DÜŞÜK YAYICI KAPLAMA TASARIMI, HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

DESIGN, PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LOW EMISSIVITY COATING

MELTEM BABAYİĞİT CİNALİ

Doç. Dr. ÖZLEM DUYAR COŞKUN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Egitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2019

MELTEM BABAYİĞİT CİNALİ'nin hazırladığı "Düşük Yayıcı Kaplama Tasarımı, Hazırlanması ve Karakterizasyonu" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK Başkan

Doç. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN Danışman

Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK Üye

Prof. Dr. Mehmet CANKURTARAN Üye

Prof. Dr. S. Bora LİŞESİVDİN Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak / / tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Sevgili Eşime

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

16/09/2019

Boboyipit

Meltem BABAYİĞİT CİNALİ

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- □ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

16/09/2019

M Baleanjigit

MELTEM BABAYİĞİT CINALİ

ÖZET

DÜŞÜK YAYICI KAPLAMA TASARIMI, HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Meltem BABAYİĞİT CİNALİ

Doktora, Fizik Mühendisliği Bölümü Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN

Eylül 2019, 183 sayfa

Birçok ülkede üretilen enerjinin % 40'ından fazlası binaların ısıtılması ve soğutulması için harcanmaktadır. Binalarda enerji tüketiminin azaltılması pencere camlarının kızılötesi radyasyon geçirgenliğinin ve yansıtmasının kontrol edilmesiyle mümkündür. Enerji-verimli cam kaplamalarından biri olan düşük yayıcı kaplamaların kullanım amacı, yaşam alanının içi ile dış ortam arasındaki ısı transferini azaltmaktır.

Bu tez çalışmasında, dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şekillenimine sahip düşük yayıcı kaplamalar tasarlandı ve hazırlandı. Düşük yayıcı kaplamaların metalik/metal katmanı olarak, farklı büyütme koşullarında hazırlanan, titanyum nitrür (TiN_x) veya gümüş (Ag) ince fimler, dielektrik katmanı olarak ise elmas-benzeri karbon (DLC) veya alüminyum-katkılı çinko oksit (AZO) ince filmler kullanıldı. TiN_x ve DLC ince filmler DC magnetron kopartma yöntemiyle, Ag ve AZO ince filmler ise RF magnetron kopartma yöntemiyle, cam alttaşlar üzerinde büyütüldü.

Hazırlanan ince filmlerin optik ve yapısal karakterizasyonu yapıldı. Film büyütme koşullarının filmlerin optik özellikleri, bağlanma özellikleri, mikroyapısı, faz bileşenleri ve kızılötesi yayma oranları üzerindeki etkileri UV-VIS-NIR spektrofotometre, XPS, Raman spektroskopisi, SEM, AFM, XRD ve FTIR ölçümleriyle incelendi. TiN_x, Ag, DLC ve AZO ince filmlerin (s ve p kutuplu ışık için) ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumlarına, eş zamanlı olarak, uygun kuramsal optik modellere benzetişim

(eğri çakıştırma işlemi) yapılarak, filmlerin optik sabitlerinin dalgaboyu ile değişimi, kalınlıkları ve tabaka dirençleri elde edildi. Bu yöntemle bulunan film kalınlıkları ve tabaka dirençleri, sırasıyla, profilometre ve standart dört nokta kontak yöntemleri ile doğrulandı. Ayrıca, film büyütme koşullarının AZO filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmasına etkisi ayrıntılı olarak araştırıldı.

Düşük yayıcı kaplamalarda metal katman ve dielektrik katman olarak kullanan filmler için optimum büyütme koşulları belirlendi. Bu filmler cam alttaş üzerinde D/M/D şekilleniminde büyütülerek, farklı metal (TiN_x veya Ag) ve dielektrik katmana (DLC veya AZO) sahip düşük yayıcı kaplamalar üretildi. Bu kaplamaların düşük yayıcı performansları (görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik ve kızılötesi bölgede düşük yayma oranı) birbiriyle ve literatürde yer alan düşük yayıcı kaplamaların performansları ile karşılaştırıldı.

Bu çalışmada, kızılötesi bölgede en küçük yayma oranı (ϵ =0,027) AZO/Ag/AZO düşük yayıcı kaplama için elde edildi. Bu kaplamanın uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığında optik yansıtması yaklaşık % 97 ve görünür bölgedeki ortalama optik geçirgenliği yaklaşık % 75'dir. Sahip olduğu bu özellikler nedeniyle, AZO/Ag/AZO kaplama enerji-verimli binaların camlarında kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: TiN_x, Ag, DLC, AZO ince filmler, magnetron kopartma, düşük yayıcı kaplama, yayma oranı.

ABSTRACT

DESIGN, PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LOW EMISSIVITY COATING

Meltem BABAYİĞİT CİNALİ

Doctor of Philosophy, Department of Physics Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN

September 2019, 183 pages

More than 40% of the energy produced in many countries is being used for the heating and cooling of buildings. Reduction of the energy consumption in the buildings is possible by controlling the transmission and reflection of infrared radiation from the window glasses. The purpose of using low emissivity coating, which is one of the energy-efficient glass coatings, is to reduce the heat transfer between the indoor and outside environments.

In this thesis, low emissivity coatings having dielectric/metal/dielectric (D/M/D) confiquration were designed and prepared. Titanium nitride (TiN_x) or silver (Ag) thin films prepared at different growth conditions were used as the metalic/metal layer, while diamond-like carbon (DLC) or aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films were used as the dielectric layer of low emissivity coatings. The TiN_x and DLC thin films were grown on glass subtrates by using DC magnetron sputtering technique, while the Ag and AZO thin films were grown using RF magnetron sputtering technique,

The optical and structural characterization of the films were performed. The effects of growth conditions on the optical properties, bonding properties, microstructure, phase components and infrared emissivity of the films were investigated by UV–VIS–NIR spectrophotometery, XPS, Raman spectroscopy, SEM, AFM, XRD and FTIR measurements. The variation of optical constants with wavelength, sheet resistances and

thicknesses of the TiN_x , Ag, DLC and AZO thin films were determined by simultaneous fitting of the measured optical transmission and reflection spectra (for both s and p polarized light) to appropriate theoretical optical models, The film thicknesses and sheet resistances obtained by this method were verified, respectively, with profilometry and standard four point probe techniques. The effects of film growth conditions on the infrared optical reflectivity of AZO thin films were investigated in detail.

Optimum growth conditions were specified for the films to be used in the low emissivity coatings as the metal and dielectric layers, and those films were deposited on glass substrates in D/M/D configuration to produce low emissivity coatings with different metal (TiN_x or Ag) and dielectric (DLC or AZO) layers. The low emissivity performances of these coatings (high visible light transmision and low infrared emisivity) were compared to each other and to that of low emissivity coatings available in the literature.

In this study, the smallest value of emissivity (ϵ =0.027) was obtained for the low emissivity coating of AZO/Ag/AZO configuration. This coating has an optical reflectivity of approximately 97% in the long-wavelength thermal radiation region and an average optical transmittance of approximately 75% in the visible region. Due to these properties, this coating could be used in the window glasses of energy-efficient buildings.

Keywords: TiN_x , Ag, DLC, AZO thin films, magnetron sputtering, low emissivity coating, emissivity.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam ve bilimsel gelişimim sırasında bilgi ve deneyimlerini aktararak, her türlü araştırma olanağını sağlayan, maddi ve manevi katkılarını esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN'a,

Deneysel konulardaki bilimsel bilgi birikimi ve deneyimlerini benimle paylaşarak yol gösteren tez izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK, Prof. Dr. Hüseyin Zafer DURUSOY, Prof. Dr. M. Recai ELLİALTIOĞLU ve Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e,

Tez yazım aşamasında bilimsel bilgi birikimi ve deneyimlerini benimle paylaşan, tezi dikkatle okuyarak değerli katkılar sağlayan Prof. Dr. Mehmet CANKURTARAN'a,

Deney düzenekleri ile ilgili karşılaştığım sorunlarda sahip olduğu bilgi birikimi ve deneyimleri ile değerli yardımlarını esirgemeyen Dr. Mustafa COŞKUN'a,

Bu tez çalışmasının tamamlanmasında 113F318 ve 115M393 numaralı 1001 Projeleri kapsamındaki desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a,

Tez kapsamında kullanılan bazı ölçümler için ODTÜ Merkezi Laboratuvarı çalışanlarına, Bilkent Üniversitesi UNAM çalışanlarına, Gazi Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK ile Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına, Atılım Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Bilgin KAFTANOĞLU ile Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi çalışanlarına ve ASELSAN Elektro-Optik Grubu üyeleri Dr. Alp Eren Sinan ÖZHAN ve Doç. Dr. Hamide Gülgün AYDOĞDU KURU'ya,

Deneylerim sırasında değerli yardımlarını esirgemeyen Bölümümüz İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarıma,

Sosyal ve akademik yaşamımda her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Dr. Merve YAŞACAN'a,

Her zaman yanımda olan ve manevi desteklerini hep hissettiren sevgili aileme,

Koşul gözetmeksizin karşılaştığım tüm zorluklara çözüm arayan ve akademik hayatta ilerlemem konusunda desteğini hiç esirgemeyen sevgili eşim Murat CİNALİ'ye,

Sonsuz teşekkürler.

ÖZETi
ABSTRACT
TEŞEKKÜRv
İÇİNDEKİLERvi
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xx
SİMGELER VE KISALTMALAR
1. GİRİŞ1
2. GENEL BİLGİLER7
2.1. Düşük Yayıcı Kaplamalar7
2.1.1. Güneş Enerji Spektrumu ve Isıl Radyasyon
2.1.2. İdeal Camın Spektral Özellikleri
2.1.3. Düşük Yayıcı Kaplamaların Kullanım Amacı
2.1.4. Yayma Oranı10
2.1.5. Düşük Yayıcı Kaplama Çeşitleri ve Hazırlama Yöntemleri
2.1.5.1. Aşırı-Katkılanmış Geniş Yasak Enerji Aralıklı Yarıiletkenler (Sert Kaplamalar)
2.1.5.2. Metal-Bazlı Çok-Katmanlı Kaplamalar (Yumuşak Kaplamalar)15
2.2. Elektriksel İletkenlik ve Yayma Oranı
2.3. Metal-Bazlı Düşük Yayıcı Kaplamaların Metal Katmanı Olarak Kullanılan
İnce Filmler27
2.3.1. Gümüş İnce Filmler27
2.3.1.1. Yarı-Sürekli Metal Filmler
2.3.1.1.1. Metal İnce Filmlerin Büyüme Mekanizması

İÇİNDEKİLER

2.3.1.2	2. Gümüş İnce Filmlerin Optik Özellikleri	32
2.3.2.	Titanyum Nitrür İnce Fimler	37
2.3.2.1	. Titanyum Nitrür'ün Temel Özellikleri	37
2.3.2.2	2. Titanyum Nitrür İnce Filmlerin Optik Özellikleri	39
2.4. Met Kullanıla	tal-Bazlı Düşük Yayıcı Kaplamaların Dielektrik Katmanı C an İnce Filmler)larak 43
2.4.1.	Elmas-Benzeri Karbon (DLC) İnce Filmler	43
2.4.1.1	. Karbon: Yapısı ve Allotropları	43
2.4.1.2	2. Amorf Karbon	46
2.4.2.	Alüminyum-Katkılı Çinko Oksit (AZO) İnce Filmler	49
2.4.2.1	. Alüminyum-katkılı Çinko Oksit İnce Filmlerin Optik Özellikleri	50
3. DENEYSE	EL YÖNTEMLER	53
3.1. Film	n Hazırlama Yöntemleri	53
3.1.1.	Doğru Akım Kopartma Yöntemi	55
3.1.2.	Radyo Frekans Kopartma Yöntemi	56
3.1.3.	Magnetron Kopartma Yöntemi	56
3.2. TiN	J_x İnce Filmlerin Hazırlanması	58
3.2.1.	Farklı Plazma Güçlerinde Hazırlanan TiNx İnce Filmler	58
3.2.2.	Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan Ti N_x İnce Filmler	59
3.3. Gür	müş İnce Filmlerin Hazırlanması	60
3.3.1.	Farklı Plazma Güçlerinde Hazırlanan Gümüş İnce Filmler	60
3.3.2.	Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan Gümüş İnce Filmler	61
3.4. DL	C İnce Filmlerin Hazırlanması	62
3.5. AZ	O İnce Filmlerin Hazırlanması	65
3.5.1.	Farklı Çalışma Basınçlarında Hazırlanan AZO İnce Filmler	65
3.5.2.	Farklı Plazma Güçlerinde Hazırlanan AZO İnce Filmler	66

3.5.	.3.	Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan AZO İnce Filmler	67
3.6.	Düş	ük Yayıcı Kaplamaların Hazırlanması	67
3.7.	İnce	Film Örneklerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Deneysel Yöntem	ler
			69
3.7.	.1.	Optik Geçirgenlik ve Yansıtma Ölçme Sistemi	69
3.7.	.2.	X-ışını Kırınımı	70
3.7.	.3.	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi	71
3.7.	.4.	Atomik Kuvvet Mikroskobu	72
3.7.	.5.	Raman Spektroskopisi	74
3.7.	.6.	Taramalı Elektron Mikroskobu	75
3.7.	.7.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	77
3.7.	.8.	Profilometre	78
3.7.	.9.	Dört Nokta Kontak Yöntemiyle Tabaka Direnci Ölçümü	78
3.7.	.10.	Sertlik Ölçümleri	79
3.7. 3.8.	.10. Den	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı	79 ile
3.7. 3.8. Ber	.10. Den nzetişi	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m)	79 ile 80
3.7. 3.8. Ber 4. DENI	.10. Den nzetişi EYSE	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m) L VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA	79 ile 80 82
3.7. 3.8. Ben 4. DENH 4.1.	.10. Den nzetişi EYSE TiN	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m) L VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA 	79 ile 80 82 82
3.7. 3.8. Ber 4. DENH 4.1. 4.1.	.10. Den nzetişi EYSE: TiN .1.	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m) L VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA ince Filmlerin Karakterizasyonu TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri.	 79 ile 80 82 82 82 82
3.7. 3.8. Ber 4. DENH 4.1. 4.1. 4.1.	.10. Den nzetişi EYSE TiN .1.	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m) L VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA x İnce Filmlerin Karakterizasyonu TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiNx İnce Filmlerin Kristal Özelliği	 79 ile 80 82 82 82 82 91
3.7. 3.8. Ber 4. DENH 4.1. 4.1. 4.1. 4.1.	.10. Den nzetişi EYSE: TiN .1. .2. .3.	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m) L VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA ince Filmlerin Karakterizasyonu TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiN _x İnce Filmlerin Kristal Özelliği	 79 ile 80 82 82 82 91 96
3.7. 3.8. Ber 4. DENH 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1.	.10. Den nzetişi EYSE TiN .1. .2. .3. .4.	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m) L VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA ince Filmlerin Karakterizasyonu TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiN _x İnce Filmlerin Kristal Özelliği TiN _x İnce Filmlerin Mikroyapısı TiN _x İnce Filmlerin Mikroyapısı	 79 ile 80 82 82 82 91 96 98
3.7. 3.8. Ber 4. DENH 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1.	.10. Den nzetişi EYSE TiN .1. .2. .3. .4. .5.	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m) L VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA k İnce Filmlerin Karakterizasyonu TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiN _x İnce Filmlerin Mikroyapısı TiN _x İnce Filmlerin Mikroyapısı TiN _x İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri	 79 ile 80 82 82 82 91 96 98 02
3.7. 3.8. Ber 4. DENH 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1	.10. Den nzetişi EYSE: TiN .1. .2. .3. .4. .5. .6.	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m) L VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA ince Filmlerin Karakterizasyonu TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiN _x İnce Filmlerin Kristal Özelliği TiN _x İnce Filmlerin Mikroyapısı TiN _x İnce Filmlerin Mikroyapısı TiN _x İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri TiN _x İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri TiN _x İnce Filmlerin Kızılötesi Yayma Oranları	 79 ile 80 82 82 82 91 96 98 02 08
3.7. 3.8. Ber 4. DENH 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1. 4.1	.10. Den nzetişi EYSE TiN .1. .2. .3. .4. .5. .6. Gün	Sertlik Ölçümleri eysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı m) L VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA x İnce Filmlerin Karakterizasyonu TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri TiNx İnce Filmlerin Kristal Özelliği TiNx İnce Filmlerin Mikroyapısı TiNx İnce Filmlerin Mikroyapısı TiNx İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri TiNx İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri TiNx İnce Filmlerin Kızılötesi Yayma Oranları 1 müş İnce Filmlerin Karakterizasyonu	 79 ile 80 82 82 91 96 98 02 08 12

4.2.2.	Gümüş İnce Filmlerin Kristal Özelliği	120
4.2.3.	Gümüş İnce Filmlerin Mikroyapısı	122
4.2.4.	Gümüş İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri	123
4.2.5.	Gümüş İnce Filmlerin Kızılötesi Yayma Oranları	126
4.3. DLC	İnce Filmlerin Karakterizasyonu	130
4.3.1.	DLC İnce Filmlerin Sertlik Ölçümleri	130
4.3.2.	DLC İnce Filmlerin Raman Ölçümlerinin Değerlendirilmesi	130
4.3.2.1.	Üçlü-Basamak Modeli	133
4.3.2.2.	Hidrojenlenmiş Amorf Karbonun Raman Analizi	136
4.3.3.	DLC İnce Filmlerin Optik Özellikleri	140
4.4. AZO	İnce Filmlerin Karakterizasyonu	142
4.4.1.	AZO İnce Filmlerin Optik Özellikleri	142
4.4.2.	AZO İnce Filmlerin Özdirençleri	145
4.4.3.	AZO İnce Filmlerin Kızılötesi Dalgaboyu Aralığında Optik Yansıtn	nası
	1	47
4.5. Düşü	k Yayıcı Kaplama Üretimi ve Karakterizasyonu	151
4.5.1.	TiN _x -Bazlı Düşük Yayıcı Kaplamalar	151
4.5.1.1.	DLC/TiNx/DLC Düşük Yayıcı Kaplamalar	151
4.5.1.2.	AZO/TiNx/AZO Düşük Yayıcı Kaplamalar	155
4.5.2.	Gümüş-Bazlı Düşük Yayıcı Kaplamalar	157
4.5.2.1.	DLC/Ag/DLC Düşük Yayıcı Kaplamalar	158
4.5.2.2.	AZO/Ag/AZO Düşük Yayıcı Kaplamalar	160
5. GENEL SON	NUÇLAR	166
KAYNAKLAR		171
EKLER		181
ÖZGEÇMİŞ		182

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	ABD'de 2010 yılında sektörel bazda enerji tüketim yüzdeleri [8]2
Şekil 1.2.	ABD'de sektörel bazda enerji tüketim yüzdelerinin geçmişteki değerleri ve gelecek için öngörülen değerleri [9]2
Şekil 1.3.	1950-2000 yılları arasında ABD'de sanayi, ulaşım ve binalardan salınan karbon miktarı [10]
Şekil 2.1.	Güneş enerjisi spektrumu ve siyah cisim ışıması bölgesi [25]8
Şekil 2.2.	Bir ideal camın (a) yaz aylarında ve (b) kış aylarında sahip olması gereken optik özelliklerin şematik gösterimi. Burada, turuncu oklar güneş radyasyonunu, sarı oklar yaşam alanı dışından yayılan uzun-dalgaboylu ısıl radyasyonu ve mavi oklar yaşam alanı içindeki yüzeylerden yayılan uzun-dalgaboylu ısıl radyasyonu göstermektedir [11]9
Şekil 2.3.	(a) Bir yarı-saydam ortama ve (b) bir opak ortam yüzeyine gelen radyasyon [31]12
Şekil 2.4.	Kaplanmamış cam ile düşük yayıcı kaplamayla kaplanmış bir camın optik özelliklerinin karşılaştırılması. Burada ince kesikli çizgi kaplanmamış camın optik geçirgenliğine (T_{cam}), kalın kesikli çizgi düşük yayıcı kaplamayla kaplanmış camın optik geçirgenliğine ($T_{düşük yayıcı}$), ince sürekli çizgi kaplanmamış camın optik yansıtmasına (R_{cam}), kalın sürekli çizgi düşük yayıcı kaplamayla kaplanmış camın optik yansıtmasına ($R_{düşük yayıcı}$), noktalı çizgi güneş enerjisi spektrumuna karşılık gelmektedir [33]13
Şekil 2.5.	Cam alttaş üzerine pirolitik yöntemle uygulanan düşük yayıcı kaplama [38]
Şekil 2.6.	Bir iletkenin AC elektriksel iletkenliğin ($\sigma(w)$) frekansla değişimi. Burada plazma frekansı $f_p = w_p/(2\pi c) = 10^4$ cm ⁻¹ , saçılma frekansı $\gamma = 1/(2\pi c\tau_m) = 16.8$ cm ⁻¹ ve ışık hızı $c = 3.0 \times 10^{10}$ cm/s'dir. Elektriksel iletkenlik Eş. (2.7) kullanılarak hesaplanmıştır. Saçılma frekansından çok küçük frekanslarda ($f \ll \gamma$) elektriksel iletkenliğin gerçel kısmı $\sigma_1(w)$ frekanstan bağımsızdır ve değeri DC elektriksel iletkenliğe eşittir: $\sigma_{DC} = 10^5 \Omega^{-1}$ cm ⁻¹ . Saçılma frekansından büyük frekanslarda ($f > \gamma$) ise $\sigma_1(w)$ f^{-2} ile orantılı olarak azalır. Elektriksel iletkenliğin sanal kısmı $\sigma_2(w)$ 'nin değeri düşük frekanslarda f ile, yüksek frekans değerlerinde f^{-1} ile orantılıdır [45]19
Şekil 2.7.	Tabaka empedansının gerçel (R_{\Box}) ve sanal (X_{\Box}) kısımlarının frekansla değişimi (plazma frekansı $f_p=10^4$ cm ⁻¹ ve saçılma frekansı $\gamma=16,8$ cm ⁻¹ ' dir). γ 'dan küçük frekans değerlerinde $(f < \gamma)$ tabaka empedansının gerçel ve sanal kısımlarının büyüklükleri birbirine eşittir ve $f^{1/2}$ ile orantılıdır [45]
Şekil 2.8.	Dielektrik sabitinin (ε) (a) logaritmik ve (b) yarı-logaritmik ölçekte frekansla değişimi (plazma frekansı $f_p=10^4$ cm ⁻¹ ve saçılma frekansı $\gamma=16,8$ cm ⁻¹ 'dir). Dielektrik fonksiyonu Eş. (2.12) kullanılarak hesaplanmıştır. Saçılma frekansından (γ) küçük frekanslarda ($f < \gamma$)
	Х

- Şekil 2.9. Bir iletken malzemenin yansıtma katsayısının frekansla değişimi. Frekans plazma frekansına (f_p) eşit olduğunda, yansıtma katsayısı aniden R = 1'den R = 0'a düşer ve $f > f_p$ için malzeme saydam hale gelir [45]. 25

- Şekil 2.12. SiO₂ alttaş üzerinde büyütülen ve kalınlıkları (d) farklı olan Ag filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla değişimi. Filmler vakum ortamında 0,1 °C/s hızla tavlanmıştır. Burada T₀, alttaş sıcaklığının artmasıyla, Ag filmlerin özdireçlerinin doğrusallıktan sapmaya başladığı sıcaklıktır [51]......28
- Şekil 2.13. SiO₂ alttaş üzerinde büyütülen 35 nm kalınlığındaki (a) tavlanmamış ve (b) vakum ortamında 0,1 °C/s hızla tavlanmış Ag filmlerin SEM görüntüleri [51].

- Şekil 2.16. PET alttaş üzerinde büyütülen farklı kalınlıklardaki Ag filmlerin (a) yansıtma katsayısı ve (b) geçirme katsayısı [60]......33

- Şekil 2.20. Farklı kopartma gazı basınçlarında büyütülen ve kalınlığı 11 nm olan gümüş filmlerin uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığındaki

- Şekil 2.23. (a) -40 V ve (b) -120 V besleme gerilimi uygulanarak büyütülen TiNx filmlerin deneysel (açık daireler) ve benzetişimi yapılmış (sürekli çizgiler) ε_1 ve ε_2 spektrumları. Filmlerin toplam dielektrik fonksiyonuna Drude (D) teriminin (kesikli çizgi) ve iki Lorentz osilatörünün (L1, L2) katkıları (sırasıyla, noktalı çizgi ve noktalı-kesikli çizgiler) ayrı ayrı gösterilmiştir. w_{01} ve w_{02} , sırasıyla, 1. ve 2. Lorentz osilatörünün rezonans frekansıdır [73]......41
- Şekil 2.24. Titanyum nitrürün enerji bant yapısı ve Brillouin bölgesinin merkezi (Γ noktası) ile L ve X simetri noktaları civarındaki olası bantlar-arası geçişler. Kesikli yatay çizgi Fermi enerjisini (E_F) göstermektedir [73]......42
- Şekil 2.26. Karbon atomu için sp, sp^2 ve sp^3 hibritlerinin gösterimi [75].....45
- Şekil 2.28. Amorf karbon-hidrojen alaşımlarındaki yapıların üçlü faz diyagramı [82].
- Şekil 3.1. Kopartma sürecinin şematik gösterimi. Hedef malzeme yüzeyine çarpan hızlandırılmış iyonlar hedef atomlarını koparır ve bu iyonlar elastik çarpışmalar sonucunda hedef malzeme yüzeyinden geri yansıyabilir. Ayrıca, elastik olmayan çarpışmalar ikincil elektronların ve fotonların yayımlanmasına, hedef malzeme yüzeyinin ısınmasına neden olabilir.

Hedef malzeme yüzeyi üzerindeki kesikli çizgiler, hedef malzeme atomlarının yüzey bağlanma enerjine karşılık gelmektedir [91]......54 Şekil 3.2. DC veya RF güç kaynağına sahip bir kopartma sisteminin şematik Şekil 3.3. Magnetron kopartma sisteminde kullanılan kalıcı mıknatısların yerleşimi [91]. Kopartma sistemlerinde, hızlandırılmış Ar⁺ iyonlarıyla döyülen hedef malzeme ısınır. Hedef malzemeyi soğutmak için, hedef malzeme Aquila nkd-8000e marka UV-VIS-NIR spektrofotometrenin bilesenleri ve Sekil 3.4. Şekil 3.5. Oksijen atomunun 1s alt-kabuğundan bir fotoelektronun yayınlanma Bir atomik kuvvet mikroskobunun (AKM) şematik gösterimi [100].......73 Şekil 3.6. Raman spektrometresinin blok diyagramı. Örnek bir lazer kaynağı ile Sekil 3.7. uyarılır, örnekten saçılan fotonlar toplanır ve bir spektrometre üzerine odaklanır. Belirli bir dalgaboyunda saçılan fotonların sayısı bir foton dedektörü ile sayılır [46]......75 Bir taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi [104].....76 Şekil 3.8. Şekil 3.9. Dört nokta kontak yönteminde kontakların incelenen film yüzeyi Şekil 4.1. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin, 350-1100 nm dalgaboyu aralığında (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise benzetişim yapılmış verileri göstermektedir. Şekil 4.2(a)'daki ek grafik TiNxG3 Şekil 4.2. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiNx filmlerin dielektrik fonksiyonunun (a) gerçel (ε_1) ve (b) sanal (ε_2) bileşenlerinin spektrumları. P=70 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN_x Sekil 4.3. filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli Şekil 4.4. P=135 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN_x filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında (a) optik geçirgenlik ve (b) optik vansıtma spektrumları. Acık daireler denevsel verileri, sürekli P=70 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiNx Sekil 4.5 filmlerin dielektrik fonksiyonunun (a) gerçel (ε_1) ve (b) sanal (ε_2) Sekil 4.6. P=135 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiNx filmlerin dielektrik fonksiyonunun (a) gerçel (ε_1) ve (b) sanal (ε_2)

Şekil 4.7.	Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN _x filmlerin oda sıcaklığında ölçülen X-ışını kırınım desenleri
Şekil 4.8.	Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin tanecik büyüklükleri. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur93
Şekil 4.9.	Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin büyütme hızları. İçi dolu daireler deneysel verilerdir, sürekli çizgi göze kılavuzdur94
Şekil 4.10.	Farklı plazma güçlerinde (a) P=25 W, (b) 70 W, (c) 100 W ve (d) 135 W büyütülen TiN _x filmlerin AKM görüntüleri. Her görüntünün yanında o filmin <i>Rrms</i> değeri verilmiştir
Şekil 4.11.	(a) P=25 W, (b) 70 W, (c) 100 W ve (d) 135 W plazma gücünde büyütülen TiN _x filmlerin SEM görüntüleri
Şekil 4.12.	P=25 W plazma gücünde büyütülen TiN _x filmin Ar iyon aşındırma işleminden önce ve sırasıyla 90, 180, 270 ve 360 s sonra ölçülen genel tarama spektrumları. Düşey eksende ölçülen şiddet cps (count per second) olarak verilmiştir
Şekil 4.13.	P=25 W plazma gücünde büyütülen TiN _x filmin (a) Ti2p, (b) N1s ve (c) O1s piklerine ait yakın tarama XPS spektrumları. Düşey eksende ölçülen şiddet cps (count per second) olarak verilmiştir100
Şekil 4.14.	TiN _x filmlerinde N/Ti stokiyometri oranının (x) plazma gücüne bağlı değişimi. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur
Şekil 4.15.	Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin özdirençleri. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur
Şekil 4.16.	P=70 W ve 135 W plazma güçlerinde büyütülen TiN _x filmlerin özdirencinin film kalınlığı ile değişimi. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgiler göze kılavuzdur104
Şekil 4.17.	P=70 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı (a) d=433,4 nm, (b) 144,1 nm, (c) 56,6 nm ve (d) 14,3 nm olan TiNx filmlerin 2-boyutlu (sol panel) ve 3-boyutlu (sağ panel) AKM görüntüleri
Şekil 4.18.	P=135 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı (a) d=157,9 nm, (b) 83,1 nm ve (c) 20,0 nm olan TiNx filmlerin 2-boyutlu (sol panel) ve 3-boyutlu (sağ panel) AKM görüntüleri
Şekil 4.19.	Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN _x filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın, $2,5-25$ µm dalgaboyu aralığında, kızılötesi optik yansıtma spektrumları108
Şekil 4.20.	Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN _x filmlerin kızılötesi yayma oranları. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur
Şekil 4.21.	P=70 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki TiN _x filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları

- Şekil 4.25. Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, (a) kırma indisi ve (b) soğurma sabitinin dalgaboyu ile değişimi.

