

TÜBİTAK

1997

Bilim Ödülü

Prof.Dr. Mehmet Erbudak



"Elektron-katı etkileşmelerini inceleyerek, yüzeylerin atom dağılımlarını göstermede geliştirdiği yeni yöntem ile özel-

likle yüzey fiziği alanındaki uluslararası düzeyde üstün nitelikli çalışmaları" nedeniyle bilim ödülü verilmiştir.

1945 yılında Şam'da doğan Dr. Erbudak, 1964 yılında Alman Lisesi'nden, 1968 yılında Robert Koleji'nden mezun olmuş, Yale Üniversitesi'nde (ABD) 1970 yılında Yüksak İhtisasını tamamlamış, 1972 yılında Yüzey Fiziği alanında Doktora derecesini almış, 1979 yılında ODTÜ'de Doçentliğe, 1984 yılında İsviçre Federal Teknik Okulu'nda (ETH) Profesörlüğe yükselmiştir.

1972-1973 yıllarında Harvard Üniversitesi'nde çalışmalarda bulunan Prof. Dr. Erbudak 1975 yılından bu yana İsviçre Federal Teknik Okulu'nda görev yapmaktadır.

1979 TÜBİTAK Teşvik Ödülü sahibi olan Prof. Dr. Erbudak, Türk, İsviçre ve Avrupa Fizik Derneklerinin üyesidir. ETH Çevre Bölümü'nün kurucu üyesi olan Prof. Dr. Erbudak "Europhysics News" ve "Turkish Journal of Physics" dergilerinin danışma kurulu üyeliği, UNDP danışmanlığı ve ETH Malzeme Bölümü Koordinatörlüğü görevlerini de yürütmektedir.

Prof. Dr. Mehmet Erbudak'ın Uluslararası Science Citation Index'çe taranan hakemli dergilerde çıkmış 90 yayını vardır ve bu yayınlara Mayıs 1997 itibarıyla 573 atıf yapılmıştır.

# Yüzey Atomlarının Dizilişleri ve Bunların Deneylerle Saptanması

Cisimlerin ve yüzeylerinin elektronik özellikleri, atomlarının dağılışılarındaki düzene bağlıdır. Katı hal fiziğinin hedeflerinden biri, bu dağılışılarıdaki simetriyi saptayarak yüzeylerin makroskopik davranışı hakkında bilgi edinmektir. Bu yazıda, atomların yerlerini bulmada bize bilgi veren yeni bir deneysel yöntem tanıtılmakta ve iki uygulama örneği sunulmaktadır.



Şekil 1: Topkapı Sarayı müzesinde aperiyojik süslerle bezenmiş bir kapı.

## Bilim ve Sanat

Bilim adamı doğayı gözler, görüp öğrendiklerini bir model şekline sokar, sonra da bunları her zaman ve her yerde geçerli olacak kurallar haline getirir. Sanatkâr da doğayı gözler, duygularının önderliğinde görüp algıladıklarını kendi kaleminden, kendi fırçasından herkese yansıtmaya çalışır. Böylece doğa, bilim ve sanatı, bilim adamıyla sanatkârı uğraşlarında birbirine yaklaştırır [1].

Bu fikirler, bilim ve sanatın birçok, belki de her dalı için geçerlidir. Ancak bazı dallarda bu bağ çok belirgindir. Katı hali oluşturan atomların nasıl ve ne şekilde sıralandıkları ve bu sıraların nasıl bir düzen ortaya çıkardıkları, kristalografi bilim dalının

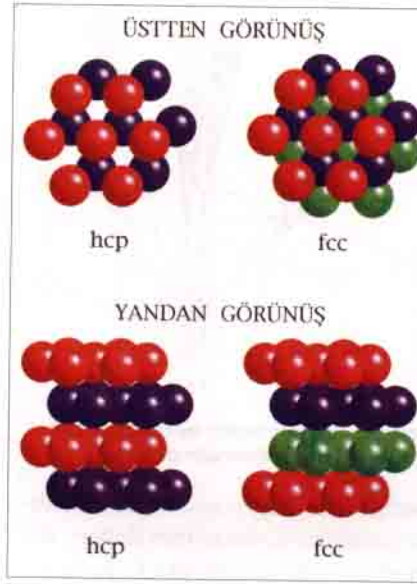
uğraşısıdır. Ortaya çıkan şekiller mimariyi, mimari süsleri, mimarideki geometrik düzenleri anımsatır. Şekil 1'de İstanbul'da Topkapı Sarayı müzesinde bulunan, 15. yüzyılda yapılmış bir kapı resmediliyor. Kapının üzeri, klasik kristalografiye aykırı gelen aperiyojik (periyojik olmayan) bir motifle bezenmiş. İşte bu motifteki ayrıntılar, 20. yüzyılın sonuna doğru kristalograflar tarafından tekrar yapılmaktadır. İnsan resmi yapmayı yasaklayan toplumların yüzyıllar önce yarattıkları sanat şaheserleri, ancak son yıllarda kristalograflar tarafından tekrar keşfedilmiş durumdadır. Bu olgu, sanatın bilimden çok daha önce doruğa kavuşabileceğini kanıtıyor. Buna karşılık, sanat da sapık yönetimlerde si-



yasetin oyuncuğu, hatta yasaklama ve tahrip hedefi olabiliyor. Bilim ise o çağları çoktan geride bırakmış. Umarız, uygarlıkların çağdaşlaşmasında bilim ve sanat beraberce etkili olabilsinler, gelişip toplumun bünyesinde değişmez yerlerini alsınlar.

## Atomların Kristal Örgüde Dağılımı ve Cisimlerin Özellikleri

Bütün cisimler atomlardan oluşur; cisimlerin makroskopik özelliklerini bu atomların farklılıkları saptar. Örneğin, kurşun çok ağır, demir manyetik, brom ise pis kokuludur. Ancak, cisimlerin yanı sıra atomların dağılımları ve sıralanışları da cisimlerin elle tutulur gözle görülür bütün özelliklerini dolaysız ve etkin bir şekilde değiştirir. Atomlar, sıcaklık arttıkça yerlerinde duramaz, hareket ederler, sonunda katı cisim eriyebilir; atomlar da, düzenli örgünün öngördüğü yerlerden saparlar. Sıvıyı soğuttuğumuz zaman, atomlar tekrar eski yerlerini alabilir ve kristali oluştururlar. Bu kristal örgü ilkinden farklı ise, maddenin özellikleri de farklı olur. Farklı yapılarda rastlanan farklı özelliklere örnek vermek üzere karbon atomlarını inceleyelim. Eğer karbon atomları, aralarında bir yarı-iletkendeki gibi dördü eşit bağlar yapıyorlarsa, kristalografinin diament, yani elmas dediği yapıyı oluştururlar. Elmas kelimesinin kökü "atomos" dur; Yunancada parçalanmaz demektir. Elmas sert, elektrik akımını yalıtan, şeffaf bir cisimdir. Aynı atomlardan oluşan grafit ise yumuşak ve siyah renkli bir metaldir; karbon atomları aralarında tabakalar halinde birleşir, bu tabakalar da zayıf kuvvetlerle birbirine bağlanır. Elmas, ender ve pahalıdır, grafitin ise ancak teknolojik değeri vardır. Elmasın bağ yapan elektronlarını bir atomdan diğerine akım geçirmek üzere hareket ettirmek çok enerji gerektirir. Grafitte bu elektronlar özellikle tabakalar içinde kendiliğinden hareket ederler. Katı hal fiziği deyimi ile, bu iki cismin elektronik özellikleri birbirinden çok farklıdır. Bu farklılığın tek sorumlusu da atomların kristal



Şekil 2: hcp ve fcc kristal yapılarında atom tabakalarının sıralanışı.

