

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL OKSİT VE METAL NİTRÜR İÇEREN
ULTRA İNCE TiN_xO_y
FİLMLERİN KONVENSIYONEL X-IŞINI
FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİ (XPS)
ÇALIŞMASI

MELEK TÜRKSOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL OKSİT VE METAL NİTRÜR İÇEREN
ULTRA İNCE TiN_xO_y
FİLMLERİN KONVENSİYONEL X-IŞINI
FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİ (XPS)
ÇALIŞMASI

MELEK TÜRKSOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. OSMAN ÖZTÜRK

GEBZE
2010

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından
..... tarihinde tez savunma sınavı yapılan
.....'ın tez çalışması Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

ÜYE :

ÜYE :

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: METAL OKSİT VE METAL NİTRÜR İÇEREN ULTRA İNCE TiN_xO_y FİMLERİN X-IŞINI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİ (XPS) ÇALIŞMASI

YAZAR ADI : MELEK TÜRKSOY

Bu tez çalışmasında güneş spektrumunda (0.3 μm - 2.5 μm) yüksek absorpsiyon özellik gösteren TiN_xO_y soğurucu tabakaların geliştirilmesi amaçlanmıştır. TiN_xO_y soğurucu filmler, ultra yüksek vakumlu kaplama tekniklerinden biri olan DC Darbeli Magnetron Saçırma Tekniği kullanılarak farklı kaplama şartlarında yetiştirildi. Yetiştirilen filmlerin kimyasal stokiyometrilere ve kimyasal bağları XPS (X ışını Fotoelektron Spektroskopisi) kullanılarak karakterize edildi ve optik özellikleri, kimyasal stokiyometrilere fonsiyonu olarak incelendi.

XPS ile yapılan stokiyometri çalışmaları, kaplama voltajı artışına karşılık film içerisindeki azot içeriğinin arttığını, oksijen içeriğinin ise azaldığını göstermiştir. Düşük kaplama voltajlarında (50V, 100V) oksijen gaz akışı verilebilecek en alt sınırdaki (0,13sccm) olmasına karşın oksijenin stokiyometrik oranının yüksek olduğu gözlenmiştir. Buradan oksijenin, nitrojene oranla titanyuma daha reaktif olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca TiN_xO_y filmlerin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitlerden, filmlerin TiN , $TiNO$, TiO_2 ve TiO_x bağlarının farklı kombinasyonlarından meydana geldiği gözlenmiştir.

TiN_xO_y filmlerin 3 μm ile 1,1 μm dalga boyu aralığındaki optik performansları, optik özelliklerin film içerisinde bulunan bağların etkisinde olduğunu göstermiştir. En yüksek geçirgenlik, içeriğinde en fazla TiO_2 bağı bulunduğunu nedeniyle oksijen zengini TiN_xO_y filmlerde, en yüksek yansımaya ise içeriğinde en fazla TiN bağı bulunduğunu nedeniyle azot zengini TiN_xO_y filmlerde gözlenmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS) STUDIES OF ULTRA THIN TiN_xO_y FILMS CONTAINING METAL OXIDE AND METAL NITRIDE.

AUTHOR NAME : MELEK TÜRKSOY

In this thesis it has been aimed to develop TiN_xO_y layers which show high absorption properties in solar spectrum (0,3 μm -2,5 μm). TiN_xO_y absorber films were grown by 'DC Pulsed Magnetron Sputtering' technique with different coating conditions. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) was used to characterize chemical stoichiometry and chemical bonding of the films. Optical properties of absorbing films were examined as a function of chemical stoichiometry.

Stoichiometry studies with XPS have been showed that the oxygen content decreased with applied voltage while nitrogen content increased. Although the lowest limit was given for oxygen in the gas flow, the stoichiometric ratio of oxygen was observed to be higher in lower applied voltage (50V, 100V). This is the result of the higher affinity of oxygen of titanium compared to nitrogen affinity. Moreover the fit results of the high-resolution XPS spectra of the films showed that films have been observed to occur in different combination of TiNO, TiN, TiO_2 and TiO_x bonds.

Optical performances of TiN_xO_y films in the 3 μm -1,1 μm wavelength region showed that the bond contents of films effect optical properties of the films. The highest transparency were observed in oxygen-rich TiN_xO_y films as a result of highest TiO_2 bond content. Similarly the highest reflection were observed in nitrogen-rich TiN_xO_y films as a result of highest TiN bond content.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve tecrübelerinin yanı sıra manevi desteğini esirgemeyen saygı değer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm bilgi ve deneyimlerinden yaralandığım Araş. Gör. Ali Şems AHSEN'e ve Araş. Gör. Mustafa ERKOVAN'a, laboratuvar imkânlarını kullandıran Prof. Dr. MirHasan SEYİTSOY ve Doç. Dr. Yusuf YERLİ'ye, tezimin şekillenmesinde yardımcı olan Yard. Doç. Dr. Mehmet TARAKÇI'ya optik ölçümlerin alınmasında yardımcı olan değerli arkadaşlarım Zuhale ALPASLAN'a ve Arif KÖSEMEN'e, son olarak beni maddi ve manevi destekleyen, her zaman yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Melek TÜRKSOY

Haziran 2010

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK GEÇMİŞ	5
2.1. Termal Radyasyon	5
2.2. Güneş Işınımı	7
2.3. Seçici Güneş Soğurucular	8
2.4. Solar Absorbsiyon ve Termal Emisyon	10
2.5. Seçici Güneş Soğurucu Dizaynları	11
2.5.1. Yarıiletken Kaplamalar	13
2.5.2. Dokulu Yüzey Kaplamalar	13
2.5.3. Kompozit Kaplamalar	14
2.5.4. Boya Kaplamalar	14
2.6. Seçici Güneş Soğurucularının Optik Temeli	15
2.7. Fotoelektron (Fotoemisyon) Spektroskopisi	19
2.7.1. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	20
2.8. Titanyum-Oksi-Nitrür (TiN_xO_y)	24

2.8.1. Titanyum Nitrür (TiN)	26
2.8.2. Titanyum Dioksit (TiO ₂)	29
3. DENEYSEL YÖNTEM	33
3.1. Magnetron Saçtırma ile Film Kaplama	34
3.1.1. Alttaş Malzemelerin Temizliği	35
3.1.2. Titanyum Nitrür ve Titanyum Dioksit İnce Film Hazırlanması	36
3.1.3. TiN _x O _y İnce Film Hazırlanması	38
3.2. XPS Analizi	40
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLARI	43
4.1. Titanyum Nitrür ve Titanyum Dioksit İnce Filmlerin XPS sonuçları	43
4.2. Kaplama Voltajının TiN _x O _y İnce Film Üzerindeki Etkileri	49
4.3. Farklı Gaz akışlarının TiN _x O _y İnce Film Üzerindeki Etkileri	52
4.4. Optik Ölçümlerde Kullanılan Filmlerin XPS Analizleri	55
4.5. Optik Ölçümler	57
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	61
KAYNAKÇA	64
ÖZGEÇMİŞ	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T	Sıcaklık
λ	Dalgaboyu
$I(\lambda, T)$	Spektral Karacisim Işıması
$I(T)$	Toplam Yarıküresel Enerji
σ	Stefan-Boltzman Sabiti
HK	Hava Kütlesi
$A(\lambda)$	Işığın Soğrulan Kısım
$R(\lambda)$	Işığın Yansıyan Kısım
$T(\lambda)$	Işığın Geçen Kısım
ε_t	Termal Emisyon
α_s	Solar Absorbsiyon
$I_s(I)$	Solar Spektral Radyasyon
$I_b(I, T)$	T sıcaklığında Karacisim Spektrumu
ω	Açısal Frekans
n	Kırılma İndisi Reel Kısım
k	Kırılma İndisi Sanal Kısım
c	Işığın Boşluktaki Hızı
N	Kompleks Kırıcılık İndisi
ε	Kompleks Dielektrik Fonksiyonu
ε^{MG}	Maxwell-Garnet Ortalama Dielektrik Fonksiyonu
ε^{BR}	Bruggeman Ortalama Dielektrik Fonksiyonu
ε_A	Metal Malzemenin Dielektrik Fonksiyonu
ε_B	Seramik Malzemenin Dielektrik Fonksiyonu
f_A	Dolgu Faktörü
E_k	Vakum Seviyesindeki Elektronun Kinetik Enerjisi

ϕ	İş Fonksiyonu
E_b	Elektronun Bağlanma Enerjisi
h	Planck Sabiti
ν	Fotonun Frekansı
XPS	X ışını Fotoelektron Spektroskopisi
ASF	Atomik Duyarlılık Faktörü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Kara cisim ışıma enerjisinin dalga boyu ve sıcaklıkla değişimi	5
2.2.	Atmosferik absorbsiyon ve Rayleigh saçılmalarının güneş spektral radyasyon dağılımı üzerindeki etkilere bir örnek	7
2.3.	Normalize güneş ışıınımı, üç farklı sıcaklık için kara cisim ışıma spektrumları ve ideal seçici yansıma spektrumu	9
2.4.	Farklı optik absorbsiyon mekanizmaları üzerine kurulu seçici soğurucu dizaynları	12
2.5.	İki seçici kompozit kaplamanın şematik kesit diyagramı (a)Nikel ile boyanmış anodik alüminyum-oksit soğurucu ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$), (b) Saçtırılmış nikel/nikel oksit soğurucu	14
2.6.	a) En genel haliyle fotoemisyon deneyinin şematik gösterimi b) Bant şeması içerisinde foto-uyarılma süreci	19
2.7.	Nitrojen zengini TiN_xO_y numunesi için geniş tarama XPS spektrumu	21
2.8.	Saf Ti (siyah) ve TiO_2 (kırmızı)' in $\text{Ti}2p$ pikine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	22
2.9.	a) Üç farklı TiN_xO_y için yarıküresel spektral yansıma. (1) Bakır üzerinde pürüzsüz TiN_xO_y , (2) bakır üzerinde pürüzlü TiN_xO_y , (3) bakır üzerinde SiO_2 kaplanmış TiN_xO_y . b) Mikroyapı modeli.	25
2.10.	TiN moleküler orbital diagramı	27
2.11.	He-I ve He-II UV kaynakları ile alınmış valans bant spektrumu	27
2.12.	Ti 2p ve N1s ana piklerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	28
2.13.	Rutile TiO_2 birim hücresi ve buna karşılık gelen Brillouin zoneu	29
2.14.	a) TiO_2 moleküler orbital diyagramı. b) Kırık bulk TiO_2 'in (110),(100) ve (001) doğrultularından alınan He-I valans bant spektrumu	30
2.15.	Eksik oksijenli Anatase TiO_2 yüzeyinin valans spektrumu	31
2.16.	TiO_2 tabakaların yüzeylerinden alınan $\text{Ti}2p$ ve $\text{O}1s$ kor seviyelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	32

3.1.	Çalışmada kullanılan numune sentezleme ve analiz cihazı	33
3.2.	Magnetron Saçtırma Odası	34
3.3.	XPS analizi için temel elemanlar	41
4.1.	Ti ve TiO ₂ filmlerin geniş tarama XPS spektrumu	43
4.2.	TiO ₂ ve TiO _x ince filmlerin Ti2p kor piklerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu	44
4.3.	TiN _{1,33} ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler	45
4.4.	TiN _{1,2} ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler	46
4.5.	TiN _{1,16} ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler	46
4.6.	TiN _{1,08} ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler	47
4.7.	TiN _{0,87} ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler	47
4.8.	50V-250V arasında 3sccm Ar, 0,13sccm O ₂ , 2,5sccm N ₂ ortamında kaplanan TiN _x O _y filmlerin N1s-O1s-Ti2p kor piklerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	49
4.9.	TiN _x O _y film içerisindeki oksijen ve azot miktarının, titanyum miktarına bağlı oranlarının kaplama voltajıyla değişimi	51
4.10.	100V'da farklı gaz akış oranlarında kaplanan filmlerin geniş tarama XPS spektrumları	53
4.11.	A numunesinin (TiN _{1,2} O _{0,4}) Ti2p kor seviyelerine ait XPS spektrumu ve fit sonuçları	54
4.12.	B numunesinin (TiN _{1,18} O _{0,5}) Ti2p kor seviyelerine ait XPS spektrumu ve fit sonuçları	55
4.13.	C numunesinin (TiN _{1,18} O _{0,5}) Ti2p kor seviyelerine ait XPS spektrumu ve fit sonuçları	55

4.14.	D numunesinin ($\text{TiN}_{1,18}\text{O}_{0,5}$) Ti2p kor seviyelerine ait XPS spektrumu ve fit sonuçları	56
4.15.	Farklı stokiyometrillerdeki A,B,C ve D numunelerinin karşılaştırmalı dalgaboyu-yansıma spektrumu	57
4.16.	Farklı stokiyometrillerdeki A,B,C ve D numunelerinin karşılaştırmalı dalgaboyu- geçirgenlik spektrumu	58
4.17.	Farklı stokiyometrillerdeki A,B,C ve D numunelerinin karşılaştırmalı dalgaboyu-absorbsiyon spektrumu	58

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Türkiye'nin toplam güneş enerjisi potansiyelinin aylara göre dağılımı	2
1.2. Türkiye'nin yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı	2
3.1. Farklı Ar/N ₂ oranlarında hazırlanan filmlerin kaplama şartları	37
3.2. Farklı voltajlarda hazırlanan TiN _x O _y ince filmlerin kaplama şartları	39
3.3. 100V'da farklı gaz akış oranlarında (N ₂ /O ₂) hazırlanan TiN _x O _y ince filmlerin kaplama şartları	39
3.4. Farklı gaz akışları ve farklı voltaj değerlerinde kaplanan filmlerin deneysel şartları	40
4.1. Farklı Ar/N ₂ oranlarında sentezlenen TiN _x filmlerin stokiyometrilere	48
4.2. (50-250)V arasında kaplanan TiN _x O _y filmlerin stokiyometrilere	51

1.GİRİŞ

Dünyanın enerji ihtiyacının her geçen gün artmasına karşılık, bu ihtiyacı karşılamakta olan fosil yakıt (petrol, kömür ve doğalgaz) rezervleri hızlı bir şekilde azalmaktadır. Fosil yakıtlar üzerine yapılan araştırmalar, şu anki enerji kullanımı göz önüne alındığında petrolün yaklaşık 30 yıl, doğal gazın ise yaklaşık 100-120yıl içerisinde büyük ölçüde tükeneceği yönündedir. Bunun yanında fosil yakıtların insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri; insanları doğa ile dost, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik, dalga ve biokütle enerjileri gelecekte önemli ekonomik ve ticari değere ulaşacak olan yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasındaki en güçlü aday; hiç tükenmeyeceği düşünülen Güneş'tir. Güneş enerjisinden elde edilen verim günümüz şartlarında düşük de olsa gelişen teknolojiler, sürekli azalan maliyetler göz önüne alındığında ve çevreye en uygun enerji üretimi alanı olduğundan dolayı geleceğin enerjisi konumundadır.

Güneş enerjisi ile ısıtma, soğutma ve elektrik gibi birçok enerji ihtiyacı karşılanabilmektedir. Fotovoltaik aygıtlarda yarıiletken malzemeler kullanılarak güneş enerjisi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülürken (kuantum dönüşüm), solar termal aygıtlarla da güneş enerjisi ısıya dönüştürülür (termal dönüşüm).

Türkiye coğrafi konumu gereği güneş enerjisi açısından önemli bir güneş potansiyeline sahiptir. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünde (DMİ) mevcut bulunan 1966-1982 yıllarında ölçülen güneşlenme süresi ve ışıyım şiddeti verilerinden yararlanarak Elektrik İşleri Etütü İdaresi (EİE) tarafından yapılan çalışmaya göre Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam ışıyım şiddeti 1311 kWh/m²-yıl (günlük toplam 3,6 kWh/m²) olduğu tespit edilmiştir. Tablo 1.1'de Türkiye güneş enerji potansiyeli ve güneşlenme süresi değerlerinin aylara göre dağılımı verilmektedir.

Tablo 1.1. Türkiye'nin toplam güneş enerjisi potansiyelinin aylara göre dağılımı [1].

Aylar	Aylık Toplam ($kcal / cm^2 - ay$)	Güneş Enerjisi ($kWh / m^2 - ay$)	Güneşlenme Süresi ($saat / ay$)
Ocak	4,45	51,75	103,0
Şubat	5,44	63,27	115,0
Mart	8,31	96,65	165,0
Nisan	10,51	122,23	197,0
Mayıs	13,23	153,86	273,0
Haziran	14,51	168,75	325,0
Temmuz	15,08	175,38	365,0
Ağustos	13,62	158,40	343,0
Eylül	10,60	123,28	280,0
Ekim	7,73	89,90	214,0
Kasım	5,23	60,82	157,0
Aralık	4,03	46,87	103,0
Toplam	112,74	1311,00	2640
Ortalama	$308,0 \text{ } kcal / cm^2 - gün$	$3,6 \text{ } kWh / m^2 - gün$	7,2 saat/gün

Türkiye'nin en fazla güneş enerjisi alan bölgesi Güneydoğu Anadolu Bölgesi olup, bunu Akdeniz Bölgesi izlemektedir. Tablo 1.2'de Türkiye güneş enerjisi potansiyeli ve güneşlenme süresi değerlerinin bölgelere göre dağılımı verilmektedir.

Tablo 1.2. Türkiye'nin yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı [1].

Bölge	Toplam Ortalama Güneş Enerjisi $kWh / m^2 - yıl$	Ortalama Güneşlenme Süresi $saat/yıl$
Güneydoğu Anadolu	1,460	2,993
Akdeniz	1,390	2,956
Doğu Anadolu	1,365	2,664
İç Anadolu	1,314	2,628
Ege	1,304	2,738
Marmara	1,168	2,409
Karadeniz	1,120	1,971

Buna göre genel olarak Türkiye'nin en çok ve en az güneş enerjisi üretilen ayları sırasıyla Haziran ve Aralık olmaktadır. Bölgeler arasında ise öncelikle Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz sahilleri gelmektedir. Güneş enerjisi üretiminin yok denecek kadar az olduğu Karadeniz bölgesi dışında yılda birim metre kareden 1100 kWh'lik enerji üretilir ve toplam güneşli saat miktarı ise 2640 saattir. Buna göre Türkiye'de toplam olarak yıllık alınan enerji miktarı ise yaklaşık 10^{15} kWh kadardır [2].

1992 ile 2008 yılları arasında EİE ve DMI tarafından gerçekleştirilmiş ölçüm çalışmalarının sonucunda Türkiye'nin Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlası oluşturulmuştur. Yeni ölçümler sonucunda, Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyelinin eski değerlerden % 20 - 25 daha fazla çıktığı görülmüştür.

Türkiye'de güneş enerjisinin en yaygın kullanımı sıcak su ısıtma sistemleri yani düzlemsel güneş kolektörleridir. Düzlemsel güneş kolektörleri gelen güneş radyasyonunun ısıya dönüştürülerek akışkana aktarıldığı sistemlerdir. Bu sistemlerin en önemli ve en kritik kısmı soğurucu tabakadır. Kolektörlerin veriminin artırılması için soğurucu tabakanın spektral açıdan seçici yani yüksek solar absorpsiyon, düşük termal emisyon özelliği göstermesi gerekmektedir. Genelde, soğurucu malzemeler iyi ısı iletkenliğine sahip metal yüzeyler üzerine çeşitli tekniklerle tabakalar halinde kaplanmaktadır. Kaplama için başlıca boyama, elektrokimyasal, katodik ark, sprey püskürtme, sol-jel, ve son olarak fiziksel buhar çöktürme yöntemleri kullanılmıştır.

Bu yöntemlerden en yaygın olanı önceleri elektrokimyasal kaplama iken son yıllarda fiziksel buhar çöktürme yöntemleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntem, geniş yüzeylere uygulanabilir olması ve ucuz olmasından dolayı tercih edilmekteydi. Ancak yöntemin kullanılması halinde fazla miktarda malzeme sarfiyatı, son yıllarda çevre kirliliği konusunda kanuni düzenlemelerin daha sıklaştırılması ve bu kaplamalar sonrasında çevreye çıkabilecek ağır metallerin azaltılması için yapılan harcamalar yöntemin cazibesini -tamamen olmasa da- azaltmıştır [3]. Aynı zamanda, elektrokimyasal yöntemle üretilen seçici kaplamaların üretimi sırasında kullanılan sülfürlü bileşikler nedeniyle içerisinde bulundukları

sülfür iyonları, kaplamanın ömrünün kısılmasına ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılıklarının azalmasına neden olmaktadır [4].

Vakum yöntemleri, elektrokimyasal yöntemin yukarıda anlatılan dezavantajlarını ortadan kaldırmak, fiziksel ve kimyasal olarak karmaşık yapıdaki filmleri daha kolay ve kontrollü bir şekilde üretmek için daha sık kullanılmaya başlanmıştır [5,6]. Vakum ortamında hazırlanan kaplamalar sülfür iyonları gibi soğurucu tabakanın optik özelliklerine kötü yönde etki edecek kalıntılardan arındırılmaktadır. Üretim parametreleri elektrokimyasal yöntemle karşılaştırıldığında daha sıkı bir şekilde kontrol edilebilir ve dolayısı ile elde edilen son filmin özellikleri çok geniş bir aralıkta modifiye edilebilmektedir. Tüm bu sebeplerden dolayı yüksek sıcaklıklarda yüksek verim ve uzun kullanım ömrüne sahip kaplamaların çoğunun üretiminde vakum kaplama yöntemleri kullanılmaktadır [5,7]. Vakum kaplama yöntemleri içerisinde, endüstriyel olarak üretime de uygun olan Magnetron Saçtırma yöntemi en cazip ve esnek kullanıma imkân veren yöntemlerden bir tanesidir.

Bu tez çalışmasında; güneş spektrumunda yüksek absorpsiyona sahip TiN_xO_y güneş soğurucu tabakalar yetiştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda vakum tekniklerinden; DC Darbeli Magnetron Saçtırma Tekniği kullanılarak TiN_xO_y filmler yetiştirildi. Yetiştirilen her bir filmin stokiyometrisi ve içeriğindeki kimyasal bağları X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi yardımıyla belirlenerek optik özelliklerin stokiyometri ve bağ yapısıyla nasıl değiştiği araştırıldı.

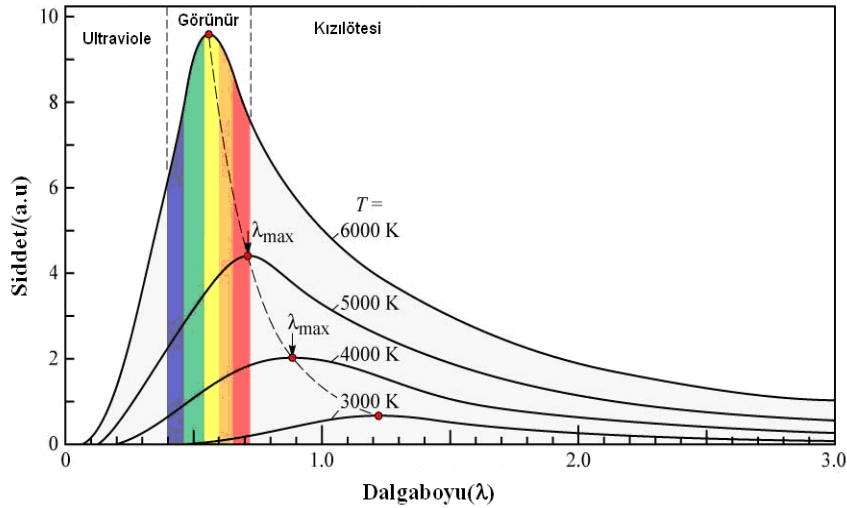
Tez çalışmasının 2.bölümde güneş ışınımı ve termal radyasyona genel bir teorik giriş yapıldı. Güneş soğurucuları için ‘Spektral seçicilik nedir?’ sorusuna cevap verilerek spektral açıdan seçici yüzeyler elde etmenin yollarından bahsedildi. Ayrıca titanyum oksit-nitrür (TiN_xO_y) filmlerin genel özelliklerinden bahsedildi. 3.bölümde TiN_xO_y filmlerin hazırlanmasında ve karakterizasyonunda kullanılan deneysel düzenden bahsedilip filmlerin hazırlanma şartları verildi. Deneysel sonuçlar ve yorumları ise 4. bölümde verildi.

2.TEORİK GEÇMİŞ

2.1.Termal Radyasyon

Isınan tüm cisimler termal radyasyon yayarlar. Yayımlanan radyasyonun dalga boyu ve yoğunluğu cismin sıcaklığına ve optik özelliklerine bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda yayımlanan termal radyasyonun dalga boyu, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesindedir dolayısıyla bizler bu ışımayı görmeyiz. Cismin sıcaklığı arttıkça, örneğin metal bir cisim için; önce kırmızı sonra sarı ve en sonunda beyaz renk aldığını görürüz. Yani cismin sıcaklığı arttıkça yayımlanan ışığın dalga boyu kızılötesi bölgesinden görünür ve morötesi bölgelerine kadar sürekli bir dağılım gösterir.