Şekil 4.32.	(a) P=25 W, (b) 50 W, (c) 75 W ve (d) 100 W plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin SEM görüntüleri
Şekil 4.33.	P=25 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı (a) 7 nm ve (b) 13 nm olan Ag filmlerin SEM görüntüleri
Şekil 4.34.	P=25 W, 50 W, 75 W ve 100 W plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin özdirençlerinin film kalınlığı ile değişimi. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgiler göze kılavuzdur
Şekil 4.35.	Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları
Şekil 4.36.	P=25 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları
Şekil 4.37.	P=50 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları
Şekil 4.38.	P=75 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları
Şekil 4.39.	P=100 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları
Şekil 4.40.	P=25 W, 50 W, 75 W ve 100 W plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin yayma oranının film kalınlığı ile değişimi. İçi dolu semboller deneysel verilerdir ve sürekli çizgiler göze kılavuzdur
Şekil 4.41.	Farklı çalışma basınçlarında büyütülen DLC filmlerin oda sıcaklığında ölçülen Raman spektrumları
Şekil 4.42.	(a) Yüksek yönelimli pirolitik grafitin görünür bölge Raman spektrumu. Ek resimlerdeki oklar, C atomlarının G ve D modlarındaki yer değiştirmesini göstermektedir. [136]
Şekil 4.43.	(a) Üçlü-basamak modeline göre amorflaşma yolu boyunca G pikinin konumunun ve $I(D)/I(G)$ oranının değişimi (kullanılan lazerin dalgaboyu 514,5 nm'dir), (b) Amorflaşma yolu boyunca her basamakta sp^2 konfigürasyonunun değişimi [137]134
Şekil 4.44.	Dalgaboyu 514,5 nm olan bir lazerle uyarılan hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) filmlerin Raman spektrumlarında (a) G pikinin konumunun ve (b) I(D)/I(G) oranının hidrojen içeriği ile değişimi [138]. Burada nc-G nanokristal grafite, GLCH grafit-benzeri hidrojenlenmiş amorf karbona, DLCH elmas-benzeri hidrojenlenmiş amorf karbona, ta-C:H hidrojenlenmiş tetrahedral amorf karbona, PLCH polimer-benzeri hidrojenlenmiş amorf karbona karşılık gelmektedir. Sağ üst köşede bulunan kutuda verilen kısaltmalar, örneklerin hangi büyütme yöntemiyle hazırlandığını göstermektedir

- Şekil 4.52. P=75 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan AZO filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumu. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler benzetişim yapılarak elde edilen kuramsal verileri göstermektedir. 144

- Şekil 4.56. t=30 dakika büyütme süresinde, farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}) hazırlanan AZO filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.....148
- Şekil 4.57. t=180 dakika büyütme süresinde, farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}) hazırlanan AZO filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.....148

- Şekil 4.61. Cam alttaş üzerinde DLC1/TiN_x/DLC1 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, TiN_x ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μ m dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.
- Şekil 4.63. Cam alttaş üzerinde DLC2/TiN_x/DLC2 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, TiN_x ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5-25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.
- Şekil 4.65. Cam alttaş üzerinde AZO/TiN_x/AZO şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, TiN_x ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μ m dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.
- Şekil 4.66. Cam alttaş üzerinde DLC2/Ag/DLC2 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma

	spektrumları. Ag filmin kalınlığı yaklaşık 13 nm, DLC filminin kalınlığı 56 nm'dir
Şekil 4.67.	Cam alttaş üzerinde DLC2/Ag/DLC2 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, Ag ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.
Şekil 4.68.	Cam alttaş üzerinde AZO/Ag/AZO şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Ag filmin kalınlığı 13 nm, AZO filminin kalınlığı 32 nm'dir
Şekil 4.69.	Cam alttaş üzerinde AZO/TiNx/AZO şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, TiN _x ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μ m dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	İdeal camın spektral özellikleri (λ radyasyonun dalgaboyudur) [11]9
Çizelge 2.2.	Çeşitli malzemelerin 300 K'deki yayma oranları [29]11
Çizelge 2.3.	Amorf karbon malzemelerin bazı fiziksel özellikleri ile referans malzemelerin (elmas, grafit, C ₆₀ ve polietilen) özelliklerinin karşılaştırılması [76]
Çizelge 3.1.	Farklı plazma güçlerinde hazırlanan TiN _x filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri
Çizelge 3.2.	P=70~W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde, hazırlanan TiN _x filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri. 59
Çizelge 3.3.	P=135 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde, hazırlanan TiN _x filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri. 60
Çizelge 3.4.	Farklı plazma güçlerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri
Çizelge 3.5.	P=25 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri61
Çizelge 3.6.	P=50 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri62
Çizelge 3.7.	P=75 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri62
Çizelge 3.8.	P=100 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri62
Çizelge 3.9.	P=60 W plazma gücünde, ancak farklı kopartma gazı basınçlarında büyütülen DLC filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri [94-96]
Çizelge 3.10.	80 mTorr çalışma gazı basıncında, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan DLC filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri
Çizelge 3.11.	t=30 dakika büyütme süresinde, ancak farklı çalışma basınçlarında hazırlanan AZO filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri
Çizelge 3.12.	t=180 dakika büyütme süresinde, ancak farklı çalışma basınçlarında hazırlanan AZO büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri
Çizelge 3.13.	Farklı plazma güçlerinde hazırlanan AZO filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri
Çizelge 3.14.	P=75 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde, hazırlanan AZO filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.67
Çizelge 3.15.	Cam alttaş üzerinde büyütülen düşük yayıcı kaplamalarda kullanılan metalik/metal ve dielektrik ince filmler, bu filmlerin kalınlıkları ve

- Çizelge 4.2. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin kimyasal bileşenleri, N/Ti stokiyometri oranları (x), tabaka dirençleri ve film kalınlıkları...101
- Çizelge 4.4. Farklı çalışma basınçlarında büyütülen DLC filmlerin sertlikleri. 130
- Çizelge 4.5. Farklı çalışma gazı basınçlarında büyütülen DLC filmlerde D ve G piklerinin konumları, şiddetleri, fotolüminesans arkaplanının eğimi ve filmlerdeki H yüzdesi. Filmlerdeki H yüzdesi Eş. (4.7) ile hesaplandı. 140

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

А	Soğurma katsayısı
d	Film kalınlığı
n	Kırma indisi
N _e	Serbest elektron yoğunluğu
k	Soğurma sabiti
Р	Plazma gücü
P _{Ar}	Çalışma basıncı (kopartma basıncı)
R	Optik yansıtma
R_{\Box}	Tabaka direnci
R _{IR}	Kızılötesi optik yansıtma
t	Film büyütme süresi
Т	Optik geçirgenlik
W _{pu}	Perdelenmemiş plazma frekansı
W _{ps}	Perdelenmiş plazma frekansı
ε_1	Dielektrik fonksiyonun gerçel kısmı
ε2	Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı
ρ	Özdirenç
σ	Elektriksel iletkenlik
ε	Yayma oranı
Vl	

Kısaltmalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
AZO	Alüminyum-katkılı çinko oksit
DC	Doğru akım
DLC	Elmas benzeri karbon
D/M/D	Dielektrik/Metal/Dielektrik
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
RF	Radyo frekans
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV-VIS-NIR	Mor ötesi-Görünür bölge-Yakın kızılötesi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Enerji kaynaklarının kısıtlı rezervleri ve çevresel sorunların giderek artan önemi, ülkeleri temiz ve yenilenebilir enerji üretimi konusundaki politikalarını yeniden gözden geçirmeye zorlamaktadır. Ancak, fosil yakıtlara dayalı enerji kaynakları, günümüzde, dünya enerji tüketimi sıralamasında hala en büyük yüzdeye sahiptir. Fosil yakıtlara dayalı bu enerji kaynakları atmosferde sera gazlarının yoğunluğunu arttırmaları nedeniyle ozon tabakasının delinmesi, küresel ısınma ve iklim değişiklikleri gibi birçok ağır çevresel etkiye yol açmaktadır. Bu nedenle, bilim insanları fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji kaynakları arasındaki uçurumu daraltmak için yoğun çaba harcamaktadır. Buna rağmen, günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları dünyanın enerji ihtiyacının yalnızca %14'ünü karşılamaktadır [1]. Dolayısıyla, dünyanın ve insanlığın geleceği bakımından sadece yeni enerji kaynaklarının bulunması değil, aynı zamanda, var olan kaynakların verimli kullanımı çok önemlidir.

Bilim insanları günümüzde enerji tüketiminin azaltılması ve sera gazları salınımının dengelenebilmesi için kesin sonuçlar verecek ek tedbirlerin alınması gerektiği konusunda görüş birliğine sahiptir. Bu bağlamda, sektörel bazda enerji tüketim miktarlarının doğru bir şekilde değerlendirilmesi ve küresel enerji ihtiyacının azaltılması için anahtar çözümlerle ilgili dünyada çok sayıda bilimsel araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalarda elde edilen sonuçlar, dünyanın toplam enerji tüketimi ve dolayısıyla sera gazı salınımı konusunda, binaların çok ciddi bir paya sahip olduğunu göstermiştir [1]. Birçok gelişmiş ülkede üretilen enerjinin yaklaşık % 40'ı binalar tarafından harcanmaktadır [2-7]. 2010 yılında Amerika Bileşik Devletlerinde (ABD) sektörel bazda tüketilen enerji miktarları Şekil 1.1'de görülmektedir: enerjinin % 41'i binalar tarafından tüketilmektedir ve bu enerjinin büyük bir kısmı ortam ısıtılması ve soğutulması için kullanılmaktadır [8].

Yapılan çalışmalara göre [9], binalar tarafından tüketilen enerjinin yıllar içinde dikkate değer bir değişim göstermesi öngörülmemektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.1. ABD'de 2010 yılında sektörel bazda enerji tüketim yüzdeleri [8].



Şekil 1.2. ABD'de sektörel bazda enerji tüketim yüzdelerinin geçmişteki değerleri ve gelecek için öngörülen değerleri [9].

Ayrıca, birçok gelişmiş ülkede sera gazı salınımının % 30'dan fazlasını binalardan salınan CO₂ gazı oluşturmaktadır [1, 2]. 1950-2000 yılları arasında ABD'de binalardan salınan karbon miktarı Şekil 1.3'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, diğer sektörlere kıyasla,

en fazla karbon binalardan salınmıştır ve salınan karbon miktarı yıllar içinde giderek artmıştır.



Şekil 1.3. 1950-2000 yılları arasında ABD'de sanayi, ulaşım ve binalardan salınan karbon miktarı [10].

Bu nedenlerden dolayı, binalardan çevreye olan ısı transferinin azaltılması için yenilikçi çözümlerin geliştirilmesi, mevcut enerji kaynaklarının verimli kullanımı bakımından hayati önem arzetmektedir.

Pasif güneş enerjisi kazancı ve hava sirkülasyonu sağlayan camlar, enerji tüketimi bakımından, binaların en önemli bileşenleri arasındadır. Diğer bina bileşenlerine göre, genellikle, zayıf ısıl performans karakteristiklerine sahip olan bu camlar, binaların kış aylarında ısıtılması ve yaz aylarında soğutulmasında önemli rol oynarlar. Günümüzde, yaşam alanlarına ait binalarda kullanılan sıradan camlar ısının yaklaşık % 47'lik kısmını çevreye verdiklerinden, kayda değer ölçüde ısı kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle, binaların ısı gereksinimleri ve enerji tüketimlerinin azaltılmasında en büyük paya sahip olan camların ısıl performanslarının arttırılması amacıyla bilimsel çalışmalar yapılması; dünyada enerji tüketiminin azalması ve dolayısıyla enerji verimliliğinin artması yönünde çok etkili sonuçlar verecektir [1-3].

Düşük yayıcı kaplama (low emissivity coating) olarak adlandırılan enerji-verimli camlar, yaşam alanının içi ile dış ortam arasındaki ısı transferini azaltmak için en etkili çözümlerden biridir [11].

Günümüze kadar üretilen dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şekillenimindeki düşük yayıcı kaplamalarda metal katman olarak gümüş (Ag) metali kullanılmasına karşın, Ag filmlerin bu kaplamalarda kullanımının getirdiği dezavantajlar halen tartışılmakta ve çözüm yolları aranmaktadır. Metal katman olarak Ag film yerine yeni malzemeler arayışı da bunun bir sonucudur. Yapılan son bilimsel çalışmalarda [12-17], metal nitrürlerinin düşük yayıcı kaplamalarda metal katman olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır.

D/M/D şekillenimindeki geleneksel düşük yayıcı kaplamalarda dielektrik tabaka olarak metal oksitler yerine son zamanlarda elmas-benzeri karbon (DLC) ince filmler kullanılmaktadır [18, 19]. Bunun nedeni, DLC filmlerin optik özelliklerinin büyütme koşulları değiştirilerek ayarlanabilmesi, bu filmlerin bazı formlarının mekanik olarak çok sert, dayanıklı ve kimyasal olarak kararlı olmasıdır. Dolayısıyla, bu özelliklere sahip DLC filmlerin düşük yayıcı kaplamalara entegre edilmesi, büyük alanlı düşük yayıcı kaplamalara ilgi çekicidir.

Saydam iletken oksit olarak anılan malzemelerden biri olan alüminyum-katkılı çinko oksit (AZO) filmler, görünür bölgede yüksek optik geçirgenlikleri nedeniyle, düşük yayıcı kaplamalarda dielektrik katman olarak kullanılmaktadır [20, 21]. Ayrıca, belirli büyütme koşullarında hazırlanan AZO filmler kızılötesi dalgaboyu aralığında yüksek optik yansıtmaya ve düşük yayma oranına sahip olduğundan, bu filmler düşük yayıcı kaplama olarak da kullanılmaktadır [22, 23].

Bu tez çalışmasında, binalardaki enerji tüketimini azaltmak ve mevcut enerjinin daha verimli kullanılmasını sağlamak amacıyla, enerji-verimli cam kaplamalardan biri olan D/M/D şekilleniminde düşük yayıcı kaplamaların üretilmesi ve bu kaplamaların düşük yayıcı performanslarının (görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik ve kızılötesi bölgede düşük yayma oranı) belirlenmesi amaçlanmıştır. Düşük yayıcı kaplamaların metalik/metal katmanı olarak titanyum nitrür (TiN_x) veya Ag ince fimler; dielektrik katmanı DLC veya AZO ince filmler kullanıldı. Ayrıca, farklı büyütme koşullarında

hazırlanan AZO ince filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmasının film büyütme koşullarıyla değişimi ayrıntılı olarak incelendi ve bu filmlerin düşük yayıcı kaplama uygulamalarında kullanılabilirliği araştırıldı.

TiN_x ve DLC ince filmler doğru akım (DC) magnetron kopartma yöntemiyle, Ag ve AZO ince fimler ise radyo frekans (RF) magnetron kopartma yöntemiyle büyütüldü. Farklı büyütme koşullarında hazırlanan ince filmlerin optik ve yapısal karakterizasyonu yapıldı. Düşük yayıcı kaplamalarda metal ve dielektrik katman olarak kullanılan filmler için optimum büyütme koşulları belirlendi. Metalik/metal katmanı TiN_x veya Ag, dieletrik katmanı DLC veya AZO ince filmler olan özgün tasarım düşük yayıcı kaplamalar hazırlandı. Bu kaplamaların düşük yayıcı performansları birbiriyle ve literatürde yayımlanan D/M/D şekillenimindeki düşük yayıcı kaplamaların düşük yayıcı peformansları ile kıyaslandı.

Bu tezin birinci bölümü, tezde yapılan çalışmanın önemini ve bilimsel literatürdeki yerini belirten kısa bir tanıtma niteliğindedir. İkinci bölümde, düşük yayıcı kaplamaların çalışma prensibi, kullanım amaçları ve hazırlama yöntemleri kısaca anlatıldı ve ilgili literatür özeti verildi; düşük yayıcı kaplamaların elektriksel iletkenliği ile yayma oranı arasındaki kuramsal bağıntı verildi; düşük yayıcı kaplamalarda metal/metalik katman olarak kullanılan Ag ve TiNx ince filmlerin büyüme mekanizmaları özetlendi ve büyütme koşullarının bu filmlerin optik ve elektriksel özelliklerine etkisi hakkında kapsamlı bilgi verildi; düşük yayıcı kaplamalarda dielektrik katman olarak kullanılan DLC ve AZO ince fimlerin bazı fiziksel ve optik özellikleri hakkında gerekli bilgiler sunuldu; DLC amorf karbonun bir formu olduğundan, amorf karbon malzemelerin hibrit yapısı kısaca anlatıldı. Üçüncü bölümde, bu çalışmada büyütülen TiN_x, Ag, DLC ve AZO ince filmlerin hazırlanma yöntemleri ve büyütme koşulları hakkında teknik bilgi verildi ve bu filmlerin ölçülen tabaka dirençleri ile film kalınlıkları sunuldu. Bu bölümde, ayrıca, ince film örneklerin karakterizasyonu için kullanılan deneysel yöntemler özetlendi; ince filmlerin dielektrik fonksiyonlarının modellenmesinde kullanılan optik modeller için literatürden derlenen kuramsal bağıntılar verildi; deneysel veriler ile kuramsal modellerin karşılaştırılması için kullanılan Code yazılımı kısaca tanıtıldı. Dördüncü bölümde TiNx, Ag, DLC ve AZO ince filmler ile D/M/D şekilleniminde üretilen düşük yayıcı kaplamaların karakterizasyonu sonucunda elde edilen deneysel veriler sunuldu, değerlendirildi ve sonuçlar tartışıldı. Son bölümde, bu tezde elde edilen sonuçların kapsamlı bir özeti verildi.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Düşük Yayıcı Kaplamalar

Günümüze kadar, binalarda meydana gelen ısı kayıplarını kısmen engelleyerek enerji tüketiminin azalmasını sağlayan çeşitli enerji-verimli camlar geliştirilmiştir [24]. Enerji-verimli cam teknolojisinin geliştirilmesinde esas olarak üç farklı yol izlenmektedir:

- 1. Farklı tasarımlarla camların ısıl dirençlerinin ayarlanması,
- 2. Camların yakın-kızılötesi radyasyona verdikleri tepkinin ayarlanması,
- 3. Camların uzun-dalgaboylu ısıl yayıcı özelliklerinin ayarlanması.

Bu yollar arasında, ince film teknolojisi kullanılarak hazırlanan çok-katmanlı kaplamalar (multilayer coatings) ile camların uzun-dalgaboylu ısıl-yayıcı özelliklerinin ayarlanması yöntemi, bilimsel olarak en ilgi çekici olanıdır. Bu kaplamalar düşük yayıcı kaplama (low emissivity coatings) olarak adlandırılmaktadır. Düşük yayıcı kaplamaların çalışma prensibini anlamak için, öncelikle, güneş enerji spektrumu ve ısıl radyasyon hakkında bilgi edinmek gerekmektedir.

2.1.1. Güneş Enerji Spektrumu ve Isıl Radyasyon

Dünya yüzeyine gelen güneş enerjisi spektrumu, Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, normalize edilmiş radyasyon şiddetinin maksimum değeri (insan gözünün en duyarlı olduğu dalgaboyu olan) yaklaşık 500 nm'de olmak üzere, mor ötesi (UV) (300-380 nm), görünür ışık (380-780 nm) ve yakın kızılötesi (NIR) bölgeden (780–2500 nm) oluşur [25]. Güneş enerjisi spektrumunda görünür bölge yaklaşık % 42,8'lik, yakın kızılötesi bölge ise yaklaşık % 52,5'lik kısmı kapsamaktadır [24]. Güneş enerjisi spektrumuna dahil olan yakın kızılötesi bölge kısa-dalgaboylu ısıl radyasyon olarak adlandırılmaktadır.

Siyah cisim, üzerine düşen tüm radyasyonu soğuran ve bu radyasyonu sadece sıcaklığına bağlı olarak tekrar çevreye yayan ideal bir cisimdir. Gerçek hayatta hiçbir cisim ideal siyah cisim gibi davranmaz ve cismin yaydığı radyasyon malzemenin soğurmasına bağlıdır [26]. Oda sıcaklığındaki bir ideal siyah cismin yaydığı radyasyon şiddetinin dalgaboyu ile değişimi Şekil 2.1'de görülmektedir. Sıcaklığı 21 °C (kış aylarında yaşam alanlarının ortalama sıcaklığı) olan bir ideal siyah cisim sahip olduğu

1sıl enerjinin % 94'den fazlasını (maksimum değeri 10 μm'de olmak üzere) 5–50 μm dalgaboyu aralığındaki kızılötesi bölgede yayar [27]. Güneş enerjisi spektrumu dışında kalan bu dalgaboyu aralığındaki ışınıma uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon (long-wave thermal radiation) denir. Bu dalgaboyu aralığı enerji-verimli camların geliştirilmesinde çok önemlidir [25].



Şekil 2.1. Güneş enerjisi spektrumu ve siyah cisim ışıması bölgesi [25].

2.1.2. İdeal Camın Spektral Özellikleri

Enerji-verimli camların incelenmesinde ortak bir standart oluşturmak amacıyla, bir ideal camın sahip olması gereken özellikler belirlenmiştir (Şekil 2.2). Kuramsal olarak, ideal camlar pratikte üretilen camlar içinde en yüksek enerji performansına sahiptir. İdeal camların spektral özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Yaz aylarında teknolojinin bir ideal camdan beklediği (i) ortam aydınlatmasını sağlamak için güneş enerjisi spektrumunun görünür kısmını yaşam alanına geçirmesi ve (ii) güneş enerjisi spektrumunun geri kalan kısmını ise yaşam alanının sıcaklığını arttırmamak için yansıtmasıdır (Şekil 2.2(a)). Aynı zamanda, yaz aylarında, bir ideal cam yaşam alanı içindeki yüzeylerden yayılan uzun-dalgaboylu ısıl radyasyonu dış ortama geçirirken, dışarıdaki uzun-dalgaboylu ısıl radyasyonu yansıtmalıdır. Dolayısıyla, uzun-dalgaboylu ısıl radyasyonu tek yönlü olarak yaşam alanı içinden dış ortama geçirilmesi, yaşam

alanlarının soğutulması için harcanan enerjinin azalmasını sağlar. Kış aylarında ise, bir ideal cam güneş radyasyonunu ve uzun-dalgaboylu ısıl radyasyonun tamamını yaşam alanının içine geçirmeli, yaşam alanı içindeki yüzeylerden yayılan uzun-dalgaboylu ısıl radyasyonu yansıtmalıdır (Şekil 2.2(b)). Böylece, hem yaşam alanı dışındaki çevreden maksimum ısı geçişi sağlanır, hem de yaşam alanı içindeki olası ısı kaçakları en aza iner [13].



Şekil 2.2. Bir ideal camın (a) yaz aylarında ve (b) kış aylarında sahip olması gereken optik özelliklerin şematik gösterimi. Burada, turuncu oklar güneş radyasyonunu, sarı oklar yaşam alanı dışından yayılan uzun-dalgaboylu ısıl radyasyonu ve mavi oklar yaşam alanı içindeki yüzeylerden yayılan uzundalgaboylu ısıl radyasyonu göstermektedir [11].

		Güneş spektrumu		Uzun-dalgaboylu 1sıl radyasyon $(\lambda > 2,5 \ \mu m)$	
Mevsim	Spektral özellikler	Görünür bölge (0,38 - 0,78 μm)	$\lambda < 0,38 \ \mu m \ ve$ 0,78 < $\lambda < 2,5 \ \mu m$	Yaşam alanı dışı	Yaşam alanı içi
Yaz	Geçirgenlik (%)	100	0	0	100
	Yansıtma (%)	0	100	100	0
	Soğurganlık (%)	0	0	0	0
K1ş	Geçirgenlik (%)	100	100	100	0
	Yansıtma (%)	0	0	0	100
	Soğurganlık (%)	0	0	0	0

Cizelge 2.1. Ideal camin spektral özellikleri (λ radyasyonun dalgaboyudur) [1]	1
---	---
2.1.3. Düşük Yayıcı Kaplamaların Kullanım Amacı

Binalarda enerji tüketiminin artmasının esas nedeni, dış ortamdan yaşam alanlarının içine giren kızılötesi radyasyondur. Bu radyasyon yaşam alanı içindeki ortamın ısınmasına ve dolayısıyla ortam sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Bu durumda, yaşam alanı içinde ortam sıcaklığının yaşanılabilir seviyelerde tutulması iklimlendirilmeyi gerektirmektedir. Ayrıca, yaşam alanlarını ısıtmak için kullanılan enerjinin çok büyük bir kısmı ışıma yoluyla camlar tarafından kaybedilmektedir. Dolayısıyla, binalarda enerji tüketiminin azaltılması (yani, enerjinin daha verimli kullanılması) camların kızılötesi radyasyon geçirgenliğinin ve yansıtmasının kontrol edilmesi ile mümkündür [4]. Düşük yayıcı kaplamalar bu noktada devreye girmektedir. Bir düşük yayıcı kaplamanın kullanım amacı, yaşam alanı içinden çevreye veya çevreden yaşam alanı içine olan ısı transferini azaltmaktır. Bu kaplamalar görünür bölgedeki geçirgenlikleri en büyük ve yakın kızılötesi bölgedeki geçirgenlikleri en küçük olacak şekilde tasarlanırlar. Yaşam alanı içindeki eşyalardan oda sıcaklığında yayılan uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon ise düşük yayıcı kaplama tarafından yaşam alanına geri yansıtılır. Böylece, düşük yayıcı kaplama ile kaplanmış pencere camları "yaz aylarında" güneşten gelen kışa-dalgaboylu ve çevreden gelen uzun-dalgaboylu ışıl radyasyonu yaşam alanı dışına yansıtarak iklimlendirme giderlerini azaltırlar; "kış aylarında" ise yaşam alanı içinde bulunan uzun-dalgaboylu ısıl radyasyonu yaşam alanı içine geri yansıtarak ısınma giderlerini düşürürler.

2.1.4. Yayma Oranı

Bir cismin yüzeyinin birim alanından birim zamanda yayılan ısıl radyasyon o yüzeyin yayma gücü olarak tanımlanır ve *E* harfi ile gösterilir. Bir malzemenin *T* mutlak sıcaklığındaki yayma oranı ϵ o malzemenin yayma gücünün (*E*) aynı sıcaklıktaki bir siyah cismin yayma gücüne (*E*_{bb}) oranıdır:

$$\epsilon(T) = \frac{E(T)}{E_{bb}(T)} \tag{2.1}$$

Bu eşitlikteki yayma oranı tüm dalgaboyları ve yönler üzerinden bir toplama olup, yarıküresel yayma oranı olarak da adlandırılır. *T* sıcaklığındaki bir ideal siyah cismin yayma gücü, cismin mutlak sıcaklığının dördüncü kuvvetiyle orantılıdır [28]:

$$E_{bb}(T) = \sigma T^4 \tag{2.2}$$

Burada σ (=5,67x10⁻⁸ Wm⁻²K⁻⁴) Stefan-Boltzmann sabitidir. Üzerine düşen tüm ısıl radyasyonu soğuran veya soğurduğu tüm enerjiyi ısıl radyasyon olarak tekrar çevreye yayan bir ideal siyah cismin yayma oranı ϵ = 1 olarak alınır. Hiçbir gerçek malzeme bir ideal siyah cisim kadar ısıl ışınım yapamayacağından, gerçek malzemelerin yayma oranı 0 ile 1 arasındadır [28]. Çeşitli malzemelerin oda sıcaklığındaki (300 K) yayma oranlarını Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Malzeme	Yayma oranı
Asfalt	0,88
Soda-kireç-silikat camı	0,84
Mermer	0,56
Parlatılmış paslanmaz çelik	0,17
Alüminyum folyo	0,07
Parlatılmış gümüş	0,02

Çizelge 2.2. Çeşitli malzemelerin 300 K'deki yayma oranları [29].

Herhangi bir cismin yüzeyinden yayılan ısıl radyasyon, esas olarak, o yüzeyin sıcaklığına ve yayma oranına bağlıdır. Bir yüzeyin üzerine gelen ısıl radyasyonu çevresine iletebilmesinin bir ölçüsü olan yayma oranı ise yüzeyin sıcaklığına, pürüzlülüğüne, bileşimine, yüzeyde kaplama varsa kaplamanın kalınlığına, radyasyonun dalgaboyuna, gelen radyasyonun yayılma yönüne ve yüzeyin fiziksel parametrelerine bağlıdır [30].

Bir yüzeyin üzerine düşen güneş radyasyonunun bir kısmı yüzey tarafından yansıtılır, bir kısmı soğurulur ve kalan kısmı geçirilir (Şekil 2.3(a)). Bu süreçler gelen radyasyonun dalgaboyuna (λ), gelme açısına (θ) ve malzemenin optik özelliklerine bağlıdır. Yüzeyin üzerine gelen toplam güneş enerjisinin korunması gerektiğinden, malzemenin geçirme katsayısı (T), soğurma katsayısı (A) ve yansıtma katsayısı (R)

$$T + A + R = 1 \tag{2.3}$$

koşulunu sağlamalıdır.



Şekil 2.3. (a) Bir yarı-saydam ortama ve (b) bir opak ortam yüzeyine gelen radyasyon [31].

Kirchhoff'un ısıl radyasyon kanununa göre, çevresiyle termodinamik dengede olan bir cismin soğurduğu enerji yaydığı enerjiye eşit olmalıdır [4, 30, 32]. Dolayısıyla, belirli bir dalgaboyu ve sıcaklık için, bir cismin soğurma katsayısı yayma oranına eşit olur:

$$A(\lambda, T, \theta) = \epsilon(\lambda, T, \theta)$$
(2.4)

Bu eşitlikten anlaşıldığı üzere, bir malzemenin yayma oranı o malzemenin soğurma katsayısı ölçülerek bulunabilir. Ancak, eğer malzeme saydam olmayıp opak ise, malzemenin geçirme katsayısı sıfır olacağından (Şekil 2.3(b)), soğurma katsayısı ve yayma oranı arasındaki bağıntı aşağıdaki gibi olur [4, 30, 32]:

$$\epsilon(\lambda, T, \theta) = A(\lambda, T, \theta) = 1 - R(\lambda, T, \theta)$$
(2.5)

Uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığında (5–50 µm) kaplanmamış temiz bir cam opaktır ve neredeyse siyah cisim gibi davranır. Dolayısıyla, bu dalgaboyu aralığında kaplanmamış camın yayma oranı Eş. (2.5) ile verilir ve değeri ϵ =0,84. Bu yüksek yayma oranı, kaplanmamış temiz camın yaşam alanı içindeki ısıl radyasyonun % 84'ünü soğuracağı ve soğurduğu bu enerjinin tamamını yeniden yaşam alanı dışına yayacağı anlamına gelmektedir. Yani, kaplanmamış cam ısı transferine karşı çok zayıf bir engeldir. Bu camın, tipik yayma oranı 0,04–0,2 aralığında olan bir düşük yayıcı kaplama ile kaplanması durumunda, kaplanmamış cam tarafından soğurulan ısının tekrar yayılması çok büyük oranda azalır [4, 25, 27].

Kaplanmamış temiz cam ile düşük yayıcı kaplamayla kaplanmış bir camın optik özellikleri Şekil 2.4'de karşılaştırılmıştır. Kaplanmamış cam güneş enerjisi spektrumunu kapsayan dalgaboyu aralığındaki radyasyonun neredeyse tamamını geçirir, uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığında ise siyah cisim gibi davranır. Düşük yayıcı kaplamayla kaplanmış cam ise, görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığında yüksek yansıtma gösterir [33].



Şekil 2.4. Kaplanmamış cam ile düşük yayıcı kaplamayla kaplanmış bir camın optik özelliklerinin karşılaştırılması. Burada ince kesikli çizgi kaplanmamış camın optik geçirgenliğine (T_{cam}), kalın kesikli çizgi düşük yayıcı kaplamayla kaplanmış camın optik geçirgenliğine (T_{düşük yayıcı}), ince sürekli çizgi kaplanmamış camın optik yansıtmasına (R_{cam}), kalın sürekli çizgi düşük yayıcı kaplamayla kaplanmış camın optik yansıtmasına (R_{düşük yayıcı}), noktalı çizgi güneş enerjisi spektrumuna karşılık gelmektedir [33].

2.1.5. Düşük Yayıcı Kaplama Çeşitleri ve Hazırlama Yöntemleri

Yüksek spektral seçiciliğe sahip düşük yayıcı kaplamalar görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığında düşük yayma oranı karakteristiklerine haiz olmalıdır. Bu özelliklere sahip dört farklı tip kaplama mevcuttur [34]:

- 1. Görünür bölgede yeterince yüksek geçirgenliğe sahip belirli kalınlıkta ince metal filmler.
- 2. Metal-bazlı çok-katmanlı kaplamalar.
- 3. Kızılötesi bölgede yüksek yansıtma özelliğine sahip aşırı-katkılanmış geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler.
- 4. Görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahip olacak kadar büyük açıklıklara, ancak kızılötesi bölgenin dalgaboyu ile kıyaslandığında yansıtmayı sağlamak için yeterince küçük açıklıklara sahip iletken mikrokafesler.

Bu kaplamalar içinde düşük yayıcı kaplama olarak teknolojik uygulamalarda en çok kullanılanlar, aşırı-katkılanmış geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenler ve metal-bazlı çok-katmanlı yapılardır [25, 34].

2.1.5.1. Aşırı-Katkılanmış Geniş Yasak Enerji Aralıklı Yarıiletkenler (Sert Kaplamalar)

Aşırı-katkılanmış geniş yasak enerji aralıklı yarıiletkenlerin kullanıldığı düşük yayıcı kaplamalar sert kaplamalar olarak adlandırılır. İndiyum kalay oksit (indium tin oxide, ITO) ve flor katkılı kalay oksit (fluorine doped tin oxide, FTO) düşük yayıcı sert kaplamalar için yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Saydam iletken oksit (transparent conductive oxide, TCO) olarak anılan bu malzemelerin görünür bölgedeki optik geçirgenlikleri geniş yasak enerji aralıkları ($E_g>3$ eV) nedeniyle yüksektir. Ayrıca, TCO'lar kızılötesi bölgede yüksek yansıtma sağlayacak kadar yüksek serbest yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip malzemelerdir [25].

Sert kaplamalar, düşük yayıcı kaplamanın camın üretimi sırasında uygulanmasıyla üretilirler. Bu kaplamalar, pirolitik yöntem (Şekil 2.5) kullanılarak yapıldığından, pirolitik kaplamalar olarak da adlandırılırlar. Şekil 2.5'de görüldüğü gibi, sert kaplama üretim sürecinde, cam ısıtılırken katkılanmış metal oksitler cam yüzeyine biriktirilirler [3, 4, 35].

Sert kaplamalar cam sıcakken cam yüzeyine uygulandığından, cam alttaş ile düşük yayıcı kaplama arasında güçlü bir ısıl bağ oluşur ve düşük yayıcı kaplama camın bir parçası haline gelir. Bu nedenle, sert kaplamalar kimyasal ve mekanik etkilere karşı çok kararlı ve dayanıklıdırlar. Sert kaplamalar üretiminden sonra şekillendirilebilir ya da

sertleştirilebilirler. Ancak, bu kaplamaların kısa-dalgaboylu ($\lambda \leq 2,5 \mu m$) kızılötesi bölge geçirgenlikleri yüksektir ve yayma oranları ($\epsilon > 0,15$) yumuşak kaplamalar (bak. Kesim 2.1.5.2) kadar düşük değildir. Bu nedenle, güneş enerjisi kazançları yüksek olmasına karşın, sert kaplamaların ısı yalıtım performansları düşüktür. Dolayısıyla, sert kaplamalar gece daha az ısı yalıtımı sağlamalarına karşın, gün boyunca yüksek güneş enerjisi kazançları nedeniyle, soğuk iklimin etkin olduğu bölgelerde tercih edilirler [3, 4, 25, 27, 35-37].



Şekil 2.5. Cam alttaş üzerine pirolitik yöntemle uygulanan düşük yayıcı kaplama [38].

2.1.5.2. Metal-Bazlı Çok-Katmanlı Kaplamalar (Yumuşak Kaplamalar)

Metal-bazlı çok-katmanlı kaplamaların kullanıldığı düşük yayıcı kaplamalar yumuşak kaplamalar olarak adlandırılır. Yumuşak kaplamalar, görünür bölge geçirgenliklerinin yüksek olması için yeterince ince, ancak kızılötesi bölgede yansıtmalarının yüksek olması için yeterince kalın olmalıdır. Bu kaplamalar cam üretildikten sonra cam üzerine uygulanırlar [4].