örgüde farklı dizilmeleridir. Bu örnekten aldığımız ders, atomların geometrik dizilmelerindeki düzenlerini değiştirerek, elektronik özelliklerini çarpıcı bir şekilde etkileyebilmemizdir [2]. Son yıllarda, grafit ve elmasın yanı sıra, 60 atomdan oluşan karbon kümeleri bulunmuştur. Bunlar, yalın veya diğer başka bir atomla yüklü olarak, elmas ve grafitten çok daha farklı ilginç özellikler göstermektedirler.

Katı hal fiziğinin yoğun bir uğraşısı, cisimlerin makroskopik özellikleri ile atomlarının dağılımları arasındaki bağlantıyı bulmak, atomların dağılımlarını değiştirip, cisimlerin özelliklerini etkilemektir. Hedef, cismin atom dağılımını saptayıp bundan cismin özelliklerini öğrenmek ve hatta cismin aranan bir özelliğe kavuşabilmesi için atomlarının yerlerini değiştirebilmektir. Bu nedenlerle, Katı hal fiziği araştırmalarının temel uğraşlarından biri, katılardaki atom dağılımlarını saptamak amacı ile yapılan mikroskopik yapı analizidir.

Cisimler, dış dünya ile yüzeyleri vasıtasıyla etkileşirler; birçok olay veya süreç ancak yüzeyde gerçekleşir. Kataliz, oksitlenme, sürtünme bunlardan ancak birkaçıdır. Dolayısıyla, yüzey özelliklerini saptamak ve yüzeylerin davranışlarını etkileyebilmek de ancak yüzey atom dağılımlarını araştırıp öğrenmekle gerçekleştirilebilir [2].

## Yüzey Atomlarının Dağılımlarını Saptayan Deneyler

### a. Bugün Uygulanmakta Olan Yöntemler

Yüzey atomlarının dağılımlarını ölçebilecek ve simetrilerini saptayabilecek birçok deneysel yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden her birinin başarıyla kullanıldığı özel durumlar olduğu gibi, eksik kalan yöntemleri de vardır. Birçok yöntemin temeli, elektron dalgalarının girişimine dayanır; düşük, orta ve yüksek enerjili elektron kırınımında olduğu gibi (low-, medium-, and high-energy electron diffraction) [2]. Bu yöntemlerde, yüzey atom simetrisi ve yüzey birim hücre büyüklüğü bir ekran üzerinde görüntülenir. Ancak, bütün kırınım deneylerinde olduğu gibi, sonuçlar Bragg noktaları halinde görülür; yani, sonuçlar beynimizin algılamaya alışmış olduğu uzayda değil, momentum (Fourier) uzayında elde edilir. Bragg noktaları, kristal örgüdeki atomlardan seken elektron dalgalarının eşfazlı (coherent) olarak toplanmalarıyla ortaya çıkar. Dolayısıyla, sonuçları kullanılabilir hale getirene kadar uzun süren bir bilgisayar işleminden geçirmek gerekir; üstelik bu sonuçlar momentum uzayının özelliğinden dolayı her zaman tekdeğerli değildir. Bütün bunların yanı sıra, bu yöntemlerden başarılı sonuçlar alabilmenin temel koşulu yüzeylerde uzak erimli bir düzenin varolmasıdır.

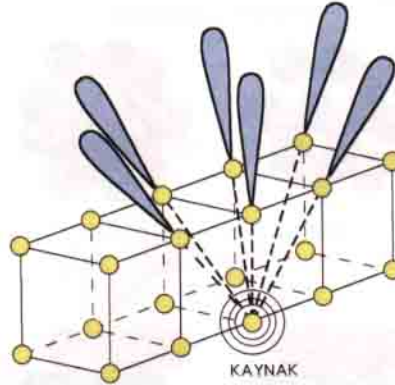
Yüzey atomlarının yerlerini incelemek için kullanılan en güçlü deneylerden biri elektrik alan iyon mikroskobu (electric field ion microscope)dur [3]. Bu deneyde örnek, sivri bir uç şekline getirilir ve vakum içinde artı yüklerle beslenir. Deney odacığına doldurulan He gazının atomları yüzey tarafından çekilir, iyonize edilir ve böylece yüzeyden uzaklaşıp yüzeyin karşısına yerleştirilmiş bir ekranda görüntülenir. Örnek, elektrik alanının yüksek olması için nanometre seviyesinde sivriltilmiş olmalıdır. Yüzeydeki atomların ve kristal yapının keskin kenarlarının olduğu yerlerde elektrik alanı daha yüksek olacağından, He atom-



ları bu gibi yerlerde daha etkince iyonize olurlar; sonuç olarak da bu yerler ekranda daha aydınlık görünür. Böylece ortaya çıkan kontrast, yüzey atomlarının dağılımını gösteren görüntüdür; gerçek uzayda (real space) ve gerçek zamanda (real time) seyredilir. Deneyin başarıyla yapılabilmesi için yüzeyde uzak erimli düzene gerek yoktur. Bu yöntemin tek sakıncası, örneklerin sivri bir uç şekline getirilmesi zorunluluğudur.

“Taramalı tünelleme mikroskobu” (scanning tunneling microscope) [4] yüzeyleri gerçek uzayda, özellikle yüzeye dik boyutta daha önce rastlanmamış çözünürlükte etkin bir şekilde görüntüler. Deneyin temeli, elektron dalgalarının örneğin yüzeyi üzerinde gezdirilen sivri bir uç ile örnek atomları arasında tünellenmelerine dayanır. Tünel akımı, uç ile örnek atomları arasındaki mesafeye çok duyarlı bir şekilde bağlıdır. Bu olgu, bir taraftan çözünürlüğün çok duyarlı olmasını sağlarken, diğer taraftan yüzey atomlarının altındaki tabakalardan gelebilecek sinyalin algılanmasına engel olur. Bundan dolayı bu yöntemle, alt tabakalardan sinyal alınmaksızın ancak en üst tabaka yüzey atomları ölçülebilir.

Ne kadar güçlü olurlarsa olsunlar, ne elektrik alan iyon mikroskobu ne de taramalı tünelleme mikroskobu bazı gözlemleri yapmamıza yardımcı olabilirler. Kobalt (Co) metalinin kristal yapısında sıcaklığın değişmesiyle meydana gelen faz dönüşümü bunlardan biridir. Co, iki değişik kristal yapıya sahiptir: alçak sıcaklıklarda yoğun hegzagonal (hcp) yapı, yüksek sıcaklıklarda ise yüzey merkezli kübik (fcc) yapı. hcp-fcc faz dönüşümü 1. derece olup, arka arkaya ve iki yönde de gözlenebilir. Faz dönüşümü sırasında atomların uzaklıkları değişmez, maddenin hacmi sabit kalır, atomların komşu sayısında da bir değişme olmaz; değişen ancak (111) atom tabakalarının birbirleri üzerine sıralanmalarıdır. Bu tabakaları, konumlarına göre A (kırmızı), B (mavi) ve C (yeşil) diye adlandırılır. Şekil 2’de görüldüğü gibi, hcp yapı, ABAB... şeklindeki sıralanmanın sonucu ortaya çıkar, ABCABC... sıralanması da fcc yapısını oluşturur. Bu sıralanma farklılığı elektronik



Şekil 3: Kristal yüzeyini terkeden ikincil elektronların genliklerinin dağılışı.