Bir cismin radyasyon yayınlama yeteneği, radyasyonu soğurma yeteneği ile yakından ilişkilidir. Sabit sıcaklıktaki bir cisim, çevresindekiler ile ısı dengesinde olduğundan enerji yayımlama hızına eşit bir hızda enerji soğurmalıdır [8]. Üzerine gelen tüm radyasyonu dalga boyuna bakmaksızın soğuran ve verilen bir cisim sıcaklığında maksimum oranda enerji yayan ideal cisme kara cisim denir.



Şekil 2.1. Kara cisim ışıma enerjisinin dalga boyu ve sıcaklıkla değişimi.

Şekil 2.1’de kara cisim enerjisinin dalga boyu ve sıcaklıkla nasıl değiştiğini göstermektedir. Kara cismin sıcaklığı arttığında iki farklı davranış gözlenir. İlk etki dağılımın tepe noktasının daha kısa dalga boylarına kaymasıdır. Bu daha önce belirtildiği gibi nesnenin kızılötesi bölgede radyasyon yayımladığı durumdan (tepe noktası spektrumun kızılötesi bölgesinde), kırmızı renkte (tepe noktası görünür bölge spektrumunun kırmızı bölgesi ile birlikte kızılötesinde) ve beyaz renkte radyasyon yayımladığı (tepe görünür bölgede) durumlara geçişin nedenidir. $\lambda_{\max}$: eğrinin tepesine karşılık gelen dalga boyu, T : radyasyon yayınlayan nesnenin mutlak sıcaklığıdır. Kara cismin sıcaklığı arttığında yayınlanan enerji miktarı artar ve güç yoğunluğu tepesinin konumu daha kısa dalga boylarına kayar. İkinci etki, nesnenin yayınladığı enerjinin toplam miktarının sıcaklıkla artmasıdır.

Planck Yasası ile belirlenen kara cismin (ideal yüzey) yayımlama gücü; gerçek yüzeylerin özellikleri ile karşılaştırmak için referans olarak kullanılır.

Spektral kara cisim ışıması ;

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} \quad (2.1)$$

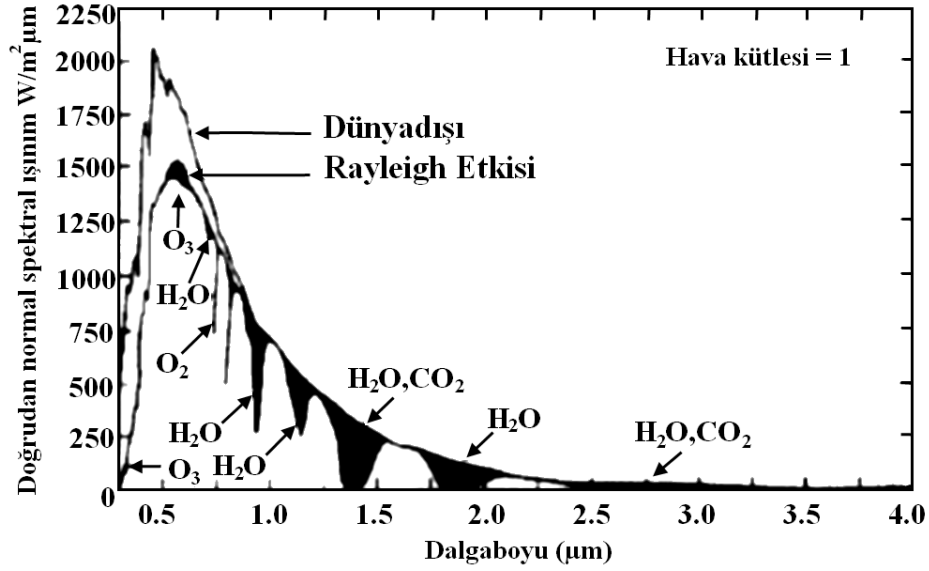
olarak verilir. $C_1 = 2\pi hc^2 = 3.7405 \times 10^8 \text{ W } \mu\text{m}^4 \text{ m}^{-2}$ ve $C_2 = hc/\lambda k_B T = 1.43879 \times 10^4 \mu\text{m K}$ Planck radyasyon sabitleridir. Dalga boyu (λ), μm ve $I(\lambda, T)$ ise $\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ cinsinden ifade edilir. Yayımlanan toplam enerji, Planck spektrumunun tüm dalga boyu aralığında integralinin alınması ile elde edilebilir. İdeal bir kara cismin Stephan–Boltzman yasasıyla elde edilen yayınlanan *toplam* yarıküresel enerjisi ;

$$I(T) = \sigma T^4 \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\sigma = 5.6696 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ Stefan-Boltzmann sabitidir ve deneysel olarak elde edilen değerden %3 farklıdır [9]. ($\sigma_{den} = 5.729 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$)

2.2. Güneş Işınımı

Güneş sisteminin merkezinde yer alan güneş, dünyadan $1,496 \times 10^{11}$ m uzaklıkta olup tahmini yarıçapı $1,3919 \times 10^9$ m'dir. Güneş yaklaşık olarak $3,844 \times 10^{23}$ kW' luk bir enerjiye sahiptir. Güneş' ten yayımlanan radyasyonun oluşturduğu spektrum uzun kızılötesi dalga boylarından, kısa dalga boylu gama ışınlarına kadar uzanır. Ancak yayımlanan radyasyonun birçoğu dünya yüzeyine ulaşmadan iyonosferde, ozon tabakasında ve atmosferde, atmosferik bileşenler tarafından soğrulur ya da saçılmaya uğrar.



Şekil 2.2. Atmosferik absorpsiyon ve Rayleigh saçılmalarının güneş radyasyonunun spektral dağılımı üzerindeki etkilere bir örnek [10].

X-ışını ve diğer çok kısa dalga boylu ışınların büyük bir bölümü iyonosferde nitrojen, oksijen ve diğer atmosferik bileşenler tarafından soğrulurken ultraviyole ışınlarının çoğu ozon tabakasında O₂, O₃ ve H₂O gibi bileşenler tarafından soğurulmaktadır. 2,5 μm'den daha uzun dalga boylu ışınlar ise CO₂ ve H₂O tarafından güçlü bir şekilde soğurulduğundan çok az bir kısmı yeryüzüne ulaşır. Şekil 2.2'de atmosferik absorpsiyonun ve saçılmaların güneşin spektral dağılımı üzerindeki etkileri gösterilmektedir. Atmosferik absorpsiyon sonrası dünya yüzeyine ulaşan güneş ışınları 0,3 μm-2,5 μm dalga boyu aralığındadır. Bu nedenle güneş enerjisinin termal uygulamaları için 0,29-2,5 μm (Ultraviyole/Görünür/Yakın kızılötesi) arasındaki dalga boylarının göz önüne alınması gerekmektedir [11].

Soğurma ve saçılma mekanizmalarının yanı sıra atmosferden geçen ışığın izlediği yol yani hava kütlesi (HK) dünyaya ulaşan güneşin ışıma miktarını etkiler. Hava kütlesi; ışığın atmosferden geçerken izlediği, eğri yoldaki optik kütlesinin, dikey yoldaki optik kütlesine oranı olarak tanımlanır ve matematiksel ifadesi (2.3) denklemi ile verilir.

$$HK = \frac{P}{P_0} \left[\cos \theta + 0,15 \cdot 93,885 - \theta^{-1,253} \right]^{-1} \quad (2.3)$$

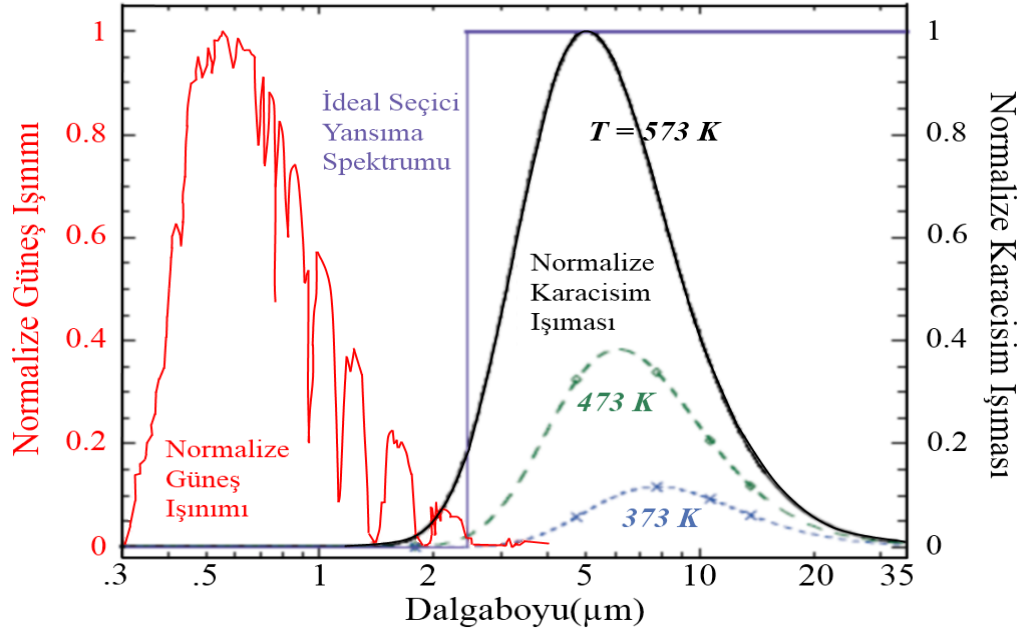
Denklemden yer alan P ; coğrafi bölgenin basıncı, P_0 ; deniz seviyesindeki atmosferik basınç ve θ ; gelen ışığın zirve ile yaptığı açıdır. $\theta < 60^\circ$ için (2.3) denklemi, denklem (2.4)'e dönüşür.

$$HK = \frac{P}{P_0} \cos \theta^{-1} \quad (2.4)$$

Güneş tepeden geldiğinde hava kütlesinin değeri $HK=1$ 'dir. Büyük enlemlerde (örneğin Finlandiya) hava kütlesinin 1,5 ile 2 arasında değişen bir değeri vardır. Bu tez çalışmasında kullanılan grafiklerde $HK=1$ ile $HK=1,5$ olarak kullanılmıştır..

2.3. Seçici Güneş Soğurucular

Soğurucu yüzeylerin davranışlarını belirleyebilmek için; güneşin spektral dağılımının ve o yüzeyin verilen bir sıcaklıktaki kara cisim ışımasının bilinmesi gerekir. Şekil 2.3'de sol tarafta temiz hava koşullarında ($HK=1,5$) atmosferi geçen ve dünya yüzeyine ulaşan güneş ışınlarının oluşturduğu spektrum gösterilmektedir. Buna göre dünya yüzeyine ulaşan güneş ışınları $0,3\mu\text{m}$ - $2,5\mu\text{m}$ dalga boyları (ultraviyole/görünür/yakın kızılötesi) arasındadır.



Şekil 2.3. Normalize güneş ışınlamı, üç farklı sıcaklık için kara cisim ışıma spektrumları ve ideal seçici yansımaya spektrumu.

Şekil 2.3'te sol tarafta ise bir cismin üç farklı sıcaklıktaki kara cisim spektrumları gösterilmektedir (Planck Yasası). Gerçek bir cismin kızılötesi bölgedeki optik özellikleri, o cisimden yayımlanan enerjinin (kara cisim ışıması), aynı sıcaklık ve dalga boyunda kusursuz bir kara cisimden yayımlanan enerjiye oranı yani termal emisyonu ile belirlenmektedir.

Düzlemsel kolektörlerde soğurucu tabakalar genelde düşük sıcaklıklarda kullanılırlar ve termal emisyonları (yayıncılıkları) genellikle 50°C-100°C arasında karakterize edilir. Bu sıcaklıklarda cisimden yayımlanan termal radyasyon, kızılötesi bölgede 2.5µm ile 50µm dalga boyu aralığındadır. Şekil 2.3.'den görüldüğü üzere 50-100°C arasındaki sıcaklıklarda kara cisim spektrumu ile güneş spektrumu hiç bir dalga boyu aralığında üst üste gelmemektedir. Dolayısıyla gelen güneş ışınlamını maksimum oranda soğuran ve soğurduğu enerjiyi geri yaymayan yüzeyler oluşturmak mümkündür. Güneş spektrumunda yüksek absorpsiyona (düşük yansıtıcılığa), termal kızılötesi bölgede düşük emisyonu (yüksek yansıtıcılığa) sahip malzemeler seçici güneş soğurucu olarak adlandırılırlar. İdeal bir seçici soğurucu güneş spektrumunda sıfır yansımaya ve radyasyon kayıplarını minimize etmek için kızılötesi dalga boylarında ise bire eşit yansımaya sahip olmalıdır. Yani ideal bir tayfsal seçici yüzey, bir geçiş dalga boyunda şekil 2.3'deki gibi (ideal seçici yansımaya

spektrumu) düşük yansımadan yüksek yansımaya ani bir geçiş yapmalıdır. 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda bu ani geçişin gerçekleştiği dalga boyu 3µm civarında iken daha yüksek sıcaklıklarda ($T \approx 300^\circ\text{C}$) ise 2µm civarındadır (Şekil 2.3).

2.4. Solar Absorbsiyon ve Termal Emisyon

Işık bir yüzeye çarptığında, gelen ışığın bir kısmı cismin yüzeyinden geri yansır, bir kısmı cisim tarafından soğurulur ve cisim eğer geçirgen ise bir kısmı da cismin içinden geçer. Işık cisme çarptığında gelen ışığın belirli dalga boyunda soğurulan kısmı $A(\lambda)$, yansıyan kısmı $R(\lambda)$ ve geçen kısmı da $T(\lambda)$ ile gösterilir. Enerji korunumunu yazarsak;

$$A(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad (2.5)$$

elde edilir. Emisyon tanımı $\varepsilon(\lambda)$, ısınan bir yüzeyden yayılan kızılötesi ışığın, aynı sıcaklık ve dalgaboyundaki kusursuz bir karacisimden yayılan ışığa oranıdır. Kirschoff Yasası'na göre; termodinamik dengedeki bir cisim için emisyon absorpsiyona eşittir. $\varepsilon(\lambda) = A(\lambda)$

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) = A(\lambda) \quad (2.6)$$

Saydam olmayan bir yüzey için $T(\lambda)$ geçirgenlik sıfıra eşit olacağından (2.6) denklemi;

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (2.7)$$

ifadesini alır. Güneş enerjisi hesaplamalarının yapılabilmesi için yüzeyin sadece iki özelliğinin bilinmesi yeterlidir. Bunlar solar absorpsiyon ve termal emisyonudur. Normale yakın gelme açısıyla hesaplanan toplam solar absorpsiyon α_s , denklem (2.8) da gösterildiği gibi güneşin spektral radyasyonun $I_s(l)$ ağırlıklı ortalamasıdır.

$$\alpha_s = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - R(\lambda)) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_s(\lambda) d\lambda} \quad (2.8)$$

Normale yakın gelme açısıyla hesaplanan termal emisyon $\varepsilon(T)$, verilen bir T sıcaklığındaki kara cisim spektrumunun $I_b(\lambda, T)$ ağırlıklı ortalamasıdır.

$$\varepsilon_t = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} (1 - (R(\lambda)) I_b(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} I_b(\lambda, T) d\lambda} \quad (2.9)$$

İdeal soğurucularda; solar absorbsiyon $\alpha_s=1$ iken, termal emisyon $\varepsilon_t=0$ 'dır (Şekil 2.3).

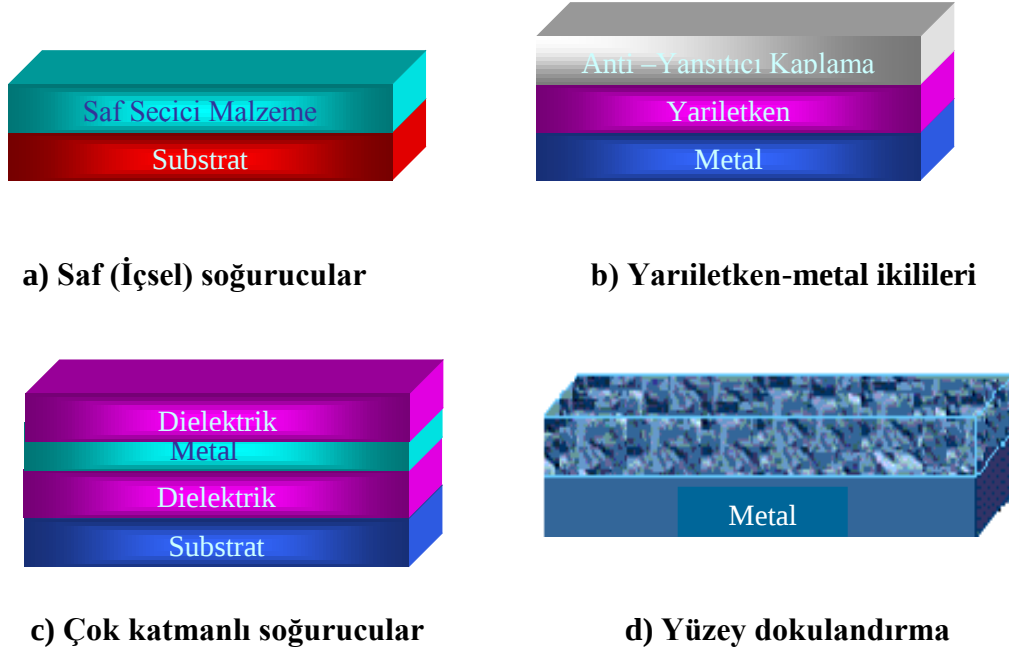
Seçici kaplamalarda $0 \leq \varepsilon_t \leq 0,2$; $\alpha_s > 0,9$

Yarı seçici kaplamalarda $0,2 \leq \varepsilon_t \leq 0,5$; $\alpha_s > 0,9$

Seçici olmayan kaplamalarda $0,5 \leq \varepsilon_t \leq 1$; $\alpha_s > 0,9$

2.5. Seçici Güneş Soğurucu Dizaynları

Prensipte seçici güneş soğurucu yüzeyler elde etmenin birçok yolu vardır. Bu yüzeyler *optik tuzaklama* (yüzey dokulandırma), *metal- yarıiletken tabakalar*, *çok-katlı filmler* ve *saf (intrinsic) absorpsiyon* gibi farklı optik absorpsiyon mekanizmaları üzerine kuruludur. Seçici güneş soğurucu elde etmenin en basit yolu saf absorpsiyon özelliği taşıyan malzemeleri kullanmak gibi görünse de doğada şekil 2.3'de gösterildiği gibi ideal seçici özellik gösteren malzeme yoktur. Ancak bazı geçiş metalleri ve yarıiletkenlerin saf seçici özellik gösterdiği rapor edilmiştir [12,13,14].



Şekil 2.4. Farklı optik absorbsiyon mekanizmaları üzerine kurulu seçici soğurucu dizaynları.

En yaygın soğurucu (absorber) türü soğurucu-yansıtıcı çifti olup bazı uygulamaları aşağıdaki gibidir. Soğurucu-yansıtıcı çifti (tandem); biri güneş spektrumunda oldukça absorblayıcı diğeri kızılötesi bölgede oldukça yansıtıcı iki yüzeyin bir araya getirilmesi ile elde edilir. Bunu elde etmenin yollarından birisi kızılötesi yansıtıcılığı yüksek metalin üzerini, güneş spektrumunda soğuruculuğu yüksek ince malzeme ile kaplamaktır. Bu şekildeki dizilime dark mirror ‘siyah ayna’ adı verilir. Ticari olarak üretilen seçici soğurucuların birçoğu bu türdendir. Soğurucu yansıtıcı çift yapmanın diğeri bir yolu; kalın soğurucu bir yüzeyi, güneş spektrumunda geçirgen ve kızılötesi bölge yansıtıcı bir yüzey ile kaplamaktır. Buna da heat mirror ‘ısı ayna’ adı verilir. Birinci tip soğurucu- yansıtıcı çiftlerine; yarıiletken kaplamalar, dokulu yüzey kaplamaları, kompozit kaplamalar ve boya kaplamalar örnek gösterilebilir.

2.5.1. Yarıiletken Kaplamalar

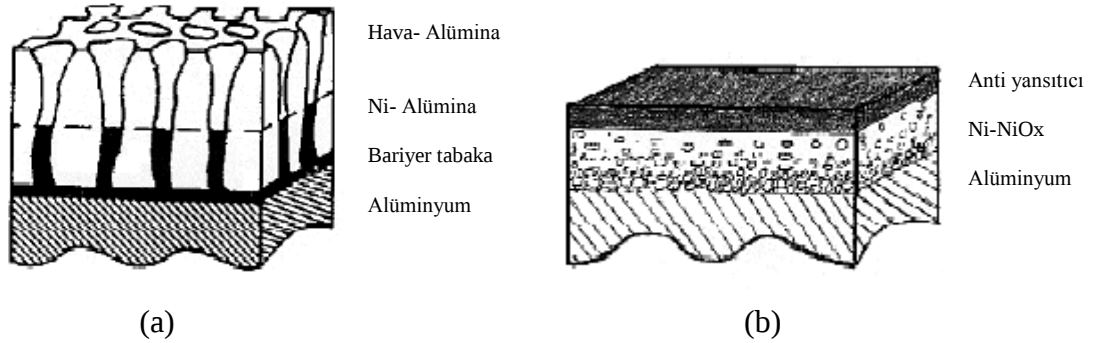
Spektral açıdan seçici yarıiletken kaplamalar; kızılötesi yansıtıcılığı yüksek metal alttaş üzerine, gelen güneş ışınımını soğurabilecek şekilde düşük bant aralığına sahip yarıiletken malzemelerin kaplanması ile elde edilir. Yarıiletken kaplamalar, enerjisi yarıiletkenin bant aralığına eşit ya da büyük olan fotonları soğurabilirler. Yani valans bandındaki bir elektronun iletkenlik bandına çıkmasına neden olur. Yarıiletkenin bant aralığından küçük enerjiye sahip fotonlar, kaplamanın içerisinden etkilenmeden geçerler. Yarıiletken kaplamanın güneş spektrumunda seçici özellik gösterebilmesi için güneş ışınımını soğuracak, kızılötesi bölgede saydam olacak şekilde 0,5eV (2,5mm) ile 1,26eV (1mm) arasında bir enerji bandına sahip olmalıdır. Solar absorpsiyonun yüksek olması için yarıiletkenin kırıcılık indisinin de olabildiğince düşük olması gerekir. Ancak yarıiletkenler yüksek kırıcılık indisine sahip olup hava- kaplama ara yüzeyinde yüksek yansıma verirler. Yüzeyde meydana gelen yansımalar, yıkıcı girişim verecek şekildeki bir kalınlıkta kaplanarak ya da anti-yansıtıcı yüzeyler kaplanarak önlenabilir. Güneş soğurucu uygulamalarında kullanılan yarıiletkenler Ge (0,7eV), Si (1,1eV) ve PbS (0,4 eV)'dir.

2.5.2. Dokulu Yüzey Kaplamalar

Seçici güneş soğurucu üretmenin bir diğer yolu, kızılötesi yansıtıcılığı yüksek metal alt katman üzerine uygun aralıkta dokulu yüzey oluşturmaktır. Pürüzlü yüzey, geometrik etkiler sonucu oluşan çoklu yansıma ve soğurmalarla gelen radyasyonu soğurur. Uzun dalga boylarında yüzey oldukça pürüzsüz görünür. Böylece çok az radyasyon yayar. düşük emisyon (ϵ) özelliğini sağlamış olur. Kimyasal buhar kaplamayla yapılan renyum, tungsten ve nikel dendrit yapıları dokulu yüzey kaplamalarına birer örnektir [15].

2.5.3. Kompozit Kaplamalar

Kompozit kaplamalar, kızılötesi yansıtıcılığı yüksek metal üzerine kaplanmış dielektrik matris (aynı zamanda sermet de denir) içerisine gömülü küçük parçacıklardan oluşan yüzeylerdir. Bu parçacıklar genellikle oksit matris içerisine gömülmüş geçiş metalleridir. Parçacıklar matris içerisine düzgün bir şekilde dağılabileceği gibi kaplamanın ön yüzüne doğru gittikçe azalacak şekilde kaplanabilir. Bu tür kaplamalar seçici güneş soğurucular için uygun optik özelliklere sahiptirler [16,17]. Kaplamalar, güneş ışınımını güçlü bir şekilde soğururken kızılötesi bölgede geçirgendirler. İstenilen kızılötesi özellikler alttaş (metal) ile sağlanır. Bileşenlerin optik özelliklerine, parçacıkların şekline ve hacim kesrine bağlı olarak geçirme-soğurma iletiminin dalga boyu; kompozit kaplamanın kalınlığı ile kontrol edilebilir. Bu tarz kaplamalarla elde edilen en iyi solar absorpsiyon değeri %94-%97 ($\alpha_s=0,94-0,97$) arasında değişirken termal emisyon değeri %10-%20 ($\epsilon_t = 0,1-0,2$) arasındadır.



Şekil 2.5. İki seçici kompozit kaplamanın şematik kesit diyagramı (a) Nikel ile boyanmış anodik alüminyum-oksit soğurucu (Ni-Al₂O₃), (b) Saçtırılmış nikel/nikel oksit soğurucu.