Yumuşak kaplamalar, büyük alanlı kaplama teknolojileri içinde en yaygın yöntemlerden biri olan magnetron kopartma (magnetron sputtering) yöntemiyle üst üste büyütülen ince film katmanlarından oluşur [39, 40]; bu katmanlardan en az biri kalınlığı yaklaşık 8-12 nm aralığında olan bir soy metal filmdir [41]. Bu kaplamalarda metal katman olarak soy metal (gümüş (Ag), bakır (Cu), altın (Au)) ve alüminyum (Al) filmler kullanılır. Ancak, altın hariç diğer metaller havada oksitlendiğinden, bu metal filmleri kaplamak için saydam yalıtkan (dielektrik) filmler kullanılır [3, 4, 25, 34, 39, 41, 42]. Yumuşak kaplamalarda dielektrik katman olarak kırma indisleri 2,0 veya daha büyük olan ve görünür bölge soğurganlıkları düşük olan malzemeler tercih edilir [41, 43]. Ayrıca, dielektrik katman olarak kullanılan malzemelerin kimyasal ve mekanik dayanıklılıklarının da iyi olması gerekir. Bu özellikleri sağlayan tipik dielektrik katmanlar kalınlıkları 40 nm'den az olan çinko (Zn), kalay (Sn), bizmut (Bi), titanyum (Ti) gibi metallerin oksitleridir [4, 41-43]. Bununla birlikte, metal-bazlı çok-katmanlı kaplamalarda metal katman büyütüldükten sonra, dielektrik katman büyütülmeden önce, genellikle, metal tabaka titanyum (Ti), bakır (Cu) veya nikel-krom (Ni-Cr) alaşımından oluşan ve kalınlığı 5 nm'den az olan ince filmlerle kaplanır. Bu filmlerin kullanılma amacı, dielektrik katmanları (metal-oksitler) oksijen içeren plazma ortamında büyütülürken, metal katmanların oksijene maruz kalmasını engellemektir. Bu filmlerin kalınlıklarının düşük olması tasarlanan düşük yayıcı kaplamanın görünür bölge soğurganlığının minimize edilmesi bakımından önemlidir [39, 41-43].

Metal-bazlı çok-katmanlı kaplamaların kullanıldığı düşük yayıcı kaplamaların genel konfigürasyonu (şekillenimi) dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şeklinde sıralanmış üç katmanlı bir yapıdır. Burada D dielektrik katman, M metal katmandır. Bu konfigürasyonda ara katman olarak kullanılan ince metal film kısa-dalgaboylu ısıl radyasyon ve uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığındaki radyasyonu yansıtırken, dielektrik katmanlar ise hem görünür bölge için yansıtmaz kaplama işlevi görür hem de metal tabakayı kimyasal ve mekanik etkilere karşı korur [3, 4, 19, 25, 34, 39-42].

Yumuşak kaplama üretim maliyeti sert kaplamaya kıyasla daha yüksektir ve yumuşak kaplamalar sert kaplamalar kadar dayanıklı değildir [4]. Ancak, yumuşak kaplamalar sert kaplamalara kıyasla daha düşük yayma oranına (0,02–0,06) sahiptir ve görünür bölge geçirgenlikleri yüksektir [4].

Metal-bazlı düşük yayıcı kaplamaların tasarımı için iletken malzemelerin güneş enerjisi spektrumu ve uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığında optik özelliklerinin hangi parametrelere bağlı olarak değiştiğinin bilinmesi gerekmektedir.

2.2. Elektriksel İletkenlik ve Yayma Oranı

Metallerin optik özellikleri serbest yük taşıyıcıları tarafından belirlenir. Serbest elektron Fermi gazı (SEFG) modeline göre, bir metale sabit elektrik alan uygulandığında, metalin DC elektriksel iletkenliği (σ_{DC})

$$\sigma_{DC} = \frac{N_e e^2 \tau_m}{m} \tag{2.6}$$

bağıntısıyla verilir [44]. Burada, N_e serbest elektron yoğunluğu (birim hacimdeki elektron sayısı), m elektronun kütlesi, e elektron yükünün büyüklüğü ve τ_m elektronların ortalama serbest zamanıdır.

Metale $E(t) = E_0 \exp(-iwt)$ formunda bir alternatif (AC) elektrik alan uygulandığında, metalin AC elektriksel iletkenliği için

$$\sigma(w) = \frac{\varepsilon_0 w_p^2}{1/\tau_m - iw} = \sigma_1(w) + i\sigma_2(w)$$
(2.7)

bağıntısı bulunur [45]. Eşitlik (2.7)'den görüldüğü gibi, AC elektriksel iletkenlik kompleks bir niceliktir ve uygulanan elektrik alanın açısal frekansına (w) bağlıdır. Burada ε_0 boş uzayın elektriksel geçirgenliği, w_p metalin plazma frekansı, σ_1 ve σ_2 sırasıyla elektriksel iletkenliğin gerçel ve sanal kısımlarıdır. Uluslararası birim sisteminde (SI), plazma frekansı

$$w_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m}} \tag{2.8}$$

olmak üzere, σ_1 ve σ_2 nicelikleri, sırasıyla

$$\sigma_1(w) = \varepsilon_0 w_p^{\ 2} \tau_m \frac{1}{1 + w^2 \tau_m^{\ 2}}, \qquad (2.9)$$

$$\sigma_2(w) = \varepsilon_0 w_p^2 \tau_m \frac{w\tau_m}{1 + w^2 \tau_m^2}$$
(2.10)

bağıntılarıyla verilirler. Sonuç olarak, bir metalin AC elektriksel iletkenliği ve dolayısıyla optik özellikleri plazma frekansı w_p ve saçılma frekansı $\gamma (= 1/\tau_m)$

tarafından karakterize edilirler. Metalin AC elektriksel iletkenliği ve dielektrik fonksiyonu arasında

$$\varepsilon(w) = 1 + \frac{i\sigma(w)}{\varepsilon_0 w}$$
(2.11)

bağıntısı vardır [45]. Eşitlik (2.7) ve Eş. (2.11) birleştirilerek, dielektrik fonksiyonunun frekansla değişimi

$$\varepsilon(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 - iw/\tau_m} = \varepsilon_1(w) + i\varepsilon_2(w)$$
(2.12)

olarak elde edilir. Burada, ε_1 ve ε_2 sırasıyla dielektrik fonksiyonunun gerçel ve sanal kısımlarıdır ve

$$\varepsilon_1(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + \gamma^2},$$
 (2.13)

$$\varepsilon_2(w) = \frac{1}{w\tau_m} \frac{w_p^2}{w^2 + \gamma^2}$$
 (2.14)

bağıntılarıyla verilirler.

Bir iletken malzemenin yansıtma spektrumu, o malzemenin AC elektriksel iletkenliğini belirleyen w_p ve $1/\tau_m$ temel parametrelerine bağlı olarak, üç frekans bölgesine (Hagen-Rubens bölgesi, durulma bölgesi ve saydam bölge) ayrılır.

1. Hagen-Rubens bölgesi: $w \ll 1/\tau_m$ koşulunun sağlandığı frekans aralığı, düşük frekans ya da Hagen-Rubens bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölgede, bir iletken malzemenin optik özellikleri DC elektriksel iletkenliği (σ_{DC}) tarafından belirlenir.

Hagen-Rubens bölgesinde $(f \ll \gamma)$, elektriksel iletkenliğin gerçel kısmı $\sigma_1(w)$ frekanstan bağımsızdır [45] (Şekil 2.6) ve

$$\sigma_1(w) \cong \sigma_{DC} \gg \sigma_2(w) \tag{2.15}$$

AC elektriksel iletkenliğin sanal kısmı $\sigma_2(w)$ frekansın artmasıyla doğrusal olarak artar [45]:

$$\sigma_2(w) \cong \sigma_{DC} w \tau_m = \varepsilon_0 w_p^2 \tau_m^2 w \ll \sigma_1(w)$$
(2.16)

Bu bölgede, Eş. (2.13) ve (2.14) gereğince, dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmı (ε_1) oldukça büyük, negatif ve sabit bir değer alır; sanal kısmı (ε_2) ise w^{-1} ile orantılı olarak azalır. Ayrıca, $w \ll 1/\tau_m$ koşulunda, Eş. (2.13) ve (2.14)'de verilen bağıntılar

$$\varepsilon_1(w) = \varepsilon_1(0) \cong 1 - w_p^2 \tau_m^2 \tag{2.17}$$

$$\varepsilon_2(w) \cong \frac{w_p^2 \tau_m}{w} \tag{2.18}$$

olarak sadeleşirler. Dolayısıyla, Hagen-Rubens bölgesinde $|\varepsilon_1| \ll |\varepsilon_2|$ olur.



Şekil 2.6. Bir iletkenin AC elektriksel iletkenliğin ($\sigma(w)$) frekansla değişimi. Burada plazma frekansı $f_p = w_p/(2\pi c) = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, saçılma frekansı $\gamma = 1/(2\pi c\tau_m) = 16.8 \text{ cm}^{-1}$ ve ışık hızı $c = 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 'dir. Elektriksel iletkenlik Eş. (2.7) kullanılarak hesaplanmıştır. Saçılma frekansından çok küçük frekanslarda ($f \ll \gamma$) elektriksel iletkenliğin gerçel kısmı $\sigma_1(w)$ frekanstan bağımsızdır ve değeri DC elektriksel iletkenliğe eşittir: $\sigma_{DC} = 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Saçılma frekansından büyük frekanslarda ($f > \gamma$) ise $\sigma_1(w)$ f^{-2} ile orantılı olarak azalır. Elektriksel iletkenliğin sanal kısmı $\sigma_2(w)$ 'nin değeri düşük frekanslarda f ile, yüksek frekans değerlerinde f^{-1} ile orantılıdır [45].

Bir metalin kompleks kırma indisi (N)

$$N = n + ik = \left[\varepsilon_1 + i\frac{\sigma_1}{\varepsilon_0 w}\right]^{1/2} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2} = \sqrt{\hat{\varepsilon}}$$
(2.19)

bağıntısıyla tanımlanır [45]. Burada n kırma indisi ve k soğurma sabitidir. Hagen-Rubens bölgesinde Eş. (2.19)

$$N = n + ik \cong (i\varepsilon_2)^{1/2} = (\varepsilon_2/2)^{1/2}(1+i)$$
(2.20)

olarak yazılabilir. Eşitlik (2.20)'ye göre, Hagen-Rubens bölgesinde, kırma indisi n ve soğurma sabiti k'nın büyüklükleri birbirine eşittir:

$$n(w) = k(w) = \left[\frac{\varepsilon_2(w)}{2}\right]^{1/2} = \left(\frac{\sigma_{DC}}{2\varepsilon_0 w}\right)^{1/2} \gg 1$$
 (2.21)

Bir iletken malzemenin yansıtma katsayısı (R) kırma indisi ve soğurma sabitine bağlıdır [46]:

$$R = \left|\frac{N-1}{N+1}\right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
(2.22)

Eşitlik (2.21)'de verilen nicelikler Eş. (2.22)'de yerine yazılırsa, Hagen-Rubens bölgesine karşılık gelen frekans aralığında, bir iletken malzemenin yansıtma katsayısı

$$R(w) \cong \frac{k(w) - 1}{k(w) + 1} \cong 1 - \frac{2}{k(w)} = 1 - \sqrt{\frac{8\varepsilon_0 w}{\sigma_{DC}}}$$
(2.23)

olarak elde edilir. Bu bölgede, tabaka empedansının (Z_{\Box}) gerçel kısmı (yani, tabaka direnci (R_{\Box})) ve sanal kısmı (X_{\Box}) büyüklük olarak birbirine eşittir (Şekil 2.7):

$$R_{\Box}(w) = -X_{\Box}(w) = \left(\frac{\mu_0 w}{2\sigma_{DC}}\right)^{1/2}$$
(2.24)

Burada μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliğidir. Eşitlik (2.23) ve (2.24) birleştirilerek, iletken malzemelerin yansıtma katsayısı, tabaka direnci R_{\Box} cinsinden

$$R = 1 - 4\varepsilon_0 c R_{\Box} \tag{2.25}$$

olarak yazılır. Bir opak malzemenin yansıtma katsayısı, soğurma katsayısı ve yayma oranı arasındaki ilişki Eş. (2.5) ile verildi (bak. Kesim 2.5). Eşitlik (2.25)'de verilen ifade Eş. (2.5)'te yerine yazıldığında, Hagen-Rubens bölgesinde, elektriksel olarak iletken bir malzemenin tabaka direnci R_{\Box} ile yayma oranı ϵ arasında

$$\epsilon = A = 1 - R = 4\varepsilon_0 c R_{\Box} = 0,0106 R_{\Box} \tag{2.26}$$

bağıntısı bulunur (burada *c* ışık hızıdır). Bir iletken malzemenin yayma oranı ile tabaka direnci arasındaki bu basit ilişki, ilk defa Hagen ve Rubens tarafından yayınım deneylerinde gözlenmiştir [45]. Bu bağıntıya göre, tabaka direnci yeterinde düşük olan bir iletken ince film, Hagen-Rubens bölgesinde, üzerine gelen enine elektromanyetik dalgayı büyük oranda yansıtır ve yayma oranı çok düşüktür [45].



Şekil 2.7. Tabaka empedansının gerçel (R_{\Box}) ve sanal (X_{\Box}) kısımlarının frekansla değişimi (plazma frekansı $f_p=10^4$ cm⁻¹ ve saçılma frekansı $\gamma=16.8$ cm⁻¹'dir). γ 'dan küçük frekans değerlerinde $(f < \gamma)$ tabaka empedansının gerçel ve sanal kısımlarının büyüklükleri birbirine eşittir ve $f^{1/2}$ ile orantılıdır [45].

Hagen-Rubens bağıntısı (Eş. (2.26)) kuramsal olarak, 10^{13} s⁻¹'den küçük frekanslara yani 30 µm'den uzun dalgaboyuna sahip elektromanyetik dalgalar için geçerlidir [47].

Bir iletken malzemenin sızma derinliği (skin depth, δ_0) elektromanyetik dalganın şiddetinin 2,73 (% 37) oranında zayıfladığı kalınlık olarak tanımlanır. Hagen-Rubens bölgesinde sızma derinliği malzemenin DC elektriksel iletkenliğine (σ_{DC}) ve elektromanyetik dalganın frekansına (*w*) bağlıdır:

$$\delta_0(w) = \left(\frac{2}{\mu_0 w \sigma_{DC}}\right)^{1/2} \tag{2.27}$$

Eşitlik (2.27)'ye göre, elektriksel iletkenliği büyük olan bir malzemenin sızma derinliği δ_0 oldukça küçüktür, dolayısıyla elektromanyetik dalga malzeme içine giremez. Bu nedenle, Hagen-Rubens bölgesine karşılık gelen frekans aralığında, bir iletken malzemenin geçirme katsayısı (*T*) neredeyse sıfırdır [48].

2. Durulma Bölgesi: Plazma frekansı (f_p) ve saçılma frekansı $(\gamma = 1/\tau_m)$ arasındaki frekans aralığı durulma bölgesi olarak adlandırılır. Bu frekans aralığında Eşitlik (2.9) ve (2.10)'un paydasındaki $(w\tau_m)^2$ terimi ihmal edilemez. Bu nedenle, durulma bölgesinde kırma indisi n ve soğurma sabiti k'nın büyüklükleri birbirine eşit değildir.

Durulma bölgesinde bir iletken malzemenin yayma oranı

$$\epsilon = A = 1 - R \approx \frac{2}{w_p \tau_m} = \frac{2(\varepsilon_0)^{1/2}}{(\sigma_{DC} \tau_m)^{1/2}}$$
 (2.28)

bağıntısıyla verilir [45]. Bu bağıntıya göre, durulma bölgesinde, bir iletken malzemenin yansıtma katsayısı (R) frekanstan bağımsızdır ve (Hagen-Ruben bölgesinde olduğu gibi) hala çok yüksektir [45].

3. Saydam Bölge: Bir iletken malzemenin yansıtma katsayısı plazma frekansında önemli miktarda düşer ve plazma frekansından yüksek frekanslarda malzeme saydam hale gelir. Bu nedenle, $w > w_p$ frekans bölgesi saydam bölge olarak adlandırılır.

Saydam bölgede, $w \gg 1/\tau_m$ olması nedeniyle, dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmı $\varepsilon_1(w)$, Eş. (2.13) gereğince,

$$\varepsilon_1(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2}$$
 (2.29)

olur. Bu bağıntı SEFG'nin dielektrik fonksiyonu ile aynıdır [44]. Eşitlik (2.29)'a göre $w > w_p$ için $\varepsilon_1(w)$ pozitif, $w = w_p$ için $\varepsilon_1(w) = 0$ ve $w < w_p$ için $\varepsilon_1(w)$ negatiftir. Dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmındaki bu işaret değişikliği iletken malzemelerin optik özellikleri bakımından çok önemlidir.

Bir iletken malzemenin kırma indisi n ve soğurma sabiti k, dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmı ε_1 ve sanal kısmı ε_2 cinsinden

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right]^{1/2}$$
(2.30)

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right]^{1/2}$$
(2.31)

olarak yazılabilir [45]. Saçılma frekansından (γ) büyük frekanslar ($f > \gamma$) için $\varepsilon_2 \ll |\varepsilon_1|$ olur (Şekil 2.8). Bu durumda, Eş. (2.29) gereğince, $w < w_p$ için n = 0 ve $k = (|\varepsilon_1|/2)^{1/2}$, $w > w_p$ için $n = (|\varepsilon_1|/2)^{1/2}$ ve k = 0 olur. n ve k nicelikleri için bulunan bu değerler Eş. (2.30) ve (2.31)'de yerine yazılırsa, $w < w_p$ için bir iletken malzemenin yansıtma katsayısı R = 1, $w > w_p$ için R = 0 olduğu görülür (Şekil 2.9) [45].



Şekil 2.8. Dielektrik sabitinin (ε) (a) logaritmik ve (b) yarı-logaritmik ölçekte frekansla değişimi (plazma frekansı $f_p=10^4$ cm⁻¹ ve saçılma frekansı $\gamma=16,8$ cm⁻¹'dir). Dielektrik fonksiyonu Eş. (2.12) kullanılarak hesaplanmıştır. Saçılma frekansından (γ) küçük frekanslarda ($f < \gamma$) dielektrik sabitinin gerçel kısmı (ε_1) negatif ve frekanstan bağımsızdır. γ 'dan büyük frekanslarda ($f > \gamma$) ise f^{-2} ile artar ve plazma frekansında işaret değiştirerek değeri 1'e yaklaşır. Dielektrik sabitinin sanal kısmı (ε_2) tüm frekans değerlerinde pozitiftir, frekans arttıkça monotonik olarak azalır. Ancak plazma frekansında eğimi değişir [45].



Şekil 2.9. Bir iletken malzemenin yansıtma katsayısının frekansla değişimi. Frekans plazma frekansına (f_p) eşit olduğunda, yansıtma katsayısı aniden R = 1'den R = 0'a düşer ve $f > f_p$ için malzeme saydam hale gelir [45].

İletken saydam malzemelerin yakın-kızılötesi dalgaboyu aralığındaki $(1-2 \ \mu m)$ yansıtma davranışının incelenmesi, düşük yayıcı kaplamaların tasarımı için önemlidir. Bu kaplama malzemelerinin kullanılacağı potansiyel uygulamalarda, plazma frekansına yakınında ve yansıtmanın artmaya başladığı frekanslarda R(w) eğrisinin frekansa göre konumu ve artış şekli çok önemlidir.

Kalınlığı $d = 0,41 \,\mu m$ olan bir ITO filmin güneş radyasyonu ve uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenliği ve yansıtması Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Bir gümüş-bazlı düşük yayıcı kaplamanın güneş radyasyonu dalgaboyu aralığındaki optik yansıtmasının Ag filmin kalınlığına (d_{Ag}) bağlı Şekil 2.11'de verilmiştir. $R_{\Box} = 1/(\sigma d)$ bağıntısına göre, bir ince filmin tabaka direnci (R_{\Box}) ve kalınlığı (d) arasındaki ilişki göz önüne alındığında, Şekil 2.11'deki yansıtma eğrilerinden aşağıdaki üç sonuç çıkarılabilir. d_{Ag} artarak tabaka direnci küçüldükçe:

- 1. Kızılötesi bölgede yansıtma artar ve kaplama malzemesinin yayma oranı azalır,
- 2. Plazma kenarı daha küçük dalgaboylarına (yani, görünür bölgeye doğru) kayar,
- 3. Plazma kenarındaki artış keskinleşir.



Şekil 2.10. Kalınlığı $d = 0,41 \,\mu\text{m}$ olan ITO filmin güneş radyasyonu ve uzundalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığında optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları [48].



Şekil 2.11. Gümüş-bazlı düşük yayıcı kaplamanın yansıtmasının gümüş filmin kalınlığına (d_{Ag}) bağlı olarak, güneş radyasyonu dalgaboyu aralığında dalgaboyu ile değişimi [48].

ITO gibi saydam iletken oksitlerin kullanıldığı düşük yayıcı kaplamalarda, ITO filmin tabaka direnci düştükçe, plazma kenarı görünür bölge dalgaboyu aralığına yaklaşır [48]. Ancak, ITO filmlerin kullanıldığı düşük yayıcı kaplamalarda plazma kenarının frekansla artış şekli, Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamalardan farklıdır. Metallerde, kızılötesi bölgeden görünür bölgeye doğru gittikçe, yansıtma yavaş bir şekilde azalırken, yarıiletkenlerde bu azalma (ITO filmlerin tabaka direnci düşük olsa bile) çok hızlıdır. Bu durum Şekil 2.10 ve 2.11 karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. Aslında, bu durum güneş radyasyonu kontrolü (ortam aydınlatmasını sağlamak için güneş spektrumunun görünür kısmını yeterli miktarda geçirme ve güneş spektrumun geri kalan kısmını yansıtma özelliği) sağlayan düşük yayıcı kaplama tasarımı için saydam iletken oksit filmlerin neden uygun olmadığını da açıklamaktadır. Ayrıca, metal-bazlı düşük yayıcı kaplamalarda kullanılan soy metal filmlerde aynı mobilite değerini veren iletim elektronlarının yoğunluğu, saydam iletken oksit filmlere kıyasla, yaklaşık 100 kat daha büyüktür. Dolayısıyla, soy metaller için plazma kenarı görünür bölge dalgaboyu aralığındadır (Şekil 2.10 ve 2.11). Bu husus güneş radyasyonu kontrolü sağlayan düşük yayıcı kaplamalarda soy metallerin kullanılmasının diğer bir avantajı olarak değerlendirilmektedir [48].

2.3. Metal-Bazlı Düşük Yayıcı Kaplamaların Metal Katmanı Olarak Kullanılan İnce Filmler

2.3.1. Gümüş İnce Filmler

Teknolojik uygulamalarda kullanılan düşük yayıcı kaplamaların metal katman olarak en çok gümüş (Ag) tercih edilmektedir [41, 49]. Bunun nedeni, yumuşak kaplamalarda kullanılan diğer metallere kıyasla, gümüş metalinin sahip olduğu üstün optik ve elektriksel özelliklerdir. Aynı kalınlıktaki diğer metal filmlere göre, Ag filmin kızılötesi dalgaboyu aralığındaki yansıtması yüksek, görünür bölge soğurganlığı ise düşüktür [25, 34, 37, 41, 43, 49]. Düşük yayıcı kaplamalarda kullanılan metallerin soğurganlıkları karşılaştırıldığında, en düşük optik soğurganlığa (% 5) Ag metalinin sahip olduğu görülür. Altın (Au) ve alüminyum (Al) metallerinin optik soğurganlıkları ise sırasıyla % 8 ve % 30'dur [41]. Oda sıcaklığında (300 K) Ag metalinin elektriksel iletkenliği (6,7x10⁵ Ω ⁻¹.cm⁻¹) çok yüksektir, dolayısıyla bu metalin özdirenci ve yayma oranı küçüktür [49]. Ancak gümüş filmler, Ag atomlarının yüzey difüzyonu mekanizmasıyla, düşük sıcaklıklarda bile kümeleşmeye (agglomeration) meyillidir [50]. Kümeleşme metal filmin tavlanması sırasında meydana gelen bir taşınım sürecidir. İnce film, sistemin toplam enerjisini azaltmak için, kendini yeniden düzenler ve alttaş üzerinde kaplanmamış bölgeler oluşturur. Kümeleşme nedeniyle metal film yüzeyinin morfolojisinin değişmesi, elektron saçılma mekanizmalarının artmasına ve dolayısıyla filmin elektriksel ve optik özelliklerinin kötüleşmesine neden olur.

SiO₂ alttaş üzerinde büyütülen farklı kalınlıklardaki Ag filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.12'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, T₀ olarak gösterilen bir başlangıç sıcaklığından sonra, her Ag filmin özdirenci hızla artmaktadır. Tavlanmamış ve vakum ortamında 0,1 °C/s hızla tavlanmış Ag filmlerin yüzey morfolojisi Şekil 2.13'te görülmektedir. Tavlama işleminden sonra, kümeleşmenin bir sonucu olarak, Ag film alttaş yüzeyinden izole olmuştur [51].



Şekil 2.12. SiO₂ alttaş üzerinde büyütülen ve kalınlıkları (d) farklı olan Ag filmlerin özdirençlerinin sıcaklıkla değişimi. Filmler vakum ortamında 0,1 °C/s hızla tavlanmıştır. Burada T₀, alttaş sıcaklığının artmasıyla, Ag filmlerin özdireçlerinin doğrusallıktan sapmaya başladığı sıcaklıktır [51].



Şekil 2.13. SiO₂ alttaş üzerinde büyütülen 35 nm kalınlığındaki (a) tavlanmamış ve (b) vakum ortamında 0,1 °C/s hızla tavlanmış Ag filmlerin SEM görüntüleri [51].

Düşük yayıcı kaplamalar cam alttaş üzerinde büyütüldükten sonra, camın temperlenmesi (camın yüksek sıcaklıklara ısıtılması ve aniden soğutularak sertleştirilmesi) işlemi veya bükülmesi için yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi uygulandığından, bu kaplamaların yüksek sıcaklıklarda kararlı kalması beklenmektedir. Ancak, yukarıda belirtildiği gibi, Ag filmler düşük sıcaklıklarda bile kümeleştiğinden, bu kaplamaların yüksek sıcaklıklarda kararlı kalması mümkün değildir [50].

Bundan başka, Ag atomları, metal-bazlı düşük yayıcı kaplamalarda dielektrik katman olarak kullanılan metal-oksitler içine kolaylıkla difüz ederler. Bu durumda Ag film oksitlenir. Ayrıca, metal-oksitlerin oksijen içeren plazma ortamında büyütülmesi sırasında da Ag film oksijenle reaksiyona girerek AgO oluşur. Böylece, kaplamanın düşük yayıcı özellikleri kötüleşir [50, 52-54].

2.3.1.1. Yarı-Sürekli Metal Filmler

İnce filmlerin hem optik özellikleri hem de elektriksel iletkenliği, hacimli (bulk) örneklere kıyasla, bazı farklılıklar gösterirler [55]. Bu farklılıklar dielektrik filmler için filmin stokiyometrisi ve gözenekli yapısıyla ilişkiliyken; iletken filmler için bu iki faktörün yanında, yerelleşmiş ve/veya ilerleyen yüzey plazmonları da filmlerin dielektrik fonksiyonuna katkı getirirler. Bu nedenle, metal ince filmlerin görünür bölgede optik geçirgenliğini ile kızılötesi bölge dalgaboyu aralığında optik yansıtmasını sınırlayan ve yüzey plazmonlarından kaynaklanan soğurma bantları, metal filmin kalınlığı ve optik sabitleri değiştirilerek ayarlanabilir [55].

2.3.1.1.1. Metal İnce Filmlerin Büyüme Mekanizması

Metal filmlerin dielektrik (yalıtkan) alttaşlar üzerinde büyüme süreci, alttaş üzerine gönderilen metal atomlarının konsantrasyonuna bağlı olarak, farklı büyüme aşamalarından oluşmaktadır. Altın (Au) metalinin cam alttaş üzerinde ince film olarak büyütülmesi sürecindeki büyüme aşamaları Şekil 2.14'de görülmektedir [56]. Düşük metal konsantrasyonunda, ilk olarak, cam alttas üzerinde çekirdeklenme merkezleri oluşur. Daha sonra, metal atomlarının alttaş üzerinde yüzey difüzyonu sonucunda, çekirdeklenme merkezleri büyüyerek nano-boyutta düzensiz metal adacıkları oluşturur. Metal konsantrasyonu arttırılmaya devam edildiğinde, düzensiz ve birbirinden ayrık olan metal adacıkları birleşmeye başlarlar. Bu nano-yapıların geometrisi, büyütülen fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde çok metal filmin önemlidir. Metal konsantrasyonu belirli bir eşik değere ulaştığında ise, metal adacıkları alttaş üzerinde ilk kez bir sürekli iletim yolu oluşturacak şekilde birleşirler. Perkolasyon eşiği olarak adlandırılan bu noktada, büyüyen film artık metalik özellik göstermeye başlar. Daha yüksek metal konsantrasyonunda ise, metal adacıkları arasındaki düzensiz boşluklar küçülerek kaplama (metalik film) daha düzenli hale gelir ve alttaş üzerinde bir sürekli ince metal film oluşur [56-58].



Şekil 2.14. Altın metalinin cam alttaş üzerinde ince film olarak büyütülmesi sürecindeki büyüme aşamaları [56].

Cam alttaş üzerinde büyütülen farklı kalınlıklardaki Au filmlerin geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri Şekil 2.15'de görülmektedir. Film kalınlığı yaklaşık 2 nm iken cam alttaş üzerinde nano-boyutta düzensiz metal adacıkları vardır (Şekil 2.15(a)). Metal konsantrasyonu (p) arttırılarak film kalınlığı 4,5 nm'ye ulaştığında, düzensiz ve birbirinden ayrık olan metal adacıklarının birleşmesi sonucunda daha büyük alanlı ve düzensiz metal adaları oluşur (Şekil 2.15(b)). Film kalınlığı 6,5 nm olduğunda, metal konsantrasyonu perkolasyon eşiğine ulaşmıştır ($p=p_c$) ve film üzerindeki düzensiz metal adaları birleşerek cam alttaş üzerinde ilk kez bir sürekli iletim yolu oluştururlar (Şekil 2.15(c)). Metal adalarının alttaş üzerinde oluşturduğu sürekli iletim yolu siyah sürekli çizgi ile gösterilmiştir. Metal konsantrasyonun bu eşik değere ulaştığında büyüyen film yarı-sürekli metalik filmdir. Metal konsantrasyonu arttırılmaya devam edilerek ($p>p_c$), film kalınlığı 10,6 nm'ye ulaştığında ise, düzensiz boşluklar içeren homojen olmayan bir metalik film elde edilmiştir (Şekil 2.15(d)) [59].



Şekil 2.15. Cam alttaş üzerinde büyütülen ve kalınlıkları farklı olan altın filmlerin TEM görüntüleri: (a) nano-boyutta düzensiz metal adacıkları, (b) düzensiz ve birbirinden ayrık olan metal adacıkların birleşmesi, (c) metal adacıkların alttaş üzerinde oluşturduğu sürekli iletim yolu, (d) düzensiz boşluklar içeren homojen olmayan metalik film. Görüntülerde koyu renk altın metaline, açık renk ise cam alttaşa karşılık gelmektedir [59].

2.3.1.2. Gümüş İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Plazma olarak tanımlanan malzemelerde yüzey plazmonlarının uyarılmasıyla ilgili matematiksel bağıntılar, bir dielektrik içine gömülmüş küçük metal kürelerin, nanoboyutlu bir metal çubuk veya bir hacimli malzemeye kıyasla farklı bir plazma frekansında olmak üzere, daha fazla enerji soğuracağını göstermektedir [58]. Bu nedenle, gelişigüzel dağılmış ve çok sayıda fraktal-benzeri metal adacıklardan oluşan filmler, morötesi dalgaboyu aralığından yakın kızılötesi dalgaboyu aralığına kadar olmak üzere, çok farklı frekanslarda yüzey plazmonlarına sahiptir. Yarı-sürekli metalik filmler de perkolasyon eşiğinde fraktal-benzeri yapılardan oluştuğundan, bu filmlerin geniş bir soğurma bandına sahip olması beklenmektedir [58].

Polietilen tereftalat (PET) alttaş üzerinde büyütülen farklı kalınlıklardaki gümüş filmlerin yansıtma katsayısı (*R*) ve geçirme katsayısı (*T*) karakteristikleri sırasıyla Şekil 2.16(a) ve (b)'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, kalınlık arttıkça, filmlerin geçirme katsayısı azalmakta, yansıtma katsayısı artmaktadır. Kalınlığı 2 nm olan en ince Ag film için, yakın-kızılötesi dalgaboyu aralığında, dalgaboyunun geçirme katsayısı ve yansıtma katsayısı üzerinde neredeyse hiç etkisi yoktur. Dalgaboyu 550 nm olduğunda, bu filmin yansıtma katsayısı maksimum değerini almakta ve film kalınlığı arttıkça bu maksimum değer, yakın-kızılötesi dalgaboyu aralığında yansıtma katsayısının hızla artması nedeniyle, daha büyük dalgaboylarına doğru kaymaktadır. Film kalınlığı 10 nm'ye ulaştığında yansıtma katsayısı eğrisi bir omuz oluşturmakta ve 10 nm'den daha kalın filmlerde bu ayrıntı kaybolmaktadır.

Kalınlığı 4 nm olan gümüş filmin kızılötesi dalgaboyu aralığında geçirme ve yansıtma katsayıları film üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın dalgaboyundan hemen hemen bağımsızdır (Şekil 2.16(a) ve (b)). Yagil ve arkadaşları [60] bu film kalınlığının (4 nm), metal konsantrasyonu perkolasyon eşiğine ulaştığında ($p=p_c$) büyüyen yarısürekli Ag filmin kalınlığına eşit olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 2.16. PET alttaş üzerinde büyütülen farklı kalınlıklardaki Ag filmlerin (a) yansıtma katsayısı ve (b) geçirme katsayısı [60].

Metal konsantrasyonu perkolasyon eşiğine ulaştığında, büyüyen yarı-sürekli gümüş filmin kalınlığının, soğurma katsayısının maksimum değerini aldığı film kalınlığına eşit olduğu SEM analizleri ile gösterilmiştir [60]. Bunun nedeni, birbirinden ayrık metal adacıklarında tuzaklanan elektronların serbestçe hareket edememesidir. Bu durumda, film üzerine gönderilen elektromanyetik dalga optik soğurmaya neden olan yüzey plazmonlarını uyarabilir. Perkolasyon eşiği sınırında, birbirinden ayrık metal adacıkları en büyük sayıda Ag atomu içerdiğinden, soğurma katsayısı en büyük değerini perkolasyon eşiğine karşılık gelen film kalınlığında almaktadır. Yarı-sürekli filmlerde soğurma katsayısının çok yüksek olduğu deneysel olarak gösterilmiştir [60]. Metal konsatrasyonu perkolasyon eşiğini aşarak film kalınlığı arttıkça, birbirinden ayrık metal adacıkları adalarında tuzaklanmaz. Bu durumda yüzey plazmonlarının uyarılma olasılığı azalır ve filmin soğurma katsayısı küçülür.