özelliklerin değişmesine yeterli: Örneğin elektrik direncinin değeri, dönüşüm sıcaklığı olan 695 K’de bir atlama yapar. Isıtma ve soğutma sırasındaki faz dönüşümlerinde 50 K’in biraz üzerinde bir dönüşüm gecikmesi (hysteresis) gözlenir.

Bir kaç yıl önce, “ikincil elektronlarla görüntüleme” diyebileceğimiz, secondary-electron imaging (SEI) adlı bir yöntem geliştirildi [5]. Bu yöntem, katı cismin yüzeydeki ve yüzeye yakın tabakalarındaki atomların geometrik dizilişlerini gerçek uzay ve gerçek zamanda görüntülemektedir. Yöntemi gerçekleştirmek için yüzey, 1-2 keV arası enerjideki elektronlarla uyarılır; geri seken ikincil elektronlar ise iki boyutta, örneğin etrafına yerleştirilmiş yarım küre şeklindeki toplayıcı/görüntüleyici sistem tarafından ışığa çevrilir. Ortaya çıkan görüntü, yüzey atomlarının geometrik (dolaysız) projeksiyonunu simgeler ve böylece dağılımlarındaki simetriyi ortaya çıkarır. Sinyal genliği yeterli olduğundan ortaya çıkan görüntü oldukça aydınlıktır; gözle görülür, fotoğrafı çekilebilir veya videoya alınabilir. Bu son olanaktan yararlanarak, zamana göre değişen yüzey süreçleri incelenebilir. İlerdeki bölümlerde, bu güne kadar alınmış sonuçlardan ikisine örnek verilmekten önce, SEI tekniğinin ilkesi ve deney düzeneği anlatılacaktır.

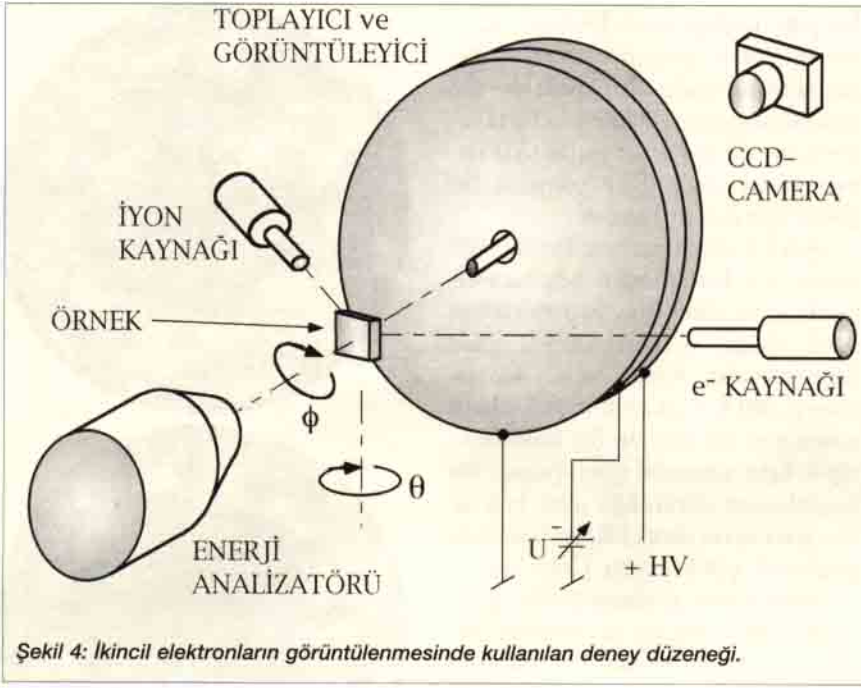
### b. İkincil Elektronlarla Görüntüleme (SEI) Nedir?

SEI deneyinin çalışma ilkesini iki adımda özetleyebiliriz: (1) yüzey altı tabakalarda ikincil elektronların uyarılması, (2) bu elektronların yü-

zeyeye hareketi ve yüzeyden vakuma yayılmaları. İlk adım değişik uyarımlarla gerçekleştirilebilir, foton veya elektron kullanılabilir. Elektronlarla uyarmanın yararları vardır. Elektronlar, küçük bir alana odaklanabilirler, değişik bölgelerin ölçülebilmesi için yüzey taranabilir, genlikleri genelde fotonlarınkinden daha yüksek olduğundan elde edilecek sinyal de yüksek olur ve böylece deneyler gerçek zamanda yapılabilir. Üstelik, elektron yaratmak da oldukça ucuzdur. Yüzeye doğrultulan elektron demedi, yüzeydeki ve yüzeyin altında kalan değişik tabakalardaki atomları uyarır. Yani, kristal örgünün yüzeye yakın bütün noktalarında yer alan atomların bulunduğu yerlerde ikincil elektronlar doğar. Böylece yaratılan ikincil elektronlar, küresel birer dalga olarak yerel kaynak atomlarından etrafa yayılır ve komşu atomlardan saçınırlar. Önemli olan, bir atomun bulunduğu yerde yaratılan ikincil elektronlardan, diğer bir atomun etrafında oluşmalarının haberinin olmamasıdır. Böylece ortaya çıkan ikincil elektronlar ne dalgaboyu, ne de faz olarak bir diğerine bağımlı değildir: ikincil elektronların yaratılması eşfazlı olmayan bir olaydır. Sonuç olarak, yanyana iki atomdan salınan elektronlar girişim yapamazlar; SEI deneyi de bir kırınım deneyi değildir. Özetle, başarılı sonuçların alınabilmesi için ölçülen örnek yüzeyinde ancak tekkristallerde rastlanan uzak erimli örgü düzenine gerek yoktur.

İkinci adımı modellemek için, atomlardan yayılan küresel elektron dalgalarını, değişik yönlerde giden birer düz dalga olarak kabul edebiliriz. Düz dalgalar, komşu atomlardan saçınırlar. Bu saçınım, alçak elektron enerjilerinde her yöne, yüksek enerjilerde ise daha çok elektronun geldiği yöne olmak üzere gerçekleşir. Başka bir deyimle, yaklaşık 1 keV’un üstündeki enerjilerde elektron-atom etkileşmesi, saçınımın sonra elektronların genliklerini ileri yöne doğru odaklar. Yani atomlar, üzerlerine çarpan bir elektron dalgasına bir yakınsak merceğe gibi davranırlar. Bu etkileşmenin sonucu, ikincil elektronların genlikleri, kaynak atomları ile onların etrafındaki komşu atomları birleştiren yönlerde yo-





Şekil 4: İkincil elektronların görüntülenmesinde kullanılan deney düzeneği.