2.5.4. Boya Kaplamalar

Seçici güneş soğurucu boyalar, yukarıda bahsedilen seçici kaplamalara oranla daha ucuz bir alternatif olarak gösterilebilirler. Bu tür boya kaplamalar aynı zamanda tandem tarzı kompozit kaplamalar olarak sınıflandırılabilirler. Optik performansları saf (intrinsic) optik sabitine bağlı olduğu kadar saçılma ve soğurma için parçacık

boyutlarına da bağlıdır. Silikon, siloksin reçine ya da fenoksi reçine gibi polimerler genellikle yapıştırıcı olarak kullanılırlar. Ancak yapıştırıcılar genellikle kızılötesi bölgede soğurucu özellik gösterirler ki bu da termal emisyonun yüksek olmasına neden olur.

Boya içerisindeki parçacıklar genellikle topaklanırlar ve boyutları gelen ışığın dalgaboyu ile karşılaştırılabilir ya da daha büyük olmaya başlarlar. Boyaların hazırlanışı sırasında topaklanmayı azaltmak için pirojenik silika (SiO_2) ilave edilir. Alüminyum alt katmanı üzerine kaplanan demir-magnezyum-bakır oksit (FeMnCuO_x) pigmenti için elde edilen en iyi sonuçlar; 0,92 solar absorpsiyon ve 0,13 termal emisyonudur [18].

2.6. Seçici Güneş Soğurucularının Optik Temeli

Bir ortam içerisine yayılan düzlem elektromanyetik dalga (ışık), elektrik ve manyetik alanı ile tanımlanır. X- doğrultusunda yayılan düzlem dalganın elektrik alanı;

$$E(x, t) = E_o \exp(-k\omega x / c) \cdot \exp(i(\omega t - n\omega x / c)) \quad (2.10)$$

şeklinde verilir. $E(x, t)$; x konumunda ve ortama girdikten t süre sonraki genliği, ω ; açısal frekans, n ve k ; kırılma indisinin gerçek ve sanal kısmı ve c ise ışığın boşluktaki hızıdır. (2.10) denklemimde kırılma indisi; faz hızı ve sönüm katsayısının değişimine neden olarak ortam yolu boyunca genliği azaltır. Ayrıca, güneş spektrumu ve kızılötesi dalga boyu bölgelerinde manyetik geçirgenlik bire ulaşır dolayısıyla elektromanyetik dalganın sadece elektrik kısmıyla ilgilenilir.

Madde içerisinde yayılan elektromanyetik radyasyonun yoğunluğu I , genliğin karesi $E(x, t)^2$ ile doğru orantılıdır.

$$I \propto E(x, t)^2 = E_o^2 \exp(-2k\omega x / c) = E_o^2 \exp(-4\pi kx / \lambda) \quad (2.11)$$

Elektromanyetik radyasyonun yoğunluğunda meydana gelen exponansiyel azalma Beer Kanunu ile ifade edilir;

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.12)$$

I_0 ; $d=0$ konumundaki yoğunluğu, d ; kalınlığı (ilerleme mesafesini) ve α ; absorpsiyon katsayısını ifade eder. (2.11) ve (2.12) denklemleri birbirlerine eşitlendiğinde α ile k arasında aşağıdaki gibi bir ilişki elde edilir;

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.13)$$

‘ d ’ kalınlığındaki bir ince filmde geçen elektromanyetik radyasyonun yoğunluğunda yani ışığın şiddetinde meydana gelen logaritmik azalma aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha d = -4\pi \frac{kd}{\lambda} \quad (2.14)$$

(2.14) formülündeki kd / λ faktörü, seçici tandem soğurucu spektrumunda düşük yansımadan büyük yansımaya geçişin olduğu yeri belirlemesi nedeniyle güneş soğurucularının verimi açısından oldukça önemlidir. Bu da uygun k ve d kombinasyonunun seçilmesiyle düşük yansımadan yüksek yansımaya geçişin gerçekleştiği dalga boyu aralığının kontrol edilebileceği anlamına gelir. Uygun kombinasyonun belirlenmesinde en az iki yöntem kullanılır. Bunlardan birincisi d kalınlığını değiştirmektir ki bu da homojen filmlere uygulanan tek yöntemdir. İkinci yöntem ise kompozit filmler için k 'yı değiştirmektir. Bu, bileşenlerin şekli, boyutu ve dolgu hacim oranı değiştirilerek yapılır.

“ kd / λ ” faktörü şekil 2.3’deki gibi bir ideal geçişe (mor renkli spektrum) ne kadar yaklaşırsa soğurucular için verimi ifade eden (2.8) ve (2.9) denklemleri o kadar iyi sonuç verir. Bulk malzeme için normale (90°) gelme açısında yansıma, kompleks

kırıcılık indisinin (N), fonksiyonu olarak tanımlanır ve yansıtıcının değerlendirilmesinde kullanılır.

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 \quad (2.15)$$

Kompleks kırıcılık indisinin; sönüm katsayısı ve kırıcılık indisi cinsinden ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$N = n + ik \quad (2.16)$$

Kompleks dielektrik fonksiyonu ε ile aynı bilgileri içeren kompleks kırıcılık indisinin N , birbirileri cinsinden ifadesi (2.17) eşitliği ile verilir.

$$\varepsilon = N^2 \quad (2.17)$$

Kompleks dielektrik fonksiyonu $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ olup (2.16) ve (2.17) denkleminde gerekli düzenlemeler yapılarak ε_1 ve ε_2 ;

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.18)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk$$

olarak belirlenir Bu iki denklem kullanılarak normal (90°) yansımada dielektrik fonksiyonun gerçek ve kompleks kısımları için ifade türetmek mümkündür.

Metal, seramik ve sermet (dielektrik matris içine gömülü metal parçacıkların oluşturduğu kompozit kaplama) malzemelerin kırıcılık indisleri bilindiği takdirde seçici güneş soğurucunun verimini belirleyen solar absorpsiyon (2.8) ve termal emisyonu (2.9) belirlemek mümkündür. Sermet malzemelerin kırıcılık indisleri, fiziksel modeller kullanılarak; metal ve seramik bileşenlerin kırıcılık indislerinden hesaplanabilir. Bu şekildeki kompozit kaplamanın dielektrik fonksiyonunu belirlemek için kullanılan en yaygın fiziksel modeller; “Bruggeman 1935”, “Ping Sheng 1980”, “Maxwell-Garnet 1904” tarafından verilmiştir [16,19].

Boyutları gelen elektromanyetik radyasyonun dalga boyundan küçük olan küresel tanecikler için, kompozit kaplamanın dielektrik fonksiyonu Maxwell-Garnet (MG) ve Bruggeman (BR) yaklaşımlarıyla ele alındığında sırasıyla (2.19) ve (2.20) denklemleri ile verilir.

$$\varepsilon^{MG} = \varepsilon_B \frac{\varepsilon_A + 2\varepsilon_B + 2f_A(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_B - f_A(\varepsilon_A - \varepsilon_B)} \quad (2.19)$$

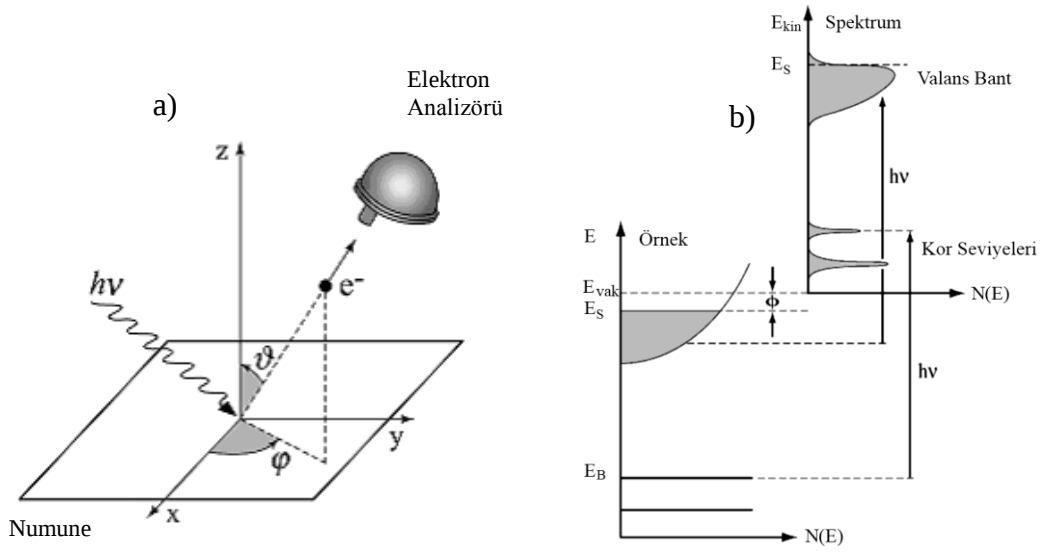
$$f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_B} + (1 - f_A) \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_A} = 0 \quad (2.20)$$

ε^{MG} ve ε^{BR} sırasıyla Maxwell-Garnet (MG) ve Bruggeman (BR) yaklaşımlarıyla ele alınan kompozitin ortalama dielektrik fonksiyonlarıdır. ε_A metalin, ε_B ise seramik malzemenin dielektrik fonksiyonudur. f_A dolgu faktörü, ε_A dielektrik fonksiyonuna sahip metal parçacıkların işgal ettiği hacim kesrini gösterir.

Bu teoriksel yaklaşımlar genellikle deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir. Amorf dielektrik matris içerisine gömülü metal parçacıklardan oluşan kompozitler için $f_A > 0,2-0,3$ olduğu durumda MG teori iyi sonuç verirken, f_A ; $0,3-0,4$ olduğu durumda Bruggeman teori iyi sonuç verir.

2.7. Fotoelektron (Fotoemisyon) Spektroskopisi

Elektronik yapı hakkında bilgi edinmek için kullanılan önemli deneysel tekniklerden bir tanesi olan Fotoelektron Spektroskopisi; adından da anlaşılacağı üzere fotoelektrik etki üzerine kuruludur. Bu spektroskopik yöntem; monokromatik ışık kaynağı tarafından aydınlatılan yüzeyden fotoelektrik etki ile yayımlanan fotoelektronların; elektron enerji analizörü yardımıyla dedekte edilerek, kinetik enerjilerine göre analiz edilmesi esasına dayanır.



Şekil 2.6 a) En genel haliyle fotoemisyon deneyinin şematik gösterimi b) Bant şeması içerisinde foto-uyarılma süreci.

$$E_k = hv - E_b - \phi \quad (\text{Fotoelektrik Etki, Einstein Eşitliği}) \quad (2.21)$$

Burada hv gönderilen fotonun enerjisi, ϕ ; *iş fonksiyonu* fermi seviyesindeki bir elektronun vakum seviyesine çıkabilmesi için gerekli olan enerji, E_b ; *bağlanma enerjisi* elektronun fermi seviyesine göre konumu, E_k ; vakum seviyesindeki elektronun sahip olduğu kinetik enerjidir.

Fotoelektron spektroskopisi kullanılan fotonun enerjisine göre farklı isimlendirilirler. Fotonun enerjisi $hv = (200-2000)$ eV arasında ise kullanılan teknik XPS (X ışını Fotoelektron Spektroskopisi), $(10-60)$ eV arasında ise kullanılan teknik UPS (Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi) olarak adlandırılır.

2.7.1. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS, yüzey karakterizasyon araştırmalarında kullanılan elektron-enerji analizine dayalı yüksek hassasiyetli spektroskopik bir analiz tekniğidir. Hem kimyasal kompozisyon hem de yüzey bileşenlerinin kimyasal durumları XPS ile belirlenebilir.

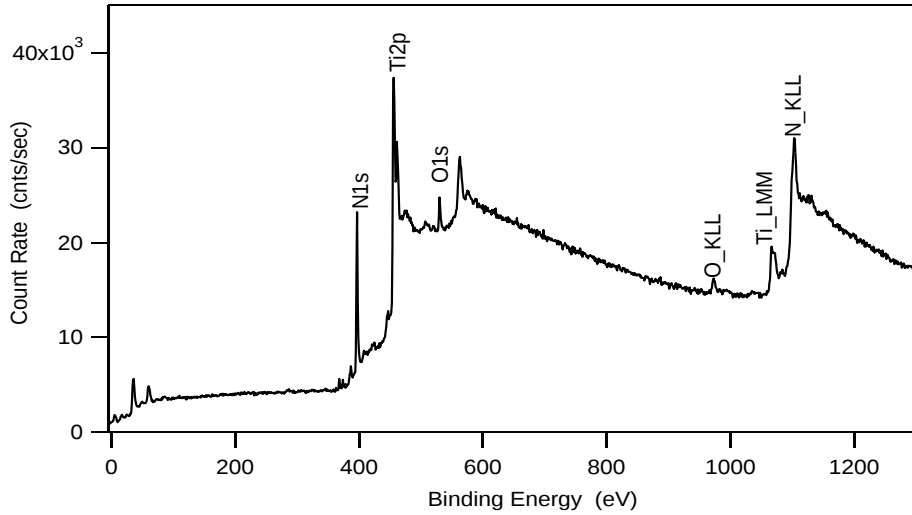
XPS tekniğinde, numune ultra yüksek vakumlu sistem içerisine konulur ve X-ışınlarına maruz bırakılır. X ışını kaynağı olarak genellikle monokromatik Al-K α -1486,6eV ya da Mg-K α -1253,6eV kullanılır. Gelen X-ışınları numunenin kor (atomik kabuklardaki) seviyelerindeki elektronların uyarılmasına neden olurlar. Kor seviyelerinden yayımlanan fotoelektronların enerjileri, bağlanma enerjilerinin bir fonksiyonudur ve bu fotoelektronların enerjileri, koptuğu element için karakteristiktir.

Gelen x-ışını tarafından uyarılan kor elektronların geride bıraktığı boşluk, dış kabuklardaki ya da valans bandından gelen bir elektron tarafından doldurulur. Bu geçişin enerjisi Auger elektronunun ya da karakteristik bir x-ışınının yayımlanması ile dengelenir. XPS tekniğinde yayımlanan fotoelektronlara ek olarak Auger elektronları da analiz edilebilir.

Numuneden yayımlanan fotoelektronlar ve Auger elektronları, elektron enerji analizörü yardımıyla dedekte edilir ve kinetik enerjinin bir fonksiyonu olarak fotoelektronların ve Auger elektronlarının yoğunluk spektrumu elde edilir. Spektrum Einstein eşitliği (2.21) kullanılarak bağlanma enerjisinin fonksiyonu şeklinde de kaydedilebilmektedir. Elde edilen spektrum ile numunenin elementel analizi, kimyasal stokiyometrisi ve kimyasal bağları belirlenebilir.

XPS tekniğinde spektrumlar iki farklı tarama yapılarak kaydedilmektedir. Bunlar Geniş Tarama ve Yüksek Çözünürlüklü Çoklu Taramadır. Geniş tarama, kullanılan x-ışını kaynağına bağlı olarak genellikle Mg K α için (-5)-1100eV ve Al K α için (-5)-1300eV enerji aralıklarında 1eV' luk adımlarla gerçekleştirilir. Her elementin kor orbitlerindeki elektron dağılımı karakteristik olması nedeniyle, XPS

ölçümlerinde de karakteristik bir pike dağılımı elde edilir. Dolayısıyla XPS grafiği yardımıyla $100\text{\AA}$ ' e kadar elementel kompozisyon (hidrojen ve helyum elementleri hariç) belirlenebilir. Şekil 2.7'de nitrojen zengini bir TiN_xO_y numunesinden alınan geniş tarama spektrumu gösterilmektedir.



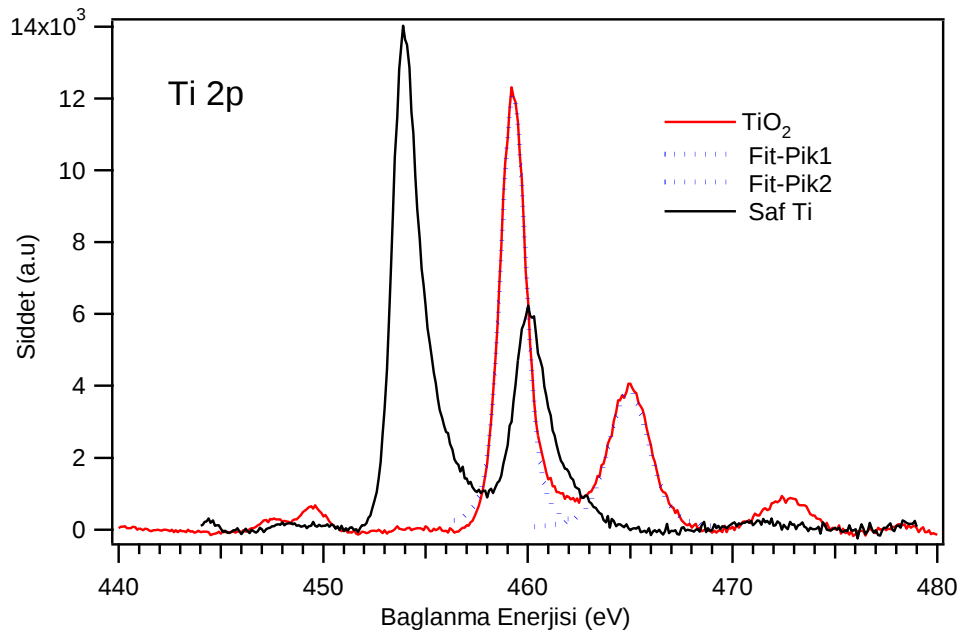
Şekil 2.7. Nitrojen zengini TiN_xO_y numunesi için geniş tarama XPS spektrumu.

Nitrojen zengini TiN_xO_y numunesinin geniş tarama XPS spektrumundan, numunenin azot, oksijen ve titanyumdan oluştuğunu görmek mümkündür.

Yüksek çözünürlüklü çoklu tarama ise geniş taramada teşhis edilen elementlerin ana kor piklerine $0,1\text{eV}$ ' luk adımlarla yapılan taramadır. Geniş taramada teşhis edilen elementlerin konsantrasyonları yani numunenin kimyasal stokiyometrisi, elementlerin ana kor piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü spektrumlarına fit yapılarak belirlenir. Fit işlemi ile ana kor piklerinin altında kalan alanlar hesaplanır ve her bir element için x ışını kaynağının analizöre bakma açısına göre karakteristik değerler alan atomik duyarlılık faktörüne (ASF) bölünür. Bulunan değerlerin oranlaması yapılarak numunenin kimyasal stokiyometrisi belirlenir.

Yüksek çözünürlüklü spektrumlara yapılan fit işlemi sonucu, ana kor pikin altına yerleştirilen pik/piklerin bağlanma enerjileri ile numune içerisindeki kimyasal bağ/bağlar belirlenir. Bağlanma enerjilerinde meydana gelen kaymalar (saf haldeki bağlanma enerjilerine göre) atomun okside olması ya da kimyasal bağ yapmasının

sonucu olabilir. Bağlanma enerjisinde kaymaya neden olabilecek diğer etkenlerin (örneğin, numunenin yalıtkan olması ya da numune içerisinde karbon gibi istenmeyen kirliliklerin olması) ortadan kaldırılması ile belirlenen kayma miktarları söz konusu bağ için karakteristiktir. Şekil 2.8’ de saf titanyum ve titanyum-dioksit (TiO_2) filmlerinin ana kor piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü spektrumları ve TiO_2 ana kor pikine yapılan fit gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Saf Ti (siyah) ve TiO_2 (kırmızı)’ in $\text{Ti}2p$ pikine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları. Mavi kesik çizgili pikler, fit işlemi ile TiO_2 ana kor pikinin altına yerleştirilen piklerdir.

Spektrumdan görüldüğü üzere titanyum, oksijenle TiO_2 oluşturmak üzere bağ yaptığında $\text{Ti}2p$ ana pikinin bağlanma enerjisinde 5,3eV’ luk bir kayma olmaktadır.

XPS ile Kimyasal Stokiyometri Belirleme

XPS çalışmalarında, numunenin her bir kimyasal bileşenin birbirilerine göre bağıl konsantrasyonlarının belirlenmesi oldukça önemlidir. XPS ölçümlerinin nicel olarak değerlendirilmesi için geliştirilen tekniklerde *pik alan* ve *pik yüksekliği duyarlılık faktörü* kullanılır. Pik alan faktörü ile daha doğru sonuçlar elde edilmesi nedeniyle daha tercih edilen bir tekniktir.

Homojen bir numune için spektrumdaki belirli bir pikte, saniyedeki fotoelektron sayısı aşağıdaki gibidir:

$$I = n.f.\sigma.\theta.\lambda.A.T \quad (2.22)$$

Buradaki n birim hacimdeki atom sayısı (cm^3 başına düşen atom sayısı), f ; x ışını akısı ($\text{foton}/\text{cm}^2\text{--sn}$), σ atomik orbitalin fotoelektrik etki alanı (cm^2), θ fotonun aldığı yol ile dedekte edilen elektronun doğrultusu arasındaki açı, y fotoelektrik olayda fotoelektronun enerjisine bağlı verim, λ numune içerisindeki fotoelektronların ortalama serbest yolu, A dedekte edilen fotoelektronların geldiği numunenin alanı ve T numuneden yayınlanan elektronların dedeksiyon verimidir. (2.22) eşitliğinden birim hacimdeki elektron sayısı;

$$N = I/f.\sigma.\theta.\lambda.A.T \quad (2.23)$$

olarak belirlenir. (2.23) denkleminde payda atomik duyarlılık faktörü (ASF) S olarak tanımlanır. Eğer iki elementin her birinden kuvvetli bir çizgi göz önüne alırsak;

$$n_1/n_2 = (I_1/S_1)/(I_2/S_2) \quad (2.24)$$

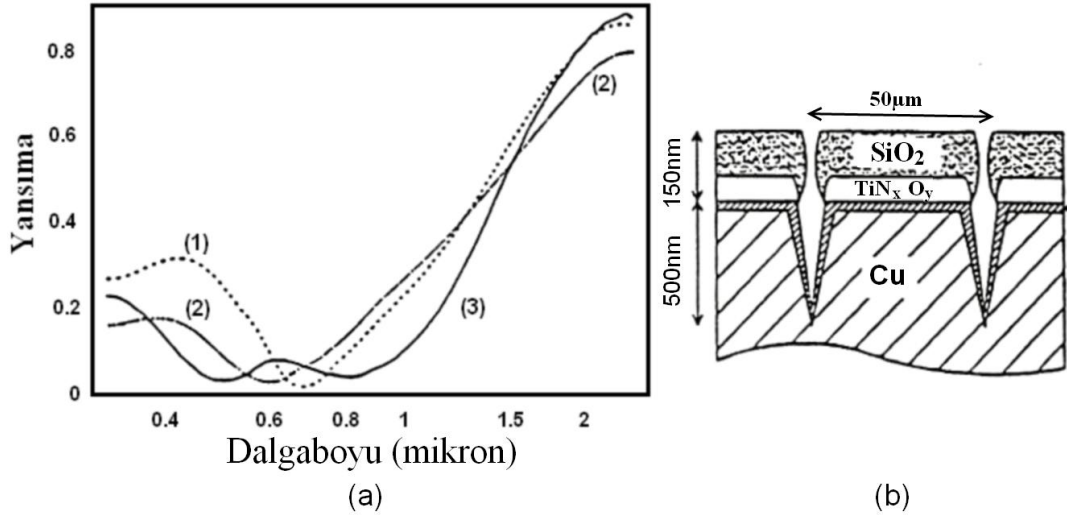
olur. S_1/S_2 oranı tüm malzemeler için ana yapıdan bağımsızsa bu ifade tüm homojen örnekler için kullanılabilir. σ ve λ değerleri malzemedan malzemeye farklılar gösterse de σ_1/σ_2 ve λ_1/λ_2 oranları neredeyse sabittir. Bu nedenle herhangi bir spektrometrede her element için ASF parametresi oluşturulabilir. Ayrıca birden fazla

x-ışını kaynağı bulunan cihazlarda ASF parametresi x-ışını kaynağının analizöre bakma açısına göre farklı değerler alır [20].

2.8. Titanyum-Oksi-Nitrür (TiN_xO_y)

Metal oksi-nitrür (MeN_xO_y) adı verilen yeni sınıf malzemeler, göstermiş oldukları optik ve elektronik özelliklerin yanı sıra kimyasal kararlılıkları dolayısıyla son zamanlarda büyük ilgi görmektedirler [21-24]. Metalik eleman olarak genellikle geçiş metalleri tercih edilir. Bu tür malzemelerin ilgi görmesinin nedeni film içerisindeki oksit/nitrit oranının ayarlanmasıyla; filmin bant aralığı, optik özellikleri, kristolografik düzeni ve rengi gibi birçok özelliği üzerinde oynama yapılabilmesidir. Bu malzemeler içerisinde en geniş kullanım alanına sahip olan titanyum-oksi-nitrürdür. Oksijen zengini TiN_xO_y filmler metal-yalıtkan-metal kapasitif yapılarda yalıtıcı tabaka olarak kullanılırken nitrojen zengini TiN_xO_y filmler çok iyi bir difüzyon bariyeri olarak kullanılmaktadır [25,26]. Bunların yanı sıra uygun N/O oranının ayarlanması ile TiN_xO_y filmler seçici güneş soğurucu olarak kullanılırlar [27]. Bu tez çalışmasının temelini, bu seçici güneş soğurucu TiN_xO_y filmler oluşturmaktadır.

