (CVD), www.uccs.edu/~tchrste/courses/PHYS549/549lectures/cvd.html, 25 Haziran 2013.
- [57]Leskela, M. ve Ritala, M., (2003). "Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges", Angewandte Chemie (international Ed. in English), 42(45):5548-5554.
- [58]Beneq, (2007). ALD - Atomic Layer Deposition, Robust Thin Film Process by Nature-Driven Surface Reactions, Finland, Vantaa.
- [59]IC Knowlege LLC, (2004). Technology Backgrounder: Atomic Layer Deposition, Georgetown.

- [60]Aslan, M.M., (2011). "Analytical Study on Sensitivity Enhancement of an Angularly Interrogated LRSP Sensor" SPIE-INT SOC Optical Engineering, Bellingham.
- [61]West, P.R., Ishii, S. ve Naik, G., (2010). "Searching for Better Plasmonic Materials", Laser & Photonics Reviews, 4(6):795-808.
- [62]Bass, M. ve Optical Society of America, (1995). Handbook of Optics, McGraw-Hill, New York.
- [63]Aslan, M.M., Webster, N.A. ve Byard, C.L., (2010). "Low-Loss Optical Waveguides for the Near Ultra-Violet and Visible Spectral Regions with Al(2)O(3) Thin Films from Atomic Layer Deposition", Thin Solid Films, 518(17):4935-4940.
- [64]Picosun, (2009). Atomic Layer Deposition: The Basic Principles, Film Materials and Applications, Finland Espoo.
- [65]Cverna, F. ve ASM International., (2002). ASM Ready Reference: Thermal Properties of Metals, ASM International, Ohio.
- [66]Presland, A.E.B., Price, G.L. ve Trimm, D.L., (1972). "Hillock Formation by Surface Diffusion on Thin Silver Films", Surface Science, 29(2):424-434.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Sümeyye GÜLEÇ ALASAĞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 1985 / Sivas
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :moroje57@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü	2009
Lise	Fen Bilimleri	Edremit Anadolu Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ (Bu alana ait bilginiz mevcut değilse siliniz.)

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-2013	TÜBİTAK	Malzeme Mühendisi

YAYINLARI

Bildiri

1. S. Gulec Alasag, N. Cansever, M. M. Aslan, “Sensitivity enhancement of coupled plasmon-waveguide resonance sensors with gold-silver-alumina layers,” Proceedings of SPIE Vol. 8424 84243A-1, 2012, Brüksel, Nisan 16 -19, 2012.
2. S. Gulec Alasag, N. Cansever, M. M. Aslan, “Dispersion Maps of

Layered Alumina-Aluminum Plasmonic Structures,” Proceedings of Nanotr8, abstract:0264, pp-380, I-3 Nano Photonics, 2012, Ankara, Haziran 25 - 29, 2012.

3. S. Güleç Alasağ, M. M. Aslan, N. Cansever, “Optik Sensörlerde Kullanılan Metal-Dielektrik Nano Katmanlı Filmlerin Spektral ve Geometrik Optimizasyonu”, II. Ulusal Nano Teknoloji Kongresi bildiri metni, 2012, İstanbul, Eylül 27 – 28, 2012.
4. S. Güleç Alasağ, M. M. Aslan, N. Cansever, “Altın-Gümüş-Alümina Nano Yapılı Plazmonik Sensörlerin UV-Görünür Dalga Boylarındaki Optik Davranışları”, 15. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı (Fotonik 2013), 6 Eylül, 2013, ASELSAN, Ankara.