ğünlaşırlar. Şekil 3, bu durumu şematik bir şekilde sergilemektedir. Kaynak atomundan salınan ikincil elektronların genlikleri komşu atomlarca kristalografik yönlerde odaklanmış olarak görülmektedir. Örnek yüzeyinden kurtulanlar büyük olasılıkla bu elektronlardır. Vakumda bu elektronların yönlerini ölçerek, kristal örgüyü oluşturan atomların komşularıyla meydana getirdikleri açıları saptayabiliriz. Başka bir deyimle, elektron genliklerinin uzayda ölçülen dağılımları, her kaynak atomu ile etrafındaki komşu atomların açısız konumu hakkında bize bilgi verir. Değişik kaynak atomlarından salınan ikincil elektronlar eşzamlı olmadıklarından, ölçtüğümüz sinyale her birinin katkısı ancak aritmetik olarak eklenmiştir.

Elektron, her saçınım sırasında enerji kaybeder. Elektronların çoklu saçınımları sırasında aradığımız kristalografik bilgi kaybolabilir. Bu nedenle, çok miktarda enerji kaybetmiş elektronlar görüntülenmez; uyarım enerjisinin yaklaşık %95'i ve üstüne sahip olanlar gözlenir. Deneyin duyarlı olduğu yüzeyaltı bölgesinin kalınlığını, elektronların yön değiştirmeden ve enerji kaybetmeden serbestçe aldıkları yol saptar. 1,5 keV enerjideki elektronların bu yolu bütün metaller için yaklaşık olarak 10-15 Å kadardır [2]. Bu sınırlamanın sonucu olarak, elde

edilen bilgi en üst 4-5 atom tabakasından kaynaklanır.

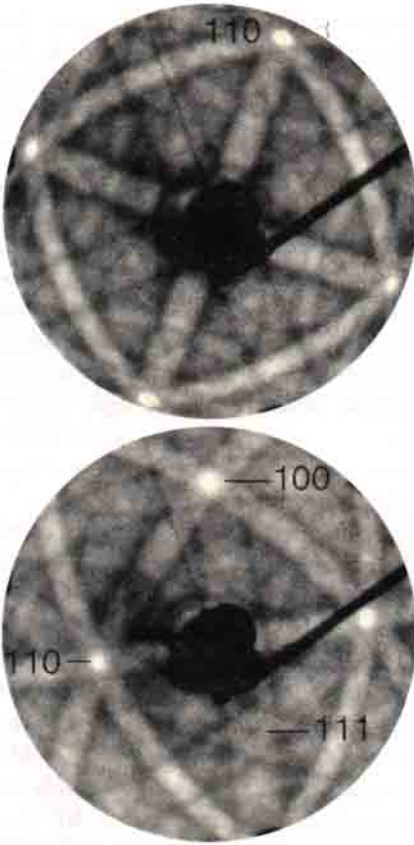
### c. Deney Düzeneği

Şekil 4, kullanılan deney düzenegini özetlemektedir. Fotoğraf aygıtı dışında, bütün parçalar vakum içinde yer almaktadır. Örnek, yüzü Argon iyon bombardımanı ile temizlenecek ve yaklaşık 900 K'e kadar ısıtılacak şekilde, kutup ve semt açıları da döndürülebilecek gibi yerleştirilmiştir. Örneğin sıcaklığı duyarlı bir şekilde ölçülüp, bir geri besleme devresi yardımı ile istenilen değerde durağan tutulabilmektedir. Bir elektron kaynağı 0,01-3 keV arası enerjide, 0,2-0,3 mm çapında odaklanmış elektronları örnek üzerine gönderebilecek gibi ve bir toplayıcı/görüntüleyici sisteminin ekseni üzerine yerleştirilmiştir. Örnekten seken ikincil elektronlar toplayıcı sistemin önce birinci küresel tel eleğinden geçerler. Bu elek, örnek gibi, topraklanmıştır. Bu sayede örnekle birinci elek arasında bir elektrik alanı yoktur; elektronlar yörüngeleri değişmeden yollarına devam edebilirler. Ancak ikinci elek -o da küreseldir- öyle bir eksi gerilimle beslenir ki, ancak %5'e kadar enerji kaybeden elektronlar bu eleği de geçebilir, daha çok enerji kaybetmiş olanlar ise geri sekerler. Bu eleği geçebilen hızlı elektronlar, artı yüksek gerilimle besli ekrana çarpar ve gen-

liklerine göre ışığa dönüştürler. Vakum dışına konmuş elektronik bir görüntüleyici ile (charge-coupled device, CCD camera) yaklaşık 0,1 saniye ışıklandırarak ekranın resimleri çekilebilir. Enerji analizatörü, diğer elektron kaynağının örnek yüzünden uyardığı ikincil elektronları enerjilerine göre ayırıp, spektroskopik yöntemlerle yüzeyin kimyası hakkında bilgi edinmemizi sağlar; Auger elektron spektroskopisi bunlardan biridir. Deneyle ilgili yukarıdaki konular, SEI yönteminin temelini oluşturur; ayrıntılar başka kaynaklardan bulunabilir [5].

Al metalinin temizlenmiş (100) yüzeyinden elde edilen SEI resimleri Şekil 5'te gösterilmektedir. Üstteki görüntünün ortasında kalan [100] yönü, uyarıyı yapmak için kullanılan elektron kaynağı tarafından örtülmüş durumdadır. Merkezden dışarı doğru kutup açısı 45° artırıldığında görülen, simetrik yerleştirilmiş dört tane parlak leke, [110] yönlerini temsil eder. Böylece, beklenildiği gibi, (100) yüzeyi dörtlü simetriye sahiptir. [111] yönlerinden gelen elektron genlikleri ise bu resimde görülemiyor. Ekranın gösterebildiği en büyük kutup açısı ancak yaklaşık 52° olduğundan, [100] yönüne göre 54,7° uzakta bulunan [111] yönleri ekranın dışında kalırlar. Bu yönler, örnek kutup açısı değişecek şekilde döndürüldüğünde gözlenebilir. Şeklin alt kısmında, aynı kristalden açılı rastgele değiştirildikten sonra elde edilen bir SEI resmi görülmektedir. Bu resimde, kübik yapının her üç asal simetri eksenini gözlenebilmektedir. İlginç olan nokta ise, [111] yönündeki elektron genliğinin oldukça zayıf olmasıdır. Bunun nedeni fcc kristal yapısında atomlar arası uzaklığın, [111] yönünde çok büyük olmasıdır; bu uzaklık kritik bir değerin üzerinde olduğu için, elektron genliği saçınım sırasında odaklanacağına sönümlenir. Böylece, [111] yönü fcc kristalinde karanlık kalır. Kütle merkezli (bcc) kristallerinde ise durum değişiktir; [111] yönünde atomlar arası uzaklık az olduğundan, bu yön SEI resimlerinde oldukça parlak gözükür. Bu farklılık bize, fcc ve bcc kristallerini bir bakışta ayırtma olanağını vermektedir.





Şekil 5: Al(100) yüzeyinin iki değişik konumda SEI yöntemiyle görüntülenmesi.