TiN_xO_y güneş soğurucular üzerinde yapılan araştırmaların büyük bir bölümü M. Lazarov'un çalışmaları üzerine kuruludur. M.Lazarov çalışmalarında kızılötesi bölgede düşük emisyon özellik gösteren bakır (Cu) alttaş üzerine Reaktif Vakum Buharlaştırma tekniği ile farklı N/O oranlarında TiN_xO_y kaplamıştır. Kompozit kaplamalar (metal/dielektrik) şeklinde yetiştirilen TiN_xO_y soğurucu film; TiN_x , (metalik eleman), TiO_y (dielektrik eleman) ve çok az miktarda TiC den oluşmaktadır. Bu film, şekil 2.9'dan görüldüğü üzere sütuna benzer bir yapıya sahiptir. Atmosferik şartların filmler üzerindeki olumsuz etkilerini gidermek üzere görünür bölgede anti-yansıtıcı özellik gösteren SiO_2 ile kaplanmıştır. Kaplama kalınlıkları 70-100 nm arasında değişen soğurucu tabakanın 100°C'deki absorpsiyon ve emisyonu sırasıyla $\alpha_s=0,95$ (%95) $\epsilon_t=0,05$ (%5)'tir. TiN_xO_y /Cu'nun spektral karakteristiği şekil 2.9'daki gibidir.



Şekil 2.9. a) Üç farklı TiN_xO_y için yarıküresel spektral yansıma. (1) Bakır üzerinde pürüzsüz TiN_xO_y , (2) bakır üzerinde pürüzlü TiN_xO_y , (3) bakır üzerinde SiO_2 kaplanmış TiN_xO_y . **b)** Mikroyapı modeli.

$SiO_2/TiN_xO_y/Cu$ üçlüsü vakum içerisinde $400^\circ C$ 'ye kadar termal açıdan kararlı bir yapı sergileyerek $100^\circ C$ 'deki absorpsiyon ve emisyon özelliklerini korur. Yüksek vakum içerisinde kararlı olan bu kaplama, havaya maruz bırakıldığında hemen bozunuma uğrayarak niteliklerini (özellikle emisyon) kaybeder. Bakır alttaş, düşük sıcaklık uygulamaları (düzlemsel güneş kolektörleri $T = 100^\circ C$) için iyi sonuçlar verirken yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun değildir. Bunun sebebi TiN_xO_y filmin yüksek sıcaklıklarda zaman içerisinde bozunuma uğramasıdır. TiN_xO_y filmin bozunma mekanizmasının ilk adımında TiN_xO_y film, alttaş ile etkileşmeksizin kimyasal ve yapısal olarak TiN ve TiO 'e dönüşür. İkinci adımda TiN ve TiO kristal rutile biçimindeki TiO_2 oluşturmak üzere oksitlenir ve bakırın hareketlenmesine yol açar. Bu da film-yansıtıcı ara yüzeyinde pürüzler oluşturur. Üçüncü adımda, kuazilikit film-alttaş karışımı ara yüzey bölgesinde oluşan delikler boyunca yükselir ve film yüzeyinde oksitlenir. Bu, filmin seçici özelliklerini ve mekanik kararlılığını bozar. Dördüncü ve son adımda kimyasal açıdan kararlı amorf titanyum oksit filmler yeniden yapılır ve daha önce bahsedilen delikler içerisinde kristal bakır oksitler oluşur. Ancak bu bakır oksit oluşumu yüksek sıcaklıklarda etkindir.

TiN_xO_y filmin özellikleri film içerisindeki oksit ve nitrit yapılarının birbirine oranlarıyla değişmektedir. TiN_xO_y filmin yapısı; TiN , TiO_2 , TiO ve $TiNO$ gibi kimyasal bağların farklı kombinasyonlardaki karışımından meydana gelmektedir.

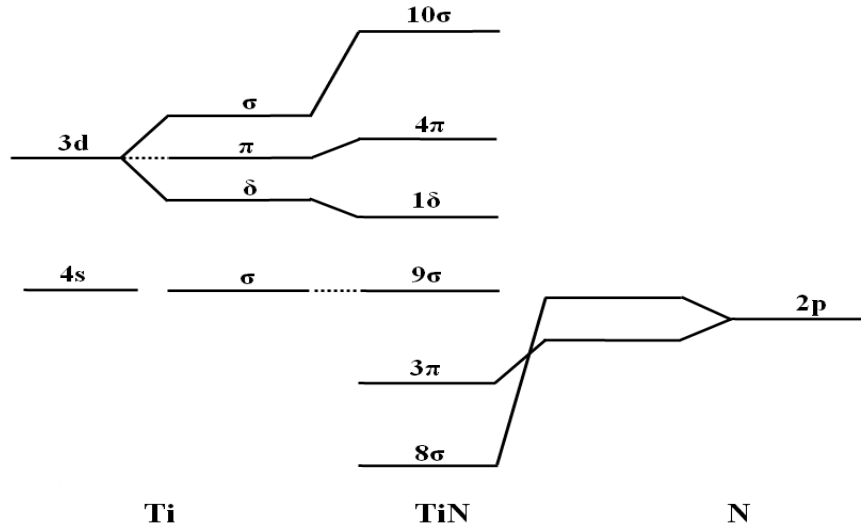
Dolayısıyla film içerisinde sadece oksit ve nitrit yapıları oluşmaz. Bazı koşullarda belirtildiği gibi TiNO yapıları da oluşmaktadır. TiN_xO_y filme ait XRD (X Işını Kırınımı) sonuçlarından bazı oksijen atomlarının fcc TiN yapı içerisinde nitrojen atomlarının yerine geçtiği gözlenmiştir [28]. Bu da yapı içerisinde TiNO bağlarının olduğunu göstermektedir. TiN_xO_y film içerisinde TiNO bağlarının varlığı XPS ile de gözlenmiştir [29-31].

TiN_xO_y filmler kaplama şartlarına bağlı olarak içerisinde bulunabilecek bu dört yapının elektronik yapısı ve optik özelliklerinden etkilenecektir. Bu nedenle film içerisinde oluşabilecek her bir yapıyı kendi içerisinde tek tek ele alıp elektronik yapılarının ve optik özelliklerinin incelenmesi gerekir.

2.8.1. Titanyum Nitrür (TiN)

Titanyum nitrür ince filmler; yüksek kızılötesi yansıtıcılık, yüksek erime sıcaklığı, düşük elektrik öz direnci, yüksek sertlik ve altın renkli görüntü gibi benzersiz özellikler gösterirler. Bu tür filmler; kesici aletlerde aşınmaya dayanıklı kaplama olarak, katı hal aygıtlarda ise difüzyon bariyeri olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sahip oldukları optik özellikleri ile de solar ve dekoratif uygulamalarda çokça kullanılırlar. Bahsedilen tüm bu özellikler TiN_x filmin stokiyometrisine bağlıdır. Titanyumun değerlilik durumunun değişkenliği; çeşitli stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan bileşimlerin oluşmasına olanak tanır. TiN_x filmler, kabaca 1:1 stokiyometriye sahipken NaCl-tipi bir kristal yapı gösterirken, x'in 0,6 ile 1,2 arasındaki değerleri için ise termodinamik açıdan kararlı bir yapı sergilerler.

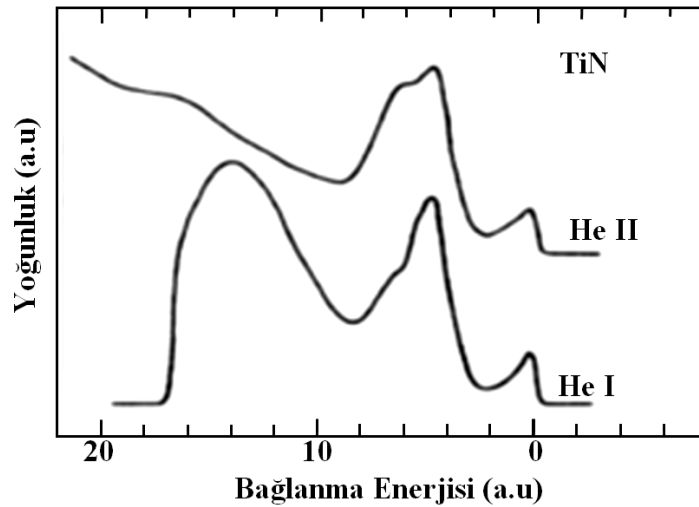
TiN_x bağları Ti3d ve N2p atomik orbitallerin hibritleşmesi sonucu oluşur. Bu hibritleşme nitrojen atomlarından titanyum atomlarına elektron yük transferi ile gerçekleşir. Şekil 2.10'da titanyum metalinin 4s ve 3d atomik orbitalleri ile nitrojenin 2p orbitalinden oluşan moleküler orbitalleri gösterilmektedir.



Şekil 2.10. TiN moleküler orbital diagramı [32].

8 σ ve 3 π moleküler orbitalleri, Ti 3d σ ve 3d π atomik orbitalleri ile üst üste çakışması sonucunda bağ oluşturan nitrojen 2p atomik orbitalleridir. 9 σ orbitali Ti bazlı olup Ti 4s atomik orbitaline karşılık gelir. Aynı şekilde 1 δ moleküler orbitali esasında saf Ti3d δ moleküler orbitalidir. Çünkü civarında uzanan başka bir orbital yoktur. 4 π moleküler orbitali ise titanyum bazlı olup, Ti 3d π -4p π ve nitrojen 2p π atomik orbitallerinin anti-bağ kombinasyonundan oluşmaktadır.

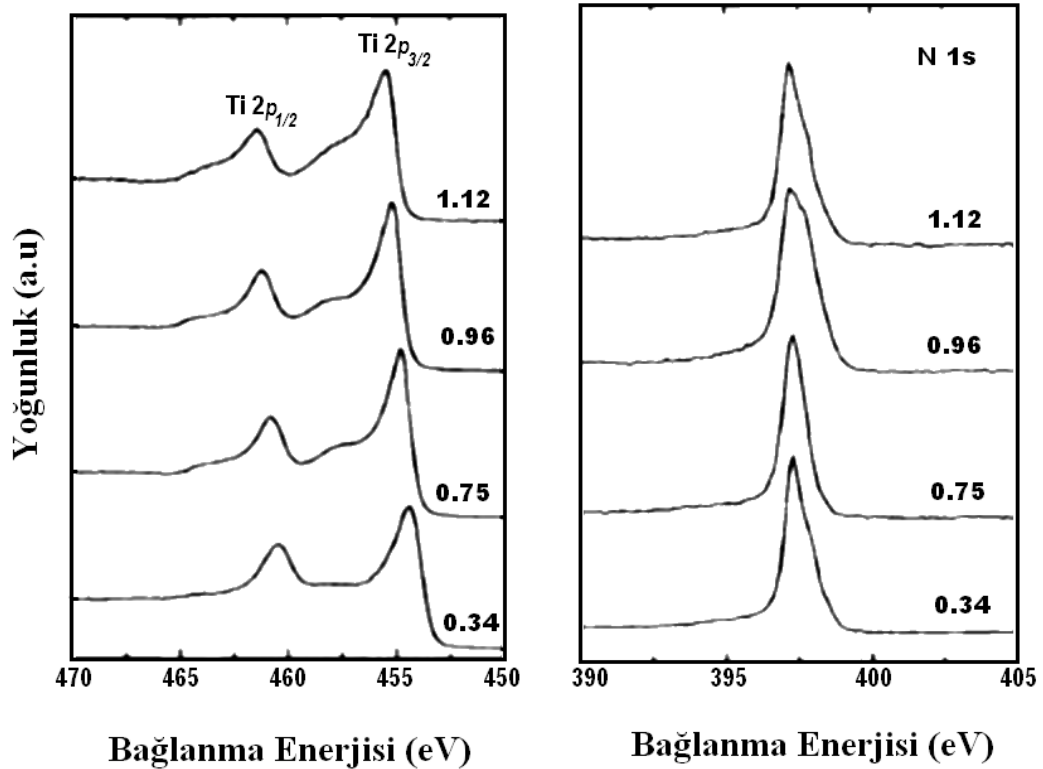
Şekil 2.11’de TiN filmin He-I ve He-II (UPS) radyasyonu ile alınmış valans bant spektrumu verilmiştir.



Şekil 2.11. He-I ve He-II UV kaynakları ile alınmış valans bant spektrumu [33].

TiN'e ait valans bant spektrumunda gözlenen 0-9eV bağlanma enerji aralığındaki pikler, Ti3d ve N2p orbitallerinin hibritleşmesinden meydana gelir. TiN'ün elektronik yapısı, fermi seviyesinin hemen altındaki zayıf bağlı moleküler orbitaller ve fermi seviyesinin hemen üzerindeki boş Ti3d seviyelerinin sebep olduğu küçük bant aralığı nedeni ile metal benzeri özellikler gösterir.

Titanyumun değerlik durumundaki çeşitliliğin filmin stokiyometrisini etkilediği bilinmektedir. Stokiyometri hesaplamaları için birçok teknik kullanılmaktadır. Bunlar Auger Elektron Spektroskopisi (AES), Rutherford Geri-Saçılma Spektroskopisi (RBS) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)'tir. Her biri ultra yüksek vakum gerektiren bu teknikler içerisinde en çok kullanılan teknik XPS'tir. Özellikle AES spektrumunda nitrojen ve titanyum kor piklerinin çakışması, TiN_x filmin stokiyometri hesaplamalarında XPS kullanılmasını gerektirir. Şekil 2.12'de Si alttaş üzerine farklı stokiyometrilere kaplanmış TiN_x filmlere ait Ti2p ve N1s yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları görülmektedir.

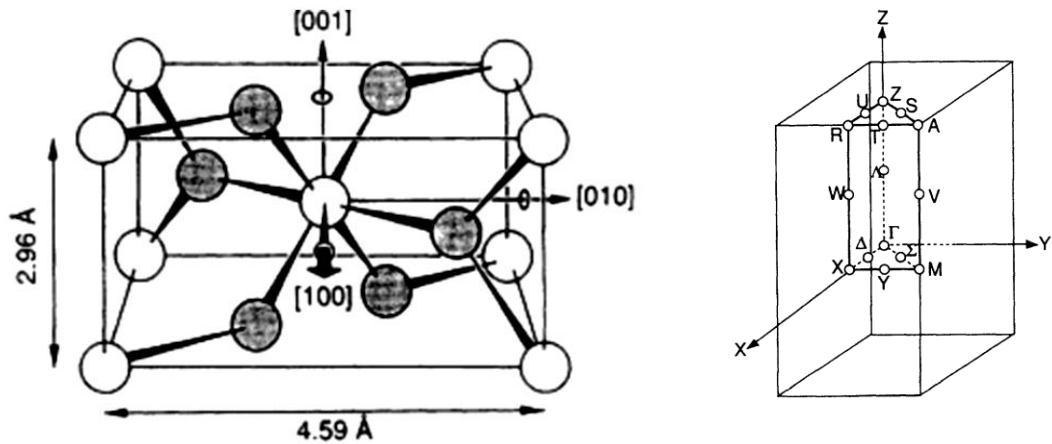


Şekil 2.12. Ti 2p ve N1s ana piklerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu [34].

Farklı stokiyometrilere sahip TiN_x filmlerin azot içeriği arttıkça $\text{Ti}2p$ seviyesine ait pikin bağlanma enerjisi daha yüksek bağlanma enerjilerine doğru kaymaktadır. Bağlanma enerjisinde meydana gelen bu kimyasal kaymalar titanyumun azot ile bileşik oluşturmasının bir sonucudur. $\text{Ti}2p_{3/2}$ ana pikinin bağlanma enerjisi; $\text{TiN}_{0,34}$ için 454,6eV, $\text{TiN}_{1,12}$ için ise 455,4 eV olarak belirlenmiştir. Titanyum ana pikinin aksine $\text{N}1s$ ana pikinin bağlanma enerjisinde ise önemli bir kayma gözlemlenmiştir. $\text{N}1s$ pikinin bağlanma enerjisi $\text{TiN}_{0,34}$ için 397,3eV, $\text{TiN}_{1,12}$ için ise 397,2eV'tur.

2.8.2. Titanyum Dioksit (TiO_2)

TiO_2 'in en sık rastlanan doğal biçimi rutiledir. Rutile bilinen mineraller arasında en yüksek kırılma indisine sahip olanıdır ve yüksek dispersiyon gösterir. Diğer mineral formları anatase ve brookite olarak bilinir. Bu minerallerin hepsi aynı kimyasal formüle fakat farklı yapılara sahiptirler. En az rastlanan yapı anatase yapısıdır. Belli bazı yüksek sıcaklıklarda bu yapılar birbirine dönüşmektedirler. Örneğin 915 °C civarında anatase yapı otomatik olarak rutile yapıya dönüşür ya da 750°C civarında brookite yapı rutile yapıya dönüşmektedir. Rutile ve anatase yapıların her ikisi de fotokatalitik aktivite gösterir. Şekil 2.13'de rutile yapının kristal şekli ve birim hücresi gösterilmiştir.

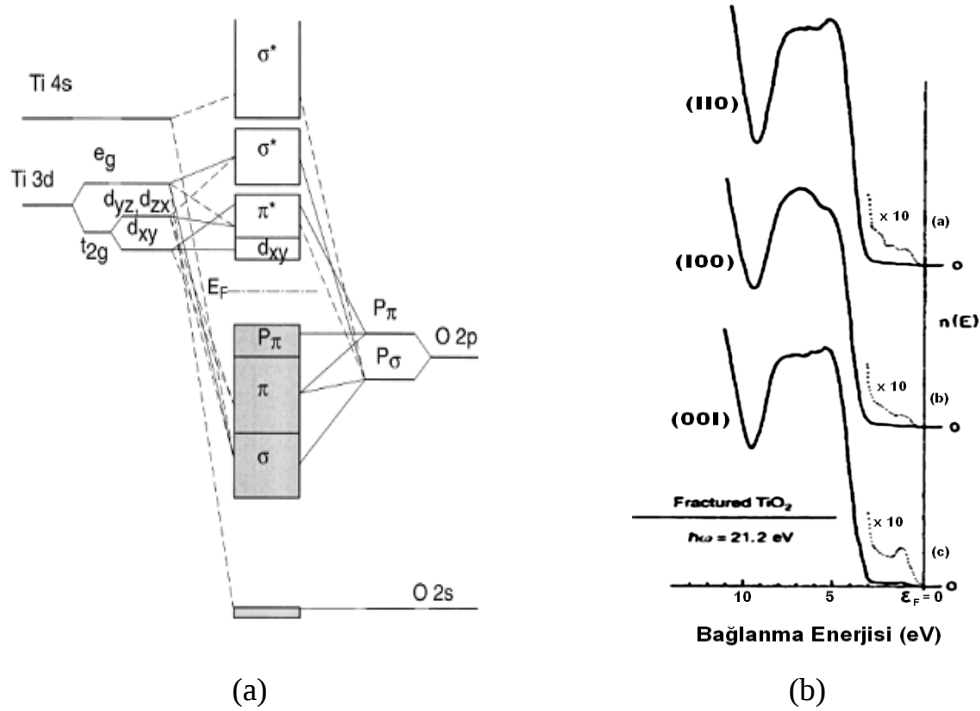


Şekil 2.13. Rutile TiO_2 birim hücresi ve buna karşılık gelen Brillouin zonu. x,y ve z eksenleri sırasıyla $[100]$, $[010]$ ve $[001]$ örgü doğrultularını gösterir [35].

Rutile TiO_2 en yaygın çalışılan geçiş metallerinden biridir. Anatase TiO_2 ; gaz sensörleri, solar hücreler ve hafıza hücre kondansatörlerindeki dielektrikler için gelecek vadeden özelliklere sahiptir. Ayrıca TiO_2 kaplamalar sahip oldukları yüksek

kırılma indisi, görünür ve yakın kızılötesi bölgesindeki yüksek geçirgenlik ile koruyucu optik kaplamalarda kullanılırlar.

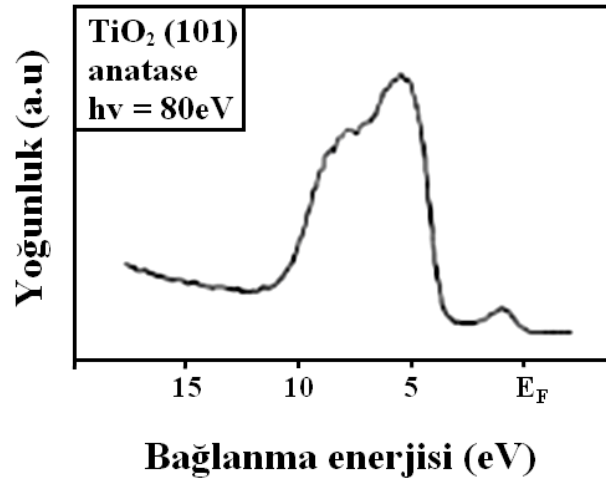
Titanyumun dioksitin sahip olduğu bu optik özellikler valans elektronik yapısıyla yakından ilişkilidir. Şekil 2.14 (a)'da Ti3d ve O2p atomik orbitallerinin hibritleşmesi sonucu oluşan moleküler orbital diyagramı, şekil 2.14 (b)'de ise kırık bulk TiO₂'in (110), (100) ve (001) doğrultularından elde edilen He-I UPS valans bant spektrumu verilmiştir.



Şekil 2.14. a) TiO₂ moleküler orbital diyagramı [36]. b) Kırık bulk TiO₂'in (110), (100) ve (001) doğrultularından alınan He-I valans bant spektrumu [37].

TiO₂ valans bant spektrumu bize optik özellikler hakkında ipucu verir. Spektrumda fermi seviyesinden 3eV a kadar herhangi bir emisyon bandı gözlenmezken ~6eV ve ~8eV civarında iki pik göze çarpmaktadır. Bunlar sırasıyla π* (anti bağ) ve σ (bağ)' ya karşılık gelir. 3eV'a kadar emisyon bandının gözlenmemesi bize TiO₂ bant aralığının bu civarda olduğunu gösterir. Dolayısıyla TiO₂ güneş ışığının yalnızca 3eV ve üzerindeki enerjiye sahip fotonları soğuracaktır ki bu da UV aralığa karşılık gelir ve görünür bölgede TiO₂ geçirgendir.

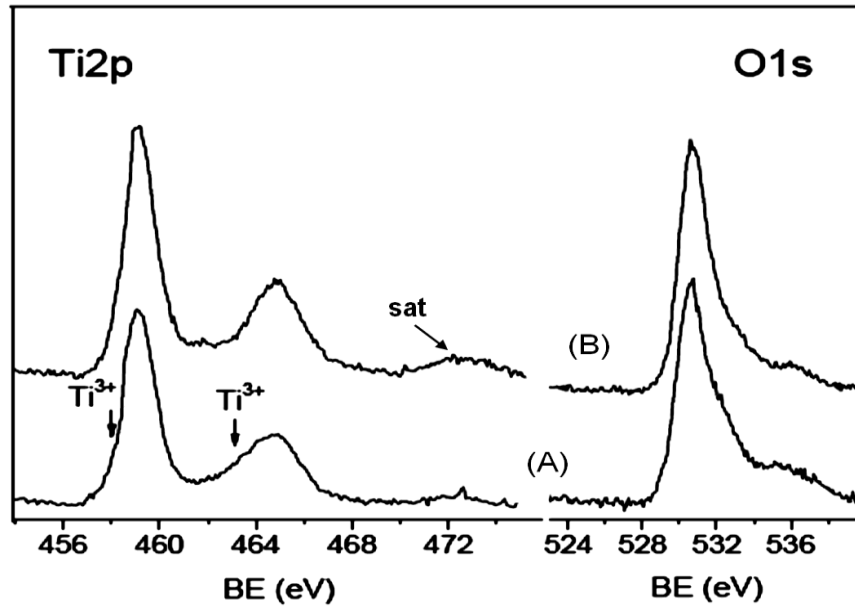
Çoğu zaman TiO_2 kaplama yaparken stokiyometrik kaplama yapılamaz. Stokiyometrik TiO_2 oluşması için titanyumun dört (Ti^{+4}) elektronunu oksijene vermesi gerekir. Ancak bazı özel koşullarda (örneğin kaplamayı belirli sıcaklıklarda gerçekleştirmek gibi) +4 değerlik alır. Çoğu zaman titanyum 3 elektronunu vererek eksik oksijenli yapı oluşmasına neden olur. Şekilde stokiyometrik olmayan (eksik oksijenli) yapının valans bant spektrumu verilmiştir.



Şekil 2.15. Eksik oksijenli Anatase TiO_2 yüzeyinin valans spektrumu [36].

Spektrumdan görüldüğü üzere 1eV civarında Ti 3d durumlarına ait bir emisyon bandı gözlenmektedir. Yani hala Ti 3d durumları kısmen doludur. Mükemmel bir TiO_2 yüzeyinden alınan valans bant spektrumunda Ti 3d'deki elektronlar oksijene verildiği için herhangi bir emisyon gözlenmemelidir. Defekt olarak adlandırılan bu Ti 3d durumlarının varlığı optik özellikler üzerinde mutlaka bir etki yaratacaktır.