Perkolasyon eşiğine karşılık gelen metalik film kalınlığının, filmin büyütüldüğü yönteme ve büyüme koşullarına bağlı olduğu birçok bilimsel çalışmada gösterilmiştir [19, 60]. DC magnetron kopartma yöntemiyle farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag ince filmlerin soğurma katsayısının film kalınlığı ile değişimi Şekil 2.17'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, plazma gücü 1,18 W/cm² değerinden 4,74 W/cm² değerine arttırıldığında, soğurma katsayısının maksimum değeri (A_{max}) (ve dolayısıyla perkolasyon eşiğine karşılık gelen film kalınlığı) azalmıştır.



Şekil 2.17. Farklı plazma güçlerinde (P) büyütülen gümüş filmlerin soğurma katsayısının film kalınlığı ile değişimi [60].

Farklı kopartma gazı basıncında büyütülen gümüş filmlerin soğurma katsayısının film kalınlığı ile değişimi Şekil 2.18'de görülmektedir. Şekil 2.17 ve 2.18 karşılaştırıldığında, Ag filmlerin optik özellikleri üzerinde kopartma gazı basıncının plazma gücüne kıyasla daha etkili bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 2.18'de görüldüğü gibi, kopartma gazının basıncı 0,35 Pa'dan 7 Pa'a arttırıldığında, soğurma katsayısının maksimum değeri (A_{max}) (ve perkolasyon eşiğine karşılık gelen film kalınlığı) önemli ölçüde artmıştır [60].



Şekil 2.18. Farklı kopartma gazı basınçlarında (p) büyütülen gümüş filmlerde soğurma katsayısının film kalınlığı ile değişimi [60].

Perkolasyon eşiğine karşılık gelen film kalınlığının büyütme koşullarına bağlı olduğunu gösteren diğer bir çalışmada [19], farklı kopartma gazı basınçlarında büyütülen, gümüş filmlerin 300–800 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenliği (Şekil 2.19) ve 5–22 μm aralığında optik yansıtması (Şekil 2.20) ölçülmüştür.



Şekil 2.19. Farklı kopartma gazı basınçlarında büyütülen ve kalınlığı 11 nm olan gümüş filmlerin 300–800 nm dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenlik spektrumu. Gümüş filmler Corning 1737F cam alttaş üzerinde büytülmüştür. Kopartma gazı basıncı arttırıldığında, yüzey plazmonlarından kaynaklanan soğurma pikleri 300–500 nm dalgaboyu aralığında görünür hale gelmiştir [19].



Şekil 2.20. Farklı kopartma gazı basınçlarında büyütülen ve kalınlığı 11 nm olan gümüş filmlerin uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığındaki optik yansıtma spektrumu. Kopartma gazın basıncı 3 mTorr'dan 25 mTorr'a arttırıldığında, Ag filmlerin optik yansıtması belirgin olarak azalmıştır [19].

Şekil 2.19 ve 2.20'den görüldüğü gibi, kopartma gazının basıncı arttıkça, gümüş filmlerin hem optik geçirgenliği hem de optik yansıtması azalmıştır. Farklı kopartma gazı basıncında büyütülen Ag filmlerin optik özelliklerindeki bu değişimin nedenini anlamak için, Ag filmlerin SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 2.21): PAr=1 ve 3 mTorr Ar basıncında büyütülen filmlerin yüzeyleri oldukça düzgündür ve filmler sürekli gözükmektedir (Şekil 2.21(a) ve (b)). Ancak, 25 mTorr Ar basıncında büyütülen Ag filmin yüzeyi diğerlerinden çok farklıdır. Bu film büyük boşluklarla birbirinden ayrılmış gümüş adalarından oluşmaktadır (Şekil 2.21(c)). P_{Ar}=25 mTorr'da büyütülen Ag filmin uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığında çok düşük optik yansıtma göstermesi (Sekil 2.20), bu örnekte boşluk oranının büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Ag filmlerde bulunan nano-boyutlu boşlukların, 300-500 nm dalgaboyu aralığında, yüzey plazmonlarından kaynaklanan soğurma piklerine sahip olabileceği başka çalışmalarda da gösterilmiştir [19]. Dolayısıyla, 300-800 nm dalgaboyu aralığında Ag filmin optik geçirgenliğindeki belirgin azalma da, film yüzeyinde bulunan boşlukların bir sonucudur [19].



Şekil 2.21. Farklı kopartma gazı basınçlarında (a) 1 mTorr, (b) 3 mTorr ve (c) 25 mTorr büyütülen gümüş filmlerin SEM görüntüleri. Yüklenmeden kaynaklanan etkileri azaltmak için, SEM görüntüleri c-Si (kristal silisyum) alttaş üzerinde büyütülen gümüş filmlerden alınmıştır. 1 ve 3 mTorr kopartma gazı basıncında polikristal ve sürekli gümüş filmler elde edilmiş olup, bunların SEM görüntüleri birbirine benzerdir. 25 mTorr kopartma gazı basıncında büyütülen gümüş film süreksiz olup, birbirinden boşluklarla (koyu renkli bölgeler) ayrılmış gümüş adalarından (parlak renkli bölgeler) oluşmaktadır [19].

2.3.2. Titanyum Nitrür İnce Fimler

Son yıllarda metal-bazlı çok-katmanlı düşük yayıcı kaplamalarda metal katman olarak kullanılan soy metallere alternatif olarak, titanyum nitrür (TiN), zirkonyum nitrür (ZiN) ve hafniyum nitrür (HfN) gibi geçiş-metali nitrürleri kullanılmaktadır. Düşük yayıcı kaplamalarda geçiş-metali nitrürlerinin kullanılmasındaki temel neden, geçiş-metali bileşiklerinde yüzey difüzyonunun soy metallere kıyasla çok düşük olmasıdır. Bu nedenle, tasarlanan düşük yayıcı kaplamalar ısıl olarak daha kararlı olurlar [15, 16]. Literatürde yayımlanan bir çalışmada [17], üstün mekanik özellikleri, ısıl ve kimyasal olarak kararlı olmaları ve elektriksel dirençlerinin düşük olması nedeniyle, metalik TiN filmlerin düşük yayıcı kaplamalarda kullanılabileceği öngörülmüştür.

2.3.2.1. Titanyum Nitrür'ün Temel Özellikleri

Bir geçiş-metali olan Ti periyodik tabloda 4B grubundadır. Ti atomunda, taban durumunda, ikisi 4s orbitalinde, ikisi 3d orbitalinde olmak üzere dört değerlik (valans) elektronuna vardır. TiN bileşiğinde Ti atomu değerlik elektron konfigürasyonu 2s² 2p³ olan azot (N) atomuyla bağ yapar. Günümüze kadar Ti₂N, Ti₃N₄ gibi çeşitli nitrür fazları rapor edilmesine karşın, NaCl kristal yapısında olan stokiyometrik TiN bileşiği en kararlı titanyum nitrür fazıdır [61]. TiN altın-benzeri sarı renkte olup, çok sert,

elektriksel olarak iletken ve refraktör özellik (2000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kimyasal olarak kararlı kalabilme özelliği) gösteren bir malzemedir [61, 62].

Titanyum nitrür bileşikleri (TiN_x) hem metalik (Ti-Ti) hem de kovalent (Ti-N) bağ karakteristiği gösteren ender malzemelerdir. TiN_x'in elektriksel özellikleri ve kızılötesi dalgaboyu aralığındaki radyasyonu yansıtması metalik bağ karakterinin; yüksek erime sıcaklıkları, yüksek sertlikleri, mükemmel ısıl ve kimyasal kararlılıkları ise kovalent bağ karakterinin sonucudur [63]. Ayrıca, TiN_x filmlerin büyütme koşulları optimize edilerek, bu filmlerin kullanıldığı düşük yayıcı kaplamaların görünür bölge geçirgenlikleri, kısa-dalgaboylu ve uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığı yansıtmaları ayarlanabilmektedir [16]. Sahip olduğu bu optik özellikler nedeniyle, TiN filmler güneş radyasyonunu soğuran ve kızılötesi bölgeyi yansıtan kaplamalarda kullanılmaktadır [15-17].

Plazma özelliği gösteren bir malzeme olan TiN, son yıllarda, bu özelliği nedeniyle birçok bilimsel çalışmaya konu olmuştur [61, 64-68]. TiN ince filmlerde yüzey plazmon rezonansının Hibbens ve arkadaşları [69] tarafından rapor edilmesinden sonra, bu filmlerde gözlenen yüzey plazmon rezonans piklerinin konumlarının görünür bölgede ve kızılötesi dalgaboyu aralığında değiştirilebileceği gösterilmiştir. TiN'ün dielektrik sabitinin gerçel kısmı, altın metaline benzer olarak, görünür bölge dalgaboyu aralığında negatif değerden pozitif değere geçmektedir. Bu özelliği TiN'ü görünür bölge ve yakın kızılötesi dalgaboyu aralığında plazma özelliği gösteren bir malzeme yapmaktadır. Ek olarak, hacimli TiN örneklerin erime sıcaklığının yüksek (tungsten, molibden ve tantal gibi refraktör metallerin erime sıcaklığına yakın) olması [65], TiN'ü yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanmak için iyi bir aday haline getirmektedir (Şekil 2.22)



Şekil 2.22. TiN'nin plazma özelliği gösteren metaller ve refraktör metallerle karşılaştırılması. Burada geçiş dalgaboyu, metallerin dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmının işaret değiştirdiği dalgaboyuna karşılık gelmektedir [65].

2.3.2.2. Titanyum Nitrür İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Bir malzemedeki serbest yüklü parçacıkların malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalga ile etkileşimi, Lorentz ve Drude modelleri olarak adlandırılan iki klasik harmonik osilatör ile modellenebilir. Her iki modelde de malzeme içindeki serbest yüklü parçacıkların elektronlar olduğu kabul edilir ve malzeme üzerine gönderilen enine elektromanyetik dalganın manyetik alanı dikkate alınmaz. Dolayısıyla, malzeme içindeki elektronlara sadece *w* frekanslı elektriksel kuvvetler etki eder [56]. Bir malzemede serbest elektronlardan kaynaklanan bant-içi soğurma Drude modeli çerçevesinde bir sönümlü harmonik osilatörle tanımlanırken, bantlar-arası soğurma Lorentz osilatörüyle ifade edilir [70].

TiN filmlerin dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(w)$ bant-içi ve bantlar-arası geçişlerden gelen katkılar dikkate alınarak analiz edilebilir. Dolayısıyla, bu filmlerin dielektrik fonksiyonu Drude ve Lorentz osilatörlerinin toplamı olarak modellenir [61, 67, 70-73]:

$$\varepsilon(w) = \varepsilon_{\infty} - \frac{w_{pu}^{2}}{w^{2} - i\gamma w} + \sum_{j=1}^{m} \frac{f_{j} \cdot w_{0j}^{2}}{w_{0j}^{2} - w^{2} + i\Gamma_{j}w}$$
(2.32)

Burada ε_{∞} birden biraz büyük bir sabittir ve Lorentz terimlerinde dikkate alınmayan, yüksek-enerjili bantlar-arası geçişlerden kaynaklanan katkıları ifade eder, w_{0j} *j*. Lorentz osilatörünün rezonans frekansına, Γ_j bu osilatörün sönüm sabitine ve f_j ise osilatörün şiddetine karşılık gelir. TiN filmlerde bantlar-arası geçişler iki tane Lorentz osilatörüyle temsil edilir. Eşitlik (2.32)'deki Drude teriminde, w_{pu} malzemedeki serbest elektron yoğunluğu ve malzemenin metalik karakteriyle ilişkili olan perdelenmemiş plazma frekansı (unscreened plasma frequency) ve γ saçılma frekansıdır [61, 67, 70-73].

Drude teorisine göre perdelenmemiş plazma frekansı w_{pu} ve saçılma frekansı γ kullanılarak, malzemedeki serbest elektron yoğunluğu (N_e) , iletim elektronların ortalama serbest yolu (l) ve malzemenin özdirenci (ρ) gibi nicelikler elde edilebilir. Bu nicelikler, sırasıyla, aşağıda verilen bağıntılardan bulunabilir:

$$N_e = \left(\frac{\varepsilon_0 m^*}{e^2}\right) w_{pu}^2 \tag{2.33}$$

$$l = \hbar \left(\frac{3\pi^{2}\varepsilon_{0}}{(m^{*}e)^{2}}\right)^{1/3} \frac{w_{pu}^{2/3}}{\gamma}$$
(2.34)

$$\rho = \left(\frac{1}{\varepsilon_0}\right) \frac{\gamma}{w_{pu}^2} \tag{2.35}$$

Bu bağıntılarda *e* elektronun yükünün büyüklüğü, ε_0 boş uzayın elektriksel geçirgenliği, m^* elektronun etkin kütlesi ve \hbar Planck sabitidir [70].

-40 ve -120 V besleme gerilimi altında büyütülen TiN_x filmler için dielektrik fonksiyonunun gerçel (ε_1) ve sanal (ε_2) bileşenlerinin, filmler üzerine gönderilen enine elektromanyetik dalganın enerjisine bağlı değişimi Şekil 2.23'de verilmiştir [73]. Filmlerin kalınlığı 100 nm'dir. Şekilde açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise deneysel verilerin Drude ve iki Lorentz teriminin toplamından oluşan kuramsal dielektrik fonksiyonuna benzetişimi yapılarak elde edilen eğrileri göstermektedir. –40 V besleme gerilimi uygulanarak büyütülen filmin rengi kahverengimsi (brownish) olup, filmdeki taneciklerin ortalama büyüklüğü (mean grain size) 10 nm'dir ve film stokiyometrik değildir (x=1,1). –120 V besleme geriliminde büyütülen film altın renginde olup, filmdeki taneciklerin ortalama büyüklüğü 35 nm'dir ve film stokiyometriktir (x=1,0). Bu filmler için perdelenmemiş plazma frekansının (w_{pu}) belirlenmesi önemlidir. Çünkü, yukarıda belirtildiği gibi, w_{pu} doğrudan malzemedeki serbest elektron yoğunluğu ve malzemenin metalik karakteriyle ilişkilidir. Serbest elektronların toplam dielektrik fonksiyonuna katkısı Drude terimiyle (kesikli çizgi) tanımlandığından, w_{pu} bu terime karşılık gelen dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmının $\varepsilon_1 = 0$ olduğu enerji değeri bulunarak hesaplanabilir. w_{pu} 'ya karşılık gelen enerji değeri dikey ok ile Şekil 2.23(a)'da gösterilmiştir [73].



Şekil 2.23. (a) -40 V ve (b) -120 V besleme gerilimi uygulanarak büyütülen TiN_x filmlerin deneysel (açık daireler) ve benzetişimi yapılmış (sürekli çizgiler) ε_1 ve ε_2 spektrumları. Filmlerin toplam dielektrik fonksiyonuna Drude (D) teriminin (kesikli çizgi) ve iki Lorentz osilatörünün (L₁, L₂) katkıları (sırasıyla, noktalı çizgi ve noktalı-kesikli çizgiler) ayrı ayrı gösterilmiştir. w_{01} ve w_{02} , sırasıyla, 1. ve 2. Lorentz osilatörünün rezonans frekansıdır [73].

Ancak, metallerde perdelenmemiş plazma frekansından daha küçük frekanslarda (bağlı elektronlardan kaynaklanan) bantlar-arası geçişler mevcut olduğundan, Drude terime karşılık gelen dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmının sıfır olduğu enerji değeri daha düşük enerjilere kayar. Drude ve iki Lorentz teriminin toplamından oluşan kuramsal dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmının sıfır olduğu enerjiye karşılık gelen frekans perdelenmiş plazma frekansı olarak adlandırılır ve w_{ps} ile gösterilir. Her iki TiN_x film için perdelenmiş plazma frekansına (w_{ps}) karşılık gelen enerji değerleri Şekil 2.23(a)'da dikey oklarla belirtilmiştir. Buradan anlaşıldığı gibi, perdelenmiş plazma frekansının deneysel değeri Lorentz terimlerinin katkısından önemli ölçüde etkilenmektedir ve bu nedenle de malzemede bulunan tüm elektronların (bağlı ve serbest) etkisini içermektedir. Dolayısıyla, malzemedeki serbest ve bağlı elektron yoğunluğuna bağlı olan w_{ps} frekansının, TiN_x filmlerin stokiyometrisi ile ilişkili olması doğaldır [73].

Titanyum nitrürün enerji bant yapısı Şekil 2.24'de verilmiştir. Bu enerji bant yapısına göre Brillouin bölgesi merkezi (Γ noktası) ile L ve X simetri noktaları civarındaki $\Gamma_{15}\rightarrow\Gamma_{12}, X_5\rightarrow X_2$ ve L₃ \rightarrow L₃' bantlar-arası geçişleri kuvvetli olup, bu geçişlere karşılık gelen enerji değerleri, sırasıyla, ~2,3, 3,0 ve 5,6 eV'tur. $\Gamma_{25}'\rightarrow\Gamma_{12}$ bantlar-arası geçişi çok zayıf olup, bu geçişe karşılık gelen enerji değeri ~1.0 eV'dur [73].



Şekil 2.24. Titanyum nitrürün enerji bant yapısı ve Brillouin bölgesinin merkezi (Γ noktası) ile L ve X simetri noktaları civarındaki olası bantlar-arası geçişler. Kesikli yatay çizgi Fermi enerjisini (E_F) göstermektedir [73].

TiN_x filmler için deneysel olarak ölçülen $\varepsilon_1(w)$ ve $\varepsilon_2(w)$ spektrumlarının (Şekil 2.23), Drude ve iki Lorentz teriminin toplamından oluşan dielektrik fonksiyonuna (Eş. (2.32)) benzetişimi yapılırken, Lorentz osilatörlerinden ilki 3,0–3,7 eV, ikincisi ise 5,2–6,2 eV enerji değerleri arasına yerleştirilmiştir [73]. İlk Lorentz osilatörünün yerleştiği enerji aralığı $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{12}$ bantlar-arası geçişe karşılık gelmektedir. İkinci Lorentz osilatörünün yerleştiği enerji aralığı ise X₅ \rightarrow X₂ bantlar-arası geçişine karşılık gelmekle birlikte; bu geçişe Brillouin bölgesinde L, K ve W simetri noktalarında olan bantlar-arası geçişlerden de katkı gelebilir [73]. Başka bir çalışmada [72] ise, TiN'ün bantlar-arası geçişlerine karşılık gelen enerji değerleri 1 eV, 2,3 eV, 3,0–3,9 eV ve 5,0–6,2 eV olarak verilmiştir. TiN'ün enerji bant yapısı dikkate alındığında, bu filmlerde bantlar-arası geçişlerden biri 3,2–3,8 eV aralığında ve diğeri 5,0–5,5 eV aralığında olmak üzere iki Lorentz osilatörüyle modellenebilir [74].

2.4. Metal-Bazlı Düşük Yayıcı Kaplamaların Dielektrik Katmanı Olarak Kullanılan İnce Filmler

2.4.1. Elmas-Benzeri Karbon (DLC) İnce Filmler

Elmas-benzeri karbon (DLC) bazlı düşük yayıcı kaplamalar, son zamanlarda, geleneksel metal oksit-bazlı düşük yayıcı kaplamalara bir alternatif olarak önem kazanmıştır. DLCbazlı düşük yayıcı kaplamalar üç katmanlı D/M/D yığın konfigürasyonu haiz olup, bu kaplamalarda (geleneksel düşük yayıcılarda dielektrik katman olarak kullanılan metal oksitler yerine) DLC ince filmler yer almaktadır. Yüksek oranda sp^3 hibriti içeren DLC, amorf karbonun bir ara-kararlı formudur. DLC filmlerin optik özelliklerini belirleyen kırma indisi (*n*) ve soğurma sabiti (*k*) film büyütme yöntemine ve büyütme koşullarına oldukça sıkı bağlıdır. Bu husus, DLC filmler kullanılarak tasarlanan düşük yayıcı kaplamaların optik özelliklerinin optimize edilmesi bakımından çok önemlidir. Ayrıca, DLC filmlerin bazı formları çok sert ve kimyasal olarak kararlıdır. Dolayısıyla, bu forma sahip DLC filmlerin düşük yayıcı kaplamalara entegre edilmesi, büyük alanlı düşük yayıcı kaplamaların üretimi konusunda teknolojik olarak ilgi çekicidir [19].

2.4.1.1. Karbon: Yapısı ve Allotropları

Karbon (C) atomu tüm organik kimyanın temelini oluşturmaktadır. Karbon-bazlı malzemeler, karbon atomunun yaptığı bağların çeşitliliğinden dolayı, farklı fiziksel ve

kimyasal özelliklere sahip birçok farklı yapıda bulunabilirler. Bu yapıların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olmasının nedeni, sadece karbon atomları arasındaki bağın doğasına değil, aynı zamanda, bu yapıların boyutlarına ve şekillerine de bağlı olmasıdır.

Karbon atomunda, taban durumunda, ikisi 2s orbitalinde ve ikisi 2p orbitalinde olmak üzere, dört değerlik elektronu vardır (Şekil 2.25(a)). Karbon atomları bir katı kristal oluşturmak üzere bir araya geldiklerinde, 2s orbitalindeki elektronlardan biri komşu atomdan kazandığı enerjiyle 2p orbitaline uyarılır. Meydana gelen bu yeni elektron dağılımı bir uyarılmış haldir (Şekil 2.25(b)).



Şekil 2.25. Karbon atomunun (a) taban durumunda ve (b) uyarılmış halde değerlik elektronları dağılımı.

Farklı atomik orbitallerin örtüşmesi sonucunda oluşan ve aynı enerji düzeyine sahip yeni orbitaller hibrit orbitaller olarak adlandırılır. Karbon atomu, *s* orbitalleriyle örtüşen *p* orbitallerinin (1, 2 veya 3) sayısına bağlı olarak, *sp*, *sp*² ve *sp*³ olmak üzere, üç farklı hibrit orbital oluşturabilir (Şekil 2.26). Bu hibrit orbitaller, karbon atomunun farklı düzenlemeye sahip birden fazla allotropunun bulunmasının nedenidir.

Karbon atomununda atomik orbitallerin (elmasta olduğu gibi) sp^3 şeklinde hibritleşmesiyle, dört değerlik elektronu dörtyüzlü geometride düzenlenmiş sp^3 orbitallerine yerleşirler. Kristalde, sp^3 orbitallerinin birbiriyle örtüşmesi sonucunda, her karbon atomu komşu dört karbon atomuna σ -bağları olarak adlandırılan kuvvetli kovalent bağlarla bağlanır.



Şekil 2.26. Karbon atomu için sp, sp^2 ve sp^3 hibritlerinin gösterimi [75].

Karbonun bir diğer hibriti de 2s ve 2p orbitallerinin oluşturuğu sp^2 yapısıdır. sp^2 yapısına sahip karbon bileşiklerine örnek olarak grafit, fulleren, karbon nanotüp ve grafen verilebilir. Karbon atomununda atomik orbitallerin sp^2 şeklinde hibritleşmesiyle, karbonun dört değerlik elektronundan üçü, üçgen-düzlem şeklinde düzenlenmiş sp^2 orbitallerine yerleşirler. sp^2 orbitallerinin birbiriyle örtüşmesi sonucunda her karbon atomu aynı düzlemdeki üç karbon atomuna σ -bağlarıyla bağlanır. Bu üç karbon atomunun birbirine bağlandığı düzleme dik doğrultudaki hibritleşmemiş 2p orbitallerinin komşu karbon atomlarının 2p orbitalleriyle örtüşmesi sonucunda ise π bağları olarak adlandırılan daha zayıf kovalent bağlar oluşur.

Karbon atomunda atomik orbitallerinin *sp* şeklinde hibritleşmesiyle ise, karbonun dört değerlik elektronundan ikisi doğrusal şekilde düzenlenmiş *sp* orbitallerine yerleşirler. *sp* orbitallerinin birbiriyle örtüşmesi sonucunda her karbon atomu aynı doğru üzerindeki iki karbon atomuna σ -bağlarıyla bağlanır. Karbon atomlarının birbirine bağlandığı doğruya dik doğrultudaki hibritleşmemiş 2*p* orbitalleri ise komşu karbon atomlarının 2*p* orbitalleriyle örtüşerek π -bağlarını oluştururlar [76].
Karbon atomunun sp^2 ve sp^3 hibritlerine sahip allotropları Şekil 2.27'de verilmiştir [77]. Karbon atomları elmas ve grafit formlarında tek-kristal yapı oluştururken, amorf bir faz da oluşturabilirler. Amorf karbon (a-C) uzun-erimli tek kristal düzenine sahip olmayan karbon malzemedir. Amorf karbonda kısa-erimde düzen görülebilir, ancak atomlar arası mesafelerde veya bağlar arasındaki açılarda grafit ve elmas örgülerine göre sapmalar olur. Karbonun temel iki tek-kristal formu % 100 sp^3 (elmas) ya da % 100 sp^2 (grafit) hibritleri içerirken, amorf karbon filmler sp^2 ve sp^3 hibritlerinin karışımından oluşmaktadır. İstenilen mekanik, elektriksel ve optik özelliklere sahip a-C filmlerin hazırlanması, filmlerdeki sp^3/sp^2 hibritleşme oranının büyütme parametreleriyle kontrol edilebilmesine bağlıdır. Ancak, sadece karbon filmlerin içerdiği sp^3/sp^2 hibritleşme oranı değil, aynı zamanda, filmlerdeki hidrojen (H) içeriği de büyütülen filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde etkili olan önemli bir parametredir [78].



Şekil 2.27. Karbonun sp^2 ve sp^3 hibritlerine sahip allotropları: elmas, grafit, fulleren, amorf karbon, karbon nanatüp ve grafen [77].

2.4.1.2. Amorf Karbon

Sahip olduğu elektriksel, optik ve mekanik özellikleri nedeniyle, elmas geçmişten beri bilimsel olarak ilgi çeken bir malzemedir. Ancak, elmas filmlerin sentezlenmesi yüksek sıcaklıklar (~ 900 °C) gerektirdiğinden, bu filmlerin üzerinde büyütüleceği alttaşlar sınırlıdır. Ayrıca, elmas filmlerin sentez maliyeti oldukça yüksektir. Yüksek oranda sp^3

hibriti içeren amorf karbon (a-C) ve hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) malzemeler, elmas-benzeri karbon (DLC) olarak adlandırılır [79]. a-C malzemelerde *sp*³ hibrit yüzdesi, büyütme yöntemine bağlı olarak, % 0'dan % 90'a kadar değişebilir ve böylece a-C malzemelerin kütle yoğunluğu ve mekanik özellikleri belirlenir. Tetrahedral amorf karbon (ta-C) terimi ise hidrojen içermeyen yüksek oranda sp³ hibriti içeren a-C için kullanılır. ta-C en iyi mekanik özelliklere sahip DLC malzemedir [76, 79-81]. a-C malzemeler elmasın birçok fiziksel özelliğini taşımaya devam ederken, yukarıda sözü edilen sınırlamaların büyük oranda üstesinden geldiğinden, birçok teknolojik uygulama için ilgi çekici durumdadır [79].

Möller ve arkadaşları 1993 yılında a-C filmlerin yapısı ve kimyasal bileşimini üçlü faz diyagramı (Şekil 2.28) kullanarak açıklamışlardır [82]. Bu filmlerin, *sp*² ve *sp*³ hibritli karbon fazları ve hidrojen olmak üzere, üç saf fazın bileşiminden oluştuğunu varsayılmıştır. Faz diyagramının sol alt köşesinde *sp*² karbon oranının yüksek olduğu camsı-karbon yapı (yani, grafitik karbon) yer alırken, hemen yukarısında, düzensiz grafitik yapılar içeren amorf karbon (kopartma yöntemiyle hazırlanmış a-C(:H) yer almaktadır. Faz diyagramının sağ alt köşesinde ise hidrojenin bol miktarda bulunduğu, ancak film oluşturulamayan bölge ve onun hemen yukarısındaki bölgede hidrokarbon (HC) polimerleri yer almaktadır.



Şekil 2.28. Amorf karbon-hidrojen alaşımlarındaki yapıların üçlü faz diyagramı [82]. Elmas-benzeri özelliklerin elde edilebilmesi için sp^3/sp^2 oranı yüksek olan amorf karbon

filmlerin hazırlanması gerekmektedir. Faz diyagramında görülen ve kopartma

yöntemiyle hazırlanmış a-C(:H), a-C:H ve ta-C:H bölgelerinde elmas-benzeri özellikler baskındır. Amorf karbon filmlerde sp^3/sp^2 hibritleşme oranının çok büyük olduğu durumlarda sp^3 hibritleşmesi baskın olduğundan, bu filmler ta-C olarak adlandırılır. Faz diyagramın en üst noktasında ise saf sp^3 bağı içeren elmas yapı bulunmaktadır. Üçgenin tabanından tepe noktasına doğru gidildikçe sp^3 bağlarının oranı arttığından, elmasbenzeri özelliklerde artış olması beklenmektedir.

Amorf veya kristal yapıda olan karbon malzemeler, içerdikleri sp^3 hibriti ve hidrojen miktarlarına göre, farklı gruplara ayrılmış ve bu malzemelerin bazı önemli fiziksel parametreleri Çizelge 2.3'te verilmiştir [76, 82, 83].

Çizelge 2.3. Amorf karbon malzemelerin bazı fiziksel özellikleri ile referans malzemelerin (elmas, grafit, C₆₀ ve polietilen) özelliklerinin karşılaştırılması [76].

	sp^3 (%)	Н (%)	Yoğunluk (g/cm ³⁾	Yasak enerji aralığı E _g (eV)	Sertlik (GPa)
Buharlaştırma yöntemiyle büyütülmüş karbon	0	0	1,9	0,4-0,7	3
Kopartma yöntemiyle büyütülmüş karbon	5	0	2,2	0,5	
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
Sert a-C:H	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
Yumuşak a-C:H	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	<10
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50
Camsı karbon	0	0	1,3-1,55	0,01	3
Elmas	100	0	3,515	5,5	100
Grafit	0	0	2,267	0	
C ₆₀	0	0		1,6	
Polietilen	100	67	0,92	6	0,01

Amorf karbon malzemelerin sahip olduğu üstün mekanik özellikler son 30 yılda birçok bilimsel araştırmaya konu olmuştur [78]. Ancak a-C ince filmler, mükemmel mekanik özelliklerinin yanında, kızılötesi bölge dalgaboyu aralığında yüksek geçirgenliğe sahip olmaları, yasak enerji aralıklarının büyük olması ve kırma indislerinin ayarlanabilmesi nedeniyle, optik uygulamalar için de bilimsel olarak ilginç malzemelerdir. Ayrıca, a-C filmlerin mekanik özellikleriyle ilgili günümüze kadar birçok bilimsel çalışma yapılmış olmasına karşın, bu filmlerin optik özellikleriyle ilgili çalışmalar azdır ve bu filmlerin kullanıldığı optik uygulamalara özeldir. Birçok araştırmacı bazı entegre devrelerde SiO2 yerine a-C film kullanma potansiyeli ile ilgili araştırmalar yapmaktadır [78]. a-C filmler kızılötesi dalgaboyu aralığında yüksek geçirgenliğe sahip olduğundan, a-C filmlerin Ge ve ZnSe kızılötesi dedektörlerde "yansıtmaz kaplama" olarak kullanılması söz konusudur. Ayrıca, a-C'un yasak enerji aralığının büyük ve kırma indisinin ayarlanabilir olması, araştırmacıları bu malzemelerin Si güneş pilleri için yansıtmaz kaplama olarak kullanılma potansiyeli üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. a-C'un fotolüminesans özellikleri üzerine de bazı çalışmalar yapılmaktadır ve elektrolüminesans aygıtlarda ZnS yerine a-C kullanılma olasılığı araştırılmaktadır. Ayrıca, son yıllarda, a-C filmlerin düşük yayıcı olarak kullanılmasıyla ilgili bilimsel çalışmalar da hız kazanmıştır [78].

Yukarıda sözü edilen çalışmalarda, a-C filmlerin çeşitli optik kaplamalarda kullanımı incelenmiş olmasına karşın, bu çalışmalar uygulamaya özgüdür. Bu çalışmalarda a-C filmlerin optik özellikleri ile yapısal özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesi ve bu özelliklerin film büyütme koşulları ile ilişkilendirilmesi konusunda bazı temel eksiklikler vardır [78]. Dolayısıyla, a-C filmler ile ilgili temel çalışmaların yapılması, bu filmlerin optik kaplamalarda kullanılma potansiyelleri bakımından gerekli ve çok değerlidir.

2.4.2. Alüminyum-Katkılı Çinko Oksit (AZO) İnce Filmler

Alüminyum-katkılı çinko oksit (aluminum-doped zinc oxide, AZO), saydam iletken oksit uygulamalarında yaygın olarak kullanılan indiyum kalay oksite (ITO) bir alternatif olarak, son zamanlarda, önem kazanmıştır [84, 85]. Bu uygulamalarda, ITO filmler yerine AZO filmlerin tercih edilme nedenleri, AZO filmlerin toksik olmaması [86-88], yüksek ısıl kararlılıkları [87] ve alüminyum-katkılı çinko oksitin ucuz ve bol bulunan

elementlerden oluşmasıdır [20, 21, 85-88]. Bunların dışında, AZO filmlerin görünür bölgedeki optik geçirgenlikleri, geniş yasak enerji aralıkları (3,4–3,9 eV) nedeniyle, yüksektir [20, 21]. Ayrıca, belirli koşullar altında, AZO filmlerin yayma oranları düşük ve kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmaları yüksektir. Bu nedenle, AZO filmler düşük yayıcı kaplama uygulamalarında kullanılabilirler [88].

