2. 8. YÜZEY BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ GRUBU

Yüzey bilimi nanoteknoloji çalışmalarına temel teşkil etmektedir. Günümüzdeki teknolojinin sınırları zorlaması nedeniyle birbirlerinden ayrı gibi gözükse de birbirleriyle çok sıkı bağlıdırlar. Yüzey bilimi alanında yapılan karmaşık teorik ve deneysel metodlar bilim insanlarının nanoboyutlara ulaşmasına yardımcı olmaktadır. Yüzyılımızda nanoboyutlar kullanılarak daha küçük alanlara daha çok bilgi ve teknolojik özellikler sıkıştırılmaya çalışılmaktadır. Nanoteknolojinin kullanıldığı katalizörler, kaplamalar, yarıiletken, moleküler elektronik, bioyüzeyler, sensörler ve yenilenebilir enerji kaynakları konularında yüzey bilimi çalışmaları temeli oluşturmaktadır. Bu nedenle GTÜ Fizik Bölümü'nde Yüzey Bilimi ve Nanoteknoloji çalışmaları paralel sürdürülmektedir.

GTÜ Fizik Bölümü'nde ülkemizin ihtiyaçlarına cevab vermek için kurulan Yüzey ve Nanoteknoloji grubunun çalışmaları Prof. Dr. M. Hasan Aslan, Doç. Dr. Savaş Berber, Doç. Dr. Osman Öztürk, Doç. Dr. Fikret Yıldız ve Yrd. Doç. Dr. Leyla Ç. Arslan tarafından yönlendirilmektedir. Yapılan çalışmalar genel olarak kristalize yüzeylerde gerçekleşen temel fiziksel ve kimyasal özellikleri kapsamaktadır. Yüksek ince film tabakalarda, nanoyapılarda, yüzey ve ara yüzeylerde gerçekleşen fonksiyonel özelliklerin ve yapısal değişimlerin atomik seviyede karakterizasyonu yapılmaktadır.

Yapısal değişimlerin yüzey elektronik yapı üzerindeki etkilerinin karakterizasyonu yeni özeliklere sahip yüksek teknolojik ürünlerin üretilmesinde kritiktir. Bu nedenle yüzey karakterizasyon çalışmalarından elde edilen bilgilerin ışığı altında yeni tip kompozit yüzeylerin ve arayüzeylerin farklı ve belli bir amaca yönelik sentezlenmesi için teorik ve deneysel projelerin üretilmesi ve desteklenmesi grubun nihai amacıdır.

Yüksek vakum şartlarında iyi tanımlanmış yüzeyler üzerinde sentezlenen film ve katlı yapıların incelenmesinde spektroskopik, difraksiyona ve taramaya dayalı teknikler kullanılmaktadır. Yüzeyde gerçekleşen pekçok karmaşık problemin çözülebilmesi için deneysel ve teorik çalışmalar paralel sürdürülmektedir. Deneysel çalışmaların similasyonunda ve değerlendirilmesinde teorik çalışmaları yoğunluk fonksiyonlarının temel prensibleri kullanılmaktadır.

Çalışma Konuları ve Laboratuar İmkanları

Yüzey Bilimi ve Nanoteknoloji Grubu, yapmakta olduğu çalışmalar ve kullandığı imkânları ile Kocaeli yarımadasında tektir. GTÜ Fizik Bölümü'nde grubumuzun deneysel ve teorik çalışmaları için gerekli olan laboratuvar ve bilgisayar donanımları mevcuttur. Aynı zamanda Kimya, Malzeme Bilimi ve Mühendislik ve Kimya Mühendisliği Bölümlerinin altyapıları da geliştirilen ortak projeler ile kullanılmaktadır. Çoklu bilimsel disiplinler arası sürdürülen aktif çalışmalar;

- Temel yüzey bilimi araştırmaları
- Nanoteknolojiye yönelik yüzeylerin geliştirilmesi
- Çevre endüstri kuruluşlarına ve araştırma gruplarına danışmanlık

başlıkları adı altında toplanmaktadır.

Grup çalışmalarında spin coating, daldırma, termal buharlaştırma, kimyasal, sputter ve e-beam kaplama teknikleri kullanılmaktadır. UHV şartlarına sahip vakum reaktörleri yanı sıra kontrollü atmosfer sağlıyan Glove Box ortamlarında deneyler yapılabilmektedir. Fizik Bölümün bünyesindeki Yüzey Bilimi ve Nanoteknoloji grubunun deneysel çalışmalarının büyük bir kısmı GTÜ Nanoteknoloji Merkezi'nin ve Fizik Bölümü ince film analiz laboratuvarlarında gerçekleşmektedir.