Stokiyometrik TiO_2 film elde edemediğimizi belirlemenin yollarından birisi de XPS kullanmaktır. XPS daha önce bahsedildiği üzere stokiyometri hesaplarında kullanılan bir yöntem olup belirli bağlanma enerjilerindeki karakteristik piklerden film içerisindeki yapıların belirlenmesine olanak sağlar.



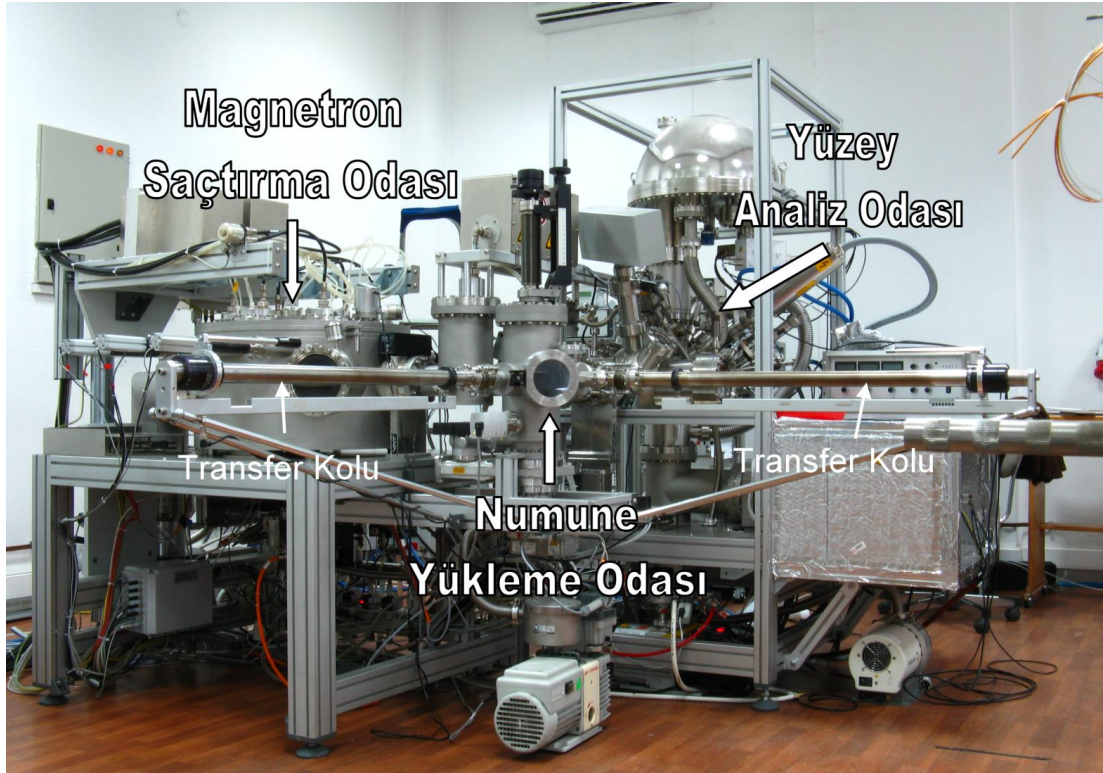
Şekil 2.16. Sıvı faz kaplama ile hazırlanan TiO_2 tabakaların yüzeylerinden alınan $\text{Ti}2p$ ve $\text{O}1s$ kor seviyelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu [38].

Şekil 2.16’da sıvı faz kaplama (SFK) yöntemiyle hazırlanan filmlere ait spektrumlar verilmiştir. Grafiğin alt kısmındaki spektrumlar kaplamadan önce ve sonra hiçbir işleme tabi tutulmamış örneğe (A) aitken üstteki spektrumlar ise 500K’de tavlanma işlemine tabi tutulan örneğe (B) aittir. A örneğinin $\text{Ti}2p_{3/2}$ ana pikinin bağlanma enerjisi 459,1eV’tur ve 458,0eV’da bir omuz göze çarpmaktadır. Bunlar sırasıyla Ti^{+4} ve Ti^{+3} oksidasyon durumuna karşılık gelirler. Yani film içerisinde hem TiO_2 hem de Ti-O bulunmaktadır. $\text{O}2p$ spektrumuna bakarak da aynı sonuca ulaşmak mümkündür. 530,6 eV’daki pik aynı şekilde Ti^{+4} oksidasyonuna, 532,1eV’daki omuz ise Ti^{+3} oksidasyonuna karşılık gelir. 500K’de ısıtılma işlemine tabi tutulan B örneğinin $\text{Ti}2p$ spektrumuna bakıldığında, A örneğinde gözlenen 458,0eV’daki omuzun kaybolduğu sadece 459,1eV’daki pikin varlığını sürdürdüğü görülmektedir. Buradan film yüzeyinin TiO_2 yapıda olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca ana pikin 14eV ötesinde güçlü bir satelit piki görülmektedir ki bu da TiO_2 ’in karakteristik özelliklerinden birisidir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde farklı stokiyometrilerdeki TiN_xO_y ince film soğurucuların DC Darbeli Magnetron Saçtırma tekniği ile kaplanmasından, kaplanan filmlerin kimyasal stokiyometrilерinin belirlenmesinde ve elementel analizinde kullanılan spektroskopik yöntem; XPS'ten bahsedilmektedir.

Tez çalışması boyunca ince filmlerin kaplanması ve kimyasal stokiyometrilерin belirlenmesinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Nanoteknoloji Laboratuvarı'nda bulunan şekil 3.1'deki sistem kullanılmıştır.



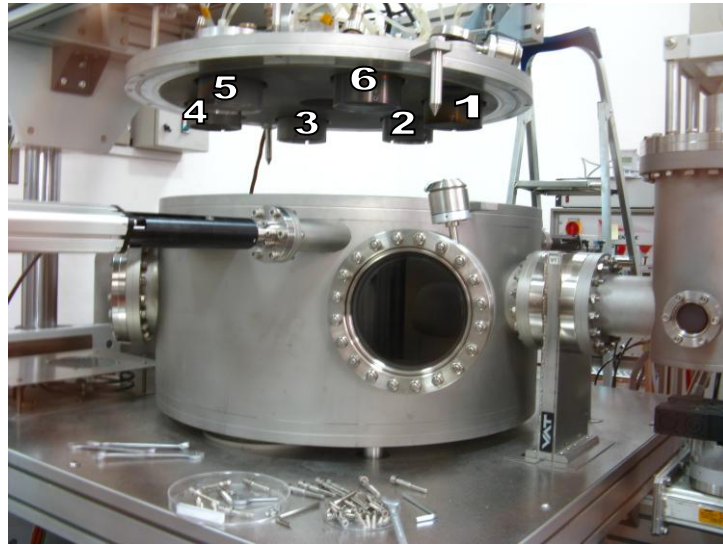
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan numune sentezleme ve analiz cihazı.

Numune yükleme, magnetron saçtırma ve yüzey analiz vakum odalarından oluşan tümleşik sistem, ultra yüksek vakum şartları ($<10^{-10}$ mbar) sağlayan turbo moleküler, cryo ve iyon pompalarla donatılmıştır. Yükleme odası numunelerin atmosfer ortamından sistem içerisine giriş yaptığı kısımdır. Şekilde görülen transfer kolları sayesinde vakum şartları bozulmaksızın bölümler arası geçiş

yapılabilmektedir. Böylelikle magnetron saçtırma odasında kaplanan ince filmlerin atmosferik ortama çıkarılmadan yüzey analizleri yapılabilmektedir.

3.1. Magnetron Saçtırma ile Film Kaplama

Tez çalışması boyunca yapılan kaplamalar şekil 3.1'deki sistemin magnetron saçtırma odasında gerçekleştirildi. Bu kısımda şekil 3.2'den görüldüğü üzere toplam altı adet hedef malzeme bulunmaktadır. Çalışılacak malzemelerin fiziksel özelliklerine göre bu hedef malzemeler için farklı güç kaynakları kullanılır. Bu güç kaynaklarının 2 tanesi RF (Radio Frequency), 3 tanesi DC (Direct Current) ve 1 tanesi PDC (Pulsed Direct Current)'dir. Hedef malzemenin yalıtkan veya manyetik olması durumunda RF güç kaynağı kullanılırken, iletken malzemelerin kaplamasında ise DC güç kaynakları kullanılmaktadır.



Şekil 3.2. Magnetron Saçtırma Odası.

Bu çalışma boyunca titanyum hedef malzeme saf metallerin ki gibi bir kaplama oranına sahip yüksek kaliteli dielektrik (özellikle oksit ve nitritler) film büyötmeye olanak sağlayan PDC güç kaynağına yerleştirildi.

Magnetron saçtırma odasında bulunan dönebilir numune tutucu sayesinde numune arzu edilen hedef malzemenin altına getirilerek kaplaması yapılabilmektedir.

Hedef malzeme ile alttaş arası mesafe 49-122 mm arasındaki herhangi bir değerde sabitlenerek kaplama gerçekleştirilebilir. Magnetron saçtırma vakum odasında numune, seramik ısıtıcı ile 1500°C'ye kadar ısıtılabilir. Numunelerin vakum içerisinde ısıtılması; hem numunelerin atmosfer ortamından vakum ortamına alındıktan sonra yüzey bozukluklarının ortadan kaldırılması hem de film büyütme sırasında numunelerin istenen sıcaklıkta tutulabilmelerini sağlamaktadır. Numunelerin kaplama sırasında istenen sıcaklıklarda tutulabilmeleri; istenen kimyasal oranlara ulaşılması, yapıların kararlılıkların sağlanması ve de kaplama hızının değiştirilmesi gibi birçok seçeneği sunmaktadır.

Magnetron saçtırma sisteminin en önemli gereksinimlerinden olan gazların %99,9999'luk saflıkta sisteme girebilmeleri için filtrelerden geçirilmektedir. TiN_xO_y filmlerin kaplanması için gereken gazların (Ar, O_2 ve N_2) sisteme girişi ise MFC (Mass Flow Control) adı verilen kontrollü aparatlarla yapılmaktadır.

Büyütülen filmlerin kalınlıklarının belirlenmesinde Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) cihazı kullanılmaktadır. QCM, bir piezo elektrik kristali yardımıyla kaplanan malzemenin fiziksel parametrelerini kullanarak filmin kalınlığını belirler. QCM' e girilen fiziksel özellikler kaplanacak malzemenin yoğunluğu, akustik empedansı ve tooling faktörüdür. Tooling faktörü de alttaş malzeme ile hedef malzeme arasındaki mesafeye bağlı empirik olarak hesaplanan bir değerdir. X ışını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) tekniği ile QCM'in kalibrasyonun yapılarak 0,1Å hassasiyette kaplama gerçekleştirilebilmektedir.

3.1.1. Alttaş Malzemelerin Temizliği

Çalışma boyunca her biri farklı amaçlarda kullanılmak üzere farklı iki alttaş; gümüş ve kuvars cam kullanıldı.

Gümüşün alttaş olarak tercih edilmesinin nedeni; gümüşün, titanyum kadar oksijene duyarlı olmaması dolayısıyla da ince filmlerin XPS ile stokiyometri çalışmaları sırasında zorluk çıkarmamasıdır. (1cm×1cm) boyutlarında kesilen gümüş

alttaşlar, UHV (Ultra Yüksek Vakum) şartlarındaki sistem içerisine alınmadan önce el ile teması sırasında oluşan kirlilikten arındırılmak üzere yüksek saflıkta etanol ile temizlendi. Atmosfer ortamından vakum ortamına alınan alttaş malzemelerin, atmosferik ortamda iken yüzeylerinde kirlilikler (karbon tabakası) oluşmaktadır. Sayısal olarak ifade edilirse 10^{-6} sn'de 1ML (ML = monolayer) karbon kaplaması gerçekleşmektedir. Gümüş alttaşların atmosferik ortamda iken yüzeylerinde oluşan bu yüzey kirlilikleri, şekil 3.1'de numune yükleme ile magnetron saçtırma odaları arasında yer alan 'Sputter Etching' kısmında, argon plazması yardımıyla kazındı. Gümüş alttaşlara kazıma işlemi, RF güç kaynağı ile 30W'lık güç uygulanarak 1,5sccm saçtırma gazı argon ile yaklaşık 5dk boyunca yapıldı. Ayrıca bu işlem aynı gümüş alttaşın farklı kaplamalarda tekrar kullanılması için kaplanan filmin kazınmasında kullanıldı. Alttaş malzemelerin yüzeylerinde bu kazıma işleminin yapılmaması durumunda hazırlanan filmlerin birçok fiziksel ve kimyasal özelliği üzerinde istemeyen etkilerin oluşmasına neden olmaktadır. Optik geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan (25×25mm-kalınlık:1mm) kuvars alttaşlar ise yine kaplama sistemi içerisine alınmadan önce yüksek saflıkta etanol ile ultrasonik banyoda 10dk temizlendi.

3.1.2. Titanyum Nitrür ve Titanyum Dioksit İnce Film Hazırlanması

TiN_xO_y filmlerin XPS ile kimyasal bağlarının karakterize edilebilmesi için; içeriğinde var olabilecek bağların, XPS spektrumunda hangi bağlanma enerjisine karşılık geldiğinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle çalışmanın ilk adımı olarak gümüş alttaşlar üzerine, TiO_2 ve TiN kaplanarak XPS spektrumunda karşılık geldiği bağlanma enerjileri belirlendi.

Titanyum Dioksit Kaplama

TiO_2 film oluşturmak üzere kullanılan gümüş alttaş, taban basıncı $<5 \times 10^{-8}$ mbar'a düşürülmüş saçtırma sistemine alınarak Ti hedef malzemenin altına getirildi ve hedef malzeme ile alttaş arası mesafe 70mm olarak ayarlandı. Ti hedef malzemenin PDC güç kaynağı 150V'a, argon ve oksijen gaz akışları ise sırasıyla 3sccm ve 1sccm'e ayarlandı. Kaplama süresince alttaş sıcaklığı 400°C'de sabit

tutuldu ve kaplama işlemi bittikten sonra argon gazı kapatılıp soğumaya bırakıldı. Yapılan bu son işlem yüzeyde bulunan eksik oksijenli titanyumların TiO_2 oluşturmak üzere yeniden yapılanmaları için yapıldı.

Titanyum, oksijene maruz bırakıldığında her zaman TiO_2 oluşturmaz. Bazı koşullarda titanyum 4 valans elektronunu vermek (Ti^{+4}) yerine üç ya da daha az elektronunu vererek eksik oksijenli (suboxide) bir yapı oluşturmaya neden olur. PDC güç kaynağının 50V değerinde, 3sccm argon gazı ve 0,3sccm oksijen gazıyla oda sıcaklığında, (hedef alttaş arası mesafe 70mm) gümüş alttaş üzerine yapılan kaplama böyle bir yapıya örnek gösterilebilir. Eksik oksijenli filmin hazırlanma nedeni; daha ileriki aşamalarda TiN_xO_y filmin kimyasal bağlarının yorumlanmasında kullanılacak olmasıdır.

Titanyum Nitrür Kaplama

TiN film için saçtırma parametreleri bilinmediğinden 150V'da farklı gaz akış (Ar/N_2) oranlarında kaplamalar yapılarak TiN eldesi için uygun kaplama şartları belirlenmeye çalışıldı. Hedef alttaş mesafesi 70mm'ye ayarlanan ve oda sıcaklığında hazırlanan filmlerin kaplama şartları Tablo 3.1'deki gibidir.

Tablo 3.1. Farklı Ar/N_2 oranlarında hazırlanan filmlerin kaplama şartları.				
Kaplama Voltajı(V)	Ar(sccm)	N_2 (sccm)	Kaplama Hızı ($\text{\AA}/s$)	Kaplama kalınlığı ($\text{\AA}$)
150V	3 sccm	1 sccm	0,6-0,7 $\text{\AA}/s$	250 $\text{\AA}$
150V	3 sccm	1,5 sccm	0,6 $\text{\AA}/s$	280 $\text{\AA}$
150V	3 sccm	2 sccm	0,6-0,5 $\text{\AA}/s$	240 $\text{\AA}$
150V	3 sccm	2,5 sccm	0,5 $\text{\AA}/s$	250 $\text{\AA}$
150V	3 sccm	3 sccm	0,4-0,5 $\text{\AA}/s$	260 $\text{\AA}$

Tablo 3.1'de verilen kalınlıklar QCM ile titanyumun parametreleri kullanılarak belirlendi. Dolayısıyla belirlenen kalınlıklar, TiN filmlerin gerçek kalınlıklarını vermez sadece kalınlık ve kaplama hızı hakkında yaklaşık fikir edinmemizi sağlar. Bu noktada bizim için yeterli bir bilgidir.

TiN ve TiO₂ kaplaması sırasında titanyum hedef malzemenin zehirlendiği yani hedef malzemenin yüzeyinde oksit ve nitrür oluşturduğu gözlemlendi. Bu nedenle kaplamalar arasında farklı bir alttaş üzerine (200V; Ar=2,5sccm; 400Å) titanyum kaplanarak hedef malzeme temizlendi. Bu işlem titanyumun nitrojen, oksijen ya da her ikisine birden maruz kaldığı kaplamaların ardından tekrarlanmıştır.

3.1.3. TiN_xO_y İnce Film Hazırlanması

TiN_xO_y filmler , %99,99 saflıktaki Ti hedef malzemenin saçtırma gazı iyonize argon ile kazınırken sistem içerisine belirli oranlarda N₂ ve O₂ gazlarının verilmesiyle kaplanır.

Farklı Kaplama Voltajlarında TiN_xO_y İnce Film Hazırlama

TiN_xO_y ince filmlerin kaplama parametreleri bilinmediğinden PDC güç kaynağının farklı voltaj değerlerinde kaplamalar yapılarak, kaplama voltajının filmler üzerindeki etkileri araştırıldı. Gümüş alttaş üzerine farklı voltaj değerlerinde yapılan kaplamalar boyunca kullanılan sabit saçtırma parametreleri aşağıdaki gibidir:

Hedef malzeme ile alttaş arası mesafe	: 70mm
Argon Gaz Akış Miktarı	: 3sccm
N ₂ Gaz Akış Miktarı	: 2,5sccm
O ₂ Gaz Akış Miktarı	: 0,13sccm
Ön Kaplama Süresi	: 60s
Alt-katman Sıcaklığı	: Oda Sıcaklığı (T=19°C)

Yukarıdaki saçtırma parametreleri kullanılarak 250V-50V arasında kaplamalar yapıldı. Tablo 3.2. voltaj değerlerine karşılık, kaplama hızları (Å/s), kalınlıkları (Å) ve de kaplama sırasındaki basıncı göstermektedir. Kaplama kalınlıkları, QCM ile titanyumun parametreleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Tablo 3.2. Farklı voltajlarda hazırlanan TiN_xO_y ince filmlerin kaplama şartları.

Uygulanan Voltaj(V)	Kaplama Hızı ($\text{\AA}/s$)	Kaplama Kalınlığı($\text{\AA}$)	Kaplama Süresi (s)	Çalışma Basıncı (mbar)
50 V	0,1-0,2 $\text{\AA}/s$	216 $\text{\AA}$	1800 s	$3,7-3,9 \times 10^{-3}$ mbar
100 V	0,4 $\text{\AA}/s$	260 $\text{\AA}$	730 s	$3,5-3,75 \times 10^{-3}$ mbar
140 V	0,4-0,5 $\text{\AA}/s$	156 $\text{\AA}$	156 s	$3,3-3,4 \times 10^{-3}$ mbar
150 V	0,7-0,6 $\text{\AA}/s$	250 $\text{\AA}$	406 s	$3,6-3,75 \times 10^{-3}$ mbar
160 V	0,7 -0,6 $\text{\AA}/s$	195 $\text{\AA}$	300 s	$3,1-3,3 \times 10^{-3}$ mbar
200 V	0,7-0,8 $\text{\AA}/s$	230 $\text{\AA}$	304 s	$3,2-3,4 \times 10^{-3}$ mbar
250 V	0,9-1,0 $\text{\AA}/s$	220 $\text{\AA}$	223 s	$3,4-3,5 \times 10^{-3}$ mbar

Farklı Gaz Akışlarında TiN_xO_y İnce Film Hazırlama

TiN_xO_y ince film hazırlamanın ikinci adımında PDC güç kaynağının 100V değerinde ve farklı gaz akışlarında (O_2 ve N_2) kaplamalar yapılarak, gaz akış oranlarıyla film içerisindeki oksijen ve azot oranlarının nasıl değiştiği araştırıldı. Gümüş alttaşı üzerine kaplanan filmlerin kaplama şartları tablo 3.3’de özetlenmiştir.

Tablo 3.3. 100V’da farklı gaz akış oranlarında (N_2/O_2) hazırlanan TiN_xO_y ince filmlerin kaplama şartları.

Ar(sccm)	O_2 (sccm)	N_2 (sccm)	Kaplama Hızı($\text{\AA}/s$)	Kaplama Kalınlığı $\text{\AA}$	Kaplama Süresi (s)
3sccm	0,3sccm	2,5sccm	0,3-0,2 $\text{\AA}/s$	173 $\text{\AA}$	482 s
3sccm	0,2sccm	2,5sccm	0,4-0,5 $\text{\AA}/s$	154 $\text{\AA}$	350 s
3sccm	0,13sccm	2,5sccm	0,4-0,3 $\text{\AA}/s$	130 $\text{\AA}$	380 s
3sccm	0,13sccm	2sccm	0,4-0,3 $\text{\AA}/s$	150 $\text{\AA}$	430 s
3sccm	0,13sccm	1,5sccm	0,4-0,3 $\text{\AA}/s$	140 $\text{\AA}$	400 s
3sccm	0,13sccm	1sccm	0,4-0,3 $\text{\AA}/s$	181 $\text{\AA}$	470 s

Bu çalışma boyunca kaplanan TiN_xO_y filmlerin alttaşı (Ag) ile hedef malzeme arası mesafesi 70mm’de, kaplama sıcaklığı 18-19°C’de sabit tutulmuştur.

Optik Ölçümler için Farklı Stokiyometrilere TiN_xO_y İnce Film Hazırlama:

Tez çalışmasının en önemli amacı farklı kimyasal içeriklere sahip TiN_xO_y filmlerin optik özelliklerinin araştırılmasıydı. x ve y değişiminin optik özellikler üzerindeki etkilerini belirlemek üzere farklı stokiyometrilere sahip filmler hazırlandı. Kuvars alttaş üzerine yapılan kaplamaların deneysel şartları tablo 3.4’de özetlenmiştir.

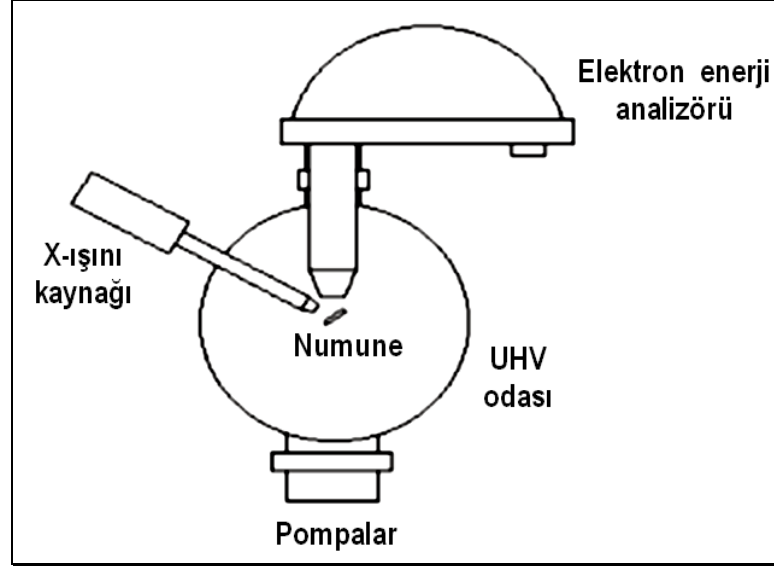
Tablo 3.4. Farklı gaz akışları ve farklı voltaj değerlerinde kaplanan filmlerin deneysel şartları.

Numune	Kaplama Voltajı(V)	Ar(sccm)	O ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	Kaplama Hızı(Å/s)	Kaplama Kalınlığı(Å)
A	200V	3sccm	0,13sccm	2,5sccm	0,7-0,8 Å/s	225Å
B	150V	3sccm	0,2sccm	2sccm	0,5-0,6 Å/s	185Å
C	100V	3sccm	0,2sccm	2,5sccm	0,3-0,4 Å/s	208Å
D	100V	3sccm	0,3sccm	2,5sccm	0,2-0,3 Å/s	173Å

Tablo 3.4’de verilen kaplama hızı ve kaplama kalınları daha önce de vurgulandığı üzere QCM ile titanyumun parametreleri ile belirlenmiştir. Bu numunelerin optik ölçümlerde kullanılacak olması nedeniyle filmlerin gerçek kalınlıkları bilinmesi gerekir. Dolayısıyla her bir şart için silisyum alttaş üzerine kaplama yapılarak filmlerin gerçek kalınlıkları profilometre ile belirlendi. Tablo 3.4’de verilen her bir kalınlık $\sim 270\text{Å}$ ’e karşılık gelmektedir.