2.4.2.1. Alüminyum-katkılı Çinko Oksit İnce Filmlerin Optik Özellikleri

AZO ince filmlerin optik sabitleri ile dielektrik fonksiyonunun gerçel (ε_1) ve sanal (ε_2) kısımlarının dalgaboyu ile değişimi, genişletilmiş Drude modeli (extended Drude model) ve O'Leary-Johnson-Lim (OJL) bantlar-arası geçiş modeli (OJL interband transitions model) ile modellenebilir [89]. Filmin yüzeyinden saçılan radyasyonun ince filmin optik özellikleri üzerindeki etkisi ise Bruggeman modeli [89] ile modellenebilir.

1. Genişletilmiş Drude Modeli: Bir malzemenin serbest elektronlardan kaynaklanan dielektrik fonksiyonu, Drude modeli çerçevesinde, Eş. (2.12) ile verilir. Bu eşitlikte saçılma frekansı (γ) bir sabittir ve frekanstan bağımsızdır. Birçok durumda, bu iyi bir yaklaşımdır. Ancak, serbest yük taşıyıcılarının saçılma frekansının frekansla değiştiği (yüklü safsızlıklardan saçılmalar gibi) durumlar da vardır. Genişletilmiş Drude modelinde, γ sabit değildir ve frekansın bir fonksiyonudur. Drude modelinde yapılan bu düzeltme, katkılı yarıiletkenlerin benzetişim işlemlerinde daha doğru sonuçların elde edilmesini sağlar. Saçılma frekansının frekansla değiştimi

$$\gamma(w) = \gamma_L - \frac{\gamma_L - \gamma_H}{\pi} \left[\arctan\left(\frac{w - w_{cross}}{w_{width}}\right) + \frac{\pi}{2} \right]$$
(2.36)

bağıntısıyla verilir [89]. Burada γ_L ve γ_H sırasıyla düşük ve yüksek frekanslardaki saçılma frekanslarına, w_{cross} geçiş frekansına ve w_{width} geçiş bölgesinin genişliğine karşılık gelmektedir. Plazma frekansıyla (w_p) birlikte bu dört parametre genişletilmiş Drude modelini oluşturur

2. O'Leary-Johnson-Lim bantlar-arası geçiş modeli: Deneysel (ampirik) bir model olan OJL modeli, bantlar-arası geçişlerin dielekrik fonksiyonu üzerindeki etkilerini tanımlar. Bu nedenle, bu model saydam iletken oksitlerin yasak enerji aralığı yakınlarındaki enerji aralığında etkilidir. OJL modeli amorf malzemeler için geliştirilmesine karşın, hem amorf hem de polikristal saydam metal oksitlerin benzetişim işlemlerinde de oldukça iyi sonuçlar vermektedir.

OJL modelinde değerlik ve iletim bantlarında durum yoğunluklarını ifade eden fonksiyonlar kullanılır [89]. Bu fonksiyonlar parabolik olup, kuyruk kısımları yasak enerji aralığına doğru üstel olarak azalır (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Değerlik bandı ve iletim bandı için durum yoğunluğu fonksiyonlarının şematik gösterimi. Burada E_V değerlik bandının tepesine, E_c iletim bandının tabanına, E_g yasak enerji aralığına, γ_V değerlik bandındaki elektronların saçılma frekansına ve γ_c iletim bandındaki elektronların saçılma frekansına karşılık gelmektedir. Burada, üstel fonksiyonların argümanı boyutsuz olacak şekilde normalize edilmiştir [89].

3. Bruggeman modeli: Yukarıda sözü edilen optik modeller, bir ince filmin yüzeyinden saçılan radyasyonun ince filmin optik geçirgenliği ve optik yansıtması üzerindeki etkisine karşılık gelen bir parametre içermemektedir. Bu etkileri optik modele dahil etmek için ince film, yüzey pürüzlülüğü film üzerine gelen radyasyonun dalgaboyundan çok küçük olan, pürüzsüz bir yüzeye sahipmiş gibi kabul edilir. Bu pürüzsüz yüzey üzerine pürüzlü bir katman yerleştirilir. Heterojen (iki fazdan oluşan) bir yapıya sahip olan bu gibi katmanların optik sabitlerinin belirlenmesinde Bruggeman modeli [89] kullanılabilir:

$$(1-f) \cdot \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} + f \cdot \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_{eff}} = 0$$
(2.37)

Burada ε_m ve ε_p , sırasıyla, pürüzlü katmanı oluşturan matrisin (matrix) ve taneciklerin (particle) dielektrik fonksiyonu, ε_{eff} pürüzlü katmanın toplam dielektrik fonksiyonu ve *f* matrisin içinde bulunan taneciklerin hacimsel kesridir.



3. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu tez çalışmasında, farklı büyütme koşullarında titanyum nitrür (TiN_x), gümüş (Ag), elmas-benzeri karbon (DLC) ve alüminyum-katkılı çinko oksit (AZO) ince filmler hazırlandı. TiN_x ve Ag ince fimler düşük yayıcı kaplamaların metalik/metal katmanı, DLC ve AZO ince fimler ise dielektrik katmanı olarak kullanıldı. TiN_x ve DLC ince filmler DC magnetron kopartma (magnetron sputtering) yöntemiyle; Ag ve AZO ince fimler ise RF magnetron kopartma yöntemiyle büyütüldü. Düşük yayıcı kaplamalarda metalik/metal ve dielektrik katman olarak kullanılan filmler için optimum büyütme koşulları belirlendi ve bu filmler dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şekilleniminde büyütülerek, farklı metal ve dielektrik katmana sahip düşük yayıcı kaplamalar üretildi.

Hazırlanan metalik/metal ve dielektrik ince filmler ile düşük yayıcı kaplamaların, optik ve yapısal karakterizasyonu yapıldı. Filmlerin optik özellikleri UV-VIS-NIR spektroskopisi, faz bileşenleri XRD, bağlanma özellikleri XPS ve Raman spektroskopisi, mikroyapısı SEM ve AFM ve elektriksel özellikleri de tabaka direnci ölçümleriyle incelendi. Filmlerin kızılötesi yayma oranları FTIR ölçümleriyle belirlendi.

3.1. Film Hazırlama Yöntemleri

İnce film kaplama yöntemleri kimyasal buhar biriktirme (chemical vapour deposition) yöntemleri ve fiziksel buhar biriktirme (physical vapour deposition) yöntemleri olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinde, reaksiyon odasında bulunan ısıtılmış alttaş üzerine buhar fazında öncü gazlar gönderilir. Isıtılmış alttaş üzerinde öncü gazların bozunması sonucunda, alttaş yüzeyi ince filmle kaplanır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinde, buharlaştırma (evaporation) veya kopartma (sputtering) metodu gibi kimyasal olmayan bir yöntemle, bir katı kaynak (genellikle, hedef malzeme olarak adlandırılır) vakum ortamında kısmen gaz haline getirilir ve atomlar alttaş üzerinde tek tek birikerek alttaş yüzeyi ince filmle kaplanır [90, 91].

Kopartma yönteminde, alttaş yüzeyinde biriken madde atomlarının buharı, hızlandırılmış iyonların hedef malzeme atomlarına çarparak bu atomlara enerji ve momentum aktarmasıyla oluşur. Hedef malzemeye ait bir atomun enerjisi o atomu hedef malzemenin yüzeyine bağlayan bağlanma enerjisinden büyükse ve aynı atomun momentum vektörü hedef malzeme yüzeyinden dışarıya doğru yönelmişse, atom hedef malzemeden koparak gaz fazına geçer. Bu süreç şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Hızlandırılmış iyonların hedef malzeme yüzeyine çarpması sonucunda, hedef atomlarının yüzeyden kopması dışında, farklı süreçler [91] de oluşabilir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Kopartma sürecinin şematik gösterimi. Hedef malzeme yüzeyine çarpan hızlandırılmış iyonlar hedef atomlarını koparır ve bu iyonlar elastik çarpışmalar sonucunda hedef malzeme yüzeyinden geri yansıyabilir. Ayrıca, elastik olmayan çarpışmalar ikincil elektronların ve fotonların yayımlanmasına, hedef malzeme yüzeyinin ısınmasına neden olabilir. Hedef malzeme yüzeyi üzerindeki kesikli çizgiler, hedef malzeme atomlarının yüzey bağlanma enerjine karşılık gelmektedir [91].

Hızlandırılmış gaz iyonları, belirli basınçta bir asal gaz (genellikle argon, Ar) vakum ortamına sızdırılarak, hedef malzeme ile alttaş arasına uygulanan yüksek gerilim etkisinde, asal gazın iyonlaşmasıyla oluşur. Hedef malzeme yakınında oluşan serbest elektronlar, uygulanan yüksek gerilimin etkisiyle hızlanırlar ve Ar atomlarıyla çarpışarak, Ar atomlarının bir elektronunu kaybetmesine, yani Ar⁺ iyonlarının oluşmasını sağlarlar. Kopartma yönteminde, genellikle Ar gazının tercih edilmesinin nedeni, molekül kütlesinin büyük olması nedeniyle kopartma hızı ve film büyütme hızının yüksek olmasıdır. Ayrıca, Ar asal gaz olduğundan hedef malzemeyle veya vakum ortamına sızdırılan herhangi bir gazla reaksiyona girmez.

Kopartma sistemleri, hızlandırılmış gaz iyonlarını oluşturan güç kaynaklarına göre iki gruba ayrılırlar (Şekil 3.2). Bu sistemlerde doğru akım (DC) veya radyo frekans (RF) güç kaynakları kullanılır. Bir kopartma sisteminde hedef malzeme katot, kaplanacak alttaş anot konumundadır (Şekil 3.2) [91].



Şekil 3.2. DC veya RF güç kaynağına sahip bir kopartma sisteminin şematik gösterimi [91].

3.1.1. Doğru Akım Kopartma Yöntemi

Yaklaşık eşit sayıda pozitif iyon ve serbest elektron içeren iyonlaşmış madde ortamına plazma denir. Plazma oluşturmanın en kolay yollarından biri, katot ve anot arasına sabit gerilim uygulamaktır. Katot ve anot arasındaki yüksek gerilimin etkisiyle vakum kazanına sızdırılan asal gazın basıncı yeterince yüksek ise plazma meydana gelir. Ar⁺ iyonları katoda doğru hızlanarak hareket ederler ve hedef malzeme yüzeyini dövmeye başlarlar. Bu çarpışmalar sırasında meydana gelen ikincil elektronlar (Şekil 3.1), gelen Ar atomlarıyla çarpışarak, daha fazla Ar atomunun iyonlaşmasını ve dolayısıyla daha yoğun bir plazmanın oluşmasını sağlarlar. Ancak, DC kopartma yönteminde ikincil elektronların Ar atomlarıyla çarpışarak Ar⁺ iyonları oluşturma olasılığı düşüktür. Bu nedenle, DC kopartma yönteminde film büyüme hızı düşüktür [92].

DC kopartma yöntemi, metaller gibi elektriksel iletkenliği yüksek olan hedef malzemeler için kullanılabilir, ancak dielektrik (yalıtkan) hedefler için kullanılamaz.

Bunun nedeni, Ar⁺ iyonlarının bombardımanına maruz kalan dielektrik hedefin yüzeyinin pozitif olarak yüklenmesidir [92].

Dielektrik hedefler için kullanılmaması ve düşük film büyüme hızı nedeniyle, DC kopartma yönteminin kullanım alanı sınırlıdır.

3.1.2. Radyo Frekans Kopartma Yöntemi

Radyo frekans (RF) kopartma yönteminde kullanılan RF güç kaynaklarının frekansı genellikle 13,56 MHz'dir. RF kopartma yöntemi ile DC kopartma yöntemi arasındaki temel fark, uygulanan alternatif gerilimin her alternansında katot ve anotun polaritelerinin alternatif olarak değişmesidir. Böylece, dielektrik hedef malzemenin yüzeyinin yüklenmesi engellenmiş olur. Dolayısıyla, RF kopartma yöntemi hem iletken hem de dielektrik malzemeler için kullanılabilir [92].

RF kopartma yönteminin diğer bir avantajı da, katot ve anot arasında oluşan elektrik alanın osilasyon yapması sonucunda, ikincil elektronların osilasyon yapmasıdır. Böylece, ikincil elektronların Ar atomlarıyla çarpışma olasılığı artar ve (DC kopartma yöntemine kıyasla) daha yoğun bir plazma oluşur. Bu nedenle, RF kopartma yönteminde film büyüme hızı DC kopartma yöntemine göre daha büyüktür [92].

RF kopartma sistemlerinde, AC güç kaynağından çekilen gücün tamamının plazmaya uygulanması için, empedans denkleştirme üniteleri vardır [92]. Eğer güç kaynağının çıkış empedansı ile plazmanın empedansı birbirine eşit değilse, güç kaynağından çekile gücün bir kısmı geri yansır.

3.1.3. Magnetron Kopartma Yöntemi

Magnetron kopartma sistemlerinde hedef malzeme yüzeyine paralel olarak bir manyetik alan uygulanır. Bu manyetik alan hedef malzemenin arkasına yerleştirilen kalıcı mıknatıslarla oluşturulur (Şekil 3.3). Kalıcı mıknatısların oluşturduğu manyetik alan ile katot ve anot arasına uygulanan elektrik alan birbirine dik olduğundan, hedef malzeme yakınlarında oluşan ikincil elektronlara hem manyetik alana hem de elektrik alana dik bir kuvvet etki eder. Bu kuvvet ikincil elektronların hedef malzeme yüzeyine paralel kapalı bir yörüngede hareket etmesini sağlar. Hedef malzeme yakınlarında manyetik alan tarafından tuzaklanan bu elektronlar plazmanın yoğunluğu arttırırlar [93]. Bu nedenle, magnetron kopartma sistemlerinde film büyüme hızı geleneksel DC ve RF kopartma sistemlerine kıyasla daha büyüktür [92, 93]. Magnetron kopartma sistemleri daha ekonomiktir ve büyük-alanlı endüstriyel uygulamalar için uygundur [92].



Şekil 3.3. Magnetron kopartma sisteminde kullanılan kalıcı mıknatısların yerleşimi [91]. Kopartma sistemlerinde, hızlandırılmış Ar⁺ iyonlarıyla dövülen hedef malzeme ısınır. Hedef malzemeyi soğutmak için, hedef malzeme etrafından soğutma suyu geçirilir.

Geleneksel DC ve RF kopartma sistemlerinde, hedef malzeme yakınında oluşan ikincil elektronlar plazma yoğunluğu artıracak katkı sağlayamazlar. Bu elektronların çoğu alttaşa ulaşarak, alttaşın istenmeyen şekilde ısınmasına neden olurlar. Hedef malzeme yakınlarındaki ikincil elektronların manyetik alan tarafından tuzaklanması sonucunda, bu elektronların alttaşa ulaşamaması magnetron kopartma yönteminin diğer bir avantajıdır. Böylece, ikincil elektronlar (geleneksel DC ve RF kopartma sistemlerinden farklı olarak) alttaş sıcaklığının artışına katkıda bulunmazlar [92, 93].

Bazı durumlarda, kopartma sistemine Ar gazından başka azot (N) veya oksijen (O) gibi reaktif gazların veya gaz karışımlarının eklenmesi gerekmektedir. Hedef malzeme yüzeyinden kopan atomlar ile vakum kazanına giren reaktif gaz(lar) arasında oluşan kimyasal tepkime sonucunda, istenen bileşik alttaş yüzeyinde ince film formunda büyür. Bu yönteme reaktif kopartma (reactive sputtering) yöntemi denir. Reaktif kopartma yöntemi, genellikle metal oksit ve metal nitrür ince filmlerin büyütülmesinde kullanılır [92].

Bu tez çalışmasında, metalik/metal ve dielektrik ince filmler Bölümümüz İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarın'nda bulunan RF/DC magnetron kopartma sisteminde (Nanovak NVTS400) hazırlandı. Sistem, birbirine seri bağlı bir mekanik vakum pompası ve turbomoleküler vakum pompasıyla, istenen vakum seviyesine indirilmektedir. Vakum kazanına kopartma gazı sızdırılmadan önce, turbomoleküler pompanın pompalama hızı bir otomatik boğma vanasıyla azaltılarak, vakum kazanının basıncının yükselmesi sağlanmaktadır. Alttaş tutucu (sample holder), filmlerin alttaş üzerinde homojen olarak büyümesini sağlamak için, kendi ekseni etrafında (yatay düzlemde) dönebilmektedir ve 300 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilmektedir.

Film büyütme süreci başlatılmadan önce, vakum kazanının basıncı 2,0x10⁻⁶ Torr temel basınca düşürüldü (1 Torr = 133,2 Pa). Vakum kazanına kopartma gazı sızdırılmadan önce, vakum kazanının basıncı boğma vanası ile yaklaşık 10⁻⁵ Torr mertebelerine yükseltildi. Tüm filmler % 99,999 saflıkta Ar plazma ortamında reaktif gaz kullanılmadan, cam alttaşlar (Isolab marka ve Corning 1737F) ve c-Si (tek kristal silisyum) alttaşlar üzerinde büyütüldü. Filmler büyütülmeye başlamadan önce, üzerlerindeki oksit tabakasını uzaklaştırmak için, hedef malzemeler 10 dakika süreyle ön kopartma işlemine maruz bırakıldı ve daha sonra hedef ile alttaş tutucusu arasındaki perde (shutter) açılarak filmler büyütülmeye başlandı. Sistemde büyütülen filmlerin büyüme hızları ve kalınlıkları kuartz kristal kalınlık monitörü ile kontrol edildi.

3.2. TiN_x İnce Filmlerin Hazırlanması

Bu tez kapsamında tasarlanan düşük yayıcı kaplamalarda metalik katman olarak kullanılması öngörülen TiN_x ince filmler, TiN hedeften DC magnetron kopartma yöntemiyle büyütüldü. Disk şeklindeki TiN hedefin yarıçapı 2,0 inch ve kalınlığı 0,250 inch olup, hedef % 99,995 saflıktadır. Tüm film büyütme süreçlerinde çalışma basıncı (kopartma basıncı, P_{Ar}) kütle-akış kontrol cihazı ile 6 mTorr'a ayarlandı.

3.2.1. Farklı Plazma Güçlerinde Hazırlanan TiNx İnce Filmler

Bu örnek setinde, plazma gücü ve film büyütme süresi değiştirilerek, yaklaşık aynı kalınlıkta olan 4 farklı TiN_x ince film hazırlandı. Plazma gücü 25-135 W aralığında, film büyütme süresi ise 4-30 dakika aralığında değiştirildi. Burada amaç, plazma gücünün TiN_x filmlerin optik özellikleri, fazı, mikroyapısı, bağlanma özellikleri,

elektriksel özellikleri ve yayma oranı üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Bu örnek setinde hazırlanan TiN_x filmlerin büyütme koşulları (plazma gücü, çalışma basıncı ve film büyütme süresi), kalınlıkları ve tabaka dirençleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (dakika)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
TiN _x G1	25	6,0	30	165,0	56,7
TiN _x G2	70	6,0	10	144,1	22,6
TiN _x G3	100	6,0	5	147,8	19,9
TiN _x G4	135	6,0	4	157,9	14,9

Çizelge 3.1. Farklı plazma güçlerinde hazırlanan TiN_x filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

3.2.2. Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan TiNx İnce Filmler

Aynı plazma gücünde, ancak film büyütme süreleri değiştirilerek, farklı kalınlıkta TiN_x ince filmler hazırlandı. Bu kapsamda, birinci örnek setinde plazma gücü P=70 W, ikinci deney setinde ise plazma gücü P=135 W olarak seçildi. Burada amaç, film kalınlığının TiN_x filmlerin optik özellikleri, elektriksel özellikleri ve yayma oranı üzerindeki etkisini incelenmektir. Birinci ve ikinci örnek setlerindeki TiN_x filmlerin büyütme koşulları (plazma gücü, çalışma basıncı ve film büyütme süresi), kalınlıkları ve tabaka dirençleri sırasıyla Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.2. P=70 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde, hazırlanan TiN_x filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (dakika)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
TiN _x G2 K1	70	6,0	30	433,4	4,7
TiN _x G2 K2	70	6,0	10	144,1	22,6
TiN _x G2 K3	70	6,0	4	56,6	65,0
TiN _x G2 K4	70	6,0	1	14,3	555,9

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (dakika)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
TiN _x G4 K1	135	6,0	4	157,9	14,9
TiN _x G4 K2	135	6,0	2	83,1	26,1
TiN _x G4 K3	135	6,0	0,5	20,0	77,3

Çizelge 3.3. P=135 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde, hazırlanan TiN_x filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

3.3. Gümüş İnce Filmlerin Hazırlanması

Bu tez kapsamında tasarlanana düşük yayıcı kaplamalarda metal katman olarak kullanılması öngörülen gümüş (Ag) ince filmler, Ag hedeften RF magnetron kopartma yöntemiyle büyütüldü. Disk şeklindeki Ag hedefin yarıçapı 2,0 inch ve kalınlığı 0,250 inch olup, hedef % 99,99 saflıktadır. Tüm film büyütme süreçlerinde çalışma basıncı (P_{Ar}) kütle-akış kontrol cihazı ile 2 mTorr'a ayarlandı.

3.3.1. Farklı Plazma Güçlerinde Hazırlanan Gümüş İnce Filmler

Bu örnek setinde, plazma gücü ve film büyütme süreleri değiştirilerek, aynı kalınlıkta 4 farklı Ag ince film hazırlandı. Plazma gücü 25–100 W aralığında, film büyütme süresi ise 15–78 s aralığında değiştirildi. Burada amaç, plazma gücünün Ag filmlerin optik özellikleri, fazı, mikroyapısı, elektriksel özellikleri ve yayma oranı üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Bu örnek setinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları (plazma gücü, çalışma basıncı ve film büyütme süresi), kalınlıkları ve tabaka dirençleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (s)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
Ag G1	25	2,0	78	13	12,3
Ag G2	50	2,0	30	13	9,2
Ag G3	75	2,0	23	13	7,7
Ag G4	100	2,0	15	13	5,2

Çizelge 3.4. Farklı plazma güçlerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

3.3.2. Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan Gümüş İnce Filmler

Aynı plazma gücünde, ancak film büyütme süreleri değiştirilerek, farklı kalınlıkta Ag ince filmler hazırlandı. Bu kapsamda, birinci örnek setinde plazma gücü P=25 W, ikinci örnek setinde plazma gücü P=50 W, üçüncü örnek setinde plazma gücü P=75 W ve dördüncü örnek setinde plazma gücü P=100 W olarak seçildi. Burada amaç, film kalınlığının Ag ince filmlerin optik özellikleri, elektriksel özellikleri ve yayma oranı üzerindeki etkisini araştırmaktır. Birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü örnek setlerindeki Ag filmlerin büyütme koşulları (plazma gücü, çalışma basıncı ve film büyütme süresi), kalınlıkları ve tabaka dirençleri sırasıyla Çizelge 3.5, Çizelge 3.6, Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (s)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
Ag G1 K1	25	2,0	180	30	2,0
Ag G1 K2	25	2,0	108	18	4,9
Ag G1 K3	25	2,0	78	13	12,3
Ag G1 K4	25	2,0	42	7	82,7

Çizelge 3.5. P=25 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (s)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
Ag G2 K1	50	2,0	53	23	2,7
Ag G2 K2	50	2,0	30	13	9,2
Ag G2 K3	50	2,0	16	7	30,3

Çizelge 3.6. P=50 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

Çizelge 3.7. P=75 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (s)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
Ag G3 K1	75	2,0	30	17	2,8
Ag G3 K2	75	2,0	23	13	7,7

Çizelge 3.8. P=100 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (s)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
Ag G4 K1	100	2,0	30	26	1,5
Ag G4 K2	100	2,0	15	13	5,2

3.4. DLC İnce Filmlerin Hazırlanması

Bu tez kapsamında tasarlanan düşük yayıcı kaplamalarda dielektrik katman olarak kullanılması öngörülen elmas-benzeri karbon (DLC) ince filmler, grafit hedeften DC magnetron kopartma yöntemiyle büyütüldü. Disk şeklindeki grafit hedefin yarıçapı 2,0 inch ve kalınlığı 0,125 inch olup, hedef % 99,999 saflıktadır.

Laboratuvarımızda daha önce yapılan çalışmalarda, aynı plazma gücünde ve farklı çalışma basınçlarında DLC ince filmler hazırlanmış ve büyütme koşullarının DLC

filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir [94-96]. DLC ince filmlerin büyütme koşulları (plazma gücü, çalışma basıncı ve film büyütme süresi), kalınlıkları ve tabaka dirençleri Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (dakika)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(k\Omega/\Box)$
DLC 1	60	2	35	254,2	500
DLC 2	60	11	30	267,4	500
DLC 3	60	20	30	258,6	500
DLC 4	60	50	30	281,2	500

Çizelge 3.9. P=60 W plazma gücünde, ancak farklı kopartma gazı basınçlarında büyütülen DLC filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri [94-96].

Farklı kopartma gazı basınçlarında büyütülen DLC filmlerde, kopartma gazı basıncı 2 mTorr'dan 50 mTorr'a arttırıldığında, bu filmlerin görünür bölge dalgaboyu aralığında optik geçirgenliğinin % 10'dan % 80'e yükseldiği gözlenmiştir [95]. Filmlerdeki sp^3/sp^2 oranı 0,51'den 2,81'e ve filmlerin Tauc aralığı 0,80 eV'dan 2,81 eV'a artmıştır. Ancak, filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi 2,4'ten 1,6'ya azalmıştır. Filmlerdeki sp^3/sp^2 oranının kopartma gazı basıncıyla artması, filmlerin elmas-benzeri özelliklerinin arttığı, yani filmlerin mekanik olarak daha sert olduğu anlamına gelmektedir [95]. Ancak, kopartma gazı basıncının artmasıyla filmlerin Tauc aralığının artması ve kırma indisinin azalması, filmlerin mekanik olarak daha yumuşak olduğuna işaret etmektedir. Bu duruma, yüksek kopartma gazı basınçlarında büyütülen DLC filmlerdeki sp^3 hibritlerini, C-C bağlarının değil, C-H bağlarının oluşturmasının neden olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla, yüksek kopartma gazı basınçlarında hazırlanan DLC filmler elmasbenzeri özellikler elmasbenzeri pölge optik geçirgenliği yüksek olan DLC filmler elmasbenzeri pölger bir ifadeyle, yüksek kopartma gazı basınçlarında hazırlanan DLC filmler elmasbenzeri yerine, polimer-benzeri özellikler göstermektedir [94-96].

Bu tez çalışmasında, Çizelge 3.9'da büyütme koşulları verilen DLC filmlerin sertlik ölçümleri ve Raman ölçümleri yapılarak, filmlerin mekanik özellikleri ile optik özellikleri arasındaki ilişki araştırıldı.

Bu tez çalışmasında, ayrıca, düşük yayıcı kaplamalarda farklı kalınlıklarda DLC filmlerin kullanılacağı öngörülerek, aynı plazma gücünde ancak film büyütme süreleri değiştirilerek yeni DLC filmler hazırlandı. Plazma gücü, daha önce yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak, P=60 W olarak seçildi. DLC filmlerin görünür bölge dalgaboyu aralığında optik geçirgenliğinin yüksek olması için, çalışma gazının basıncı yükseltildi. DLC film büyütme süreçlerinde çalışma basıncı (P_{Ar}) kütle-akış kontrol cihazıyla 80 mTorr'a ayarlandı ve film büyütme süresi değiştirildi. Bu kesimde amaç, film kalınlığının DLC filmlerin görünür bölge dalgaboyu aralığında optik geçirgenliği ve optik yansıtması üzerindeki etkisini incelenmektir. Bu örnek setinde hazırlanan DLC filmlerin büyütme koşulları (plazma gücü, çalışma basıncı ve film büyütme süresi), kalınlıkları ve tabaka dirençleri Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. 80 mTorr çalışma gazı basıncında, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan DLC filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

-					
Örnek adı	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi, t (dakika)	Film kalınlığı, d (nm)	$R_{\Box}(k\Omega/\Box)$
DLC K1	60	80	75	282,1	500
DLC K2	60	80	30	115,0	500
DLC K3	60	80	15	56,4	500
DLC K4	60	80	10	37,6	500
DLC K5	60	80	5	18,8	500

3.5. AZO İnce Filmlerin Hazırlanması

Bu tez kapsamında tasarlanan düşük yayıcı kaplamalarda dielektrik katman olarak kullanılması öngörülen alüminyum-katkılı çinko oksit (AZO) ince filmler, ağırlıkça % 2'si alüminyum oksit (Al₂O₃) ve % 98'i çinko oksit (ZnO) olan bir hedeften RF magnetron kopartma yöntemiyle büyütüldü. Disk şeklindeki AZO hedefin yarıçapı 2,0 inch ve kalınlığı 0,250 inch olup, hedef % 99,999 saflıktadır.

3.5.1. Farklı Çalışma Basınçlarında Hazırlanan AZO İnce Filmler

Aynı plazma gücü ve büyütme süresinde, ancak çalışma basıncı değiştirilerek, farklı kalınlıkta AZO ince filmler hazırlandı. Bu kapsamda, birinci örnek setinde büyütme süresi t=30 dakika, ikinci örnek setinde ise t=180 dakika olarak seçildi. Burada amaç, çalışma basıncının (dolayısıyla, film kalınlığının) AZO filmlerin optik özellikleri, elektriksel özellikleri ve kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması üzerindeki etkisini incelenmektir. Birinci ve ikinci örnek setlerindeki AZO filmlerin büyütme koşulları (plazma gücü, çalışma basıncı ve film büyütme süresi), kalınlıları ve tabaka dirençleri sırasıyla Çizelge 3.11 ve Çizelge 3.12'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. t=30 dakika büyütme süresinde, ancak farklı çalışma basınçlarında hazırlanan AZO filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (dakika)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(k\Omega/\Box)$
AZO P1 K1	75	10	30	286,6	11,3
AZO P2 K2	75	20	30	224,4	6,80
AZO P3 K3	75	40	30	191,3	6,85
AZO P4 K4	75	60	30	149,2	6,48
AZO P5 K5	75	80	30	124,9	6,52

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (dakika)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
AZO P3 K1	75	40	180	1243	610
AZO P4 K2	75	60	180	1052	167
AZO P5 K3	75	80	180	790,0	90,8

Çizelge 3.12. t=180 dakika büyütme süresinde, ancak farklı çalışma basınçlarında hazırlanan AZO büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

3.5.2. Farklı Plazma Güçlerinde Hazırlanan AZO İnce Filmler

Bu örnek setinde, aynı çalışma basıncında ve aynı büyütme süresinde, ancak plazma gücü değiştirilerek, farklı kalınlıkta 4 adet AZO ince film hazırlandı. Plazma gücü 25–100 W aralığında değiştirildi. Burada amaç, plazma gücünün AZO filmlerin optik özellikleri, elektriksel özellikleri ve kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması üzerindeki etkisini araştırmaktır. Bu örnek setindeki AZO filmlerin büyütme koşulları (plazma gücü, çalışma basıncı ve film büyütme süresi), kalınlıkları ve tabaka dirençleri Çizelge 3.13'de verilmiştir.

Çizelge 3.13. Farklı plazma güçlerinde hazırlanan AZO filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

Örnek kodu	P (W) P _{Ar} (mTorr)		Büyütme süresi t (dakika)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
AZO G1 K1	25	80	120	71,4	$25,2x10^3$
AZO G2 K2	50	80	120	260,1	975
AZO G3 K3	75	80	120	555,2	168
AZO G4 K4	100	80	120	938,1	192

3.5.3. Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan AZO İnce Filmler

Bu örnek setinde, aynı plazma gücünde ve aynı çalışma basıncında, ancak film büyütme süreleri değiştirilerek, farklı kalınlıkta AZO ince filmler hazırlandı. Plazma gücü P=75 W ve çalışma basıncı P_{Ar} =80 mTorr olarak seçildi. Burada amaç, film kalınlığının AZO filmlerin optik özellikleri, elektriksel özellikleri ve kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması üzerindeki etkisini incelenmektir. AZO filmlerin büyütme koşulları (plazma gücü, çalışma basıncı ve film büyütme süresi), kalınlıkları ve tabaka dirençleri Çizelge 3.14'de verilmiştir.

Örnek kodu	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi t (dakika)	Film kalınlığı d (nm)	Tabaka direnci $R_{\Box}(\Omega/\Box)$
AZO K1	75	80	30	124,9	6520
AZO K2	75	80	60	272,8	1150
AZO K3	75	80	120	555,2	168
AZO K4	75	80	180	790,0	90,8

Çizelge 3.14. P=75 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde, hazırlanan AZO filmlerin büyütme koşulları, film kalınlıkları ve tabaka dirençleri.

3.6. Düşük Yayıcı Kaplamaların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şekilleniminde, farklı metal/metalik ve dielektrik katmanlara sahip düşük yayıcı kaplamalar üretildi. Düşük yayıcı kaplamalarda metalik katman olarak TiN_x veya metal katman olarak Ag ince filmler, dielektrik katman olarak DLC veya AZO ince filmler kullanıldı. Hazırlanan düşük yayıcı kaplamaların tabaka yapısı, kullanılan filmlerin kalınlıkları ve büyütme koşulları Çizelge 3.15'te verilmiştir.

Çizelge 3.15. Cam alttaş üzerinde büyütülen düşük yayıcı kaplamalarda kullanılan metalik/metal ve dielektrik ince filmler, bu filmlerin kalınlıkları ve büyütme koşulları. Filmler DC veya RF magnteron kopartma yöntemi ile hazırlandı. Alttaş olarak kalınlığı 1000 µm olan cam (Corning 1737F) kullanıldı.