Nanoteknoloji Merkezi

Merkez Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bölümü'ne bağlıdır. Hali hazırda ultra yüksek vakum ($<10^{-9}$ mbar) ortamında, üç hücreli e-beam kaplama sisteminin yanı sıra çok katmanlı ince film hazırlanmasında kullanılan 2 RF, 3 DC ve bir pulse-DC güç kaynağı ile donatılmış magnetron sıçratma (sputter) kaplama cihazı mevcuttur. Aynı kaplama sistemine bağlı yüksek yüzey hassasiyetine sahip yüzey analiz sistemleriyle donatılmış analiz reaktörü bulunmaktadır. Mevcut analiz teknikleri XPS, XPD, AES, UPS, ISS ve LEED'dir. Ayrıca merkezin bünyesinde malzeme bölümününe bağlı TEM ve SEM cihazları da mevcuttur. Bu cihazlarla film büyütme ve büyütülen filmin kimyasal, elektronik ve yapısal karaketizasyonları yapılabilmektedir.

Sputter ve e-beam kaplam tekniklerinin yanı sıra XPS, AES, XPD, UPS, LEED, ISS ve TPD analiz teknikleriyle donatılmış çoklu UHV analiz ve sentezleme sistemi.

Mevcut Laboratuvar Cihazları	
Adı/Modeli	**Kullanım Amacı**
Philips 200KV Field Emission Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)	Film ve toz numunelerin tanecik ve faz karekterizasyonunda
Philips XL30 SFEG Taramalı Elektron Mikroskobu	Film malzemlerin yüzey morfolojisinde ve düşük hassasiyette kimyasal analiz
Rigaku Dmax 2200 X-ışınları Kırınım Cihazı	Yapısal (kristalografik) çalışmalarda
Atomic Force Mikroskobu	Film malzemlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesinde
XPS	Yüzey elektroniğin ve stokiometrisinin incelenmesi
AES	En üst yüzeylerin elementel ve derinlik profili
UPS	Yüzey valans band yapsının incelenemesi
ISS	Yüzeydeki moleküler oluşumların karakterizasyonu
XPD	Epitaksial filmlerin üç boyutlu yapılarını karakterizayonunda
LEED	Tek kristalli filmlerin ve üzerinde film yetiştirilecek olan tek kristalli numunelerin yüzey kristallografisinin tayin için
TPD	Yüzeyde gerçekleşen katalitik reaksiyonların UHV şartlarında sıcaklığın fonksiyonu olarak karakterizayonu
Magnetron Sputtering (Manyetron Püskürtme)	UHV şartlarında katlı filmlerin sentezlenmesi
e-beam	Ara yüzeylerin ve ultra ince filmlerin sentezlenmesinde
Döngüsel voltametri, Döner disk elektrot	Katalizör yüzeylerin aktivasyonlarının karakterizasyonu
BET	Absorbsiyon karakterizasyonu
Kolay Test Platformu	Yakıt hücresi çabuk test cihazı
Yakıt Hücresi Test Sistemi	Yakıt hücresinin gercek şartlarda performans testi
Impedance/Gain Phase Analyzer HP 4194A cihazı	Plakaların elektriksel iletkenliğinin ölçümü

Yakıt Hücreleri İçin Katalizör

Son 10 yılda PEM tipi yakıt hücreleri (YH) alanındaki geniş araştırma ve gelişmeler, performans açısından büyük yükselmelere neden olmuştur. Son zamanlarda 0.5-0.7 V/cm^2 aralığında bildirilen güç değerleri mobil telefon, dizüstü bilgisayarlar ve dijital kameralar gibi düşük güç tüketen elektronik gereçlerin güç ihtiyacı için yeterlidir. Bunlar otomotiv ve sabit uygulamalar için bile çekicidir. Bununla beraber PEM tipi YH'nin fiyat ve dayanıklılıkları halen yeterli olmadığından yaygın uygulamaya geçilememiştir. PEM elektro-katalizörleri yüksek oranda kıymetli metal kullandıklarından YH'nin en zayıf noktasını oluşturmaktadırlar. Farklı katalizörler geliştirilmesi ve yüksek aktivite ile düşük fiyatlı sistemler bildirilmesine rağmen, hala Pt, Pt-Ru veya Pt-Co en etkin ve tercih edilen katalizörlerdir.