3.2. XPS ANALİZİ

Numunelerin yüzey analizleri şekil 3.1’deki sistemin yüzey analiz vakum odasında gerçekleştirildi. Magnetron Saçtırma kısmında hazırlanan numunelerin; elementel analizleri, kimyasal stokiyometri ve bağlarını belirlemek üzere XPS analizleri yapıldı. XPS ölçümlerinde kullanılan temel elemanlar şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. XPS analizi için temel elemanlar.

Çalışma boyunca x-ışını kaynağı olarak 300W'lık Al K_{α} (15kV,20mA) kullanıldı. Filmlerin yüzeylerinden yayımlanan fotoelektronların kinetik enerjileri SPECS GmbH PHOIBOS 150 markalı bir elektron enerji analizörü tarafından analiz edildi.

XPS ölçümleri geniş tarama ve yüksek çözünürlüklü tarama olmak üzere iki şekilde gerçekleştirildi. Elementel analiz için alınan geniş tarama spektrum; analizörün 30eV'luk sabit bir geçiş enerjisi altında, 1300-(-5)eV enerji aralığında 1eV'luk aralarla 5'er kez alındı. Kimyasal bağ ve stokiyometrilere belirlenmesinde kullanılan yüksek çözünürlüklü taramalarda ise yine 30eV'luk geçiş enerjisi ile 0,1eV aralıklarla ve 10 kez tekrarlanarak kaydedilmiştir.

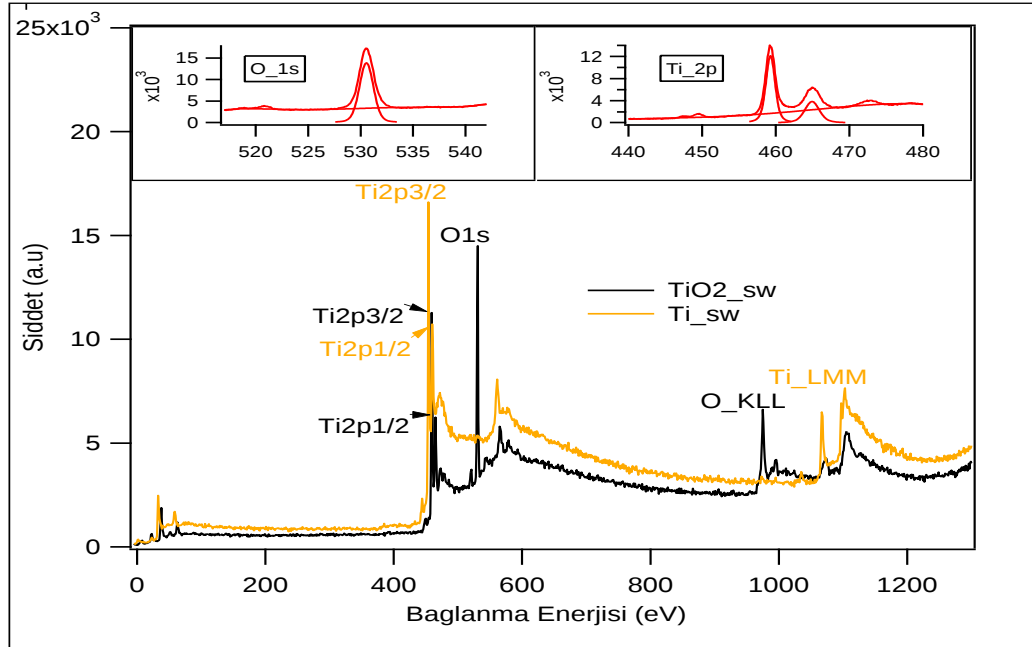
Hazırlanan filmlerin stokiyometrilere belirlenmek üzere Ti2p-O1s-N1s kor seviyelerinden alınan yüksek çözünürlüklü piklerin altında kalan alanlar (2.21) formülü ile hesaplanan ASF'ye bölünür. Tez çalışması boyunca stokiyometri hesaplamalarını yapabilmek için IGOR 4.1 programı kullanıldı. Bu hesaplama sırasında inelastik saçılmaya uğrayan elektronların oluşturduğu background (ikincil elektronlar), uygun integral fonksiyonu kullanılarak çıkarıldı ve her bir elementi simgeleyen pikler içinse *lorentzian* ve *gaussian* fonksiyonların süperpozisyonu olan *voight* fonksiyonu kullanılarak fit yapıldı. Fit işlemi sırasında Ti2p_{3/2} ve Ti2p_{1/2} pikleri arasında olması gereken alan oranı $\frac{1}{2}$ korunmaya çalışıldı.

Stokiyometri hesaplamalarında kullanılan ASF, x-ışını kaynağının analizöre bakma açısına ve elementin cinsine göre değişkenlik göstermektedir. Tez çalışmasında kullanılan sistemde x-ışını kaynağımızın açısı $54,7^\circ$ olup Ti2p, O1s ve N1s için ASF' ler sırasıyla 2,001 / 0,711 / 0,477'dir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLARI

4.1. Titanyum Nitrür ve Titanyum Dioksit İnce Filmlerin XPS sonuçları

Kaplama şartları Bölüm 3.2.1’de verilen TiO_2 filmin XPS spektrumu şekil 4.1’deki gibidir.



Şekil 4.1. Ti ve TiO_2 filmlerin geniş tarama XPS spektrumu. İç kısımdaki grafikler Ti2p-O1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitleri göstermektedir.

Şekil 4.1’den görüldüğü üzere TiO_2 filmin geniş tarama XPS spektrumunda sadece titanyum, oksijen ve bunlara ait Auger pikleri bulunmaktadır. Dolayısıyla filmin yapısını sadece oksijen ve titanyum atomları oluşturur.

Hazırlanan filmin stokiyometrisini belirlemek için şekil 4.1’deki O1s ve Ti2p ana piklerine yapılan fitlerden belirlenen alanların uygun ASF değerlerine bölünüp, titanyum ve oksijen oranlaması yapılırsa;

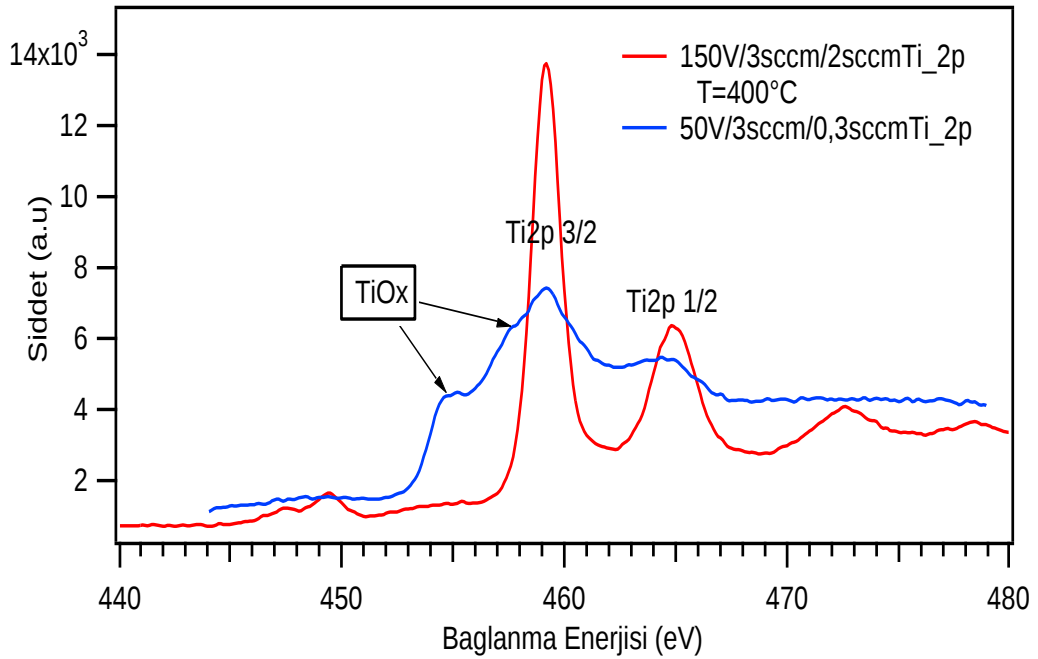
$$Ti = \frac{33186,62}{2,001} = 16585,02$$

$$O = \frac{23902,17}{0,711} = 33617,67$$

$$\frac{O}{Ti} = \frac{33617,67}{16585,02} = 2,027$$

sonucuna ulaşılır ki bu da bize TiO_2 oluşturduğumuzu gösterir. TiO_2 filmin şekil 4.1’deki $Ti2p$ ve $O1s$ kor seviyelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumuna yapılan fitten (iç kısımdaki spektrum) $Ti2p_{3/2}$ ve $Ti2p_{1/2}$ ’ye ait piklerin bağlanma enerjilerinin sırasıyla 459,28eV ve 464,93eV, $O1s$ pikinin bağlanma enerjisinin ise 530,55eV olduğu saptanmıştır. Bu bulgular literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir [39,40].

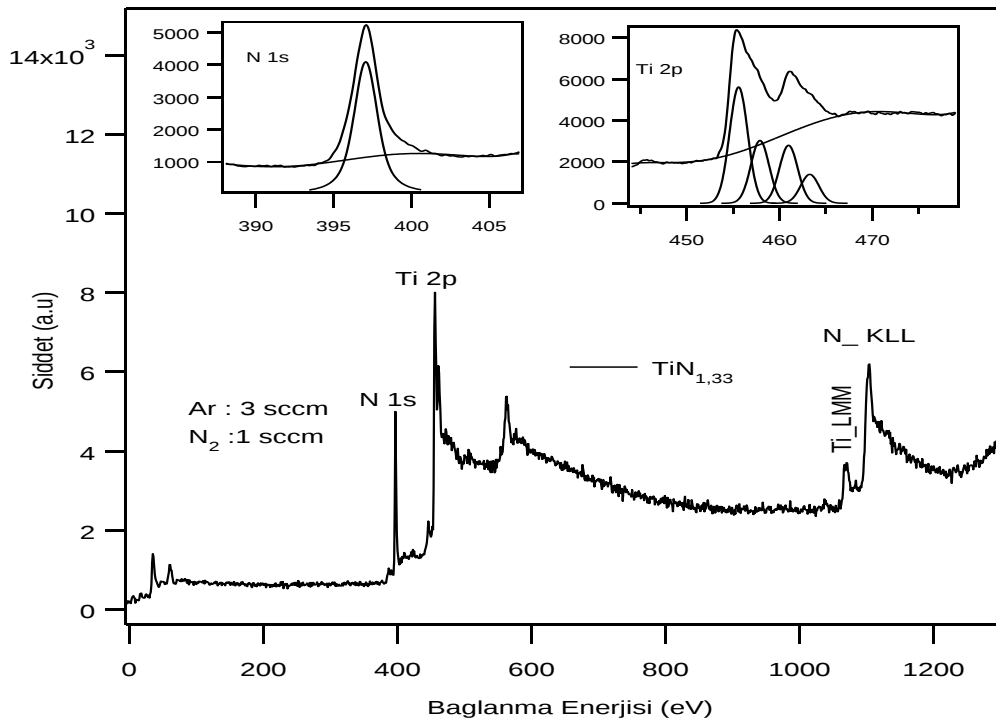
Şekil 4.2’ de TiO_2 ve TiO_x filmlerin $Ti2p$ kor piklerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları verilmiştir.



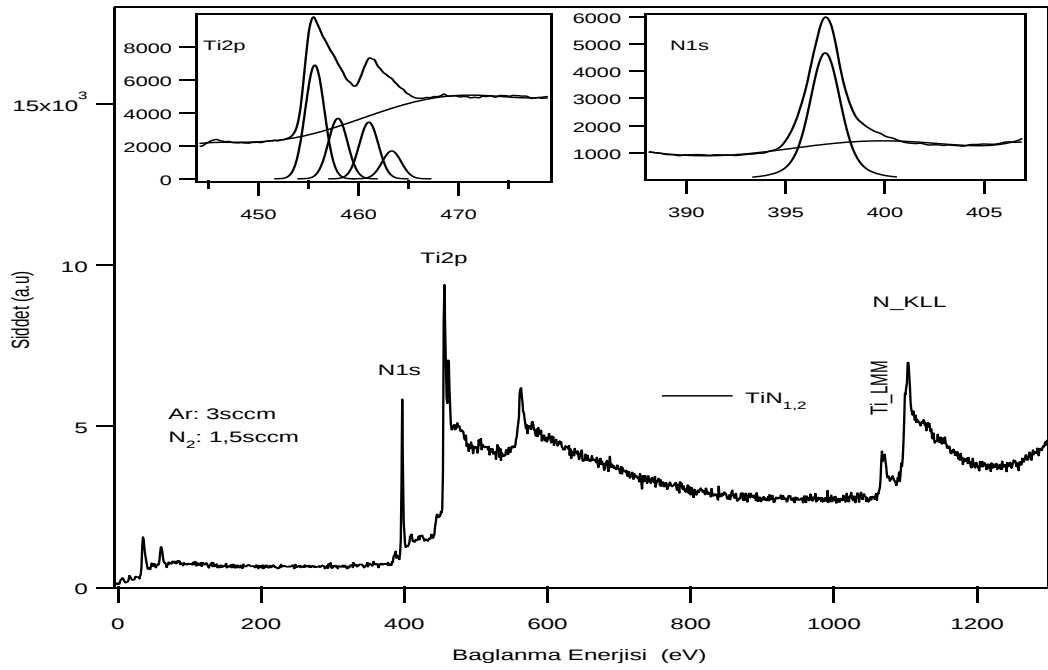
Şekil 4.2. TiO_2 ve TiO_x ince filmlerin $Ti2p$ kor piklerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu. Kırmızı ve keskin pik TiO_2 ’i, mavi ve geniş dağılım gösteren pik ise eksik oksijenli (TiO_x) yapıyı temsil etmektedir.

Spektrumdan görüldüğü üzere TiO_2 (kırmızı) yapısı oluştuğunda pikler keskin iken TiO_x yapısında pikler geniş bir dağılım göstermektedir. $\text{TiO}_x\text{-Ti2p}_{3/2}$ pikinde 455,2eV ve 457,8eV'da gözlenen omuzlar titanyumun eksik oksijenli yapısına karşılık gelmektedir [41,42]. Belirlenen bu bağlanma enerjileri TiN_xO_y filmlerin XPS ile kimyasal bağları karakterize edilirken referans olarak kullanıldı.

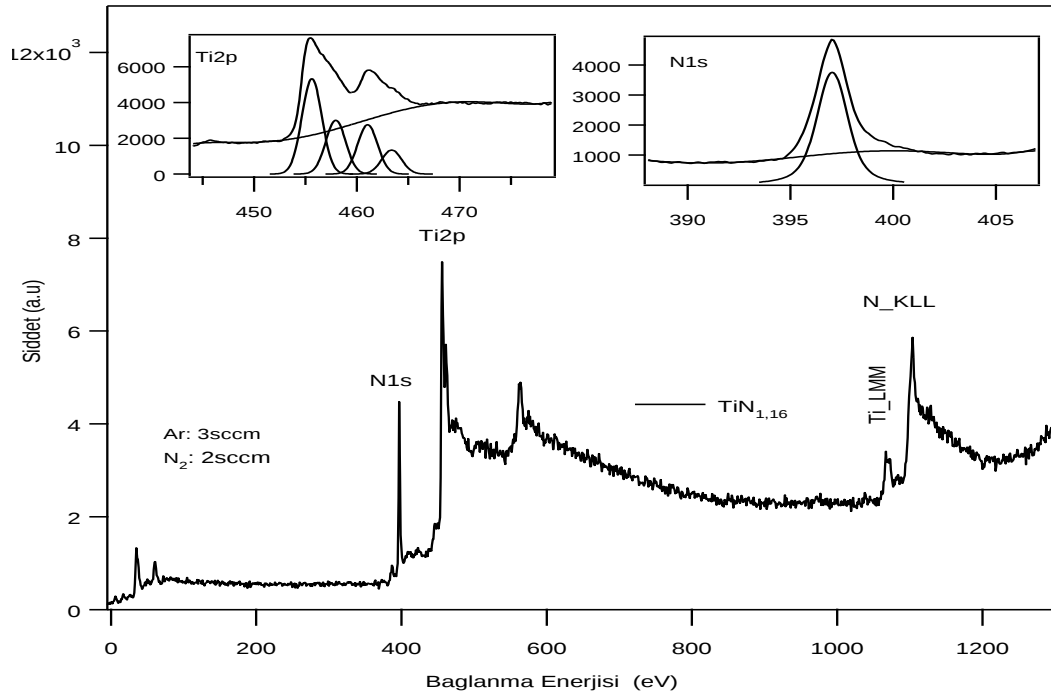
Kaplama şartları tablo 3.1'de verilen TiN_x ince filmlere fitler yapılarak stokiyometrilere belirlenmiştir. Stokiyometri hesapları TiO_2 için ayrıntılı şekilde verildiğinden bundan sonraki kapmalar için stokiyometri hesaplamalarına yer verilmemiştir. Şekil 4.3'den şekil 4.7'ye kadar olan spektrumların iç kısımlarındaki Ti2p-N1s kor seviyelerinden alınan yüksek çözünürlüklü piklere yapılan fitten belirlenen film stokiyometrilere tablo 4.1'de özetlenmiştir.



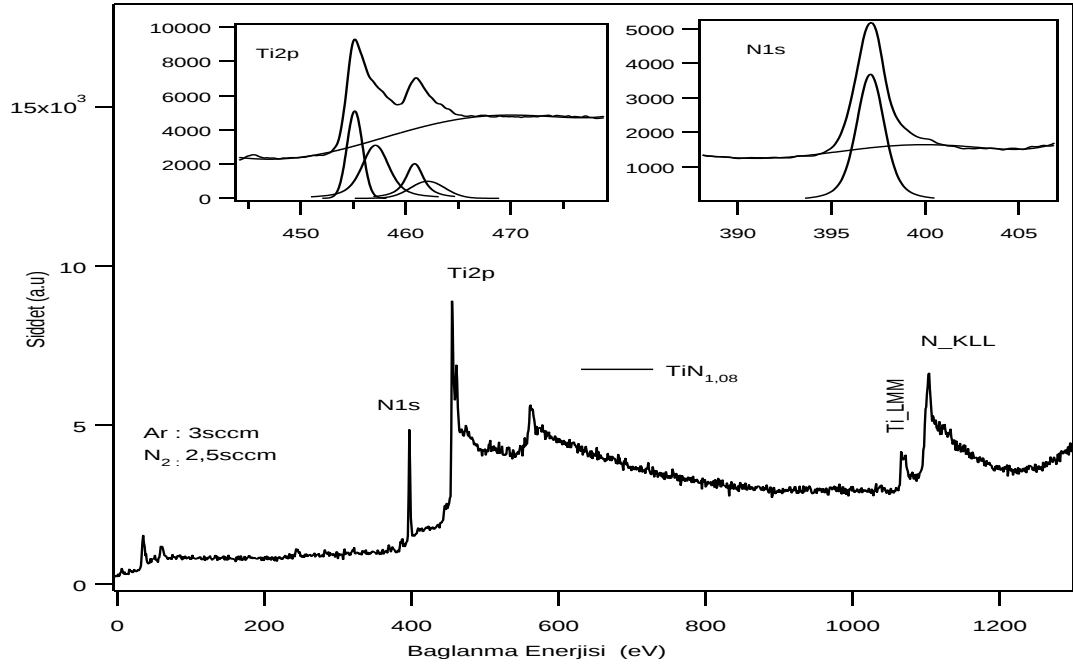
Şekil 4.3. 150V'da 3sccm Ar ve 1sccm N_2 ortamında hazırlanan $\text{TiN}_{1,33}$ ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler.



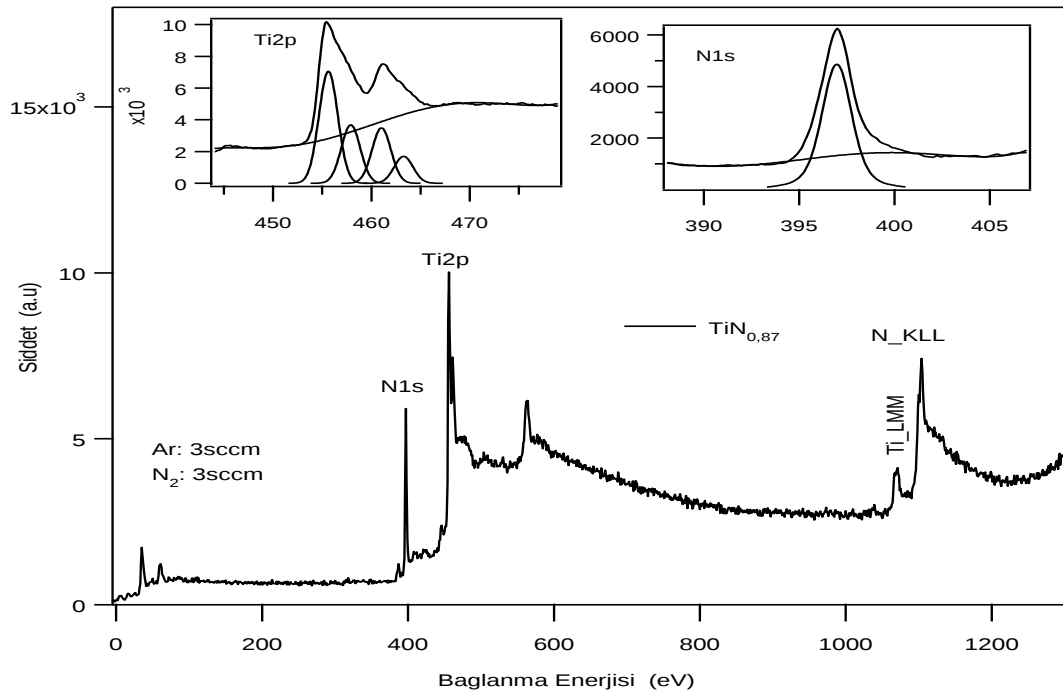
Şekil 4.4. 150V'da 3sccm Ar ve 1,5sccm N₂ ortamında hazırlanan TiN_{1,2} ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler.



Şekil 4.5. 150V'da 3sccm Ar ve 2sccm N₂ ortamında hazırlanan TiN_{1,16} ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler.



Şekil 4.6. 150V'da 3sccm Ar ve 2,5sccm N₂ ortamında hazırlanan $\text{TiN}_{1,08}$ ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler.



Şekil 4.7. 150V'da 3sccm Ar ve 3sccm N₂ ortamında hazırlanan $\text{TiN}_{0,87}$ ince filme ait geniş tarama XPS spektrumu ve Ti2p - N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitler.

Tablo 4.1. Farklı Ar/N₂ oranlarında sentezlenen TiN_x filmlerin stokiyometrilere.