	Katman	Film kalınlığı d (nm)	Film büyütme koşulları		
Düşük yayıcı kaplama kodu			Yöntem	Plazma gücü P(W)	Çalışma basıncı P _{Ar} (mTorr)
	DLC	19	DC	60	80
DLC1/TiN _x /DLC1	TiN _x	20	DC	135	6,0
	DLC	19	DC	60	80
	DLC	56	DC	60	80
DLC2/TiN _x /DLC2	TiN _x	20	DC	135	6,0
	DLC	56	DC	60	80
	AZO	32	RF	75	80
AZO/TiN _x /AZO	TiN _x	20	DC	135	2,0
	AZO	32	RF	75	80
	DLC	56	DC	60	80
DLC2/Ag/DLC2	Ag	13	RF	50	2,0
	DLC	56	DC	60	80
	AZO	32	DC	75	80
AZO/Ag/AZO	Ag	13	RF	50	2,0
	AZO	32	DC	75	80

3.7. İnce Film Örneklerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.7.1. Optik Geçirgenlik ve Yansıtma Ölçme Sistemi

Bir ince filmin kompleks kırma indisinin (N) dalgaboyu ile değişiminin belirlenmesi çok önemlidir. Böylece, filmin yasak enerji aralığı (yarıiletken ve yalıtkanlar için), kusur düzeyleri, fonon frekansı ve plazma frekansı gibi birçok temel özelliği hakkında bilgi edinilebilir. Bununla birlikte, filmin kompleks kırma indisinin bilinmesi, tam yansıtan ve hiç yansıtmayan kaplamalar gibi optik kaplamaların modellenmesi ve tasarımı için de çok önemlidir. Bir ince filmin kırma indisini (n) ve soğurma sabitini (k) elde etmek için optik geçirgenlik ve optik yansıtma ölçümleri kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir [97].

Spektrofotometre, ince filmlerin optik geçirgenliği ve optik yansıtmasının dalgaboyu ile değişimini ölçmek için kullanılan deneysel bir düzenektir. Bir spektofotometrenin temelde dört ana bileşeni vardır: ışık kaynağı, monokromatör, örnek tutucu ve dedektör. Monokromatör, üzerine düşen ışığı içerisinde bulunan kırınım ağlarıyla tek dalgaboylu (monokromatik) ışığa dönüştüren optik bir aygıttır. Bu aygıttan elde edilen monokromatik ışık örnek üzerine gönderilerek, ışığın örnekten geçen ve yansıyan kısımları detektörlerle ölçülür. Spektrofotometreler tek-demet (single-beam) ya da ikidemet (double-beam) konfigürasyonuna sahip olabilirler. Tek-demet konfigürasyonuna sahip spektrofotometrede, kaynaktan yayılan ışık monokromatörden geçtikten sonra doğrudan örnek üzerine düşer. İki-demet konfigürasyonuna sahip spektrofotometrede ise kaynaktan yayılan ışık monokromatörden geçtikten sonra ikiye ayrılır. Demetlerden biri örnek için, diğeri referans örnek için kullanılır. Bu konfigürasyonda, örnek ve referans örnek eş zamanlı olarak ölçüldüğü için, ışık kaynağının şiddetindeki değişimler etkilemez. tek-demet ölcüm sonuçlarının Ancak, konfigürasyonuna sahip spektrofotometrede, ölçümden önce yeteri kadar beklenerek, ışık kaynağının sabit bir sıcaklığa ulaşması sağlanmalıdır [98].

Bu tez çalışmasında hazırlanan ince film örneklerin ve düşük yayıcı kaplamaların optik geçirgenlik (T) ve optik yansıtma (R) spektrumları, s ve p kutuplu ışık kullanılarak, oda sıcaklığında, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, Bölümümüz İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan UV-VIS-NIR spektrofotometre (Aquila nkd-8000e) ile ölçüldü. Bu spektrofotometrenin bileşenleri ve blok diyagramı Şekil 3.4'te

verilmiştir. Kullanılan spektrofotometre tek-demet konfigürasyonuna sahiptir. Işığın kutuplanması demet tüpü ile sağlanmaktadır.



Şekil 3.4. Aquila nkd-8000e marka UV-VIS-NIR spektrofotometrenin bileşenleri ve blok diyagramı.

3.7.2. X-ışını Kırınımı

X-ışını kırınımı (XRD), bir katı cismin kristal yapısının ve faz bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli deneysel yöntemlerden biridir.

X-ışını kırınım yönteminin temeli, bir kristal örnekten saçılan X-ışınlarının yapıcı girişimine dayanmaktadır [99]. Bir kristal örnek üzerine gönderilen monokromatik bir X-ışını demeti kristalin içinde her yönde saçılabilir. Kristalde atomların düzenli bir biçimde dizili olmalarından dolayı, saçılan X-ışınları bazı yönlerde yapıcı girişim, bazılarında ise yıkıcı girişim yaparlar. Bir tek-kristaldeki atomlar, birbirine paralel düzlem aileleri oluştururlar. Her ailenin düzlemleri arasındaki uzaklık eşittir. Bu düzlemlere Bragg düzlemleri denir. Kristalden saçılan X-ışınlarının, yapıcı girişim yapması için gereken koşul,

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \tag{3.1}$$

bağıntısıyla (Bragg yasası) verilir. Burada *d* Bragg düzlemleri arasındaki uzaklık, θ Bragg düzlemi ile kristal üzerine gönderilen X-ışını arasındaki açı, λ X-ışınının dalgaboyu ve *n* bir tamsayıdır [99].

Bir polikristal malzemede tanecik büyüklüğü (grain size, D), kristalin XRD desenindeki kırınım piklerinin yarı yükseklikteki genişlikleri, Debye-Scherrer bağıntısında kullanılarak hesaplanabilir:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3.2}$$

Burada λ X-ışınının dalgaboyu, θ Bragg açısı ve β kırınım pikinin yarı yükseklikteki genişliğidir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan TiN_x, Ag ve AZO ince filmlerin XRD ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Cu-K_a radyasyon kaynağına ($\lambda = 1,54060$ Å) sahip Rigaku Ultima-IV difraktometresi ile yapıldı. Bu ölçümlerden, filmlerin kristal yapıları, tanecik yönelimleri ve tanecik büyüklükleri hakkında bilgi edinildi.

3.7.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), malzemelerin yüzey kimyasının incelenmesinde kullanılan bir deneysel yöntemdir. XPS ölçümlerinden, malzemeyi oluşturulan elementlerin yüzdesi, malzemenin deneysel kimyasal formülü, malzeme yüzeyindeki her bir elementin kimyasal veya elektronik durumu belirlenebilir. Bir malzemenin XPS spektrumu, malzeme yüzeyine gönderilen bir monokromatik X-ışını demetiyle eşzamanlı olarak, malzemenin 0–10 nm derinliğinden yayılan elektronların sayısının ve bu elektronların kinetik enerjilerinin ölçülmesiyle elde edilir.

Bir atom veya molekül bir X-ışını fotonu soğurduğunda, bir elektron yayınlayabilir (Şekil 3.5). Yayınlanan bu elektronun kinetik enerjisi, X-ışını fotonunun enerjisine ve elektronun bağlanma enerjisine bağlıdır. Malzemeye gönderilen X-ışınının enerjisi bilindiği ve malzemeden yayınlanan elektronların enerjisi ölçüldüğü için, enerjinin korunumu prensibi gereğince, elektronların bağlanma enerjisi

$$E_{bağlanma} = E_{foton} - (E_{kinetik} + \phi)$$
(3.3)

bağıntısıyla belirlenir. Burada E_{foton} X-ışını fotonlarının enerjisi, $E_{kinetik}$ malzemeden yayınlanan elektronun ölçülen kinetik enerjisi, $E_{bağlanma}$ elektronun bağlanma enerjisi ve ϕ spektrometreye ve malzemeye bağlı olan iş fonksiyonudur ve tipik olarak 4–5 eV aralığında değerler alır.



Şekil 3.5. Oksijen atomunun 1s alt-kabuğundan bir fotoelektronun yayınlanma süreci.

Bir malzemenin yüzey kimyasının belirlenmesi her zaman yeterli olmaz. Malzemeler özellikle polikristal ince film formunda büyütüldüğünde, film yüzeyinden iç katmanlara doğru gidildikçe, filmin kimyasal bileşimindeki değişimin bilinmesi de gereklidir. Bu durumda, filmin yüzeyi önce hızlandırılmış iyonlarla bombardıman edilerek aşındırılır ve her aşındırma işlemi sonunda XPS ölçümü yeniden yapılır. Böylece, ince filmlerin XPS spektrumlarının derinlik profili elde edilir.

Bu tez çalışmasında, hazırlanan TiN_x ve AZO ince filmlerin XPS ölçümleri Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM) bulunan ve Al-K α radyasyon kaynağına sahip Thermo Scientific K-Alpha cihazıyla yapıldı.

3.7.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ince filmlerin yüzey morfolojisinin, atomik ölçekte, üç boyutlu olarak görüntülenmesini sağlayan bir deneysel yöntemdir [100]. Görüntüleme, destek (cantilever) denilen yay sistemine tutturulmuş bir AKM ucu ile örnek arasındaki itme/çekme kuvvetleri ölçülerek yapılır. AKM ucunun örnek yüzeyinde x ve y doğrultularında ve yüzeye dik z doğrultusundaki hareketleri, piezo-tarayıcı (piezo-scanner) ile sağlanır. Destek kendi üzerine düşen lazer demetini fotodedektör üzerine yansıtır. AKM ucu örnek ile etkileşip destek saptığında, yansıyan lazer demetinin konumu değişir. Yansıyan lazer demetinin konumundaki bu değişim fotodedektör tarafından algılanarak elektrik sinyaline çevrilir (Şekil 3.6) [100]. Sonuç olarak, AKM ucundaki elektronlar ile incelenen örneğin yüzey atomlarının elektronları arasındaki elektrostatik kuvvete bağlı olarak örneğin yüzey haritası elde edilir [99].

AKM ile iletken ve yalıtkan malzemelerin yüzeyi incelenebilir. AKM üç farklı çalışma moduna sahiptir. Bunlar, AKM ucunun örnek yüzeyine temas ettiği temaslı mod (contact mode), AKM ucunun örnek yüzeyine temas etmediği temassız mod (non-contact mode) ve AKM ucunun örnek yüzeyine vurduğu vurma modudur (tapping mode) [100].



Şekil 3.6. Bir atomik kuvvet mikroskobunun (AKM) şematik gösterimi [100].

AKM ince filmlerin yüzeyinden alınan görüntüler dışında, filmlerin yüzey pürüzlülüğü (surface roughness) hakkında da nicel bilgiler verir. Ortalama pürüzlülük (R_a) ve yüzey pürüzlülüğünün ortalama karekök değeri (R_{rms}), ince film örneklerin yüzey pürüzlülüklerinin karşılaştırılmasında sıklıkla kullanılan iki niceliktir [101]. R_a ve R_{rms} nicelikleri, sırasıyla,

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} |Z_j|$$
(3.4)

$$R_{rms} = \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} Z_j^2\right)^{1/2}$$
(3.5)

bağıntılarıyla tanımlanır. Burada Z_j *j*. noktadaki bir referans çizgisine göre yüzeyin yüksekliği ve *n* yükseklik verilerinin sayısıdır.

Bu tez çalışmasında hazırlanan TiN_x ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri, Bölümümüz İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan AKM (XE 100E model Park Systems) kullanılarak temaslı modda ölçüldü. Tüm ince film örneklerin AKM görüntüleri alanı 3 x 3 μ m² olan bir yüzeyden elde edildi. Örneklerin *R_{rms}* değerleri, AKM ile birlikte tedarik edilen yazılım kullanılarak belirlendi.

3.7.5. Raman Spektroskopisi

Bir malzeme üzerine gönderilen bir fotonun, malzemedeki bir optik fonondan esnek olmayan saçılmasına Raman saçılması denir. Bu etkileşme sonucunda, saçılan fotonun frekansı değişir. Fotonun frekansındaki bu değişim, malzemeyi oluşturan moleküllerin titreşim enerji düzeylerinin değiştiği anlamına gelir [46].

Bir fotonun bir malzemeden esnek olmayan saçılması Stokes saçılması ve anti-Stokes saçılması olarak ikiye ayrılır [46]. Enerjinin korunumu prensibi gereğince, Stokes saçılmasında bir fonon yayınlanır, anti-Stokes saçılmasında ise bir fonon soğurulur. Dolayısıyla, malzemeden saçılan fotonun frekansı Stokes saçılmasında küçülür, anti-Stokes saçılmasında artar.

Bir molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki bir geçisin Raman spektrumunda gözlenebilmesi için, o molekülün kutuplanabilirliğinin (polarizability) konuma bağlı olarak değişmesi gerekir. Diğer bir deyişle, molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki her geçiş Raman aktif değildir ve Raman spektrumunda gözlenemez [102].

Bir malzeme üzerine gönderilen fotonların çok büyük bir kısmı Rayleigh saçılmasına uğrarlar. Rayleigh saçılması esnek bir saçılmadır ve bu saçılma sonucunda malzeme üzerine gönderilen fotonun enerjisi değişmez. Bir Raman spektrumunda, sinyal şiddeti ve frekans kayması, Rayleigh sinyallerinin şiddetine ve frekansına kıyasla çok düşük olan Raman sinyallerinin, Rayleigh sinyallerinden ayrılması çok önemlidir. Tekniğin doğasında var olan bu zorluklar nedeniyle, bir Raman spektrometresi (Şekil 3.7) lazer kaynağı ve taramalı ikili spektrometre (scanning double spectrometer) gibi bazı özel düzenekler gerektirir [46].

Bu tez çalışmasında hazırlanan DLC ince filmlerin Raman ölçümleri, Bölümümüz İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan Raman spektrometresi (Stellarnet) ile yapıldı. Raman spektrometresinde bulunan lazer kaynağının dalgaboyu 532 nm ve spektrometrenin spektral çözünürlüğü 4 cm⁻¹'dir.



Şekil 3.7. Raman spektrometresinin blok diyagramı. Örnek bir lazer kaynağı ile uyarılır, örnekten saçılan fotonlar toplanır ve bir spektrometre üzerine odaklanır. Belirli bir dalgaboyunda saçılan fotonların sayısı bir foton dedektörü ile sayılır [46].

3.7.6. Taramalı Elektron Mikroskobu

Elektronların dalga özelliğine sahip olması, taramalı elektron mikroskobunun (SEM) çalışma prensibinin temelini oluşturur. Herhangi bir optik aygıtın ayırma gücü, örneği görüntülemek için kullanılan kaynağın dalgaboyu ile ilişkilidir. Bir optik mikroskobun büyütmesi en fazla 500x'dir. Bundan daha büyük büyütmeler daha büyük görüntüler verir, ancak daha fazla ayrıntı vermez. Bununla birlikte, hızlandırılmış elektronların dalgaboyları görünür bölgedeki ışığın dalgaboyundan çok küçüktür ve elektronları

yükleri nedeniyle elektrik ve manyetik alanlar tarafından kolaylıkla kontrol edilebilirler [99].

Bir taramalı elektron mikroskobunda elektron tabancası tarafından üretilen ve hızlandırılan yüksek enerjili elektronlar vakum ortamında örnek üzerine odaklanır ve örnek yüzeyi bu elektronlarla bombardıman edilir. Elektron demetinin örnek yüzeyini taraması sırasında, örnekten geri-saçılan elektronlar (backscattered electrons), ikincil elektronlar (secondary electrons) ve X-ışınları uygun detektörlerle toplanır (Şekil 3.8).

SEM verilerinin analizinde örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsü ikincil elektronların toplanmasıyla elde edilir. Gelen elektron demetinin örnek atomlarını iyonlaştırması sonucunda, örneğin 0–10 nm derinliğinden yayılan elektronlara ikincil elektronlar denir. Bu elektronların enerjisi 50 eV'tan küçüktür [103].



Şekil 3.8. Bir taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi [104].

Odaklanmış iyon demeti taramalı elektron mikroskubunun çalışma prensibi (Focused ion beam scanning electron microscope, FBI–SEM), taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibine benzerdir. Ancak FBI–SEM, SEM'den farklı olarak, hem hızlandırılmış elektron kaynağına hem de hızlandırılmış iyon kaynağına sahiptir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan TiN_x ince filmlerin yüzey görüntüleri Bilkent Üniversitesi UNAM'da bulunan SEM (FEI Quanta 200 FEG) cihazı ile; Ag ince filmlerin yüzey görüntüleri ise yine aynı yerde FIB SEM (FEI Quanta 200 FEG model) cihazı ile elde edildi. Yüklenmeden kaynaklanan etkileri azaltmak için SEM görüntüleri c-Si alttaş üzerinde büyütülen ince filmlerden alındı.

3.7.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), ince filmlerde kimyasal bağlar hakkında bilgi edinmek için çoğunlukla geçirgenlik modunda kullanılan bir deneysel yöntemdir. FTIR yansıtma modunda da kullanılabilir. Bu modda çalışan FTIR, metalbenzeri ince filmlerdeki serbest elektronların kızılötesi radyasyona verdikleri tepkinin ölçülmesini sağlayan bir cihaz olur [105].

Birçok FTIR cihazında, örnek tarafından yansıtılan kızılötesi radyasyon şiddetinin bir altın aynadan yansıyan kızılötesi radyasyonun şiddetine oranı ölçülerek, örneğin kızılötesi optik yansıtması belirlenir. Burada altın aynının kızılötesi radyasyonu % 100 yansıttığı kabul edilir.

Bu tez çalışmasında TiN_x, Ag ve AZO ince filmler ile tasarımı yapılan düşük yayıcı kaplamaların uzun-dalgaboylu ısıl radyasyon dalgaboyu aralığında (2,5–25 μ m) kızılötesi optik yansıtması (R_{IR}) Askerî Elektronik Sanayii (ASELSAN) Elektro-optik grubunda bulunan FTIR (Bruker Alpha II) cihazı ile ölçüldü. Ölçümlerde referans olarak altın ayna kullanıldı.

TiN_x ve Ag ince filmlerin yayma oranları (ϵ) kızılötesi dalgaboyu aralığında yansıtma ölçüm sonuçları kullanılarak, 8 µm dalgaboyu için, Eş. (2.5)'den hesaplandı. Burada 8 µm dalgaboyunun seçilmesinin nedeni, bu dalgaboyunda kaplanmamış cam alttaşın optik yansıtmasının en küçük ve yayma oranının en büyük olmasıdır ($\epsilon \approx 1$). Bu yöntemle elde edilen yayma oranı değerleri Avrupa standardı EN6732'ye göre düzeltildi [15, 16].

3.7.8. Profilometre

Profilometre ince filmlerin kalınlıklarını ölçmek için kullanılan mekanik bir sistemdir. Profilometrede izleme koluna (tracking arm) bağlı bir iğne (stylus) vardır ve izleme kolu yatay ve düşey eksen boyunca hareket edebilmektedir. İğne alttaşın filmle kaplanmamış bölgesi ile film yüzeyi arasındaki basamak boyunca hareket eder. İğnenin bağlı olduğu izleme kolunun sapması elektriksel sinyale çevrilerek filmin kalınlığı belirlenir [78].

İnce film kalınlığının profilometreyle ölçülmesi, SEM gibi diğer film kalınlığı ölçme yöntemlerine kıyasla, daha kolay ve hızlıdır. Ayrıca, profilometre ölçümleri filmin elektriksel ve optik özellikleri ile filmin üzerine büyütüldüğü alttaştan bağımsızdır. Ancak, profilometrede film kalınlığı izleme kolunun sapması ölçülerek belirlendiğinden, alttaşın çıplak kısmı ile film yüzeyi arasındaki basamak, alttaşın maskelenmesiyle oluşturulabilir. Bu işlem ek bir maliyet gerektirir. Bununla birlikte, profilometre mekanik bir yöntem olduğundan, ölçüm sonuçları filmin ve alttaşın sertlik ve yüzey pürüzlülüğü gibi mekanik özelliklerine bağlıdır [78].

Bu tez çalışmasında hazırlanan TiN_x , Ag ve AZO ince filmlerin kalınlıkları, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan bir "stylus tip" profilometre ile ölçüldü.

3.7.9. Dört Nokta Kontak Yöntemiyle Tabaka Direnci Ölçümü

Dört nokta kontak yöntemi (four point probe method), iletken malzemelerin tabaka direncini ölçmek için kullanılan standart bir yöntemdir. Bu yöntemde aynı doğru üzerinde ve eşit aralıklı dört kontak (uç) bulunur (Şekil 3.9). En dıştaki iki kontak (1 ve 4) iletken malzemeye akım sürmek için, içteki iki kontak (2 ve 3) ise malzemenin yüzeyinde düşen potansiyel farkını ölçmek için kullanılır.

Bu tez çalışmasında TiN_x, Ag ve AZO ince filmlerin tabaka dirençleri (R_{\Box}) Bölümümüz İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan dört nokta kontak deney düzeneği ile ölçüldü. Bu filmlerin ölçülen tabaka dirençleri (R_{\Box}) ve kalınlıkları (d):

$$\rho = R_{\Box} \ge d. \tag{3.6}$$

bağıntısında [106] kullanılarak, filmlerin özdirençleri hesaplandı.



Şekil 3.9. Dört nokta kontak yönteminde kontakların incelenen film yüzeyi üzerindeki konumu ve bağlantıları.

3.7.10. Sertlik Ölçümleri

Nano-indentasyon (nano-indentation) yöntemi, malzemelerin sertlik (hardness, H) ve elastik modülü (Young modülü, E) gibi mekanik özelliklerinin ölçülmesinde yaygın olarak kullanılan basit ve hızlı bir yöntemdir [107, 108]. Bu yöntemde, bir sert uçla malzeme yüzeyine kuvvet uygulanır ve bu kuvvetin etkisiyle ucun malzemenin içine ne kadar girdiği ölçülür. Böylece, derinliğe bağlı bir kuvvet grafiği elde edilir. Malzemelerin sertlik ve elastik modülünün ölçülmesinde genellikle Berkovich tipi bir uç kullanılır [108].

Bu tez çalışmasında cam alttaş (Corning 1737F) üzerinde büyütülen DLC filmlerin sertlik ölçümleri, Atılım Üniversitesi Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi'nde bulunan nano-indentasyon ölçüm cihazıyla (Anton Paar) yapıldı. Ölçümlerde elmas malzemeden üretilmiş Berkovich tipi bir uç kullanıldı. Bu cihazda elmas uç 3000

nm/dakika hızla hareket etmektedir ve örnek üzerine tek yönde kuvvet uygulanmaktadır.

3.8. Deneysel Veriler ile Teorik Modellerin Karşılaştırılması (Code Programı ile Benzetişim)

CODE (Coating Designer), Wolfgang Theiss tarafından yazılmış, ince film kaplamaların optik tasarımı için kullanılan bir analiz ve tasarım yazılımıdır. Bu yazılım optik geçirgenlik, yansıtma ve soğurma spektrumları ile kuramsal modellerle oluşturulan optik spektrumları karşılaştırır. Yapılan eğri çakıştırma işlemi (benzetişim) sonucunda, ince filmlerin optik özelliklerini belirleyen kırma indisi (*n*), soğurma sabiti (*k*), dielektrik fonksiyonun gerçel (ε_1) ve sanal kısımları (ε_2) gibi optik sabitlerinin dalgaboyu ile değişimi elde edilir.

CODE programında Drude modeli, genişletilmiş Drude modeli, harmonik osilatör, Brendel tarafından önerilen genişletilmiş harmonik osilatör modeli, Kim tarafından önerilen genişletilmiş harmonik osilatör modeli, O'Leary-Johnson-Lim (OJL) bantlararası geçiş modeli ve Tauc-Lorentz bantlar-arası geçiş modeli vb. birçok optik model tanımlanmıştır. Ayrıca, CODE programı kullanıcı tarafından "kullanıcı-tanımlı optik modellerin" yazılmasına da izin vermektedir. Bu programın, birçok malzemeye ait optik sabitlerin ve optik modellerin bulunduğu geniş bir veri tabanı vardır.

Heterojen (iki faz içeren) yapıda olan pürüzlü katmanların optik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılan Maxwell Garnett modeli ve Bruggeman modeli gibi klasik modeller ile bu modellerden daha ileri düzeyde ve daha kompleks olan Looyenga modeli ve Bergman modeli de CODE programında hazır olarak bulunmaktadır.

Eğri çakıştırma işlemi (benzetişim), optik tasarımı yapılacak malzemelerin ve bu malzemelere uyabilecek optik modellerin belirlenmesiyle başlar. Bu optik modeller CODE programında hazır bulunan optik modellerden veya programın veri tabanından (eğer, kullanılan malzeme programın veri tabanında mevcut ise) seçilerek oluşturulabilir. Aynı zamanda, kullanıcı-tanımlı optik modeller yazılabilir veya tasarımda kullanılacak bir malzemenin optik sabitlerinin dalgaboyu ile değişimi biliniyorsa bu veriler çağırılabilir. Daha sonra, seçilen malzemelerin alttaş üzerinde hangi sırada üst üste büyütüldüğü programa girilir. Optik geçirgenlik, yansıtma ve

soğurma gibi deneysel verilerden hangisi kullanılacaksa, bu veriler çağırılır ve seçilen kuramsal optik modellerdeki uyum parametreleri (fitting parameters) seçilerek eğri çakıştırma işlemi başlatılır. Benzetişim sırasında, uyum parametreleri değiştirilebilir ve uyum parametrelerindeki bu değişimin kurulan optik model üzerindeki etkisi görülebilir. Deneysel veriler ile kurulan optik model arasındaki uyum, uyum sapması (fit deviation) adı verilen bir parametre ile belirlenir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan TiN_x, Ag, DLC ve AZO ince filmlerin s ve p kutuplu ışık kullanılarak ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları ile uygun teorik modellerin benzetişimi yapıldı. Bu eğri çakıştırma işlemleri sonucunda filmlerin dielektrik fonksiyonunun (ε) dalgaboyuyla değişimi, tabaka dirençleri (R_{\Box}) ve kalınlıkları (d) elde edildi. Bu yolla belirlenen tabaka dirençleri, standart dört nokta kontak yöntemi ile ölçülen tabaka dirençleriyle doğrulandı. Ayrıca, spektroskopik ölçüm sonuçlarının benzetişiminden elde edilen film kalınlıkları da profilometre ile ölçülen film kalınlıkları ile doğrulandı.

Bu tez çalışmasında büyütülen TiN_x ince filmlerin dielektrik fonksiyonları, sırasıyla, bant-içi ve bantlar-arası geçişlere karşılık gelen Drude terimi ve iki Lorentz terimi (Eş. (2.32)) ile; Ag ince filmlerin dielektrik fonksiyonu, sırasıyla, bant–içi ve bantlar–arası geçişlere karşılık gelen Drude terimi ve 4 adet Brendel terimi (Drude-Brendel modeli) (Eş. (4.2)) ile; AZO ince filmlerin dielektrik fonksiyonu, sırasıyla, bant–içi ve bantlar–arası geçişlere karşılık gelen genişletilmiş Drude terimi ve OJL bantlar-arası geçiş modeli (bak. Kesim 2.4.2) ile modellendi. AZO filmlerin yüzeyinden saçılan radyasyonun filmlerin optik özelliklerine etkisi ise Bruggeman modeli (Eş. (2.37)) ile modellendi.
4. DENEYSEL VERİLER, SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. TiN_x İnce Filmlerin Karakterizasyonu

 TiN_x ince filmlerin optik özellikleri UV-VIS-NIR spektrofotometre, faz bileşenleri XRD, bağlanma özellikleri XPS, elektriksel özellikleri tabaka direnci ölçümleri ve mikroyapısı SEM ile incelendi. Filmlerin kızılötesi yayma oranları FTIR ölçümleriyle belirlendi.

4.1.1. TiNx İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Farklı plazma güçlerinde hazırlanan TiN_x filmlerin, 350-1100 nm dalgaboyu aralığında, ölçülen ve benzetişimi yapılmış optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.1(a) ve (b) görülmektedir.

Code programı kullanılarak yapılan benzetişim sonucunda elde edilen kuramsal optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumlarının deneysel verilerle uyumlu olduğu Şekil 4.1 ve Şekil 4.1(a)'da verilen ek grafikten açıkça görülmektedir. Plazma gücü 25 W'tan 135 W'a arttırıldığında, TiN_x filmlerin optik yansıtması belirgin olarak artmıştır (Şekil 4.1(b)). Eşitlik (2.33)'e göre, perdelenmemiş plazma frekansının (w_{pu}) yüksek olması film örneğin birim hacmindeki serbest yük taşıyıcı sayısının arttığını ve daha yoğun bir film oluştuğu anlamına gelmektedir. Daha yoğun film, birim hacminde daha fazla serbest yük taşıyıcısı bulundurduğu için, optik yansıtması daha yüksek, daha kaliteli bir metalik film olarak değerlendirilebilir [67].

Farklı plazma güçlerinde hazırlanan TiN_x filmler için benzetişim yapılarak elde edilen ε_1 ve ε_2 spektrumları sırasıyla Şekil 4.2(a) ve (b)'de görülmektedir. Dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmı (ε_1), P=25 W plazma gücünde hazırlanan örnek hariç, diğer örnekler için yaklaşık 2,00–2,50 eV'un altında negatiftir ve plazma gücü arttırıldıkça ε_1 'in negatif değeri artmıştır (Şekil 4.2(a)). P=25 W plazma gücünde hazırlanan örneğin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı (ε_2) tüm enerji aralığında en küçüktür (Şekil 4.2(b)). Bir malzemenin daha iyi metalik davranış göstermesi, o malzemenin dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmının negatif ve büyük bir değer, sanal kısmının ise pozitif ve büyük bir değer almasını gerektirir [67, 68]. Buna göre, P=25 W plazma gücünde büyütülen TiN_x film örneğin görünür bölgede ve yakın kızılötesi dalgaboyu aralığında dielektrik özellik gösterdiği, diğer örneklerin ise metalik özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. P=135 W plazma gücünde hazırlanan TiN_x film örneğin metalik karakteri en yüksektir.



Şekil 4.1. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise benzetişim yapılmış verileri göstermektedir. Şekil 4.2(a)'daki ek grafik TiN_xG3 örneğine aittir.



Şekil 4.2. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin dielektrik fonksiyonunun (a) gerçel (ε_1) ve (b) sanal (ε_2) bileşenlerinin spektrumları.

TiN_x ince filmlerin perdelenmiş plazma frekansına (w_{ps}) karşılık gelen $E_{ps} = \hbar w_{ps}$ enerjisinin değeri 2–2,95 eV aralığında olduğu bilinmektedir [61]. Bir çalışmada stokiyometrik TiN (x=1) filmler için E_{ps} =2,6 eV, stokiyometri üzeri TiN_x filmler (x>1) için ise bu değerin 2,6 eV'tan küçük olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, Dimitriadis ve arkadaşları 1,04 $\leq x \leq 0,99$ aralığında olan TiN_x filmler için, perdelenmiş plazma enerjisinin 2,36 $\leq E_{ps} \leq 2,68$ aralığında olacağını göstermişlerdir [71]. Bu tez çalışmasında, P=70 W, 100 W ve 135 W plazma gücünde hazırlanan TiN_x film örnekler için E_{ps} 'nin değeri, Şekil 4.2(a)'da sunulan verilerden, sırasıyla, 2,08 eV, 2,22 eV ve 2,47 eV olarak belirlendi. Bu deneysel verilerden P=70 W, 100 W ve 135 W plazma gücünde hazırlanan TiN_x ince filmlerin stokiyometri üzeri olduğu ve 135 W plazma gücünde hazırlanan TiN_x ince filmlerin stokiyometri üzeri olduğu ve 135 W plazma gücünde hazırlanan TiN_x ince filmlerin stokiyometri üzeri olduğu ve 135 W plazma gücünde hazırlanan TiN_x ince filmlerin stokiyometri üzeri olduğu ve 135 W plazma gücünde hazırlanan TiN_x ince filmlerin stokiyometri üzeri olduğu anlaşılmaktadır. Başka bir ifadeyle, bu çalışmada hazırlanan TiN_x ince filmlerin stokiyometrisi plazma gücüne bağlıdır ve plazma gücü arttıkça filmlerin daha stokiyometrik olarak büyüdüğü sonucuna varılabilir.

P=70 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN_x filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, ölçülen ve benzetişimi yapılmış optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.3(a) ve (b)'de görülmektedir.

P=135 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN_x film örneklere ait, ölçülen ve benzetişimi yapılmış optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.4(a) ve (b)'de verilmiştir.

Code programı kullanılarak yapılan benzetişim sonucunda elde edilen spektrumlar deneysel sonuçlarla uyumludur (Şekil 4.3 ve 4.4). P=70 W plazma gücünde büyütülen filmler için film kalınlığı d=14,3 nm'den 433,4 nm'ye; P=135 W plazma gücünde büyütülen filmler için d=20,0 nm'den 157,9 nm'ye arttıkça, filmlerin optik geçirgenliğinin azaldığı ve optik yansıtmasının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.3. P=70 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiNx filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise benzetişim yapılmış verileri göstermektedir.



Şekil 4.4. P=135 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiNx filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise benzetişim yapılmış verileri göstermektedir.

Plazma gücü P=70 W'da sabit tutularak, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN_x filmler için benzetişim yapılarak elde edilen ε_1 ve ε_2 spektrumları sırasıyla Şekil 4.5(a) ve (b)'de görülmektedir. Kalınlığı 14,3 nm olan örneğin dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmı (ε_1), tüm enerji aralığında pozitiftir. Diğer örnekler için, foton enerjisi yaklaşık 2,00–2,50 eV'un altında iken, ε_1 niceliği negatif değere sahiptir. Kalınlıkları 144,1 ve 56,6 nm olan örneklerin ε_1 spektrumları hemen hemen aynıdır (Şekil 4.5(a)). 433,4 nm kalınlığındaki örneğin dielektrik fonksiyonun gerçel kısmı, perdelenmiş plazma enerjisinden küçük enerjiler için, en büyük negatif değere sahiptir (Şekil 4.5(a)). Kalınlığı 14,3 nm olan örneğin dielektrik fonksiyonun sanal kısmı (ε_2) pozitif ve en küçüktür (Şekil 4.5(b)).