## Örnek Deneyler

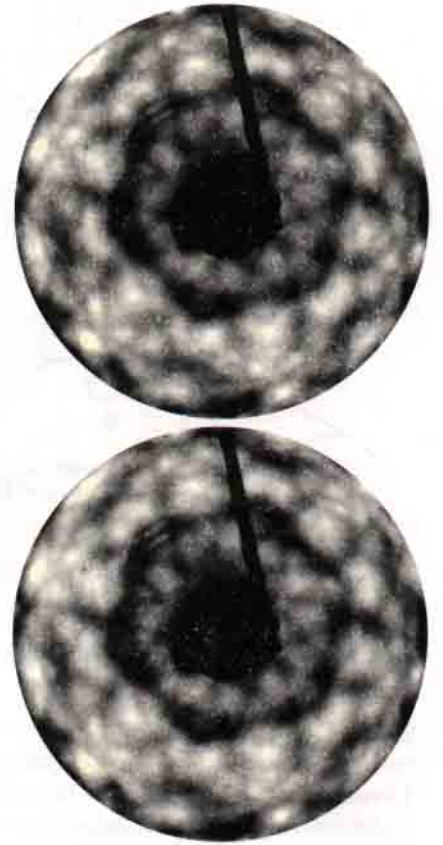
### a. Kobalt Tekkristalinde Faz Dönüşümü

Katı maddelerde gözlenen 1. derece faz dönüşümüne çoğu zaman yüzeyler de eşlik ederler; bunlardan ilginç ve şaşırtıcı sonuçlar alınmaktadır. Örneğin, seyrek atomlu yüzeylerde maddenin erimesinden çok daha alçak sıcaklıklarda atom düzeninin bozulduğu gözlenmiştir [6]. Kristal yapıda düzenlilik-düzensizlik geçişi yapan  $Cu_3Au$  kristalinde ise yüzeyin düzen parametresi, 2. derece bir faz dönüşümü yaparçasına, madde içi dönüşüm sıcaklığının çok altında değişmeye başlar [7]. Bu iki örnekte de yüzey, sıcaklık yükseltildiğinde kristal için yüksek sıcaklıklarda 1. derece bir faz dönüşümü yapacağını önceden "tahmin" eder.

Kobalt metali 1. derece hcp-fcc faz dönüşümü yapar (Şekil 2). Bu yapı değişikliği sonucu, hcp kristalinin (0001) yüzeyi ile fcc kristalinin (111) yüzeyini meydana getiren atom tabakası aynı kalır, herhangi

bir şekilde değişmez. Değişen, kristali meydana getiren tüm tabakaların sıralanmasıdır. Bu nedenle faz dönüşümü, yüzeydeki en az üç tabakaya duyarlı deneyler yardımıyla ancak gözlenebilir; SEI yöntemi bu görev için çok uygundur.

Şekil 6'da gösterilen üstteki SEI resmi, Co kristalinden oda sıcaklığında elde edilmiştir. hcp kristaline özgü altıgen simetri derhal göze çarpmaktadır. Alttaki resim ise sıcaklığı 800 K'e çıkartılmış kristalden alınmıştır. Bu kez de fcc kristalinin tipik üçlü simetrisi göze çarpar. Bu resimlerden görüldüğü gibi, hcp ile fcc arasındaki farkı SEI yöntemiyle gözlemek çok kolaydır. Çoğu kez bir faz dönüşümü gözlendiğinde, geçiş sıcaklığının altında ve üstünde çekilmiş durağan görüntüler birbirleriyle karşılaştırılır. SEI yönteminde ise, hcp ve fcc kristaline özgü iki değişik kristalografik yöndeki saçınmadan kaynaklanan elektron genlikleri devamlı ölçülüp faz dönüşümü gerçek zamanda gözlenebilir. Hedef, yüzey ile kristalin içinde meydana gelen faz dönüşümlerini karşılaştırmaktır. Bu hedefe erişmenin dolaysız yolu da, yüzeyi ve kristalin içini aynı anda gözlemektir; karşılaştırma yaptığımız için bu durumda sıcaklığı mutlak olarak bilmeye bile gerek yoktur. İşte bu koşulları yerine getirebilmek için, deneyin uygulandığı Co kristaline 4 tel bağlayıp sürekli olarak elektrik direnci ölçüldür. Bu işlem, 2 telden durağan bir akım geçirip, diğer 2 telden de kristalin iki ucundaki gerilimi ölçmekle gerçekleştirilir. Bu şekilde elde edilen elektrik direnci, kristalin iç yapısı hakkında bilgi verir. Kristali alt yüzünden ısıtıp, üst yüzünü de SEI için kullandığımızda, Şekil 7'de gösterilen sonuçlar alınır. Burada  $\rho$  ile gösterilen, sıcaklıkla değişen kristalin elektrik direncidir.  $\rho$ , kristalin içindeki faz dönüşümünü izleyebilmek için ölçülmüştür. Ancak, ölçülmüş olan direnç eğrisinden parabolik katkı çıkarılmış, geri kalan değer ise hcp yapı için bir, fcc yapı için de sıfır olacak şekilde normalize edilmiştir. Sıcaklığın değişme yönü oklarla gösterilmektedir. Görüldüğü gibi direnç, ısıtma sırasında 700 K'de birdenbire düşer, ya-



Şekil 6: Oda sıcaklığında (üstte) ve 800 K'de (altta) Co kristalinden alınan SEI görüntüleri.

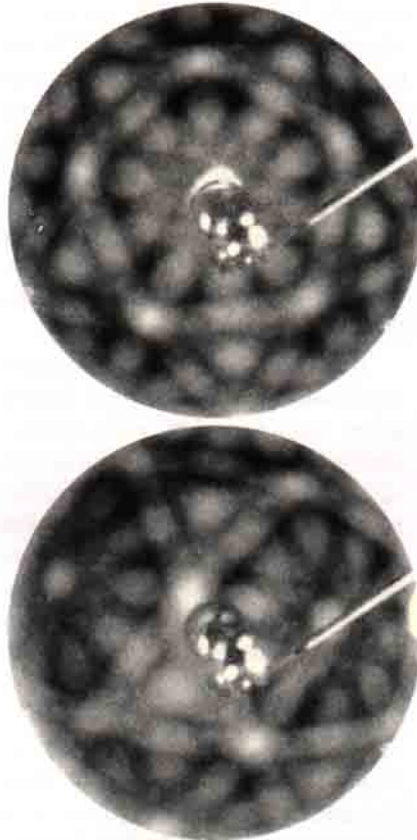
ni kristalin iç yapısı değişir, soğutma sırasında da 660 K'de tekrar eski değerini alır. Burada gösterilen değerler, ısıtma ve soğutma hızları 2,5 K/h olarak seçilmiş deney sonuçlarıdır. Bu hızlar 400 K/h olarak seçildiğinde, direncin değişme değerleri arasındaki dönüşüm gecikmesi 60 K'e kadar çıkar. A ile gösterilen ise, SEI görüntülerinden elde edilmiş elektron genlikleri oranıdır ve yüzeyin yapısını temsil eder: hcp yapısı için bir, fcc yapısı için de sıfır değerini taşır. A değerlerinin sıcaklıkla değişmesinde de bir dönüşüm gecikmesi gözlenmektedir. Ancak bu dönüşüm gecikmesi, kristalin içi için gözlediğimizden çok daha geniştir [8]. Bunun yanı sıra, ısıtma eğrisinde görülen değişme, soğutma eğrisine göre daha keskin olmaktadır. Deneyin değişik koşullarda tekrarı sırasında bulunan sonuçlara göre, sıcaklığın değişme hızı azaltıldığında yüzeyin dönüşüm gecikmesi davranışı genişler, kristalin içinden gözlenen ise daralır. Çarpıcı bir şekilde göze batan bu iki farklılığın yanı sıra, benzerlikler de vardır; yüzeyden ve kris-



tal içinden elde edilen sinyaller ancak sıcaklık değiştirildiği zaman bir farklılık gösterirler, yoksa ikisi de durağan kalır.