Katalizör probleminin derecesini azaltmada iki yol vardır. Birincisi soy olmayan metallerin kullanımı, ikincisi de daha az katalizör kullanan verimli depolama tekniklerinin geliştirilmesidir. Yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin ve katalizör yüzeylerinde inorganik katalizör olarak kullanılan Pt ve Pt bileşenli alaşım yüzeylerin, elektronik ve kimyasal karakterizasyonu çalışılarak, minumum Pt miktarı yada tamamiyle Pt içermeyen ucuz, daha etkili ve kararlı katalizör yüzeyler geliştirilebilecektir. Farklı stokiometri ve proses parametreleriyle yapının değişen elektronik ve kimyasal aktivasyonu karakterize edilecektir. Elde edilecek veriler doğrultusunda, alternatif üretim teknikleri ve katalizör bileşenleri test edilecektir.

Daha ekonomik metal ve metal alaşımları ve organometalik katalizör araştırmalarına paralel olarak, katalizör kullanım verimliliğini (catalys utilization) daha da arttırıcı yaklaşımlar gereklidir. Değişik araştırma grupları tarafından uygulanan çeşitli teknikler arasında PVD esaslı Manyetron Sıçratma (MS) teknolojisi; gerek katalizör verimliliği, gerekse kararlılık ve dayanım yönleriyle yeni ve umut verici bir teknolojidir. Bu teknoloji, pratik ve büyük ölçekli elektrot üretimine yatkındır. Homojen, iyi dağılım gösteren, tekrarlanabilen, 5-10 nm boyutlarında çok düşük katalizör yüklemelerine uygun kontrolü kolay bir teknolojidir. Katalizör, plazma halinde kaplandığından, yaş kimyasal yöntemlere oranla daha mükemmel yapışan kaplama elde edilebilir. Bu teknik rf ve dc güç kaynakları kullanımıyla kimyasal hazırlama tekniklerinde olduğu gibi herhangi bir malzeme sınırlaması olmaksızın kaplama imkanı vermektedir. Bu teknikle tek, iki yada çok bileşenli metalik ve/veya oksit

filmler olarak seçilen herhangi bir altlık üzerine kaplama yapabildiği gibi direk olarak proton-iletken membranlar üzerine dahi kaplama yapılabilmektedir.

Merkezimiz bu konuda yaptığı çalışmalarda, PEM YH için standart elektrotlar MS yöntemi kullanarak geliştirilmeye çalışılmaktadır. Araştırmanın amacı katalitik aktivitesinin iyi olduğu düşünülen Pt, Ir, Ru, IrO_2, RuO_2, ve seramik esaslı BiTiVO filmlerin ve ikili-üçlü ve çok bileşenli kompozit katalizörlerin MS yöntemiyle elde edilmesidir. Hedefler: (1) Saçtırma parametreleri ve altlık malzemesinin film yapısı morfolojisi üzerine etkisinin incelenerek elektrokimyasal aktivitesi ve mekanik dayanımı yüksek katalizörlerin elde edilmesi için MS işleminin iyileştirlmesi. (2) Katalizör yüzeyi elektronik ve yapısal durumu ile performansının UHV ve kontrollü atmosferlerde incelenerek temel katalizör mekanizmalarına yaklaşım geliştirerek sonraki etkin katalizör geliştirebilme yollarına ışık tutabilmektir.

Elektrotların katalitik aktiviteleri ve elektrokimyasal özellikleri Döner Disk Elektrot (DDE), Kolay Test İstasyonu ve Yakıt Hücre Test İstasyonu ile belirllenmektedir. Katalitik yüzeylerin analizi için TEM, SEM, UPS, XRD ve XPS gibi güçlü analitik teknikler kullanılmaktadır.

Ultra İnce Film ve Yüzey Karakterizasyonu

Ülkemizde ultra ince film teknolojisi alanında bazı çalışmalar olmasına rağmen belirli bir program ve hedef çerçevesinde olmaması nedeniyle yeterince gelişme kaydedilememiştir. Bu nedenden dolayı temel problemleri ve beraberinde teknolojik problemleri çözme veya yeni proses teknikleri ve cihazları geliştirerek son ürüne yönelik gerçek manada metodik çalışmalar yapılmamaktadır. Yakıt hücrelerinde katalizör yüzeyler, manyetik filmler ve sensörler, güneş panelleri uygulamalarında kullanılan kompleks filmsi yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri yeterince anlaşılamamış olması da pek çok temel araştırmaya ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır.