Şekil 4.5(a)'da sunulan verilerden, kalınlığı 433,4 nm olan TiN_x film örneğin perdelenmiş plazma enerjisi E_{ps} =2,51 eV, kalınlıkları 144,1 nm ve 56,6 nm olan TiN_x film örnekler için E_{ps} değeri 2,08 eV olarak elde edildi. Buradan, P=70 W plazma gücünde büyütülen farklı kalınlıktaki TiN_x ince filmlerin stokiyometri üzeri olduğu (x>1) ve 433,4 nm kalınlığındaki TiN_x ince filmin x değerinin 1'e en yakın olduğu anlaşılmaktadır.

P=135 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN_x filmlerin ε_1 ve ε_2 spektrumları sırasıyla Şekil 4.6(a) ve (b)'de görülmektedir. Dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmı (ε_1), yaklaşık 2,0–2,5 eV'dan küçük enerjilerde, tüm örnekler için negatiftir (Şekil 4.6(a)). Kalınlığı 157,9 nm olan örneğin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı ε_2 tüm enerji aralığında pozitiftir ve en küçüktür (Şekil 4.6(b)). Şekil 4.6(a)'dan kalınlıkları 157,9 nm, 83,1 nm ve 20,0 nm olan TiN_x film örnekler için perdelenmiş plazma enerjisi (E_{ps}) sırasıyla 2,47 eV, 2,26 eV ve 1,98 eV olarak belirlendi. Buradan, P=135 W plazma gücünde büyütülen farklı kalınlıktaki TiN_x ince filmlerin de stokiyometri üzeri (x>1) olduğu ve kalınlığı 157,9 nm olan TiN_x ince filmin x değerinin 1'e en yakın olduğu sonucuna varıldı.

70 W ve 135 W plazma güçlerinde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN_x film örneklerin ε_1 spektrumları, bu filmlerin stokiyometrisinin kalınlığa bağlı olduğunu ve daha kalın filmlerin daha stokiyometrik olarak büyüdüğünü göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatürde yayımlanan veriler ile uyumludur [63].



Şekil 4.5 P=70 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN_x filmlerin dielektrik fonksiyonunun (a) gerçel (ε_1) ve (b) sanal (ε_2) bileşenlerinin spektrumları.



Şekil 4.6. P=135 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN_x filmlerin dielektrik fonksiyonunun (a) gerçel (ε_1) ve (b) sanal (ε_2) bileşenlerinin spektrumları.

4.1.2. TiN_x İnce Filmlerin Kristal Özelliği

Farklı fiziksel buhar büyütme teknikleriyle hazırlanan TiN filmlerin (200), (111) ve (220) düzlemleri olmak üzere, genellikle, üç farklı kristal yöneliminde büyüdükleri bilinmektedir [106]. Bir filmin belirli bir kristal yöneliminde büyümeyi tercih etmesinin nedeni, o kristal yöneliminde filmin toplam enerjisinin minimum olmasıdır [106]. Filmin toplam enerjisi; yüzey enerjisi (surface energy), gerilme enerjisi (strain energy) ve farklı kristal örgü düzlemlerinin durdurma enerjisinden (stopping energy) oluşmaktadır.

TiN filmler için (111) düzlemi en düşük gerilme enerjisine, (200) düzlemi en düşük yüzey enerjisine ve (220) düzlemi en düşük durdurma enerjisine sahiptir [106].

Bu tez çalışmasından farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.7'de görülmektedir. Bu filmlerin hepsi polikristal olup, X-ışını kırınım desenlerinde (111), (200) ve (222) kristal yönelimlerine ait belirgin pikler vardır. (200) ve (222) piklerinin şiddetleri (111) pikinin şiddetine kıyasla çok küçüktür. Bu deneysel bulgu, TiN_x filmlerin esas olarak (111) yöneliminde büyümeyi tercih ettiklerini göstermektedir. Plazma gücü P=25 W'tan 135 W'a arttıkça, (111) yönelimine ait pikin şiddeti belirgin olarak artmıştır. Bu deneysel gözlem, yüksek plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin tercihli yönelmesinin (kristal özelliğinin) arttığını göstermektedir.

Bu çalışmada büyütülen TiN_x filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde en baskın pik (111) yöneliminde olduğundan, filmlerin tanecik büyüklükleri (Çizelge 4.1) bu pik esas alınarak ve Debye-Scherrer bağıntısı (Eş. (3.2)) kullanılarak hesaplandı.



Şekil 4.7. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin oda sıcaklığında ölçülen X-ışını kırınım desenleri.

Çizelge 4.1. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin XRD desenlerinde gözlenen (111) pikinin konumu (2 θ), yarı yükseklikteki genişliği (β) ve tanecik büyüklüğü (D). Kullanılan X-ışınının dalgaboyu λ =1,54060 Å'dür.

Örnek kodu	P (W)	2θ (°)	β (°)	Tanecik büyüklüğü D(nm)
TiN _x G1	25	36,8	0,546	15,3
TiN _x G2	70	36,7	0,526	15,9
TiN _x G3	100	36,7	0,541	15,4
TiN _x G4	135	36,6	0,581	14,4

Plazma gücü P=25 W'dan 70 W'a arttırıldığında, tanecik büyüklüğü 15,3 nm'den 15,9 nm'ye artmış, plazma gücü arttırılmaya devam edildiğinde tanecik büyüklüğü küçülmeye başlamış ve P=135 W plazma gücünde büyütülen filmin tanecik büyüklüğü

14,4 nm olmuştur (Şekil 4.8). Benzer sonuçlar, L. Escobar-Alarcón ve arkadaşları [109] tarafından, lazerle biriktirme (laser ablation) yöntemiyle büyütülen TiN ince filmlerin incelendiği çalışmada da bulunmuştur.



Şekil 4.8. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin tanecik büyüklükleri. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur.

Film büyütme sürecinde, alttaş üzerinde biriken atomların/moleküllerin sayısı ve kinetik enerjisi, alttaş yüzeyindeki atomların mobilitesini ve alttaş yüzeyinde çekirdeklenmiş kümelerin oluşmasını belirleyen en önemli etkenlerdir. Bu etkenler büyüyen ince filmin mikroyapısını ve yüzey morfolojisini önemli ölçüde değiştirir. Film büyütme hızının artması ve kendini gölgeleme (self shadowing) etkisinin azalması, alttaş yüzeyinde daha çok atomun/molekülün birikmesini sağlar. Kendini gölgeleme, alttaş yüzeyinde biriken atomların/moleküllerin, alttaş yüzeyine eğimli olarak gelmelerinden dolayı, alttaş yüzeyinde bazı bölgelerde film (kaplama) büyümemesi olarak tanımlanır. Farklı gelme açılarına sahip çok miktarda atomun/molekülün alttaş üzerinde birikmesi, kendini gölgeleme etkisini azaltıcı yönde etki yapar. Wuhrer ve Yeung [110] kopartma yöntemiyle büyütülen nanoyapılı titanyum alüminyum nitrür (TiAlN) kaplamalarda, kopartma gücü arttırılarak tanecik düzenlenmesini inceledikleri çalışmada, alttaş yüzeyinde biriken atom/molekül yoğunluğunun, daha yoğun ve nanoyapılar içeren filmlerin oluşmasında, çok etkili bir parametre olduğu gözlemişlerdir. Plazma gücü arttıkça, film büyüme hızının artması sonucunda, filmlerdeki nanoyapıların yoğunluğunun arttığı ve taneciklerin yeniden düzenlenerek tanecik büyüklüğünün küçüldüğü belirlenmiştir [110]. Ayrıca, plazma gücü arttıkça tanecik büyüklüğünün küçülmesi nedeniyle filmlerin yüzey pürüzlülüğü de azalmıştır. Benzer sonuçlar, Islam ve arkadaşları [111] tarafından, medikal uygulamalarda kullanılmak üzere büyütülen nanoyapılı TiN ince filmler için de elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, plazma gücü arttırıldığında, TiN_x filmlerin büyütme hızının arttığı belirlendi (Şekil 4.9). Plazma gücü P=70 W'tan sonra arttırılmaya devam edildiğinde tanecik büyüklüğündeki azalma, film büyütme hızının artması sonucunda filmlerde kendini gölgeleme etkisinin azalmasına atfedilebilir. Böylece, TiN_x filmlerde oluşan nanoyapıların yoğunluğu artmış ve bu artışla birlikte filmlerdeki tanecikler yeniden düzenlenerek küçülmeye başlamış olabilirler.



Şekil 4.9. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin büyütme hızları. İçi dolu daireler deneysel verilerdir, sürekli çizgi göze kılavuzdur.

Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x ince filmlerin atomik kuvvet mikroskobu (AKM) görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Plazma gücü arttıkça, TiN_x filmlerin yüzey pürüzlülüğünün ortalama karekök değerinin (R_{rms}) küçüldüğü görülmektedir. Filmlerin

yüzey pürüzlülüğünün ortalama karekök değerinde gözlenen bu belirgin azalma, aslında plazma gücünün artışına bağlı olarak tanecik büyüklüğünün küçülmesiyle ilişkilidir ve beklenen bir sonuçtur [110, 111].





Şekil 4.10. Farklı plazma güçlerinde (a) P=25 W, (b) 70 W, (c) 100 W ve (d) 135 W büyütülen TiN_x filmlerin AKM görüntüleri. Her görüntünün yanında o filmin R_{rms} değeri verilmiştir.

4.1.3. TiN_x İnce Filmlerin Mikroyapısı

Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.11'de görülmektedir. P=100 W ve 135 W plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin SEM görüntüleri birbirine benzerdir (Şekil 4.11(c) ve (d)). Bu filmler cam alttaş üzerinde sürekli olarak büyümüştür. Ancak P=25 W plazma gücünde büyütülen filmin yüzeyi

(Şekil 4.11(a)) diğer filmlerin yüzeylerinden oldukça farklıdır. Bu film alttaş üzerinde süreksiz olarak büyümüştür ve büyük boşluklarla birbirinden ayrılmış taneciklerden oluşmaktadır. P=70 W plazma gücünde büyütülen TiN_x film nispeten daha az boşluk içermektedir (Şekil 4.11(b)). Bu durumun nedeni, plazma gücünün 25 W'tan 135 W'a arttırılmasıyla, alttaş üzerinde biriken atomların/moleküllerin kinetik enerjilerinin artması ve daha fazla atom/molekülün alttaş yüzeyine ulaşarak, alttaş yüzeyinde yeniden düzenlenmesidir. Böylece, yüksek plazma gücünde büyütülen filmin yoğunluğu artar. Sonuç olarak, daha yüksek plazma gücünde büyütülen TiN_x filmler daha iyi kristal özelliği gösterirler [112].



Şekil 4.11. (a) P=25 W, (b) 70 W, (c) 100 W ve (d) 135 W plazma gücünde büyütülen TiN_x filmlerin SEM görüntüleri.

4.1.4. TiN_x İnce Filmlerde Elementlerin Bağlanma Durumları

TiN_x filmlerin yüzeyindeki oksit tabakasından kurtulmak ve film yüzeyinden itibaren iç katmanlara doğru film stokiyometrisindeki değişim hakkında bilgi edinmek için, farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin yüzeyi 360 s süreyle Ar iyon aşındırmasına maruz bırakıldı. Bu işlem sırasında, her 90 saniyede bir, TiN_x filmlerin XPS genel tarama spektrumları (survey spectra) ve yakın tarama spektrumları (narrow scan spectra) ölçüldü.

Bir örnek olmak üzere, P=25 W plazma gücünde büyütülen TiN_x filmin, Ar iyon aşındırma işleminden önce ve sırasıyla 90, 180, 270 ve 360 s sonra ölçülen genel tarama spektrumları Şekil 4.12'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, film yüzeyinden iç katmanlara doğru gidildikçe (yani, aşındırma süresi arttıkça) C1s pikinin şiddeti önemli miktarda azalmıştır. Ar iyon aşındırması 90 s'yi aştıktan sonra, Ti2p, N1s ve O1s piklerinin şiddetlerinde önemsenecek bir değişim olmamıştır.



Şekil 4.12. P=25 W plazma gücünde büyütülen TiN_x filmin Ar iyon aşındırma işleminden önce ve sırasıyla 90, 180, 270 ve 360 s sonra ölçülen genel tarama spektrumları. Düşey eksende ölçülen şiddet cps (count per second) olarak verilmiştir.

P=25 W plazma gücünde büyütülen TiN_x film örnekte Ti2p, N1s ve O1s piklerine ait yakın tarama XPS spektrumları sırasıyla Şekil 4.13(a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Bu piklerinin yakın tarama spektrumları 284,4 eV bağlanma enerjisine sahip C1s çizgisine göre kalibre edilmiştir. Ti2p spektrumunda 5 pik bulunmaktadır (Şekil 4.13(a)). Bu piklerden bağlanma enerjisi 454,4 eV, 455,1 eV ve 457,3 eV olanlar Ti2p_{3/2} pikine; bağlanma enerjisi 460,6 eV ve 462,5 eV olanlar ise Ti2p_{1/2} pikine aittir. Bağlanma enerjisi 454,4 eV olan Ti2p_{3/2} piki ile bağlanma enerjisi 460,6 eV olan Ti2p_{1/2} piki bu TiN_x filmde stokiyometrik TiN fazının oluştuğunu göstermektedir. Bağlanma enerjisi 455,1 eV olan Ti2p_{3/2} piki ile bağlanma enerjisi 462,5 eV olan Ti2p_{1/2} piki titanyum oksinitrür (TiN_xO_y) fazına aittir. Bağlanma enerjisi 457,3 eV olan Ti2p_{3/2} piki ise titanyum dioksit (TiO₂) fazına karşılık gelir [13, 63, 113-117]. N1s spektrumuna karşılık gelen 2 pik bulunmaktadır (Şekil 4.13(b)). 396,7 eV bağlanma enerjisinde bulunan pik TiN fazına, 398,1 eV bağlanma enerjisinde bulunan pik TiN_xO_y fazına aittir [13, 63, 114, 116-118].





Şekil 4.13. P=25 W plazma gücünde büyütülen TiN_x filmin (a) Ti2p, (b) N1s ve (c) O1s piklerine ait yakın tarama XPS spektrumları. Düşey eksende ölçülen şiddet cps (count per second) olarak verilmiştir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan TiN_x ince filmlerin XPS spektrumları incelendiğinde, bu filmlerde % 10'dan daha az miktarda oksijen bulunduğu belirlendi. Filmlerin büyütülmesi sürecinde oksijen gazı kullanılmadığından, filmlerdeki oksijenin vakum kazanında bulunan atmosferik oksijenden kaynaklandığı tahmin edilmektedir [95]. P=25 W plazma gücünde hazırlanan TiN_x fimin O1s spektrumunda 3 pik bulunmaktadır (Şekil 4.13(c)). Bağlanma enerjisi 530,0 eV olan pik Ti atomuna kimyasal olarak bağlanan O atomuna karşılık gelmektedir. 531,0 eV ve 532,2 eV bağlanma enerjilerinde gözlenen pikler ise sırasıyla TiN_xO_y ve hidroksil (O-H) grubuna aittir [114].

Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin kimyasal bileşenleri benzer yöntemle belirlenerek Çizelge 4.2'de verilmiştir.

P (W)	Bileşenlerin yüzdesi (atomik %)				$R_{\Box}(\Omega/\Box)$	Film kalınlığı
	Ti	N	0	N/Ti oranı (x)		d (nm)
25	40,3	54,7	5,0	1,36	56,7	165,0
70	45,6	49,8	4,6	1,09	22,6	144,1
100	44,0	47,0	9,0	1,07	19,9	147,8
135	48,1	48,8	3,1	1,01	14,9	157,9

Çizelge 4.2. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin kimyasal bileşenleri, N/Ti stokiyometri oranları (x), tabaka dirençleri ve film kalınlıkları.

TiN_x ince filmlerde N ve Ti atomlarının atomik yüzdelerinin oranının (film stokiyometrisi, x) plazma gücüyle değişimi Şekil 4.14'de görülmektedir. Plazma gücü arttıkça, filmlerin N/Ti oranının sistematik olarak azalması, filmlerin daha stokiyometrik olarak büyüdüğünü ifade etmektedir. N/Ti oranları için XPS ölçümlerinden elde edilen bu sonuçlar, aynı örneklerin ε_1 spektrumlarından elde edilen sonuçlar (bak. Kesim 4.1.1) ile uyumludur.



Şekil 4.14. TiN_x filmlerinde N/Ti stokiyometri oranının (x) plazma gücüne bağlı değişimi. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur.

4.1.5. TiNx İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek için, bu filmlerin tabaka dirençleri (R_{\Box}) ve kalınlıkları (d) (bak. Çizelge 3.1) Eş. (3.6)'da kullanılarak, her filmin özdirenci (ρ) hesaplandı. TiN_x filmlerin özdirençlerinin plazma gücüyle değişimi Şekil 4.15'de görülmektedir. Plazma gücü arttıkça, TiN_x filmlerin özdirenci azalmıştır. P=135 W plazma gücünde büyütülen filmin özdirenci (235,3 µΩ.cm) en küçüktür.

 TiN_x filmlerin özdirenci filmlerin kristal yapısına, mikroyapısına, kimyasal bileşimine (N/Ti stokiyometri oranına), kristal kusurlarına ve safsızlıklara bağlıdır [113].

Kesim 4.2.1'de açıklandığı gibi, XRD sonuçlarına göre, plazma gücü 25 W'dan 70 W'a arttırıldığında, TiN_x filmlerin tanecik büyüklüğü artmıştır. Ancak, 70 W'tan daha yüksek plazma güçlerinde hazırlanan film örneklerde, plazma gücü arttıkça tanecik büyüklüğü küçülmüştür. P=135 W plazma gücünde büyütülen TiN_x filmin tanecik büyüklüğü en küçüktür. İnce filmlerde taneciklerin küçülmesi tanecik sınırlarının (grain

boundary) arttığı anlamına gelmektedir. Tanecik sınırlarındaki bu artış, serbest yük taşıyıcılarının (iletim elektronlarının) bu sınırlardan saçılma sıklığının artmasına neden olur. Bu nedenle, küçük tanecikli TiN_x filmlerde özdirencin, büyük tanecikli filmlere kıyasla, daha büyük olması beklenmektedir [119]. Böylece, plazma gücü 25 W'dan 70 W'a arttırıldığında, TiN_x filmlerin özdirencindeki büyük azalma (Şekil 4.15), tanecik büyüklüğündeki büyümeye atfedilebilir. Bununla birlikte, 70 W'tan yüksek plazma güçlerinde hazırlanan TiN_x filmlerde tanecik büyüklüğü küçülmesine karşın, özdirenç daha düşük eğimle azalmaktadır. Bu deneysel gözlemin nedeni, plazma gücünün artmasıyla, TiN_x filmlerde kendini gölgeleme etkisinin azalması ve böylece bu filmlerde oluşan nanoyapıların yoğunluğunun artması ile birlikte taneciklerin yeniden düzenlenmesi olabilir.



Şekil 4.15. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin özdirençleri. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur.

Stokiyometri-altı TiN_x ince filmlerde (x<1) azot boşluklarının bulunması ve stokiyometri-üzeri filmlerde (x>1) bazı azot atomlarının ara-yerlerde (interstitial) bulunmasından dolayı kristal örgüde kusurlar oluşur [120]. Bu kristal kusurları serbest yük taşıyıcılarının saçılmasına neden olurlar. Bu nedenle, stokiyometrik olmayan TiN_x ince filmlerin özdirençleri, stokiyometrik olarak büyüyen TiN_x ince filmlerin (x=1)

özdirencinden genellikle daha büyüktür [106, 113, 120]. Kesim 4.1.4'de sunulan XPS sonuçlarına göre bu çalışmada büyütülen TiN_x ince filmlerin N/Ti stokiyometri oranları 1'den biraz büyüktür; yani filmlerin hepsi stokiyometri-üzeridir. Ancak, plazma gücü P=25 W'tan 135 W'a arttırıldıkça, TiN_x filmlerin daha stokiyometrik olarak büyüdüğü anlaşılmaktadır. P=135 W plazma gücünde büyütülen TiN_x filmin N/Ti stokiyometri oranı x=1,01 ve bu filmin özdirenci en küçüktür (Şekil 4.15). TiN_x filmlerin stokiyometrisindeki bu değişim filmlerin özdirencinde gözlenen değişime neden olabilecek diğer bir etken olarak değerlendirilebilir.

P=70 W ve 135 W plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin özdirencinin film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.16'da verilmiştir. P=70 W plazma gücünde büyütülen TiN_x filmlerin özdirenci (kalınlığı 14,3 nm olan en ince film hariç) film kalınlığı arttıkça, zayıf bir azalma eğilimi göstermektedir. P=135 W plazma gücünde büyütülen TiN_x filmlerin özdirenci ise film kalınlığı ile biraz artmaktadır. P=135 W plazma gücünde büyütülen TiN_x gücünde büyütülen TiN_x filmlerin özdirenci ise film kalınlığı ile biraz artmaktadır. P=135 W plazma gücünde büyütülen TiN_x filmlerin özdirençleri, film kalınlığından bağımsız olarak, 70 W plazma gücünde büyütülen filmlerin özdirençlerinden küçüktür.



Şekil 4.16. P=70 W ve 135 W plazma güçlerinde büyütülen TiNx filmlerin özdirencinin film kalınlığı ile değişimi. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgiler göze kılavuzdur.

P=70 W plazma gücünde büyütülen TiN_x ince filmlerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu AKM görüntülerinin film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.17'de görülmektedir. Film kalınlığı azaldıkça, filmlerin hem yüzey pürüzlülüğü (R_{rms} değerleri) hem de tanecikli yapısı giderek azalmaktadır. Kalınlığı 14,3 nm olan filmin yüzeyince tanecikler ayırt edilememektedir (Şekil 4.17(d)). Bu TiN_x filmin özdirencinin, aynı plazma gücünde (70 W) büyütülen diğer filmlerin özdirencinden çok büyük olması (Şekil 4.16), bu filmlerde tanecikli yapının oluşmamasına atfedilebilir.



(b) d=144,1 nm, *R_{rms}*=2,64 nm



(d) d=14,3 nm, *R_{rms}*=0,27 nm

Şekil 4.17. P=70 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı (a) d=433,4 nm, (b) 144,1 nm, (c) 56,6 nm ve (d) 14,3 nm olan TiNx filmlerin 2-boyutlu (sol panel) ve 3-boyutlu (sağ panel) AKM görüntüleri.

P=135 W plazma gücünde büyütülen TiN_x ince filmlerin 2-boyutlu ve 3-boyutlu AKM görüntülerinin film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.18'de görülmektedir. Film kalınlığı azaldıkça, 70 W plazma gücünde büyütülen filmlerde olduğu gibi, filmlerin yüzey pürüzlülüğünün ortalama karakök değerleri küçülmektedir. Ancak, P=135 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı d=20,0 nm olan filmin yüzeyinde, P=70 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı 14,3 nm olan filmden farklı olarak, tanecikler açıkça görülmektedir (Şekil 4.18(c)).



(c) d=20,0 nm, R_{rms} =1,07 nm

Şekil 4.18. P=135 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı (a) d=157,9 nm, (b) 83,1 nm ve (c) 20,0 nm olan TiNx filmlerin 2-boyutlu (sol panel) ve 3-boyutlu (sağ panel) AKM görüntüleri.

4.1.6. TiNx İnce Filmlerin Kızılötesi Yayma Oranları

Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın (Corning 1737F), 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında, kızılötesi optik yansıtma (R_{IR}) spektrumları Şekil 4.19'da görülmektedir. Plazma gücü arttırıldıkça, TiN_x filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması artmaktadır.



Şekil 4.19. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın, 2,5-25 µm dalgaboyu aralığında, kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin Eş. (5)'den hesaplanan kızılötesi yayma oranları Şekil 4.20'de görülmektedir. Plazma gücü 25 W'tan 135 W'a artınca, TiN_x filmlerin kızılötesi yayma oranları 0,52'den 0,17'ye yaklaşık doğrusal olarak azalmaktadır.

TiN_x film örneklerin kızılötesi yayma oranındaki bu sistematik değişim, filmlerin özdirencindeki değişim ile uyumludur (Şekil 4.15). TiN_x filmlerin kızılötesi yayma oranı ile özdirenci arasındaki bu uyum Eş. (2.26) ile açıklanabilir. Eşitlik (2.26)'da verilen bağıntı Eş. (3.6)'da yerine yazılırsa, bir iletkenin kızılötesi yayma oranının (ϵ) özdirenci (ρ) ile doğru orantılı olduğu görülür. Plazma gücü artınca, TiN_x filmlerin

özdirenci azaldığından (Şekil 4.15), bu filmlerin özdirencindeki bu azalma yayma oranının küçülmesine karşılık gelir.



Şekil 4.20. Farklı plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin kızılötesi yayma oranları. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur.

P=70 W ve 135 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlıkları farklı olan TiN_x filmler ile kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.21 ve 4.22'de görülmektedir. Aynı plazma gücünde büyütülen TiN_x filmlerin, sadece kalınlıklarının farklı olması durumunda, özdirençlerinin yakın olması beklenen bir sonuçtur. Dolayısıyla, Eş. (2.25) gereğince, aynı plazma gücünde büyütülen TiN_x filmlerin kalınlığı arttıkça tabaka direnci azalacağından, bu filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması (R_{IR}) artar.



Şekil 4.21. P=70 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki TiN_x filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları.



Şekil 4.22. P=135 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki TiN_x filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumu.

P=70 W ve 135 W plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmlerin kızılötesi yayma oranlarının film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.23'de görülmektedir. Yüksek plazma gücünde büyütülen TiN_x filmlerin kızılötesi yayma oranları, daha düşük güçte büyütülen TiN_x filmlerin kızılötesi yayma oranlarından sistematik olarak küçüktür. P=70 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı d=433,4 nm olan TiN_x filmin kızılötesi yayma oranı ϵ =0,16; P=135 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı 157,9 nm olan TiN_x filmin kızılötesi yayma oranı ϵ =0,17'dir.



Şekil 4.23. P=70 W ve 135 W plazma güçlerinde büyütülen TiNx filmlerin yayma oranlarının film kalınlığı ile değişimi. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur. Yatay kesikli doğru kaplanmamış cam alttaşın 8 μm dalgaboyundaki yayma oranını göstermektedir.

Bu tez çalışmasında büyütülen TiN_x ince filmlerin optik, yapısal ve elektriksel karakterizasyonu sonucunda elde edilen deneysel bulgular, yüksek plazma gücünde büyütülen TiN_x ince filmlerin dielektrik fonksiyonlarının gerçel kısmının (ε_1) daha büyük negatif değerler aldığını, kristal özelliğinin arttığını, daha stokiyometrik olarak büyüdüğünü, daha düşük özdirenç ve daha küçük kızılötesi yayma oranına sahip olduğunu göstermektedir. Bu deneysel sonuçlar (i) plazma gücünün TiN_x ince filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması ve yayma oranları üzerinde etkili bir parametre olduğunu ve (ii) plazma gücü değiştirilerek bu niceliklerin ayarlanabileceğini ifade etmektedir.

4.2. Gümüş İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Gümüş (Ag) ince filmlerin optik özellikleri UV-VIS-NIR spektrofotometre, faz bileşenleri XRD, elektriksel karakterizasyonları tabaka direnci ölçümleri ve mikroyapısı SEM ile incelendi. Filmlerin kızılötesi yayma oranları FTIR ölçümleriyle belirlendi.

4.2.1. Gümüş İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Brendel ve Bormann [121], 1992 yılında, Drude-Lorentz modeli çerçevesinde bantlararası geçişleri tanımlayan Lorentz osilatörü yerine Gaus-benzeri bir terim kullanmışlardır. Bu şekilde tanımlanan Drude-Brendel modelinin deneysel verilere, Drude-Lorentz modeline kıyasla, daha iyi uyduğu gözlenmiştir.

Brendel ve Bormann modelinde, Eş. (2.32)'deki Lorentz terimi yerine, sonsuz sayıda sönümlü harmonik osilatörün toplamından oluşan bir terim ($\chi_j(w)$) yazılır ve bu osilatörlerin rezonans frekanslarının Gauss dağılımına uyduğu kabul edilir [122-124]:

$$\chi_j(w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} exp \left[-\frac{(x - w_{0j})^2}{2\sigma_j^2} \right] \frac{f_j w_{0j}^2}{x^2 - w^2 - iw\Gamma_j} dx$$
(4.1)

Burada w_{0j} *j*. Brendel osilatörünün rezonans frekansı, Γ_j bu osilatörün sönüm sabiti, f_j osilatörün şiddeti ve σ_j Gauss dağılımının genişliğidir.

Bu tez çalışmasında büyütülen Ag ince filmlerin dielektrik fonksiyonu, sırasıyla, bantiçi ve bantlar-arası geçişlere karşılık gelen Drude terimi ve 4 adet Brendel terimi içeren (Drude-Brendel modeli) ile modellendi:

$$\varepsilon(w) = \varepsilon_{\infty} - \frac{w_{pu}^{2}}{w^{2} - i\gamma w} + \sum_{j=1}^{4} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{j}} \int_{-\infty}^{+\infty} exp \left[-\frac{(x - w_{0j})^{2}}{2\sigma_{j}^{2}} \right] \frac{f_{j}w_{0j}^{2}}{x^{2} - w^{2} - iw\Gamma_{j}} dx$$
(4.2)

Bu bağıntıdaki ε_{∞} , γ ve w_{pu} nicelikleri daha önce Eş. (2.32)'de tanımlanmıştır. Farklı plazma güçlerinde hazırlanan Ag filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.24(a) ve (b)'de görülmektedir. Code programı kullanılarak yapılan eğri çakıştırma işlemi (benzetişim) sonucunda elde edilen kuramsal spektrumlar deneysel verilerle uyumludur. Plazma gücü arttıkça, Ag filmlerin optik geçirgenliği azalmış (Şekil 4.24(a)) ve optik yansıtması artmıştır (Şekil 4.24(b)).



Şekil 4.24. Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise deneysel verilerin benzetişimi yapılarak elde edilen kuramsal verileri göstermektedir.

Bir ince metal filmin optik sabitleri ile paketleme yoğunluğu (packing density, *P*) arasında doğrusal bir ilişki varsa, ince filmin kırma indisi

$$n_{\rm f} = n_{\rm b}P + n_{\rm v}(1 - P) \tag{4.3}$$

bağıntısıyla verilir [125]. Burada $n_{\rm f}$, $n_{\rm b}$ ve $n_{\rm v}$ sırasıyla ince filmin, hacimli (bulk) malzemenin ve boşluğun (vacuum) kırma indisidir. Soğurma sabiti (k) ve paketleme yoğunluğu arasında da benzer bir ilişki vardır. Boşluğun kırma indisi $n_{\rm v}$ =1 ve soğurma sabiti $k_{\rm v}$ =0'dır. Dolayısıyla, eğer Ag filmin paketleme yoğunluğu P çok azalırsa azalırsa, filmin kırma indisi bire, soğurma sabiti sıfıra yaklaşır [125].

Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin, kırma indisi ve soğurma sabitinin dalgaboyu ile değişimi sırasıyla Şekil 4.25(a) ve (b)'de görülmektedir. Plazma gücü arttıkça, Ag filmlerin kırma indisi (*n*) artmakta ve soğurma sabiti (*k*) azalmaktadır. Bu deneysel veriler, plazma gücü arttıkça, Ag filmlerin paketleme yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Bu nedenle, plazma gücü arttıkça, Ag filmlerin optik geçirgenliği azalmakta (T) ve optik yansıtması (R) artmaktadır.





Şekil 4.25. Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, (a) kırma indisi ve (b) soğurma sabitinin dalgaboyu ile değişimi.

P=25 W, 50 W, 75 W ve 100 W plazma güçlerinde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, Code programı kullanılarak yapılan benzetişim sonucunda elde edilen kuramsal spektrumlar deneysel verilerle uyumludur. Film kalınlığı arttıkça, plazma gücünden bağımsız olarak, Ag filmlerin optik geçirgenliği azalmış ve optik yansıtması artmıştır.

P=25 W ve 50 W plazma güçlerinde büyütülen ve kalınlıkları aynı (d=7 nm) olan filmlerin optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, 400-500 nm dalgaboyu aralığında, bu iki filmin optik geçirgenliğinde küçük bir azalma olduğu görülmektedir (Şekil 4.26(a) ve Şekil 4.27(a)). Optik geçirgenlikteki bu azalma daha kalın filmlerde yoktur. Literatürde, 11 nm'den daha ince olan Ag filmlerde, 400-500 nm dalgaboyu aralığında, yüzey plazmonlarından kaynaklanan soğurma piklerininin gözlenebileceği belirtilmiştir [19].



Şekil 4.26. P=25 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise benzetişim işlemi sonucunda elde edilen kuramsal verileri göstermektedir. Ek grafik, kalınlığı d=7 nm olan örneğe ait optik geçirgenlik spektrumunun 800 nm'den küçük dalgaboyu bölgesinde büyütülmüş halidir.



Şekil 4.27. P=50 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise benzetişim işlemi sonucunda elde edilen kuramsal verileri göstermektedir. Ek grafik, kalınlığı d=7 nm olan örneğe ait optik geçirgenlik spektrumunun 800 nm'den küçük dalgaboyu bölgesinde büyütülmüş halidir.


Şekil 4.28. P=75 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise benzetişim işlemi sonucunda elde edilen kuramsal verileri göstermektedir.



Şekil 4.29. P=100 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler ise benzetişim işlemi sonucunda elde edilen kuramsal verileri göstermektedir.

4.2.2. Gümüş İnce Filmlerin Kristal Özelliği

Gümüş filmler (111), (200), (220) ve (311) düzlemleri olmak üzere, genellikle dört kristal yöneliminde büyümeyi tercih ederler [126]. Ag filmler için (111) düzlemi en düşük yüzey enerjisine sahiptir. Bu nedenle, denge büyüme koşulları sağlandığında, Ag filmler (111) kristal yöneliminde; denge durumu dışındaki koşullarda ise (200), (220) veya (311) kristal yöneliminde büyürler [126].