Gerek ısıtma gerekse de soğutma sürecinde meydana gelen faz dönüşümü sırasında teker teker ölçülen SEI görüntülerindeki farklılıklar gözden kaçabilecek kadar azdır. Her bir görüntü, faz dönüşümü sırasındaki yakın erimli yapısal düzenin kanıtıdır. Bunun yanı sıra, faz dönüşümleri sırasında ölçülmüş alçak enerji elektron kırınım deneyleri de yüzeydeki uzak erimli yapısal düzenin bozulmadığını göstermektedir. Bu iki gözlem, hcp-fcc faz dönüşümünün gerçekten (111) düzlemlerinin birbirlerine göre kaymalarıyla gerçekleştiğine işaret ederler.

Kobalt kristalinden elde edilen sonuçlar, bugüne kadar bilinen faz dönüşümlerindeki yüzey-kristal içi farklılıklarından çok daha değişik bir durum sergiliyorlar. Isıtma sırasında gözlenen faz dönüşümü ilk önce kristal içinde ancak daha yüksek sıcaklıklarda yüzeyde gerçekleşiyor. Bu sonuçları erime ile ilgili faz dönüşümüyle karşılaştıracak olursak, ortaya çok şaşırtıcı bir durum çıkar: kobalt metal, kristal içinin faz dönüşümü gösterdiği sıcaklığın üstünde, içi sıvı dışı kabuk tutmuş tuhaf bir madde gibidir. Bu şaşırtıcı durumun ortaya nasıl çıktığını anlamak için ayrıntılı kuramsal uğraşlar



Şekil 8: AIPdMn kuasikristal yüzeyinin iki değişik konumda SEI yöntemiyle görüntülenmesi.

gerekir. Ancak, deneycinin tahmini şöyle olabilir: Faz dönüşümü (111) düzlemlerinin kaymasından meydana geldiğine göre, bu yapı dönüşümü belirli bir mekanik gerilim gerektirir. Değişik tabakalar arasında meydana gelecek bu gerilim, kristal içinde daha kolay gelişip daha kuvvetli olabilir. Yüzey tabakalarının komşuları eksik olduğundan, bu gerilimi yaratmak için daha yüksek sıcaklıklar gerekebilir. Böylece faz dönüşümü de yüzeyde daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir [8].

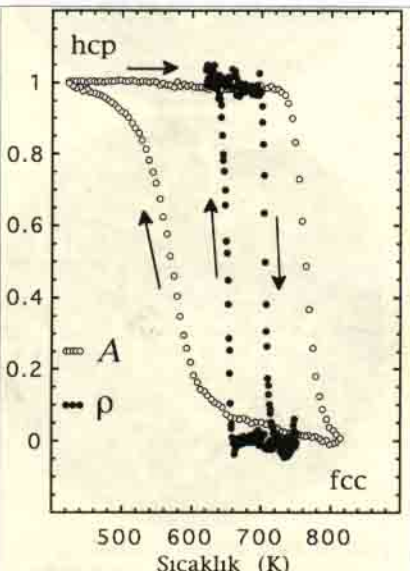
#### b. Al<sub>70</sub>Pd<sub>20</sub>Mn<sub>10</sub> Kuasikristalinin Yapısı

Katı cisimlerin yapıları, kristal ve amorf (şekilsiz) diye sınıflandırılabilirler. Amorf yapıyı meydana getiren atomların sıralanmalarında ne uzak ne de yakın erimli bir düzen vardır; en güzel örnek her yerde kullanılan bildiğimiz camdır. Kristal yapıya sahip cisimler ise, bir veya daha çok atomdan oluşan bir yapı biriminin periyodik olarak tekrarlanmasından oluşurlar. Bir kristali herhangi bir eksen etrafında döndürdüğümüz za-

man, kristalin yapısı belirli koşullarda sanki döndürülmemiş gibi aynı kalır. Bu koşullar,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  ve  $2\pi/6$  gibi döndürüşlerdir; yani kristallerde 2-li, 3-lü, 4-lü ve 6-lı nokta gurubu simetrisi vardır. Buradan çıkan dolaysız sonuç ise, bu nokta simetrisine uymayan atom dizilerinde kristallerin sahip olduğu uzak erimli düzenin bulunmamasıdır.

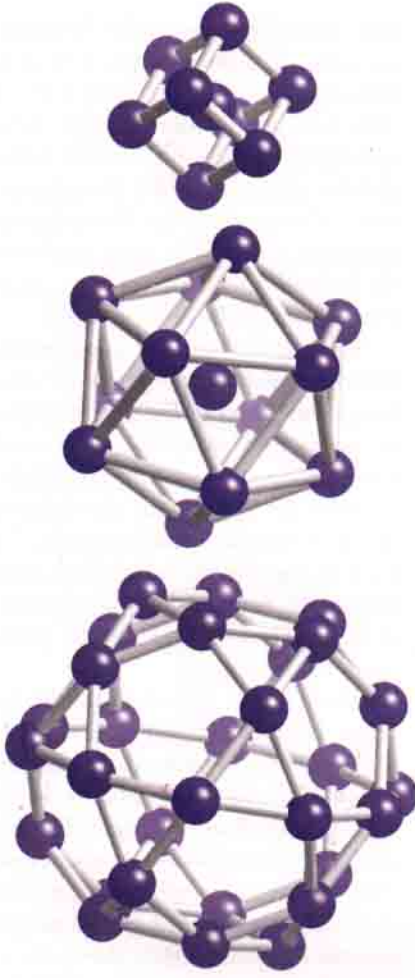
İlk kez 1984 yılında kuasikristallerden yapılan kristalografik bir gözlem yayınlandı [9]. Bu çalışmaya göre, incelenen maddede hem uzak erimli düzene işaret eden özelliklere, hem de 5-li simetri eksenlerine rastlanmaktadır. 5-linin yanında, 2-li ve 3-lü simetri eksenleri de bulunduğundan, bu maddelerin simetrisi ikosahedral (yirmi) simetri grubuna uygundur.