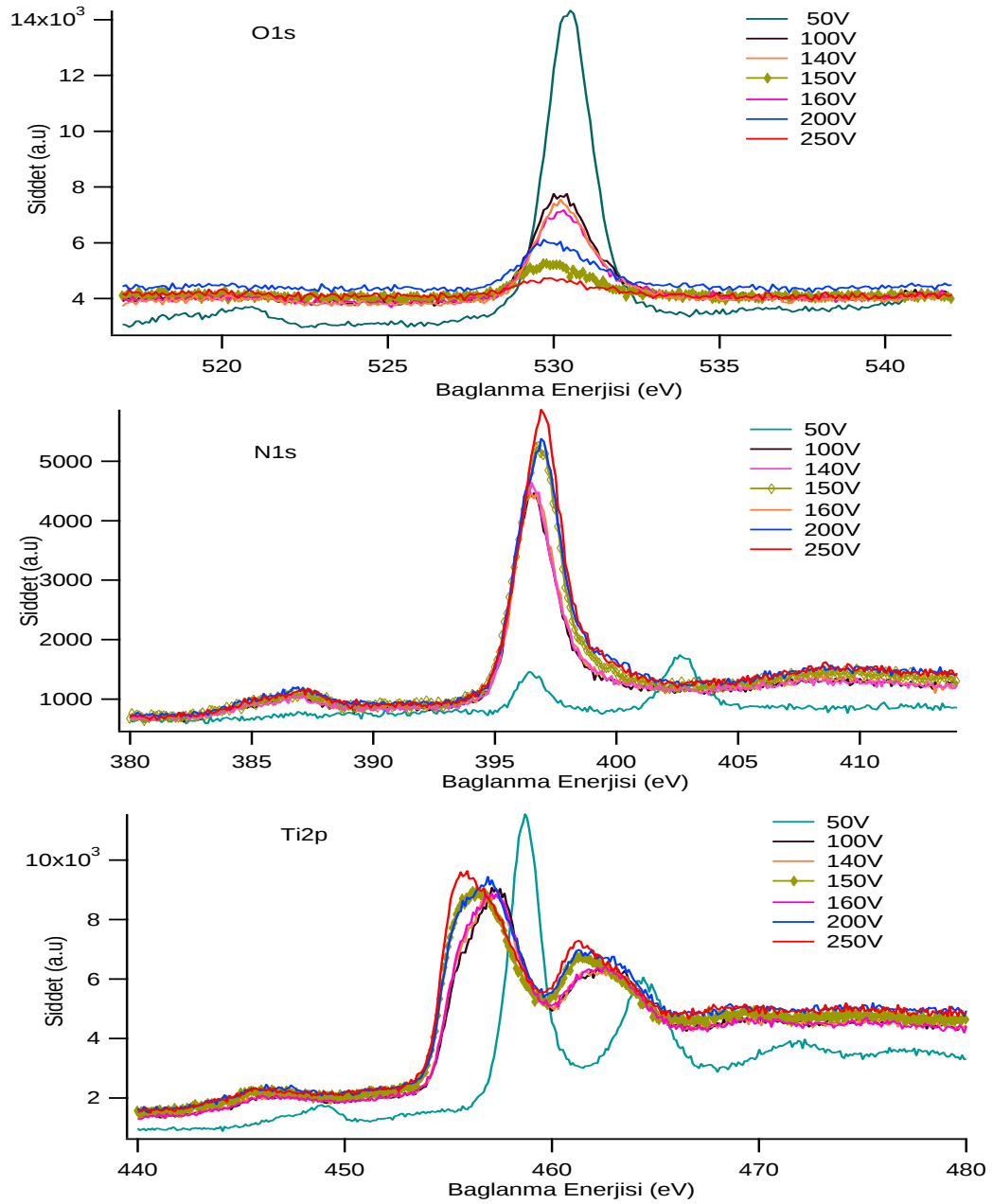
Kaplama Voltajı(V)	Ar(sccm)	N ₂ (sccm)	Kaplama Hızı (Å /s) (Ti için)	Stokiyometri
150V	3 sccm	1sccm	0,6-0,7 Å /s	Ti N _{1,33}
150V	3 sccm	1,5 sccm	0,6 Å /s	Ti N _{1,2}
150V	3 sccm	2 sccm	0,6-0,5 Å /s	Ti N _{1,16}
150V	3 sccm	2,5 sccm	0,5 Å /s	Ti N _{1,08}
150V	3 sccm	3 sccm	0,4-0,5 Å /s	Ti N _{0,87}

Tablo 4.1’den görüldüğü üzere Ar/N₂ oranı azaldıkça kaplama hızının ve filmin azot içeriğinin azaldığı göze çarpmaktadır. Kaplama hızının azalmasının nedeni daha fazla nitrojene maruz kalan titanyum hedef malzemenin yüzeyde TiN (hedef malzeme zehirlenmesi) oluşturması dolayısı ile de aynı sürede yüzeyden kopan parçacık sayısının azalmasıdır.

Bu çalışma boyunca TiN yapısına en yakın stokiyometri olan Ti N_{1,08} filmi referans olarak kullanılmıştır. Şekil 4.6’da bu filmin geniş tarama XPS spektrumu ve iç kısmında da Ti2p ve N1s kor seviyelerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları verilmiştir. Yüksek çözünürlüklü spektruma yapılan fitten Ti2p_{3/2} ve Ti2p_{1/2} kor piklerine ikişer tane olmak üzere toplam dört pik yerleştirilmiştir. Ti2p_{3/2}-455,1eV ve Ti2p_{1/2}-461eV bağlanma enerjilerindeki pikler TiN yapısına karşılık gelmektedir [41,42]. Ti2p_{3/2}-456,6eV ve Ti2p_{1/2}-462,32eV’daki pikler ilk bakışta titanyumun başka bir elementle kimyasal bağ yaptığına işaret ediyormuş gibi görünse de geniş tarama XPS spektrumundan filmin sadece titanyum ve azottan oluştuğu görülmektedir. Bu piklerin yerleştiği omuzların oluşma sebebi; titanyumun valans elektronik seviyesinde bağ yapmamış elektronların oluşturduğu potansiyelin, kor seviyelerinden kopan elektronların kinetik enerjilerinde azalmaya neden olmasıdır. Einstein eşitliğinden (2.21) bu elektronların bağlanma enerjileri daha fazla gibi görünse de aslında elektronlar aynı yerden kopmaktadırlar ve dolayısıyla bağlanma enerjileri aynıdır. Ancak elektronların bir kısmı bu potansiyelin etkisiyle kinetik enerjilerinin bir kısmını kaybederler ve şekildeki gibi daha yüksek bir bağlanma enerjisinde bir omuz oluşmasına neden olurlar.

4.2. Kaplama Voltajının TiN_xO_y İnce Film Üzerindeki Etkileri

Kaplama şartları tablo 3.2' deki gibi olan TiN_xO_y ince filmlerin $Ti2p$, $O1s$ ve $N1s$ ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları şekil 4.8'deki gibidir.



Şekil 4.8. 50V-250V arasında 3sccm Ar, 0,13sccm O_2 , 2,5sccm N_2 ortamında kaplanan TiN_xO_y filmlerin $N1s$ - $O1s$ - $Ti2p$ kor piklerine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

50V-250V arasında 50'şer voltluk aralarla yapılan kaplamalarda azalan voltaj değeriyle birlikte referans kaplama hızı olarak kabul edilen titanyum kaplama hızının azaldığı (150V hariç) gözlenmiştir. Bunun yanında O1s ve N1s ana piklerinden alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumdan, azalan voltaj ile oksijen miktarının arttığı, azot miktarının ise 150V dışında azaldığı göze çarpmaktadır [43]. Bu; oksijenin, nitrojene oranla titanyuma daha reaktif olmasından dolayı beklenen bir sonuçtur [44]. Çünkü düşük voltaj değerlerinde kaplama hızının azalması (bkz. Tablo 3.1) yani titanyumun daha uzun süre azota ve oksijene maruz kalması; oksijenin reaktifliğinden kaynaklı daha fazla oksijen ile bağ yapmasına neden olur. Titanyum doğası gereği azotla bileşik oluştursa bile ortamda oksijen varsa ve yeteri kadar süre oksijene maruz kaldıysa; oksijen ile etkileşime girerek azotla yer değiştirir. Azalan voltaj değeriyle birlikte film içerisindeki oksijen miktarının artması bu şekilde açıklanabilir. Yüksek voltaj değerinde nitrojen zengini filmlerin oluşması, istatistiksel olarak titanyumun daha fazla nitrojenle karşılaşması ve kaplama hızının yüksek olması dolayısıyla yeteri kadar uzun süre oksijene maruz kalmaması neden olarak gösterilebilir.

150V'da kaplanan filmde elde edilen sonuçlar yukarıdaki açıklamalarla uyusmamaktadır. Bu nedenle 140V ve 160V değerlerinde kaplamalar yapılarak davranışları incelenmiştir. Şekil 4.8'deki spektrumlardan görüldüğü üzere 140V ve 160V'da kaplanan filmler yine beklenildiği gibi davranmaktadır. Yaptığımız çalışmalar ve literatür çalışmaları; 150V'da gözlenen davranışı açıklamamakla birlikte, 150V'un oluşan plazma için bir rezonans noktası olabileceğini düşünüyoruz. 150V'da defalarca tekrarlanan kaplamanın her seferinde aynı sonucu vermesi, 150V'un bir rezonans noktası olabileceğini düşündürmektedir. Ancak hangi şartlardan dolayı böyle bir davranışın gözlemlendiği bir sonraki yapılacak çalışmada ortaya konulabilir.

50V'ta kaplanan filmin N1s pikine ait yüksek çözünürlüklü XPS grafiğinde 403eV civarında bir pik göze çarpmaktadır. Literatürde bu pik, kemisorbe olmuş azot olarak yorumlanmıştır [45].

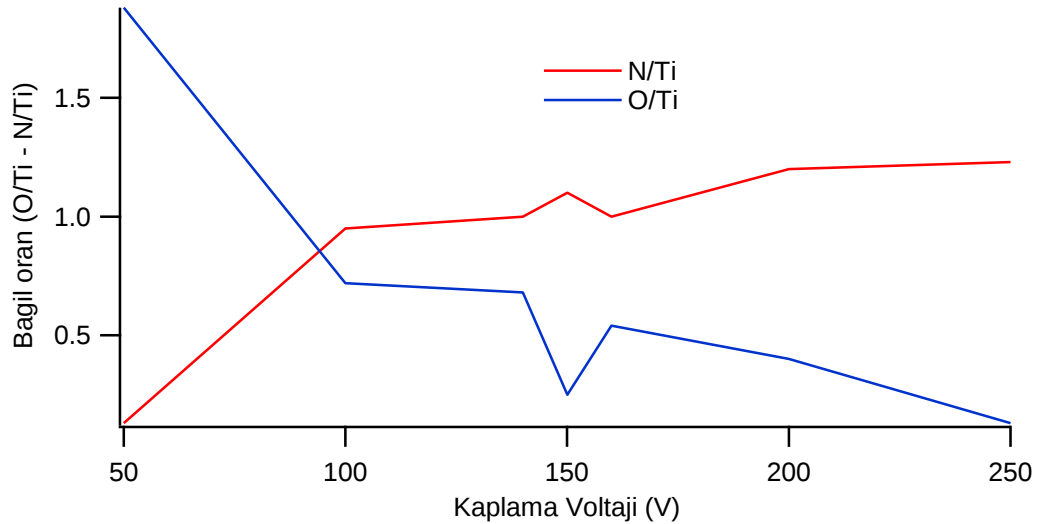
Şekil 4.1 ve şekil 4.6'da gösterildiği üzere TiO_2 için $Ti2p_{3/2}$ ana pikinin bağlanma enerjisi 459,2 eV, TiN için ise 455,1eV'dur. Kaplama voltajı azaldıkça

Ti2p ana pikinin yüksek bağlanma enerjilerine doğru kaydığı gözlenmiştir. Yani film; kaplama voltajı azaldıkça TiO₂ yapısına, kaplama voltajı arttıkça TiN yapısına yaklaşmaktadır. Şekil 4.8'deki piklere yapılan fitlerden belirlenen film stokiyometrilere tablo 4.2'deki gibidir.

Tablo 4.2. (50-250)V arasında kaplanan TiN_xO_y filmlerin stokiyometrilere

Voltaj	50V	100V	150V	200V	250V
Stokiyometri	TiN _{0,13} O _{1,88}	TiN _{0,95} O _{0,72}	TiN _{1,1} O _{0,25}	TiN _{1,2} O _{0,4}	TiN _{1,23} O _{0,13}
			140V	160V	
			TiN ₁ O _{0,68}	TiN ₁ O _{0,54}	

Oksijen verilebilecek en alt sınırdaki (0,13sccm) verilmesine karşın düşük kaplama voltajı değerlerinde bile oksijenin stokiyometrik oranı oldukça yüksektir. Buradan da oksijenin, nitrojene oranla titanyuma karşı daha reaktif olduğunu bir kez daha görmek mümkündür.

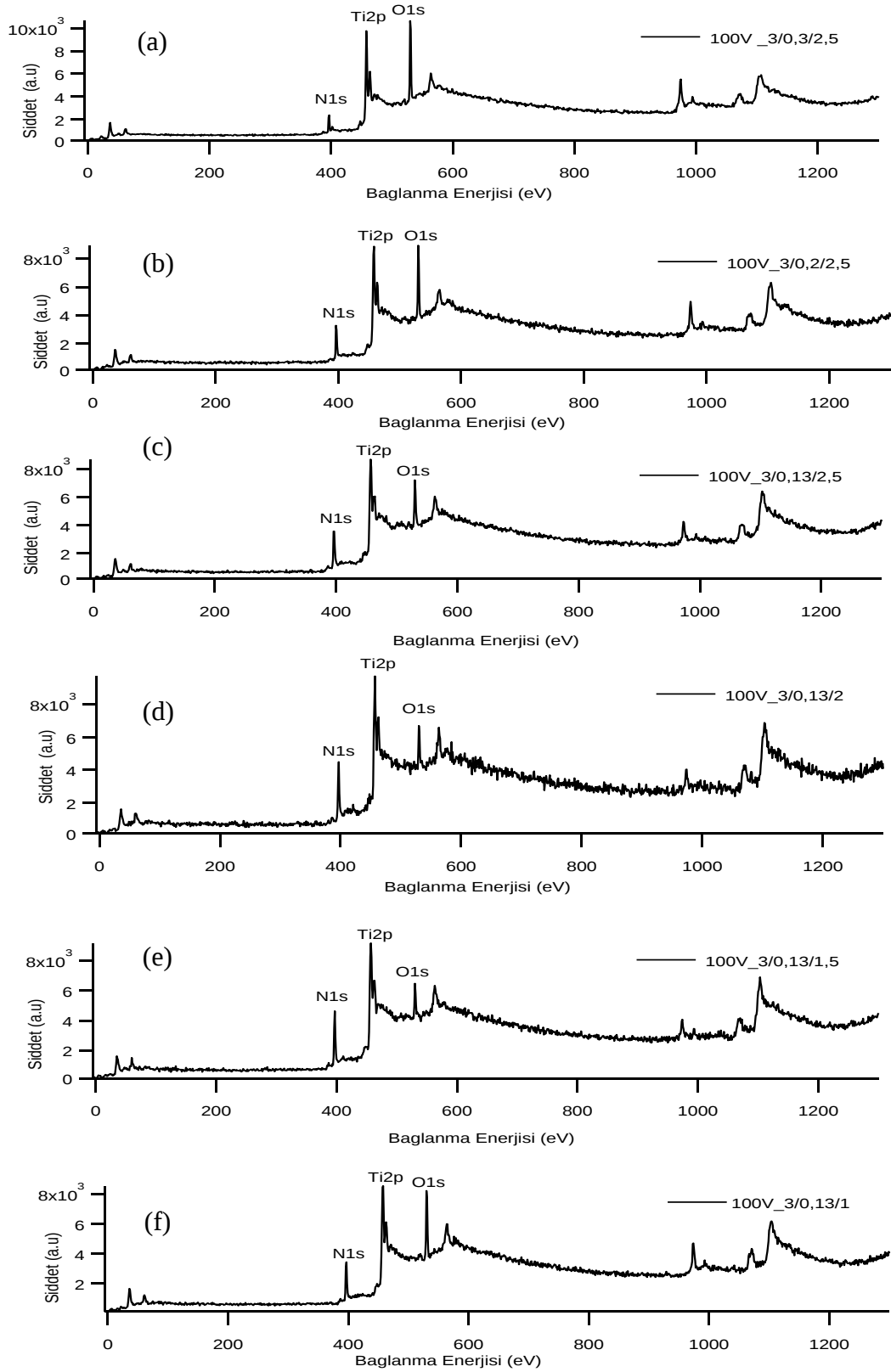


Şekil 4.9. TiN_xO_y film içerisindeki oksijen ve azot miktarının, titanyum miktarına bağlı oranlarının kaplama voltajıyla değişimi.

Şekil 4.9’da kaplama voltajı arttıkça oksijenin bağıl oranının azaldığı azotun bağıl oranının ise arttığı gözlenmiştir. 150V’da bir kırılma noktası gözlenmiştir. Buna rağmen film içerisinde oksijen miktarının arttığı tüm durumlarda azot miktarı azalmaktadır.

4.3. Farklı Gaz akışlarının TiN_xO_y İnce Film Üzerindeki Etkileri

DeneySEL şartları tablo 3.3’de özetlenen kaplamalara ait XPS geniş tarama spektrumlar şekil 4.10’daki gibidir.

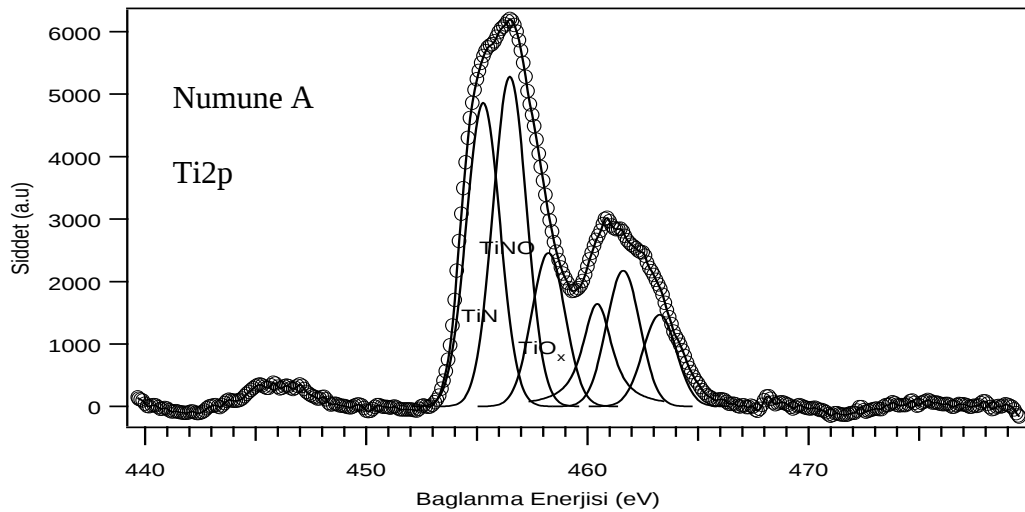


Şekil 4.10. 100V’da farklı gaz akış oranlarında kaplanan filmlerin geniş tarama XPS spektrumları. Her bir spektrumun deney şartları iç kısımda Voltaj(V)_Ar(sccm)/O₂(sccm)/ N₂(sccm) şeklinde gösterilmektedir.

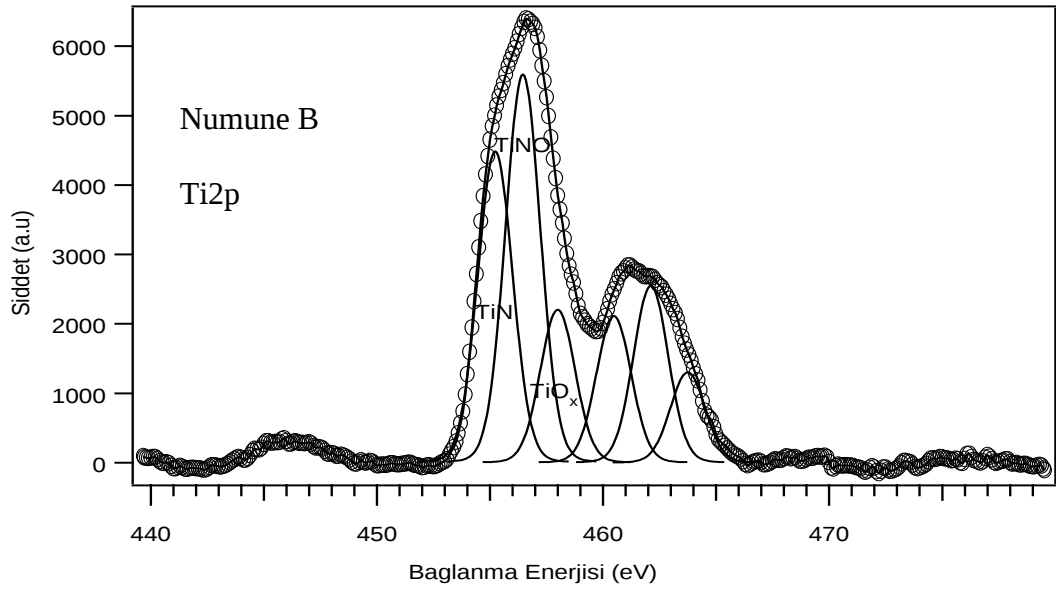
Spektrumdan görüldüğü üzere argon ve nitrojen gazı akış oranları sabit tutulup oksijen gazı artırıldığında (a,b,c) film içerisindeki oksijen miktarının arttığı, azot miktarının azaldığı gözlenmektedir. Bu oksijenin, azota oranla titanyuma daha reaktif oluşunun bir sonucudur. Oksijen gaz akışında 0,1sccm'lik değişim bile oksijen içeriğinde oldukça fazla değişim yaratmaktadır. Argon ve oksijen gaz akış oranlarının sabit tutulup, nitrojen gazı azaltıldığında (c,d,e,f) ise beklenilenin aksine 2,5sccm'den 2sccm ve 1,5sccm'e geçişte azot içeriğinin arttığı, oksijen içeriğinin ise azaldığı gözlenmiştir. 1,5sccm'den 1sccm'e geçişte ise (e,f) beklenildiği gibi azot içeriğinin azaldığı, oksijen içeriğinin arttığı göze çarpar. İlk bakışta daha fazla nitrojen gazının film içeriğinde daha fazla azot içeriğine neden olacağı düşünülse de, deneysel sonuçlar bazı koşullarda nitrojen gazı artışının azot içeriğinde azalmaya neden olabileceğini göstermektedir. Buradan nitrojen gaz akışının stokiyometri belirlemede çok da uygun bir parametre olmadığı sonucuna varılır.

4.4. Optik Ölçümlerde Kullanılan Filmlerin XPS Analizleri

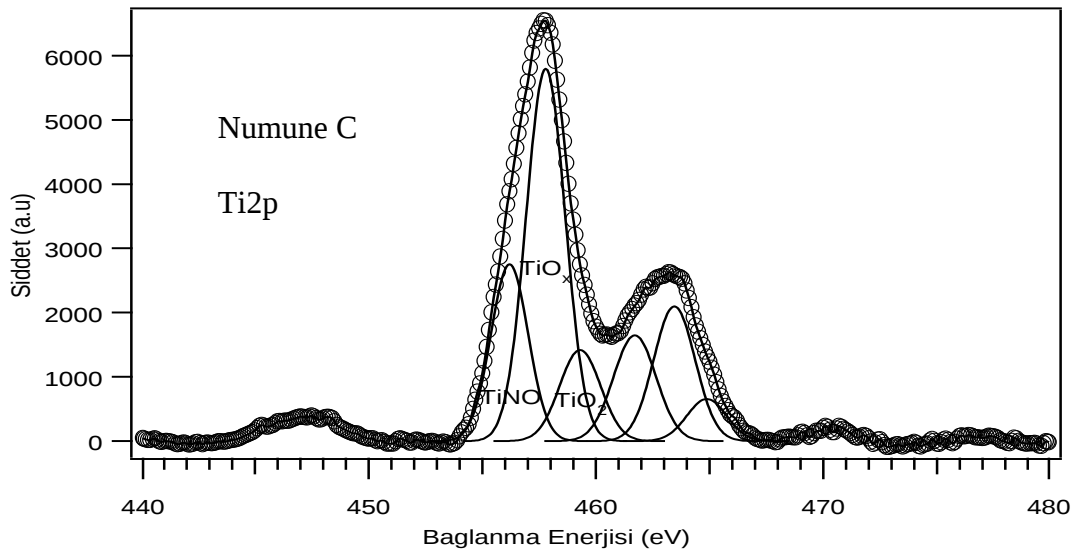
Kaplama şartları tablo 3.4'te özetlenen A,B,C ve D numunelerinin Ti2p kor piklerinden alınan yüksek çözünürlü spektrumları aşağıdaki gibidir.



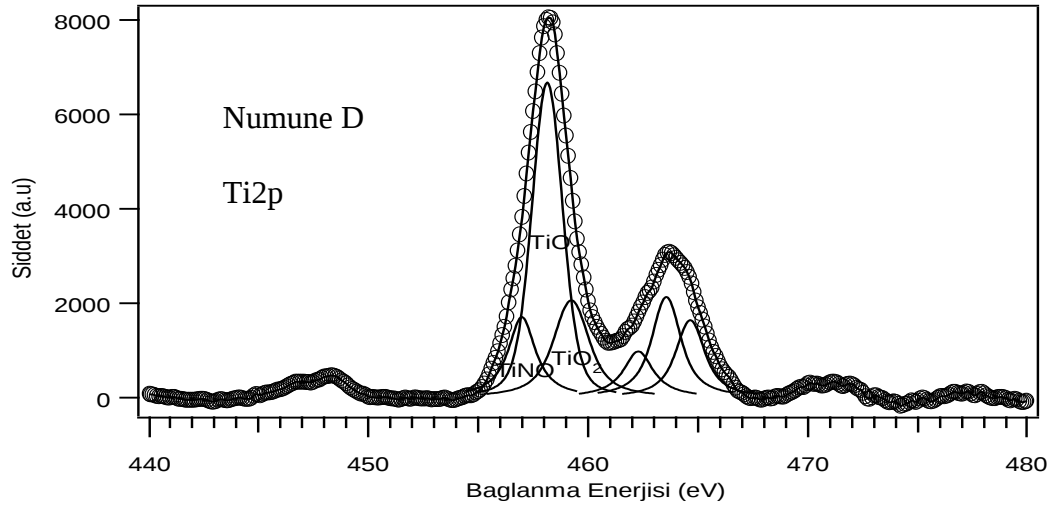
Şekil 4.11. A numunesinin ($\text{TiN}_{1,2}\text{O}_{0,4}$) Ti2p kor seviyelerine ait XPS spektrumu ve fit sonuçları. Fitler A numunesinin TiN, TiNO ve TiO_x kimyasal bağlarından oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.12. B numunesinin ($\text{TiN}_{1,18}\text{O}_{0,5}$) Ti2p kor seviyelerine ait XPS spektrumu ve fit sonuçları. Fitler B numunesinin TiN, TiNO ve TiO_x kimyasal bağlarından oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. C numunesinin ($\text{TiN}_{0,75}\text{O}_1$) Ti2p kor seviyelerine ait XPS spektrumu ve fit sonuçları. Fitler C numunesinin TiNO, TiO_x ve TiO_2 kimyasal bağlarından oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. D numunesinin ($\text{TiN}_{0,44}\text{O}_{1,56}$) Ti2p kor seviyelerine ait XPS spektrumu ve fit sonuçları. Fitler D numunesinin TiNO, TiO_x ve TiO_2 kimyasal bağlarından oluştuğunu göstermektedir.