Ultra ince film halinde iken oluşan yüzey etkilerinden dolayı kristal sabitlerinde veya atom pozisyonlarında değişimler oluşmaktadır. Bu da ince film olarak sentezlenirken eğer doğru film kaplama tekniği kullanılmazsa tekrar aynı şartlarda ve özelliklerde üretilmelerini güçleştirmektedir. Bütün yüzey bilimi (Surface Physics) araştırmalarında elemental yüzey (ince film) hazırlamaya göre bileşim veya alaşım

olarak tekrarlanabilir film sentezlemek başlı başına bir araştırma konusudur. Yarı iletken ve manyetik bileşik yüzeylerin sentezlenmesi ile hacimsel halde sentezlenmesi çoğunlukla aynı olmasına rağmen istenen kristal yöneliminde yüzey oluşturmanın güçlüğü nedeniyle belli kristal yönünde film veya yüzey oluşturmak çoğunlukla ana araştırma konusu haline gelmektedir. Bu anlamda Merkezimiz epitaksiyel metal ve metal oksit film büyütme kapasitesine ulaşmıştır.

Ultra ince filmlerin tekrar aynı özellikte başarıyla yetiştirilmesi birçok parametreya bağlıdır. Bunlar sırasıyla filmin yetişttirileceği altlığın seçimi, doğru yetiştirme metodu ve tekniği ve filmin yetiştirme parametreleri ki bunlar ortamdaki proses gazının cinsi, kısmi basınç veya vakum seviyesi, numune sıcaklığı ve kaplama hızıdır. Bu değişkenlerin yanı sıra birlikte kullanılacak malzemelerin oluşturacakları ara yapıların karakterizasyonu ve doğru malzemelerin seçilmesi önemlidir. İnce flim büyütülmesinde başarı sağlansa dahi karakterizasyon için kullanılacak analiz teknileri de çok önemlidir. Zira pek çok yüzey duyarlıklı analiz sistemleri elektron esaslı probe tekniği kullanması nedeniyle film malzemeler ve altlıklarda oluşabilecek statik yük sorun oluşturmaktadır. Bunun berteraf edilmesi de üretilen ince filmin karakterizasyonunda ayrı bir sorun olarak araştırıcının önüne çıkmaktadır. Merkezimizde XPS, XPD ve LEED analiz sistemleri ile üretilen ultra ince filmlerin kristalografik ve elektronik yapıları incelemektedir. XPS yardımıyla yüzey atomlarının tam bir elemental ve kimyasal analizleri yapılabilmektedir. XPS esaslı PD ultra ince filmin 60 Å'luk derinliği boyunca kristalografik yapı hakkında bilgi verirken; LEED ilk yüzey atomlarının oluşturdukları uzun erişimli kristalografik simetri hakkında görüntü vermektedir. Bu deneysel çalışmalar teorik hesaplarla da desteklenmektedir. Ultra ince epitaxial ve heteroepitaxial filmler en son teknikle geliştirilmiş çoklu elektron hüzmesiyle buharlaştırma tekniği kullanan çok kompartmanlı "e-beam evaporator" ve düşük enerjili sputter kaplama teknikleri ile hazırlanmaktadır. Büyütülen filmlerin fiziksel ve yapısal parametreleri arasındaki ilişki araştırılmaktadır.

Optik Soğurucu Malzemeler

Güneş ışığının sahip olduğu radyasyonu termal ve elektrik enerjisine çevirmek için kullanılan solar hücrelerin en önemli kısmı optik soğurucu malzemelerden

oluşmaktadır. Soğurucuların fiziksel, kimyasal ve optik özelikleri solar hücrelerin uygulama alanlarını ve üretim teknolojilerini direkt etkilemektedir. Çalışmalarımızda TİNOX termal solar absorber malzemesi ile güneş ışığından termal enerji elde etmeyi amaçlıyoruz. Aynı zamanda Cu-(In,Ga)-Se, (CIGS) fotovoltaik hücrelerdeki p-tipi absorber tabaka olarak geliştirilecektir.