İkosahedral kuasikristallerle yapılan nötron, röntgen ışınları veya elektron kırınım deneyleri, simetrisinin beşli mi, onlu mu olduğunu ayırtedemezler. Bunun nedeni, Fourier uzayının temelini oluşturan inversiyon simetrisidir. SEI yöntemi ise atomları birleştiren eksenleri gerçek uzaya sergilediğinden, deneyde simetri kolayca gözlenebilir. Ölçülen elektron genlikleri, Şekil 8'de gerçekten de çok düzenli bir 5-li simetrisinin varlığını kanıtlamaktadırlar. Deney yapılmadan önce örneğin yüzü bir iki saat Ar iyonlarıyla bombardıman edilerek temizlenmiş, sonra da bir saatten fazla 700 K'de ısıtılmıştır. Üstteki görüntüde elektron kaynağının arkasında saklı kalmış olan yön, kuasikristalin bir 5-li simetri eksenidir. Gözlenen en kuvvetli beş aydınlık leke, merkeze  $31,5^\circ$  uzaklıkta olmak üzere, eşit semt açısı aralıklarında dizilmişlerdir. Bu noktaların her biri, bir ikili simetri eksenini simgelemektedir. Beşgenin her bir kenarını oluşturan iki nokta ile bunların ortasında, fakat görüntünün dışında kalan başka bir ikili simetri yönü beraberce bir eşkenar üçgen oluştururlar. Bu üçgenlerin ortası da birer üçlü simetri eksenidir. Üçgenlerin gözükmeyen tepe noktalarının kutup açısı  $59^\circ$ , üçgenlerin merkezlerinininki de  $38^\circ$  dir. Ortada görülen beşgen, her bir köşesini beş adet başka beşgenle paylaşmakta; bu beşgenler ise gö-



Şekil 7: Co kristalinden elde edilen ve sıcaklığa göre değişen sonuçlar. A yüzeyin, ρ da kristal içinin faz dönüşümlerini göstermektedir.





Şekil 9: İkosahedral kuasikristal yapının bir modeli. Üst üste gösterilen üç şekil, iç içe geçmiş olarak düşünülmelidir.

rüntünün dışında kalmaktadır. Alt-taki resim, örnek yaklaşık 30° sağı doğru döndürüldükten sonra çekilmiştir; komşu beşgenlerden biri resmin sol tarafında gözükmektedir. Üçgenlerin ortasında görülen üçlü simetri eksenleri ve "X" şeklinde görülen bir ikili simetri eksenini de açık bir şekilde ortaya çıkarmıştır. Bu SEI görüntülerinde sunulan 5-li, 3-lü ve 2-li simetri eksenleri ve bu eksenler arasındaki açılar, kuasikristal örneğin yüzeyindeki yerel ikosahedral simetrisinin varlığını kanıtlamaktadırlar [10]. Bu simetriye sahip olan ve atom uzaklıkları başlangıç maddelerindekinden fazla farklı olmayan değişik yapısal modeller geliştirilmektedir. Bunlardan biri de Şekil 9'da gösterilen bcc, ikosahedron ve ikosidodekahedrondan oluşur. Üç yapı iç içe geçip kuasikristalin atom kümesini oluşturur. Bu şekillerin hem daha basitleri hem de daha karışık tarihini değişik safhalarında

değişik kültürlerde süs malzemesi olarak kullanılmıştır. Şekil 10'da yukarıda gösterilen resim, Trabzon'un Aya Sofya Müzesi'nin kuzey duvarında bulunan Pontus Rum sanatı örneği taş süslemelerden biridir. Aşağıdaki resim ise, Erzincan Tercan'da Mama Hatun Kümbeti'nde bulunan, çok sayıda ve değişik simetrisi sergileyen Selçuk eseri süslerden biridir.

Gösterilen SEI görüntüleri, yerel ikosahedral simetriye sahip hatasız atom kümelerinden elde edilmiş olabilirler. SEI deneyinde kullanılan ve uyarıyı yapan elektronlar 0,2-0,3 mm'lik bir noktaya odaklanmışlardır. Bu odak noktası içinde çok büyük sayıda ikosahedral atom kümeleri bulunur. Dolayısıyla, gösterilen SEI görüntüsüne pek çok sayıda atom kümesi katkıda bulunmuştur. SEI görüntüsünde görülen kontrast niteliği ise tek kristallerden elde edilenlerinden kötü değildir. Buradan çıkardığımız sonuç şudur: atom kümeleri uzayda öyle bir düzende sıralanmışlardır ki, bütün 5-li simetri sergileyen yüzeyler hem birbirlerine koşut, hem de aynı yöne döndürülmüşlerdir. Böyle olmasalardı, görüntülerde ya yeknesak bir genlik dağılımı gözlenirdi veya beşgen yerine çemberler oluşabilirdi. Böylece kuasikristalden gözlediğimiz bu düzene uzak erimli açısız düzen denilebilir.

Eğer sunulan SEI görüntüleri ikosahedral atom kümelerinden elde edilmişse, elektronların yüzeyde uyardıkları hacmin büyük bir kısmının bu kümelerden oluşması gerekir. Bu takdirde, bu kümeler hem teker teker uzak erimli bir açısız düzen içinde olmalıydılar, hem de bu kümeleri birbirine bağlayan malzemenin SEI görüntülerine katkısı önemsiz olmayacak kadar az olmalıdır. Bu katkının az olması demek ise, ya malzemenin miktarının az olması veya malzemenin kendisinin de ikosahedral simetriye uygun düzen içinde olması demektir. Bu durum, ilk başta sergilenen Topkapı Sarayı Müzesinde çekilmiş kapı süsü motiflerinde çok çarpıcı bir şekilde görülmektedir. Kuasikristallerle ilgili daha birçok bilinmeyen vardır. Yapılarının de-

ğişik özellikleri bulunmuş durumda, birçoğu ise halen araştırılmaktadır.

Yukarıdaki SEI resimlerinde atom yapısı gösterilen  $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$  ikosahedral kuasikristalinin yüzeyi, Argon iyonları ile bombardıman edildiğinde yapıda değişiklikler gözlenir. Hatta, bu işlem yeterince uzun uygulanırsa, kuasikristalin yüzeyi bcc yapıya dönüşür. Bu durumda, spektroskopik yöntemlerle yüzeydeki atomların oranı ölçüldüğünde,  $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$  yerine  $Al_{50}Pd_{50}$  bulunur. Yani, Ar iyonları, Pd atomlarına göre daha çok Mn ve Al atomlarını yüzeyden uzaklaştırdıklarından, yüzeyin çok ince bir tabakasında geriye kalan atomlar kimyasal kararlı bir alaşım olan AlPd kristalini oluşturmuşlardır. Dolayısıyla gözlenen yapı bcc yerine, CsCl kristal yapısı olabilir. SEI yöntemi, simetrisini görüntülediği atomların cinsleri hakkında bize bilgi veremez. Bu eksikliğin sonucu olarak, birden fazla atomdan oluşan alaşımlardan elde edilen görüntülerde hangi genliğin hangi tür atomdan kaynaklan-



Şekil 10: Beşli simetrisinin güzel örneklerinden, Trabzon'un Aya Sofya Müzesinde (üstte) ve Erzincan Tercan'da Mama Hatun Kümbeti'nde (altta) bulunan taş süsler.