A,B,C ve D numunelerine yapılan fitten; A numunesinin stokiyometrisi $\text{TiN}_{1,2}\text{O}_{0,4}$, B numunesinin stokiyometrisi $\text{TiN}_{1,18}\text{O}_{0,5}$, C numunesinin stokiyometrisi $\text{TiN}_{0,75}\text{O}_1$ ve D numunesinin stokiyometrisi $\text{TiN}_{0,44}\text{O}_{1,56}$ olarak belirlenmiştir.

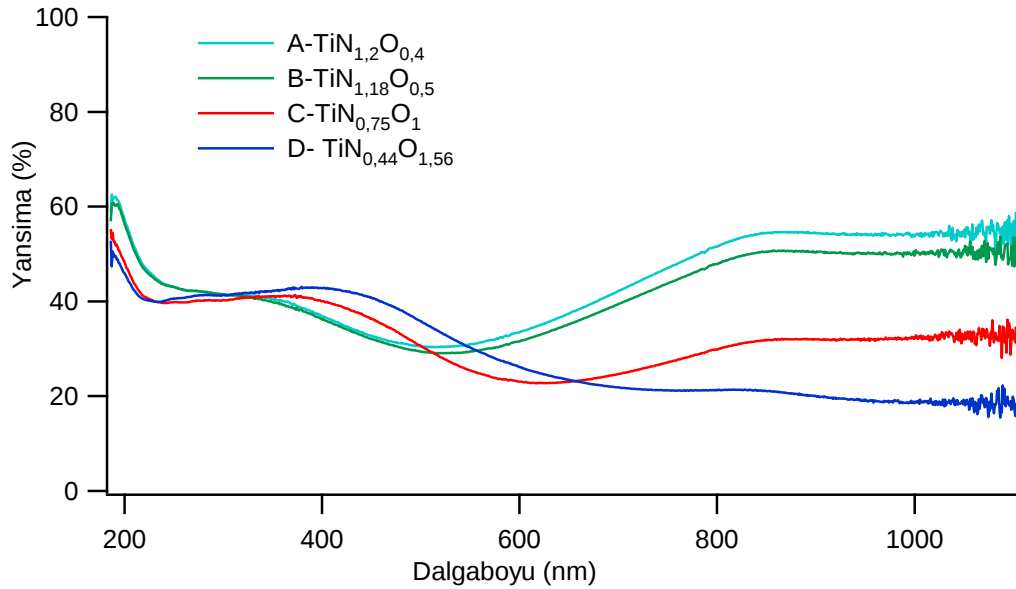
TiN, TiO_2 ve TiO_x filmlerinin Ti2p kor seviyelerine yapılan fitten belirlenen bağlanma enerjileri referans alınarak A,B,C ve D numunelerinin kimyasal bağları belirlenmiştir. Buna göre A ve B numuneleri TiN ($\text{Ti2p}_{3/2}$ -455,1±0,2eV), TiO_x ($\text{Ti2p}_{3/2}$ -457,8±0,2eV) ve TiNO ($\text{Ti2p}_{3/2}$ -456,3±0,2) yapılarından oluşmaktadır [41,46]. C ve D numuneleri ise TiO_x , TiNO ve de TiO_2 (459,28±0,2) yapılarından oluşmaktadır.

A numunesi %38 TiN, %42 TiNO, %20 TiO_x ; B numunesi %36 TiN, %46 TiNO, %18 TiO_x ; C numunesi %58 TiO_x , %27 TiNO, %15 TiO_2 ve D numunesi %58 TiO_x , %0,18 TiNO ve %24 TiO_2 içermektedir.

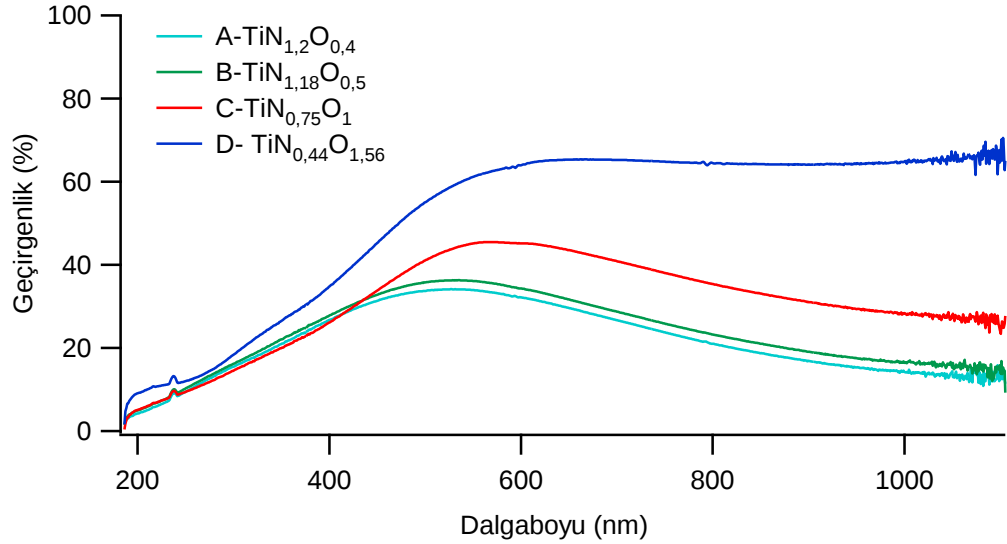
4.5. Optik Ölçümler

Optik ölçümler Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Polimer Elektronik Laboratuvarı'nda bulunan Scinco-3100 System 'Photodiode Array UV-Vis.Spectrophotometer' cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

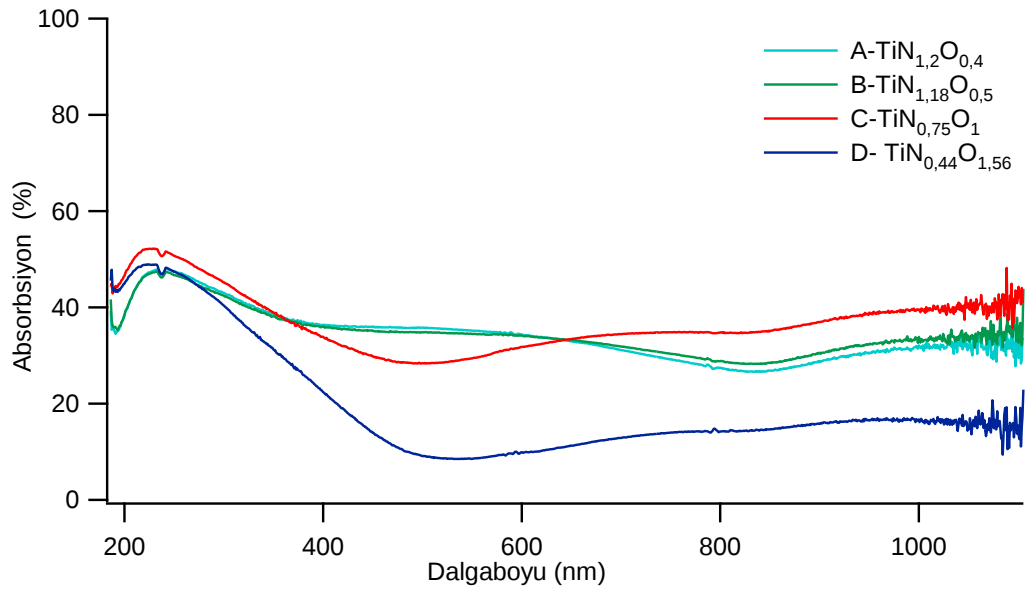
A,B,C ve D numunelerinin 200-1100nm (UV/Görünür Bölge/Yakın Kızılötesi) dalga boyu aralığındaki optik performanslarını belirlemek üzere alınan dalga boyuna karşılık yansımaya, geçirgenlik ve absorpsiyon spektrumları şekil 4.15-4.16-4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.15. Farklı stokiometrilere sahip A,B,C ve D numunelerinin karşılaştırmalı dalgaboyu-yansımaya spektrumu. En yüksek yansımaya azot zengini A numunesi gösterirken en düşük yansımaya oksijen zengini D numunesinin gösterdiği gözlenmiştir



Şekil 4.16. Farklı stokiyometrilerdeki A,B,C ve D numunelerinin karşılaştırmalı dalgaboyu-geçirgenlik spektrumu. Geçirgenliğin oksijen içeriğiyle arttığı göze çarpmaktadır.



Şekil 4.17. Farklı stokiyometrilerdeki A,B,C ve D numunelerinin karşılaştırmalı dalgaboyu-absorbsiyon spektrumu.

A,B,C ve D numunelerinin dalgaboyu-yansıma ve dalgaboyu-absorbsiyon spektrumlarından; farklı dalga boyu aralıklarında farklı davranışlar sergilediği gözlenmektedir. Bu şekildeki bir davranışın nedeni, sadece filmin stokiyometrisiyle ilgili olmayacağı aşikârdır. A,B,C ve D numunelerinin optik özelliklerini

stokiyometrilerinin yanı sıra içeriğindeki kimyasal bağların etkisi altında olabileceği düşünülmektedir. Özellikle, aynı kimyasal bağları içeren A-B ve C-D numunelerinin dalgaboyu-yansıma ve dalgaboyu-absorbsiyon spektrumlarında; aynı dalga boylarında benzer davranışlar sergilemesi bu düşüncüyü doğrular niteliktedir.

Literatürde yapılan çalışmalar TiN'ün kızılötesi bölgede yüksek yansıtıcılığa, TiO₂'in ise görünür bölgede yüksek yansıtıcılığa sahip olduğunu göstermiştir [47-49]. Ayrıca TiO₂'in bant aralığının (~3eV) UV aralığa karşılık gelmesi görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgesinde geçirgen olduğunu göstermektedir.

Dalgaboyu-yansıma spektrumunda; yakın kızılötesi bölgesindeki (750-1100nm) yansımaları, TiN ve TiNO (metalik elemanlar) bağlarının; görünür bölgedeki (400-750nm) yansımaları ise TiO₂ ve TiO_x (dielektrik elemanlar) bağlarının yönettiği öngörüsündeyiz. Şekil 4.15'deki spektrum incelendiğinde gerçekten en yüksek TiN (%38) içeriğine sahip A numunesinin yakın kızılötesi bölgede en yüksek yansıtıcılığa sahip olduğunu görmekteyiz. A numunesini sırasıyla B (%36 TiN), C (%27 TiNO) ve D (%0,18 TiNO) numuneleri izler. Görünür bölgedeki yansımalar ele alındığında yine en yüksek TiO₂ (%24) içeriğine sahip D numunesinin en yüksek yansıtıcılığa sahip olduğu gözlenmektedir. Bunu C (%15 TiO₂), A (%20 TiO_x) ve B (%18 TiO_x) numuneleri takip eder.

Şekil 4.16'dan görüldüğü üzere geçirgenliğin genel itibariyle film içerisindeki oksijen miktarıyla arttığı gözlenmiştir. Geçirgenliğin en yüksek olandan en düşük olana sıralaması yapılırsa D-TiN_{0,44}O_{1,56}, C-TiN_{0,75}O₁, B-TiN_{1,18}O_{0,5} ve A-TiN_{1,2}O_{0,4} şeklinde olur. Film kalınlıklarının geçirgenlik üzerindeki etkisi oldukça büyüktür. A,B,C ve D numunelerinin her birinin kalınlığının ~270Å olduğu düşünülürse daha kalın kaplamalarda geçirgenliklerinin azalacağı bir gerçektir.

Numunelerin dalgaboyu-absorbsiyon spektrumları incelendiğinde oksijen zengini D numunemizin geçirgenliğinin yüksek olması nedeniyle absorbsiyonunun oldukça düşük olduğu gözlenmektedir. Azot zengini A ve B numuneleri gönderilen ışığı görünür bölgede %40 civarında absorbe ederken, yakın kızılötesi bölgede %30 civarında absorbe etmektedir. Azot ve oksijen içerikleri birbirine en yakın olan C

numunemiz ise gönderilen ışığı görünür bölgede %30 civarında absorbe ederken, yakın kızılötesi bölgede %40 civarında absorbe etmektedir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında literatürde seçici güneş soğurucu olarak kullanılan TiN_xO_y filmler DC Darbeli Magnetron Saçtırma tekniği ile farklı stokiometrilere yetiştirilmiştir. Yetiştirilen soğurucu filmlerin optikleri özellikleri, kimyasal stokiometrilерinin foksiyonu olarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalar film içerisinde gerçekleşen kimyasal bağların optik özellikler üzerinde etkisi olduğunu göstermektedir. Kimyasal bağların etkisinin daha detaylı incelenebilmesi için UPS (Ultraviyole Fotolektron Spektroskopisi) kullanılması gerekmektedir. Ancak analiz sistemi üzerindeki UV-Gun'da bulunan kuvars tüpün kırılmasından dolayı ne yazık ki valans yapının incelenmesi mümkün olmamıştır. UPS spektrumları ile değişen kimyasal yapının yanı sıra optiksel özelliklerin ve valans elektronik yapının aynı anda incelenmesiyle daha belirleyici sonuçlara ulaşılabilirdi. Yine de XPS piklerinden yola çıkılarak kimyasal bağlar belirlenmiş ve optik özellikler hakkında literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Literatürde artan azot içeriğiyle birlikte filmlerin bant aralıklarının azaldığı vurgulanmıştır. Ayrıca azot oranının artışı ile filmin daha metalik bir elektronik yapıya doğru yaklaştığı aynı zamanda filmlerin absorpsiyon katsayısının arttığı ve daha opak hale geldikleri rapor edilmiştir [50]. Tez kapsamında elde edilen sonuçlar literatürde rapor edilen sonuçlar ile paralellik içerisindedir. Literatürdeki birçok çalışma fotokatalitik özellik gösteren TiO_2 'in bant aralığını azot katkılayarak görünür bölgeye çekmek üzerine kuruludur. Bu nedenle optik özellikler UV ve görünür bölge ile sınırlı kalmıştır. Bu çalışmada TiN_xO_y filmlerin soğurucu olarak kullanılması nedeniyle optik ölçümlerin hem güneş spektrumunda ($0,3\mu m-2,5\mu m$) hem de termal bölgede ($2,5\mu m-35\mu m$) alınması gerekir. Ancak eldeki olanaklar dahilinde ölçümler $0,2\mu m$ ile $1,1\mu m$ dalgaboyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır:

- Sabit kaplama parametreleri altında kaplama voltajı arttıkça genel itibari ile TiN_xO_y film içeriğindeki oksijen miktarının azaldığı, azot miktarının arttığı gözlenmiştir (bkz. Şekil 4.8 ve Tablo 4.2).
- Oksijen gaz akışının en alt sınırdaki (0,13sccm) verildiği durumlarda bile 50V,100V ve 140V kaplama voltajlarında oksijenin stokiometrik oranının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu da oksijenin, nitrojene oranla titanyuma daha reaktif olduğunu gösterir (bkz. Tablo 4.2).
- Oksijen gaz akışındaki en ufak bir artış film içeriğindeki oksijen oranının artışına neden olmaktadır. Aynı durum nitrojen gaz akışı için söz konusu değildir. Bazı durumlarda nitrojen gazının artışı beklenilenin aksine film içeriğindeki azotun azalmasına neden olmaktadır. Bu durum nitrojen gaz akışının stokiometri belirlemede çok uygun bir parametre olmadığını göstermektedir (bkz. Şekil 4.10).
- Farklı stokiometrilere kaplanan TiN_xO_y filmlerin (A,B,C ve D numuneleri) yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarına yapılan fitlerden filmlerin; TiN (%38-36), TiO_2 (%24-15), TiO_x (%58-18) ve TiNO (%42-18) gibi kimyasal bağların farklı kombinasyonlardaki karışımından meydana geldiği gözlenmiştir (bkz. Şekil 4.11-4.12- 4.13- 4.14).
- Film içeriğindeki kimyasal bağların farklı dalgaboyu aralıklarındaki davranışları filmin optik özelliklerini belirlemektedir. Örneğin TiO_2 görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgede geçirgendir. Dolayısıyla bu bölgede en yüksek geçirgenliğe sahip film, en yüksek TiO_2 içeriğine sahip film olacaktır (Şekil 4.16). Aynı şekilde metalik eleman TiN, kızılötesi bölgede yüksek yansıtıcılığa sahiptir. Bu bölgede en yüksek TiN içeriğine sahip film en yüksek yansıtıcılığa sahip olacaktır (bkz. Şekil 4.15).
- En yüksek geçirgenliğin oksijen zengini filmlerde, en yüksek yansıtıcılığın ise azot zengini filmlerde olduğu gözlenmiştir.

A,B,C ve D numuneleri azot içeriğine göre optimize edilmiş güneş soğurucu olarak kullanılabilecek dört farklı yarı saydam filmidir. Bu filmlerin tek başlarına

kullanılması optik sonuçlarına bakıldığında arzu edilen verimlerde olamayacağı aşikârdır. Azot içeriğine göre farklı dalga boylarında yüksek absorbsiyon gösteren filmler, üst üste konularak tandem tarzı kaplanabilir ve yüksek verimli kompleks soğurucu olarak kullanılabilirler. Ayrıca geliştirilen filmlerin kalınlıkları $\sim 270\text{\AA}$ olduğu göz önünde bulundurulursa, daha kalın filmlerde geçirgenliğin daha da azalacağı aşikârdır. Tandem yapılarda bu kalınlığın artmasıyla birlikte geçirgenliğin azalmasının yanı sıra yansılar da artacaktır. Yansıma kayıplarını engellemek için literatürde hali hazırda kullanılan anti yansıtıcı malzemeler kullanılabilir ve verim artırılabilir. Kızılötesi bölgede emisyon kayıplarını minimize etmek için ise tandem filmler, kızılötesi yansıtıcılığı yüksek metal üzerine kaplanarak seçici soğurucu gibi davranmaları sağlanabilir.

Bu tez çalışmasında DC Darbeli Magnetron Saçtırma tekniği ile farklı stokiyometrilere filmler hazırlanabileceği, TiN_xO_y filmin stokiyometrik oranlarıyla oynanarak (x ve y oranlarını değiştirerek) optik özellikleri üzerinde değişiklik yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Daha ileriki çalışmalarda yukarıda önerilen değişiklikler yapılarak yüksek verimli seçici soğurucu yapılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Elektrik isleri Etüt dairesi Genel Müdürlüğü Resmi internet sayfası, www.eie.gov.tr, erişim: Ağustos 2009.
- [2] Sen, Z., “Türkiye’nin Temiz Enerji imkânları”, Mimar ve Mühendis Dergisi, Sayı: 33, Nisan-Mayıs-Haziran, 6-12, 2004.
- [3] M. Tiris, F. Kadirgan editor, ‘Recent Advances in Solar Energy Technology’ TUBITAK Marmara Arastirma Merkezi, Gebze, Kocaeli, 1997
- [4] B. Carlsson, K. Möller, U. Frei, S. Brunold, M. Köhl, Journal of Solar Energy Materials and Solar Cells 62 (2000) 222.
- [5] E.Wackelgard and G.Hultmark, Journal of Solar Energy Materials and Solar Cells 54 (1998) 165.
- [6] W. Graf, F. Brucker, M. Köhl, T. Tröscher, Journal of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 380.
- [7] N. Martin, O. Banakh, A. M. E. Santo, Applied Surface Science 185 (2001) 123.
- [8] Arthur Beiser, Concepts of Modern Physics 5th ed. McGraw-Hill, New York, 1995.
- [9] J. M. Kendall and C. M. Berdahl, Applied Optics 9 (1970) 1082.
- [10] M. Iqbal, An Introduction to Solar Radiation, Academic Press, Ontario, Canada, 1983.
- [11] J. A. Duffie and W. A. Beckman, Solar Engineering of Thermal Processes, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, 1991.
- [12] O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, Solar Selective Surfaces Wiley-Interscience, New York, 1981.
- [13] B. O. Seraphin, Thin Solid Films 57 (1979) 293.
- [14] Randich and R. B. Pettit , Solar Energy Materials 5 (1981) 425.
- [15] B. O. Seraphin and A. B. Meinel ,Optical Properties of Solids, New B. O. North Holland Publ. Co., Amesterdam ,Chap. 17, 1976.
- [16] G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, Materials Science for Solar Energy Conversion Systems, Pergamon Press, Oxford, 1991.
- [17] R. A. Buhrman and H. G. Craighead, Solar Materials Science, Academic Press, Inc., New York, 1980.

- [18] R. J. H. Lin, Optimization of Coatings for Flat Plate Solar Collectors, Report No. Co0/2930-4 to ERDA, 1977.
- [19] T.C. Choy, Effective Medium Theory ,Oxford University press Inc.183,New York,1999.
- [20] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Co., Minnesota,1992.
- [21] X. Yang, C. Li, B. Yang, W. Wang, and Y. Qian, Chem. Phys. Lett., 383 (2004) 502.
- [22] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, and E. Alves, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 449.
- [23] J.M. Chappe, N. Martin, and J. Lintymer, Appl. Surf. Sci., 253 (2007) 5312.
- [24] C.H. Shin, G. Bugli, and G.D. Mariadassou, J. Solid State Chem., 95 (1991) 145.
- [25] S.K. Pradhan, P.J. Reucroft, J. Cryst. Growth 250 (2003) 588.
- [26] K.H. Kim, S.H. Lee, Thin Solid Films 283 (1996) 165.
- [27] M. Lazarov, P. Rath, H. Metzger, W. Spirkel, J. Appl. Phys. 77 (1995) 2133.
- [28] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta S.M.C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau and J.P. Rivie, Surface and Coatings Technology 174 –175 (2003) 197.
- [29] M.H. Chan and F.H. Lu, Thin Solid Films 517 (2009) 5006.
- [30] M. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, A. Kiss, V. Braic, G. Epurescu, G. Dinescu, A. Moldovan, R. Birjega and M. Dinescu, Applied Surface Science 253 (2007) 8210.
- [31] J. Guillot F. Fabreguette, L. Imhoff, O. Heintz M. C. Marco de Lucas, M. Sacilotti, B. Domenichini and S. Bourgeois ,Applied Surface Science 177 (2001) 268.
- [32] H Chen, Y. Li and A. S-C. Cheung, Chemical Physics Letters 335 (2001) 388.
- [33] L.I. Johansson P. M. Stefan and M. L. Shek, Phys. Rev. B 22 (1980) 1032.
- [34] A. Bendavid , P. J. Martin , R. P. Netterfield and T. J. Kinder, Surface and Interface Analysis 24 (1996) 627.
- [35] P. J.Hardman, G. Raikar, C. Muryn, G. van Der Laan, P. Wincott, G. Thornton, D. Bullett and P. Dale, Physical Review B 49 (1993) 7170.

- [36] A. G. Thomas, W. R. Flavell, A. R. Kumarasinghe, A. K. Mallick, D. Tsoutsou, and G. C. Smith, *Physical Review B* 67 (2003) 035110.
- [37] V.E. Henrich and P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge Uni. Press, New York, 1996.
- [38] P Stefanov, M Shipochka, P Stefchev, *Journal of Physics: Conference Series* 100 (2008) 012039
- [39] Guangming Liu, W. Jaegermann, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106 (2002) 5814.
- [40] M. Lazarov, R. Sizman, J.Eitle and P. Oelhafen, *SPIE Vol.*1727 (1992) 25.
- [41] H. Chan, F.-H. Lu., *Thin Solid Films* 517 (2009) 5006.
- [42] M. Wittmer, J.Noser and H.Melchior. *J.Appl.Phys.* 52 (1981) 59.
- [43] E. Alves, A.R. Ramos, N.P. Barradas, F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, U. Kreissig, *Surface and Coatings Technology* 180 (2004) 372.
- [44] N. Martin, O. Banakh, A.M.E. Santo, S. Springer, R. Sanjinés, J. Takadoum, F. Lévy, *Appl. Surf. Sci.* 185 (2001) 123.
- [45] M. Zhang, G. Lin, C. Dong, K.H. Kim, *Current Applied Physics* 9 (2009) 174.
- [46] A. Rizzo, M.A. Signore, L. Mirenghiand T. Di Luccio, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5956.
- [47] E. Vogelzang, J.Sjollema, H.J.Boer and Th.M. De Hosson, *J.Appl.Phys.* 61 (1987) 4606.
- [48] Xiaobo Chen, ‘Synthesis and Investigations of Novel Nanomaterials for Improved Photocatalysis’ August, 2005.
- [49] A. Trenczek-Zajac, M. Radecka, K. Zakrzewska, A. Brudnik, E. Kusior, S. Bourgeois, M.C. Marco de Lucas, L. Imhoff, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 93.
- [50] D. Herman, J. Sicha, J. Musi, *Vacuum* 81 (2006) 285.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Bulgaristan-Haskova’da doğdu. 2003 yılında Gebze Anibal Anadolu Lisesi’nden mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nü kazandı. 2007 yılında bölüm ikincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.