TİNOX Termal Solar Absorber

Genelde solar absorber filmlerden beklenen; güneş ışığının olabildiğince yüksek oranda soğrulması, düşük termal emisyon özelliği göstermesi ve bunun yanı sıra termal stabilitesinin yüksek, yani daha yüksek ısıda çalışılabilir olmasıdır. Ticari olarak da uygulanabilir olması için hem üretim maliyetlerinin makul olması beklenirken hem de uzun ömürlü olması istenmektedir. Bu nedenden dolayı son nesil absorber malzemelerin verimini %90'nın üstüne çıkarılmasının yanı sıra uzun ömürlü olması için çalışmalar yapılmaktadır. Bu yönde ABD'nin yenilenebilir enerjiler konusunda araştırma yapan kuruluşlarından olan NREL 2002 yılında konuyla ilgili çok kapsamlı bir rapor yayınlanmıştır. Yayınlanan bu raporda o ana kadar ticari ve laboratuvar ortamlarında sentezlenmiş absorber malzemelerin verimlilikleri, çalışma ömürleri ve termal emisyon özelikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu raporda 2002'den günümüze kadar yapılmış çalışmaların literatür sonuçları tarandığında en cazip malzemenin manyetron saçtırmalı teknikle sentezlenen Tinox olduğu görülmektedir. Tinox absorber, 100^0C'deki'deki çalışma sırasında göstermiş olduğu yüksek absorbsiyon katsayısının yanı sıra oldukça düşük sayılabilecek termal emisyon katsayısına sahiptir. Ancak yüksek sıcaklıklarda (400^0C) stokiyometrisi bozulmadan aynı verimde çalışabilmesi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenden dolayı bazı firmalar absorber tabakaları vakum içersinde tutarak termal oksidasyonla kimyasal bozunmayı engellemek için özel tasarım kollektörler geliştirmektedirler. Fakat vakum içersinde kullanılsa dahi yapıda zaman içerisinde yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça bozunma meydana geldiği ve servis zamanının kısaldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmamızda bozunmayı engellemek için ara katmanlara ultra ince SiC tabakalar (1 veya 2 mono layer) yerleştirilecektir. SiC geniş enerji bant aralığı (2.2-3.2eV), yüksek termal geçirgenliği, yüksek sıcaklıklarda gösterdiği kimyasal ve mekanik difüzyon kararlılığı ile yarı iletken teknolojisinde yüksek çalışma sıcaklıklarına sahip yarı iletken malzeme olarak kullanılmaktadır.

Difüzyon bariyeri olarak kullanılacak malzemenin oksidasyon direncinin yanı sıra, ısıl iletkenliğinin ve bant aralığının geniş olması aranan en önemli iki özelliktir. Difüzyon bariyeri olarak kullanılmak istenen SiC'un bu özelliklerinin Tinox absorber tabakanın genel özelliklerini etkilemeden ara yüzeyler arasında difüzyonu engellemesini amaçlıyoruz. Yüksek bant aralığı sayesinde termal emisyonu azaltacağı ve hatta diğer Tinox tabaklarından oluşan emisyonu çevrim içerisinde kullanarak ısıya dönüşmesine yardımcı olacağı düşünülmektedir. Öngörülen başarı elde edilirse atmosferik şartlarda 400 ^{0}C üzerinde stokiyometrik ve tabaka yapısı olarak daha kararlı absorber yapılabilme imkânı elde edilmiş olunacaktır. Bu yöndeki bir başarı diğer kompozit absorber bileşenlerde de aynı tekniğin kullanılarak absorber sistemlerin daha kötü şartlarda kullanılabilmesinin yanısıra kulanım alanlarının artmasına neden olacaktır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda katalizör yüzeylerin de yardımıyla ucuz hidrojen elde edilmesinde kullanılabilecektir.

Manyetik Filmlerin Geliştirilmesi

$BaTiO_2$ gibi üç ve PtCo gibi iki bileşenli PtCo manyetik filmler ve yarı metal özellik gösteren CrO_2 gibi filmler büyütülerek Fizik Bölümünde temel bilimlere yönelik araştırmalarda kullanılmaktadır. Ayrıca bu malzemelerin spintronik cihazlarda çok önemli uygulamaları vardır. Sentezlenen bu filimlerin kristal ve elektronik yapısı merkezimizde karakterize edildikten sonra Fizik Bölümü bünyesindeki PPMS ve ESR cihazlarıyla manyetik özellikleri karakterize edilecektir. Bu çalışmalardaki amaç spintronik özellik içeren manyetik yüzeylerin geliştirilmesi ve böylece bilgilerin depolandığı manyetik yüzeylerin kapasitesinin ve kararlılığının artırılmasının yanı sıra iletişimin elektron yükleri ile değil elektronun spiniyle iletilmesine imkan verecek malzemelerin geliştirilmesidir.