diğını anlayamayız. Böylece, bcc ile CsCl yapısını ayırdetmek olanak dışı kalır. İki değişik atom türünden oluşan AIPd, düzenli yapıya sahip olduğundan, kristalografik örgüsü CsCl olabilir. Şekil 11'de bu yapısal değişim sonu CsCl şekline dönüşmüş, ama altı kuasikristal kalmış örnekten elde edilen SEI resmi gösterilmektedir. Bu görüntüde çarpıcı olan, yüzeyin CsCl yapısının (110) düzlemine koşut olarak gelişmiş olmasıdır. Üç boyutta bakıldığında, AIPd üç değişik kristalografik yapıya sahiptir; CsCl bunlardan yüksek sıcaklıklarda rastlanandır. Kuasikristalin üzerinde oluşabilmesinin nedeni ise, AIPd kristalinde Al atomları arasındaki bağın 0,305 nm,  $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$  kuasikristalinde ise aynı büyüklüğün 0,282 nm olmasıdır. Bunun yanı sıra, kuasikristalin Şekil 8'de gösterilen 5-li simetri yüzeyinin, Şekil 11'de gösterilen CsCl yapısının (110) düzlemine nasıl oturduğu incelenecek olursa, bu ara yüzeyin (interface) iki tarafındaki atomların aralıklarının birbirlerine %5 gibi bir uyum sağladığı saptanır. Şekil 12, bu ara yüzeyi göstermektedir. CsCl yapısındaki AIPd kristalinin (110) yüzey atomları kırmızı daireler, kuasikristalin beşli simetri gösteren yüzey atomları da daha büyük mavi daireler olarak gösterilmiştir. Şekilde görülen bu uyum şaşırtıcıdır; işte bu uyum, AIPd alaşımında ancak yüksek sıcaklıklarda karalı olan CsCl fazının oda sıcaklığında oluşabilmesini sağlar. Yine bu uyum, bugüne kadar bilinen bütün kuasikristal yapılarının temelinde bcc yapısının bulunduğu ön görülen kuramları destekler [11]. Bu gözlemin bir ilginç yanı da, ana maddenin ancak uzak erimli açılal düzene sahip kuasikristal olduğu, üzerinde büyümüş olan incecik tabakanın ise gerçek uzak erimde düzenli kübik yapıya sahip olduğudur. Böylece, kuasikristalden gerçek bir kristale geçiş sağlanmış olmaktadır.

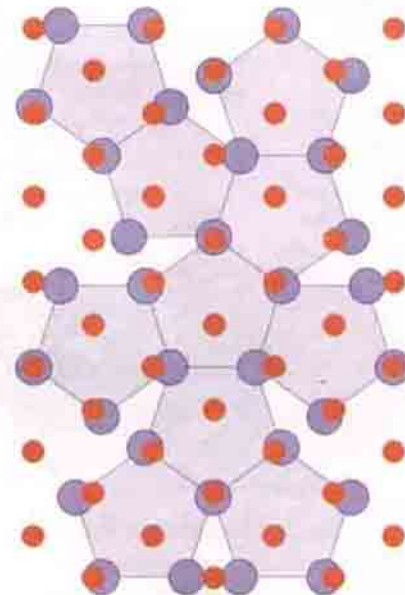
700 K'e ısıtılmış olan yüzey gerçek zamanda gözlemlendiğinde uzak erimli bcc yapının yavaş yavaş uzak erimli açılal düzene dönüştüğü gözlenir. Böylece ortaya çıkan yüzeyin kimyası da başlangıçtaki kuasikristalin aynısıdır.



Şekil 11: bcc yapıya dönüşmüş kuasikristal yüzeyinden elde edilen SEI görüntüsü.

## Beklentiler

Fizik bilgimizi üç boyuttan iki boyuta geliştirmemiz, yüzeyleri daha çok anlamamızı, yalnız yüzeylerde meydana gelen olayları keşfetmemizi ve daha sonra da bunları yapay olarak uyarlamamızı sağlar. Yüzey fiziğinde ve uygulanmasında son yılların giderek artan uğraşısı, temiz yüzeyler üzerinde büyütülen ince metal tabakalar, bunların özellikleri ve teknolojiye kullanımlarıdır. Örneğin, temel bilimi ilgilendiren anahtar soru, yüzeyde büyütülen bir Fe, Co, Ni veya Gd metalinin ferromanyetik özellikler göstermesi için kaç atom kalınlığında olması gerektiğidir [12]. Deneysel çalışmalar hem böyle sorulara yanıt üretmekte, hem de yeni yeni soruların doğmasını tetiklemektedirler.



Şekil 12: Kuasikristal ile bcc yapının ara yüzeyi (interface).

Deneylerde kullanılan ince tabakalar yüzeylerde büyütülür; niteliklerinin hatasız olması gerekir. Tabakaların üretim sırasında, gerçek zamanda ve üretme zamanından çok daha çabuk bir şekilde kontrol edilebilmesi gerekmektedir. Yukarıda, çalışma ilkesi sunulup uygulama örnekleri verilmiş olan SEI yöntemi, yüzeyler üzerinde büyütülen ince metal tabakalarının yapılarını incelemekte kullanılmaya başlanmıştır [5]. Bu yöntemin, çabukluğu ve gerçek uzayda bilgi vermesinin yanı sıra, biri teknik diğeri de fizik konusu olmak üzere iki yararı daha vardır: uyarıyı yapan elektron demeti kaynağı ve yüzeyden salınan ikincil elektronları resmetmek için kullanılan aygıt, örnekten uzağa konulabilir. Böylece, örnek yüzeyine uygulanacak herhangi bir işlem ile çakışma olmaz. Fizik konusunda ise, yöntemin temelinde girişim olayı olmadığından, ölçülen elektron genlikleri duyarlı bir şekilde sıcaklığa bağımlı değildir; Debye-Waller sönümlenmesi görüntülerin kontrastını bozamaz. Dolayısıyla deneyler, ince tabaka büyütme teknolojisinin gerçekleştirdiği sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir.

İncelediğimiz maddelerin ve ürettiğimiz aygıtların boyutları küçüldükçe, bunları anlamak ve geliştirmek için kullandığımız fizik ilkelere boyutları büyüyecektir. O zaman etrafımızdaki ve içinde yaşadığımız doğayı değil, kendi yarattıklarımızı inceler olacağız. Kimbilir, o zaman doğa bilimci ile sanatkarı bugün olduğu gibi hâlâ birbirine yaklaştıracak mı?

Mehmet Erbudak

Prof., Dr., Kan Hal Fizik Enstitüsü,  
Zürich Federal Teknik Yüksek Okulu, 8093 Zürich, İsviçre

### Kaynaklar:

1. C. Art, kişisel görüşmeler.
2. A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
3. E. Müller, CRC Crit. Rev. Solid State Sci. 6, 85 (1976).
4. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57 (1982).
5. M. Erbudak, M. Hochstrasser, E. Wetli, and M. Zirkirch, Surface Rev. Lett. 4, 179 (1997).
6. J.W.M. Frenken and J.E. van der Veen, Phys. Rev. Lett. 54, 134 (1985).
7. V.S. Sundaram, B. Farrell, R.S. Alben, and W.D. Robertson, Phys. Rev. Lett. 31, 1136 (1973).
8. M. Erbudak, E. Wetli, M. Hochstrasser, D. Pescia, and D.D. Vvedensky, Phys. Rev. Lett. 79, 1893 (1997).
9. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984).
10. M. Erbudak, H.-U. Nissen, E. Wetli, M. Hochstrasser, and S. Ritsch, Phys. Rev. Lett. 72, 3037 (1994).
11. V.E. Dmitrienko and S.B. Astaf'ev, Phys. Rev. Lett. 75, 1538 (1995).
12. N.D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1966).