Bu tez çalışmasında farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin oda sıcaklığında ölçülen X-ışını kırınım (XRD) desenleri Şekil 4.30'da görülmektedir. Bu filmlerin hepsi polikristal olup, XRD desenlerinde (111), (200), (220) ve (311) kristal yönelimlerine ait belirgin pikler bulunmaktadır. (200), (220) ve (222) piklerinin şiddetleri nispeten küçüktür. Bütün Ag filmler, esas olarak, (111) kristal yöneliminde büyümeyi tercih etmişlerdir. Plazma gücü artınca, (111) kristal yönelimine ait pikin şiddeti artmıştır. Bu deneysel bulgu, yüksek güçlerde büyütülen Ag filmlerin kristal özelliğinin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.30. Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin oda sıcaklığında ölçülen X-ışını kırınım desenleri.

Bu tez çalışmasında büyütülen Ag filmlerin XRD desenlerinde en baskın pik (111) yöneliminde olduğundan, filmlerin tanecik büyüklükleri bu pik esas alınarak ve Debye-Scherrer bağıntısı (Eş. (3.2)) kullanılarak hesaplandı (Çizelge 4.3). Plazma gücü P=25 W'dan 100 W'a arttırıldığında, tanecik büyüklüğünün D=6,1 nm'den yaklaşık doğrusal olarak artarak 7,7 nm'ye yükseldiği belirlendi (Şekil 4.31).

Çizelge 4.3. Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin XRD desenlerinde gözlenen (111) pikinin konumu (2 θ), yarı yükseklikteki genişliği (β) ve tanecik büyüklüğü (D). Kullanılan X-ışınının dalgaboyu $\lambda = 1,54060$ Å'dür.

Örnek kodu	P (W)	2θ (°)	β (°)	Tanecik büyüklüğü D(nm)	
Ag G1	25	38,5	1,367	6,1	
Ag G2	50	38,5	1,281	6,6	
Ag G3	75	38,5	1,155	7,3	
Ag G4	100	38,5	1,085	7,7	



Şekil 4.31. Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin hesaplanan tanecik büyüklükleri. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur.

4.2.3. Gümüş İnce Filmlerin Mikroyapısı

Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin SEM görüntüleri Şekil 3.32'de görülmektedir. P=75 W ve 100 W plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin SEM görüntüleri birbirine benzerdir (Şekil 4.32(c) ve (d)). Filmlerin yüzeyleri oldukça düzgündür ve filmler c-Si alttaş üzerinde sürekli olarak büyümüştür. Ancak P=25 W ve 50 W plazma gücünde büyütülen filmlerin yüzeyleri diğer filmlerin yüzeylerinden farklıdır. Bu filmler c-Si alttaş üzerinde süreksiz olarak büyümüştür, düzensiz boşluklar içermektedir ve homojen değildir (Şekil 4.32(a) ve (b)). P=50 W plazma gücünde büyütülen Ag film, 25 W plazma gücünde büyütülen filme kıyasla, daha az düzensiz boşluk içermektedir.



Şekil 4.32. (a) P=25 W, (b) 50 W, (c) 75 W ve (d) 100 W plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin SEM görüntüleri.

Aynı plazma gücünde (P=25 W) büyütülen, ancak kalınlıkları farklı (7 nm ve 13 nm) olan Ag filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.33'de karşılaştırılmıştır. Her iki film de c-Si alttaş yüzeyinde süreksiz olarak büyümesine karşın, 7 nm kalınlığındaki film büyük boşluklarla birbirinden ayrılmış gümüş adacıklarından oluşmaktadır (Şekil 4.33(a)). Kalınlığı 13 nm olan Ag film ise, düzensiz boşluklar içeren ve homojen olmayan bir metal filmdir (Şekil 4.33(b)).



Şekil 4.33. P=25 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı (a) 7 nm ve (b) 13 nm olan Ag filmlerin SEM görüntüleri.

4.2.4. Gümüş İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek için bu filmlerin tabaka dirençleri (R_{\Box}) ve kalınlıkları (d) (bak. Çizelge 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8) Eş. (3.6)'da kullanılarak, filmlerin özdirençleri (ρ) hesaplandı. P=25 W, 50 W, 75 W ve 100 W plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin özdirençlerinin film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.34'de görülmektedir. Belirli bir plazma gücünde büyütülen Ag filmlerin kalınlığı azaldıkça özdirençleri artmaktadır. Farklı plazma güçlerinde büyütülen, ancak kalınlıkları aynı olan filmlerin özdirençleri, plazma gücü arttıkça, azalmaktadır.



Şekil 4.34. P=25 W, 50 W, 75 W ve 100 W plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin özdirençlerinin film kalınlığı ile değişimi. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgiler göze kılavuzdur.

Metal ince filmlerin özdirenci genellikle üç bölgeye ayrılarak incelenmektedir [127]. Yalıtkan bölge olarak adlandırılan ilk bölgede, birbirinden ayrık metal adacıklardan oluşan film çok ince olduğundan, filmin özdirenci yüksektir. Film kalınlığı arttıkça, bu ayrık metal adacıkları alttaş üzerinde birleşerek sürekli iletim yolları oluştururlar ve filmin özdirenci hızla azalır. Bu ikinci bölge perkolasyon bölgesi olarak adlandırılır. Film kalınlığı artarak, iletim elektronlarının ortalama serbest yoluna yaklaştığı durumlarda ise, filmin özdirenci hacimli metalin özdirencine yakın olur (metalik bölge) [127].

Metallerin özdirenci, oda sıcaklığında (300 K), esas olarak, iletim elektronlarının fononlarla etkileşmesinden; sıvı helyum sıcaklığında (4,2 K) ise iletim elektronlarının kristalde bulunan safsızlıklar ve kusurlarla etkileşmesinden kaynaklanır [44]. Matthiessen kuralına göre, bir metalin özdirenci

$$\rho = \rho_L + \rho_i \tag{4.4}$$

bağıntısıyla verilebilir. Burada ρ_L iletim elektronlarının ısıl fononlarla etkileşmesinden kaynaklanan özdirenç, ρ_i iletim elektronlarının kristal kusurları ve safsızlıklardan saçılmasından kaynaklanan özdirençtir. Matthiessen kuralı bir metalde farklı saçılma mekanizmalardan kaynaklanan özdirençlerin toplanabileceğini ifade eder [44]. Çeşitli nedenlerden dolayı, bir metalin özdirenci Matthiessen kuralından sapma gösterebilir [128].

Metal ince filmlerin özdirençleri, hacimli metale kıyasla, daha büyüktür. Film kalınlığı azaldıkça, metal ince filmlerin özdirençleri artar. Bir metal filmin toplam özdirenci

$$\rho_f = \rho_\infty + \Delta\rho \tag{4.5}$$

bağıntısıyla verilir [124, 125]. Burada ρ_f ve ρ_{∞} sırasıyla ince filmin ve hacimli örneğin ölçülen özdirençleridir, $\Delta \rho$ fazlalık özdirenç (excess resistivity) olarak adlandırılır ve metal filmin kalınlığına bağlıdır. Bu $\Delta \rho$ terimi, metal filmin özdirencinin Matthiessen kuralından sapmasını ifade eder [129, 130].

Metal ince filmlerin özdirencinin Matthiessen kuralından sapması, esas olarak, elektronların film yüzeyinden ve tanecik sınırlarından saçılmasından kaynaklanmaktadır. Bu saçılmalardan kaynaklanan özdirenç artışı, Fuchs and Sondheimer (FS) ve Mayadas and Shatzkes (MS) klasik modelleriyle tanımlanır [129-131]. Her iki modelde de

$$\Delta \rho = \rho_{\infty} \cdot \frac{l}{d} \tag{4.6}$$

bağıntısıyla verilir. Burada, l elektron-fonon saçılması tarafından belirlenen ortalama serbest yol, d ise FS modelinde film kalınlığı, MS modelinde ise tanecik büyüklüğüdür [132].

Bu tez çalışmasında, farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag ince filmlerin kalınlığı azaldıkça özdirençlerinin artması (Şekil 4.34), elektronların film yüzeyinden saçılmasına atfedilebilir.

Gümüş ince filmlerin XRD ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre, plazma gücü P=25 W'dan 100 W'a arttırıldığında, tanecik büyüklüğü 6,1 nm'den 7,7 nm'ye artmıştır (Şekil 4.31). Plazma gücü arttıkça, Ag filmlerin özdirençlerindeki azalma, tanecik büyüklüğündeki artma ile açıklanabilir. Tanecik büyüklüğü arttıkça, fazlalık özdirenç ($\Delta \rho$) azalacağından, Ag filmlerin özdirenci azalır.

4.2.5. Gümüş İnce Filmlerin Kızılötesi Yayma Oranları

Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın (Corning 1737F), 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları Şekil 4.35'de görülmektedir. Bu filmlerin kalınlıkları d=13 nm'dir. Plazma gücü arttıkça, Ag filmlerin optik yansıtması artmaktadır.



Şekil 4.35. Farklı plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

P=25 W, 50 W, 75 W ve 100 W plazma güçlerinde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan Ag filmlerin ve kaplanmamış camın 2,5–25 μ m dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 3.36, 3.37, 3.38 ve 3.39'da görülmektedir. Bu şekillerde sunulan deneysel veriler, film kalınlığı arttıkça, Ag filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmasının arttığını göstermektedir.



Şekil 4.36. P=25 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları.



Şekil 4.37. P=50 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları.



Şekil 4.38. P=75 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları.



Şekil 4.39. P=100 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki Ag filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

P=25 W ve 50 W plazma güçlerinde büyütülen ve kalınlıkları aynı (d=7 nm) olan Ag filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında ölçülen optik yansıtma spektrumları incelendiğinde, bu iki filmin aynı kalınlıkta olmasına karşın, daha yüksek plazma gücünde büyütülen filmin kızılötesi optik yansıtmanın daha yüksek olduğu görülmektedir.

P=25 W, 50 W, 75 W ve 100 W plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin yayma oranlarının film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.40'da görülmektedir. Farklı plazma güçlerinde büyütülen, aynı kalınlıklı Ag filmlerde, plazma gücü arttıkça yayma oranı azalmıştır. Belirli bir plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki Ag filmlerde ise, kalınlık arttıkça yayma oranı azalmıştır.



Şekil 4.40. P=25 W, 50 W, 75 W ve 100 W plazma güçlerinde büyütülen Ag filmlerin yayma oranının film kalınlığı ile değişimi. İçi dolu semboller deneysel verilerdir ve sürekli çizgiler göze kılavuzdur.

Gümüş filmlerin kızılötesi yayma oranlarındaki bu davranış, özdirençlerindeki değişim (Şekil 4.34) ile uyumludur. Bir metalin kızılötesi yayma oranı (ϵ) özdirenci (ρ) ile doğru orantılı olarak değişmektedir (bak. Kesim 4.1.6). Farklı plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı aynı olan Ag filmlerde plazma gücü arttıkça ve belirli plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı farklı olan Ag filmlerde kalınlık arttıkça, Ag filmlerin

özdirençleri azalmaktadır (Şekil 4.34). Özdirençteki bu azalma, filmlerin yayma oranlarının küçülmesi anlamına gelmektedir.

4.3. DLC İnce Filmlerin Karakterizasyonu

DLC ince filmlerin optik özellikleri UV-VIS-NIR spektrofotometre, bağlanma özellikleri ve hidrojen yüzdeleri Raman spektroskopisi ve sertlikleri nano-indentasyon ölçümleri ile incelendi.

4.3.1. DLC İnce Filmlerin Sertlik Ölçümleri

Farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}) büyütülen DLC filmlerin, 2 mN'luk sabit kuvvet uygulanarak, ölçülen sertlikleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Deneysel sertlik değerleri, yüksek çalışma gazı basıncında hazırlanan DLC filmlerin, düşük çalışma gazı basıncında hazırlanan DLC filmlerden, mekanik olarak daha yumuşak olduğunu göstermektedir.

Örnek adı	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	Kuvvet F (mN)	Sertlik H (GPa)
DLC 2	60	11	2	6,5
DLC 3	60	20	2	4,0-5,0
DLC 4	60	50	2	1,5

Çizelge 4.4. Farklı çalışma basınçlarında büyütülen DLC filmlerin sertlikleri.

4.3.2. DLC İnce Filmlerin Raman Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Büyütme koşulları Çizelge 3.9'da verilen DLC filmlerin, bu tez çalışmasında ölçülen görünür bölge Raman spektrumları Şekil 4.41'de verilmiştir. Bu Raman spektrumlarını analiz etmek için aşağıdaki literatür bilgisine ve üçlü-basamak modeline [133] ihtiyaç vardır.

Raman spektroskopisi birbirinden çok farklı elektriksel, optik ve mekanik özelliklere sahip olan kristal, nanokristal veya amorf yapıdaki karbon-bazlı malzemelerin karakterize edilmesinde kullanılan standart yöntemlerden biridir [133]. Karbon-bazlı

tüm malzemelerin Raman spektrumları 800-2000 cm⁻¹ aralığında bazı ortak özellikler gösterirler. Bu malzemeler, dalgaboyu görünür bölgede olan bir lazerle uyarılırsa, 1500-1630 cm⁻¹ aralığında bir G piki ve 1350 cm⁻¹ civarında bir D pikine sahiptir [81]. Karbon-bazlı malzemelerde G pikinin oluşmasının nedeni sp^2 hibriti yapan karbon (C) atomu çiftlerinin düzlem-içi gerilmesi ve esnemesidir (Şekil 4.42). G modu C atomlarının sadece altıgen halkalar şeklinde dizilmesini gerektirmez, bu modda C atomları zincirler halinde de bulunabilirler [81]. Bu mod ilk olarak grafitte gözlendiğinden G modu olarak adlandırılır. D modu ise altıgen halkaların esnemesi sonucunda oluşur (Şekil 4.42) ve bu modun uyarılması için karbon-bazlı malzemelerin bazı kusurlar içermesi gerekir [134]. Dolayısıyla, Raman spektrumundaki D piki sp^2 hibriti içeren karbon-bazlı malzemelerin düzensizliğini temsil eder ve bu pikin şiddeti malzemedeki kusur yoğunluğu ile ilişkilidir. Eğer karbon-bazlı malzemelerde altıgen halkalar yoksa, bu malzemelerin Raman spektrumunda D piki gözlenmez. G piki ise karbon zincirlerinden sert amorf karbona kadar tüm karbon-bazlı malzemelerin Raman spektrumlarında görülür [135].



Şekil 4.41. Farklı çalışma basınçlarında büyütülen DLC filmlerin oda sıcaklığında ölçülen Raman spektrumları.



Şekil 4.42. (a) Yüksek yönelimli pirolitik grafitin görünür bölge Raman spektrumu. Ek resimlerdeki oklar, C atomlarının G ve D modlarındaki yer değiştirmesini göstermektedir [136].

DLC filmlerle ilgili olup, bilimsel açıdan en çok ilgi duyulan konulardan biri bu filmlerin içerdiği sp^3 hibrit miktarıdır. Bu filmlerin sp^3 hibrit içeriği nükleer manyetik rezonans (NMR) veya elektron enerji kaybı spektroskopisi (electron-energy-loss spectroscopy, EELS) kullanılarak belirlenebilir. Ancak, bu teknikler hem çok zaman alıcıdır hem de örneklere zarar verirler. Bu nedenle, DLC filmlerdeki sp^3/sp^2 hibrit oranının Raman spektroskopisi ile bulunması genellikle tercih edilir. Fakat, görünür bölge Raman spektroskopisinde kullanılan lazerlerin ürettiği fotonlar DLC filmlerde sadece π -bağlarını uyarabilirler. Bu filmlerdeki sp^3 hibritlerinin doğrudan belirlenmesi, filmlerin morötesi dalgaboyunda daha enerjik fotonlarla (yaklaşık 5,1 eV) uyarılmasıyla mümkündür. Böylece, hem π hem de σ bağlanma durumlarına karşılık gelen enerji düzeyleri uyarılacağından, DLC filmlerdeki sp^3 hibrit içeriği doğrudan bulunur. Bununla birlikte, görünür bölge Raman spektroskopisi DLC filmlerdeki sp^3 hibrit oranının dolaylı olarak bulunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [133].

4.3.2.1. Üçlü-Basamak Modeli

Amorf karbon malzemelerin deneysel olarak ölçülen görünür bölge Raman spektrumlarının büyük çoğunluğu üçlü-basamak modeli [133] kullanılarak yorumlanabilirler. Bu model, grafitten başlamak üzere ta-C'ye doğru giden üç basamaklı bir amorflaşma yolundan oluşur (Şekil 4.43(a)):

- 1. basamak: grafit \rightarrow nanokristal grafit (nc-G),
- 2. basamak: nanokristal (NC) grafit $\rightarrow sp^2$ hibritli a-C,
- 3. basamak: $a-C \rightarrow ta-C$.

Düzenli grafitten sp^3 hibritli ta-C'a doğru gidildikçe, ilk olarak sp^2 grupları küçülmeye başlar, sonra bu gruplar topolojik olarak düzensizleşirler ve son olarak C atomlarının halkalı konfigürasyonu zincir konfigürasyonuna dönüşür (Şekil 4.43(b)).

Yukarıda sözü edilen malzemelerin Raman spektrumları, malzemedeki

- (i). sp^2 fazına sahip kümelere,
- (ii). bağ uzunluğuna ve bağ açılarının düzensizliğine,
- (iii).sp² hibriti yapmış altıgen halkaların ya da zincirlerin varlığına ve
- (iv). sp^2/sp^3 oranına

bağlıdır [133, 137].

Karbon-bazlı malzemelerde G ve D pikleri, üçlü-basamak boyunca, dalgaboyu 514,6 nm olan lazer ile uyarıldığında Şekil 4.43(a)'daki gibi değişirler. Üçlü-basamak modelinde, 1. basamakta, düzenli grafit tabakaları içindeki grafitik kümelerin çapı (L_a) azalır. Tuinstra ve Koenig (TK), D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranının (I(D)/I(G)) grafitik kümelerin çapı (L_a) ile ters orantılı olduğunu göstermişlerdir [133]. Dolayısıyla, 1. basamak boyunca L_a azaldığından, TK bağıntısına göre I(D)/I(G) oranı 0'dan 2,0'ye kadar yükselir. 1. basamak boyunca, fononların daha küçük grafitik taneciklerde sınırlanması (confinement) nedeniyle, G pikinin konumu 1581 cm⁻¹'den yaklaşık 1600 cm⁻¹'e kayar.



Şekil 4.43. (a) Üçlü-basamak modeline göre amorflaşma yolu boyunca G pikinin konumunun ve I(D)/I(G) oranının değişimi (kullanılan lazerin dalgaboyu 514,5 nm'dir), (b) Amorflaşma yolu boyunca her basamakta sp² konfigürasyonunun değişimi [137].

İkinci basamakta grafit tabakalarının içinde topolojik düzensizlikler oluşmaya başlar. Bu düzensizliklerin miktarı/yoğunluğu arttıkça, *sp*² fazına sahip kümeler küçülür ve altıgen halkaların sayısı giderek azalır. Bu nedenle, D pikinin şiddeti I(D) de azalmaya başlar. Bu basamakta, sadece sp^2 hibriti yapan C atomu çiftlerinin gerilmesine ve esnemesine bağlı olan, G pikinin şiddeti I(G) değişmez. Dolayısıyla, 2. basamak boyunca amorflaşmanın artmasıyla I(D)/I(G) oranı küçülür. Bu basamakta TK bağıntısı artık geçerli değildir. D pikinin şiddeti, grafitik kümelerin çapının (L_a) küçük değerleri için, bu kümeler içinde altıgen halkaların bulunma olasılığı ile (yani, kümelerin alanıyla) orantılıdır. Buradan çıkan en önemli sonuç, D pikinin şiddetinin amorf karbon için düzenliliğin, grafit için ise düzensizliğin bir ölçüsü olmasıdır. Bu basamakta sp^2 hibritleri hala baskındır, ancak zayıf π -bağları titreşim modlarını yumuşattığı için G pikinin konumu 1600 cm⁻¹'den yaklaşık 1510 cm⁻¹'e kayar (Şekil 4.43(a)). İkinci basamağın sonunda; tamamen düzensiz, neredeyse hepsi altıgen halkalardan veya farklı sayıda C atomuna sahip halkalardan oluşan sp^2 hibritli (maksimum %20 sp^3 hibriti içeren) a-C elde edilir. Kopartma yöntemiyle büyütülen a-C filmler bu basamağın tipik örnekleridir [133, 137].

Üçüncü basamakta (yani, a-C'dan ta-C'a geçerken), sp^2 kümeleri sp^3 kümelerine dönüşerek, amorf karbon filmlerdeki sp^3 hibrit miktarı yaklaşık % 20'den % 85'e yükselir. Bu basamakta, sp^2 hibritine sahip kümelerin halkalı konfigürasyonu zincir konfigürasyonuna dönüşür. Ayrıca, G pikinin konumu, π -bağlarındaki elektronların daha kısa zincirlerde sınırlandırması nedeniyle, yaklaşık 1570 cm⁻¹'e kayar. Artık filmde altıgen halkalar bulunmadığından, I(D)/I(G) oranı çok küçük veya sıfırdır [133, 137].

Sonuç olarak, her basamak boyunca G pikinin konumunun ve I(D)/I(G) oranının davranışını özetleyen Şekil 4.42(a), G pikinin konumu ile filmin sp^3 hibrit içeriği arasında bir ilişki vermez. G pikinin konumu artan sp^3 hibrit içeriği ile azalabilir veya artabilir, yüksek ve düşük sp^3 hibrit içeriği aynı G konumuna karşılık gelebilir. I(D)/I(G) oranı sp^3 fazını belirlemede çok önemli bir parametredir ve sp^3 hibrit içeriği yüksek ve düşük olan amorf filmleri birbirinden ayırır (sp^3 hibrit içeriğinin sabit olduğu 1. basamak hariç). Ayrıca, Şekil 4.43(a) amorf karbon filmlerin Raman spektrumundaki değişimlerin çoğunun filmlerdeki sp^2 kümelerinin değişimiyle ilgili olduğunu ve sp^3 hibrit içeriğinin artmasından bağımsız olduğunu göstermektedir [133].

4.3.2.2. Hidrojenlenmiş Amorf Karbonun Raman Analizi

Hidrojen, karbon malzemelerin Raman spektrumlarını önemli ölçüde etkiler. Hidrojen (H) içermeyen ve hidrojen içeriği % 20-30 arasında olan karbon malzemelerin Raman spektrumları da üçlü-basamak modeli kullanılarak değerlendirilebilir. Hidrojen miktarı % 25'in üzerine çıkarsa, filmlerdeki sp^3 hibrit miktarı artışı, bu sp^3 hibritlerinin C-C bağları tarafından oluşturulduğu anlamına gelmemektedir [81, 138].

Bir amorf karbon malzemeye hidrojen ilavesi, bu malzemedeki sp^2 fazının miktarı ve konfigürasyonunu ile toplam sp^3 içeriği (C-C ve C-H bağları tarafından oluşturulan sp^3) arasında bir bağlantı oluşturur. Dolayısıyla, kullanılan lazerin dalgaboyundan bağımsız olarak ölçülen bir Raman spektrumu, amorf karbon filmlerdeki H ve sp^3 hibriti miktarlarının, filmlerin optik ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde çok önemlidir [81, 138].

C-H bağları sadece morötesi dalgaboyuna sahip bir lazerle uyarılabilmektir. Ancak, amorf karbon malzemelerde hidrojen miktarı arttıkça, bu örneklerin görünür bölge Raman spektrumunda, fotolüminesans arkaplanının (background) eğimi artar. Malzemedeki H miktarı % 40-45 arasında ise, fotolüminesans arkaplanı, a-C:H filmlerin Raman spektrumunda beklenen Raman sinyallerinin gölgelenmesine neden olur. Bu arkaplanın eğiminin (m) G pikinin şiddetine (I(G)) oranı, m/I(G), a-C:H filmlerde H miktarının deneysel olarak belirlenmesinde kullanılabilir [81, 138].

Dalgaboyu 514,5 nm olan bir lazerle uyarılan hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H)) filmlerin Raman spektrumlarında G pikinin konumunun ve I(D)/I(G) oranının H içeriği ile değişimi sırasıyla Şekil 4.44(a) ve (b)'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, H içeriği % 20'den büyükse, hidrojen miktarı arttıkça, G pikinin konumu düşük dalgasayılarına kaymakta ve I(D)/I(G) oranı azalmaktadır. Küçük H yüzdelerinde, Raman parametreleriyle H yüzdesi arasında açık bir ilişki yoktur. Çünkü, eğer filmlerde hidrojen hiç yoksa, filmler grafitten tetrahedral amorf karbona (ta-C) kadar amorf karbonun birçok değişik formunda büyüyebilirler. Amorf karbonun farklı formlarına karşılık gelen alanlar Şekil 4.44'de sürekli çizgilerle taranmıştır [138].



Şekil 4.44. Dalgaboyu 514,5 nm olan bir lazerle uyarılan hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) filmlerin Raman spektrumlarında (a) G pikinin konumunun ve (b) I(D)/I(G) oranının hidrojen içeriği ile değişimi [138]. Burada nc-G nanokristal grafite, GLCH grafit-benzeri hidrojenlenmiş amorf karbona, DLCH elmas-benzeri hidrojenlenmiş amorf karbona, ta-C:H hidrojenlenmiş tetrahedral amorf karbona, PLCH polimer-benzeri hidrojenlenmiş amorf karbona karşılık gelmektedir. Sağ üst köşede bulunan kutuda verilen kısaltmalar, örneklerin hangi büyütme yöntemiyle hazırlandığını göstermektedir.

Farklı büyütme yöntemleriyle hazırlanan a-C:H filmlerde m/I(G) oranı, filmlerdeki H miktarıyla üstel olarak artmaktadır (Şekil 4.45). Şekil 4.45'deki veriler, filmlerdeki hidrojen içeriği (% H) ile m/I(G) oranı arasında:

$$H(\%) = 21,7 + 16,6\log\left[\frac{m}{I(G)}\right]$$
(4.7)

bağıntısı olduğunu göstermektedir [138]. Bu bağıntıda m/I(G) oranının birimi mikrometredir.



Şekil 4.45. Hidrojenlenmiş amorf karbon filmlerde m/I(G) oranının filmlerin H içeriği ile değişimi [138]. Sol üst köşede bulunan kutuda verilen kısaltmalar, örneklerin hangi büyütme yöntemiyle hazırlandığını göstermektedir.

 $P_{Ar}=2$ mTorr ve 11 mTorr kopartma gazı basınçlarında büyütülen DLC filmlerin, bu tez çalışmasında ölçülen görünür bölge Raman spektrumları ile benzetişim işlemi sonucunda elde edilen kuramsal sepktrumlar sırasıyla Şekil 4.46 ve 4.47'de verilmiştir.



Şekil 4.46. 2 mTorr kopartma gazı basıncında büyütülen DLC filmin görünür bölge Raman spektrumu ve Raman spektrumunun benzetişimi. Ortası noktalı daireler ölçülen Raman spektrumuna, siyah renk çizgi doğrusal arkaplan düzeltmesine, mavi renk çizgi D pikine, yeşil renk çizgi G pikine, kırmızı renk çizgi kuramsal spektruma karşılık gelmektedir.



Şekil 4.47. 11 mTorr kopartma gazı basıncında büyütülen DLC filmin görünür bölge Raman spektrumu ve Raman spektrumunun benzetişimi. Ortası noktalı daireler ölçülen Raman spektrumuna, siyah renk çizgi doğrusal arkaplan düzeltmesine, mavi renk çizgi D pikine, yeşil renk çizgi G pikine, kırmızı renk çizgi kuramsal spektruma karşılık gelmektedir.

DLC filmlerin Raman spektrumlarında gözlenen D ve G piklerinin konumları, ölçülen Raman spektrumuna Gausyen fonksiyonu benzetişimi ve doğrusal arkaplan düzeltmesi yapılarak elde edildi. Farklı çalışma gazı basınçlarında hazırlanan DLC filmler için bu yöntemle belirlenen D ve G piklerinin konumları, bu piklerin şiddetleri, fotolüminesans arkaplanının eğimi ve filmlerdeki hidrojen yüzdesi Çizelge 4.5'de verilmiştir. Çalışma gazı basıncı arttıkça, fotolüminesans arkaplanının eğimi ve dolayısıyla filmlerdeki H yüzdesi artmaktadır.

Literatürde hidrojenlenmiş elmas-benzeri karbon (DLCH) filmlerde H içeriğinin % 20–40 ve yasak enerji aralığının 1–2 eV aralığında olduğu, polimer-benzeri hidrojenlenmiş amorf karbon (PLCH) filmlerde H içeriğinin % 40–50 ve yasak enerji aralığının 2–4 eV aralığında olduğu rapor edilmiştir [81, 138].

Bu çalışmada ölçülen Raman spektrumlarının değerlendirilmesinden, $P_{Ar}=2$ mTorr ve 11 mTorr çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin DLCH özellikleri taşıdığı, diğer çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerin polimer-benzeri özellikler taşıdığı belirlendi. Bu deneysel bulgular, sertlik ölçümleri ile (Kesim 4.3.1) uyumludur.

Çizelge 4.5. Farklı çalışma gazı basınçlarında büyütülen DLC filmlerde D ve G piklerinin konumları, şiddetleri, fotolüminesans arkaplanının eğimi ve filmlerdeki H yüzdesi. Filmlerdeki H yüzdesi Eş. (4.7) ile hesaplandı.

P (W)	Pik konumu (cm ⁻¹)		Pik şiddeti			Fotolüminesans	
	D	G	I(D)	I(G)	I(D)/I(G)	arkaplanının eğimi m (cm)	Н (%)
2	1378	1559	0,34	0,30	1,13	6,38x10 ⁻⁵	27,1
11	1375	1539	0,23	0,32	0,72	2,07x10 ⁻⁴	35,2
20	-		-	_	-	2,41x10 ⁻⁴	_
50	_	-	-	-		3,92x10 ⁻⁴	_

4.3.3. DLC İnce Filmlerin Optik Özellikleri

P=60 W plazma gücünde ve P_{Ar} =80 mTorr çalışma basıncında, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan DLC filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.48(a) ve (b)'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, film kalınlığı azaldıkça, filmlerin görünür bölge dalgaboyu aralığında optik geçirgenlikleri artmaktadır. DLC filmlerin görünür bölgede (380–780 nm dalgaboyu aralığında) ortalama optik geçirgenlikleri, azalan film kalınlığına göre, sırasıyla % 73,1, 87,0, 87,5, 88,1 ve 89,6'dır.



Şekil 4.48. P=60 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan DLC filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları.

4.4. AZO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Alüminyum-katkılı çinko oksit (AZO) ince filmlerin optik özellikleri UV-VIS-NIR spektrofotometre, elektriksel özellikleri tabaka direnci ölçümleri ve kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması FTIR ile incelendi.

4.4.1. AZO İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}), t=30 dakika ve 180 dakika büyütme sürelerinde hazırlanan AZO filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları Şekil 4.49 ve 4.50'de görülmektedir. t=30 dakikada büyütülen filmlerin görünür bölgede (380–780 nm dalgaboyu aralığında) ortalama optik geçirgenlikleri, artan çalışma basıncına göre, sırasıyla % 80,1, 82,2, 84,3, 85,3 ve 85,6 olarak belirlendi. t=180 dakikada büyütülen filmlerin görünür bölgede ortalama optik geçirgenlikleri, artan çalışma basıncına göre, sırasıyla % 77,5, 77,7 ve 81,7'dır.



Şekil 4.49. Aynı büyütme süresinde (t=30 dakika), farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}) hazırlanan AZO filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler benzetişim yapılarak elde edilen kuramsal verileri göstermektedir.



Şekil 4.50. Aynı büyütme süresinde (t=180 dakika), farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}) hazırlanan AZO filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları.

Farklı çalışma basınçlarında ve aynı büyütme sürelerinde hazırlanan AZO filmlerde, çalışma basıncı arttıkça film kalınlığı azalmıştır (bak. Çizelge 3.11 ve 3.12) ve filmlerin görünür bölgede ortalama optik geçirgenlikleri artmıştır.

Aynı büyütme süresinde (t=120 dakika), ancak farklı plazma güçlerinde (P) hazırlanan farklı kalınlıktaki AZO filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları Şekil 4.51'de verilmiştir. Görünür bölgede filmlerin ortalama optik geçirgenlikleri, artan plazma gücüne göre, sırasıyla % 81,1, 82,9, 83,7 ve 82,7'dir. P=75 W plazma gücünde büyütülen AZO filmin kalınlığı, P=25 W ve 50 W plazma gücünde büyütülen filmlerin kalınlığından büyük olmasına karşın (bak. Çizelge 3.13), bu filmin görünür bölge ortalama optik geçirgenliği en büyüktür.

P=75 W plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan AZO filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları Şekil 4.52'de verilmiştir. Görünür bölgede filmlerin ortalama optik geçirgenlikleri, artan film kalınlığına göre, sırasıyla % 85,6, 82,8, 83,7 ve 81,7'dir. Filmlerin ortalama optik geçirgenlikleri, kalınlığı d=555,2 nm olan film hariç, film kalınlığı arttıkça azalmıştır.



Şekil 4.51. Aynı büyütme süresinde (t=120 dakika), farklı plazma güçlerinde (P) hazırlanan AZO filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler benzetişim yapılarak elde edilen kuramsal verileri göstermektedir.



Şekil 4.52. P=75 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan AZO filmlerin, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumu. Açık daireler deneysel verileri, sürekli çizgiler benzetişim yapılarak elde edilen kuramsal verileri göstermektedir.

4.4.2. AZO İnce Filmlerin Özdirençleri

Farklı büyütme koşullarında hazırlanan AZO filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek için bu filmlerin tabaka dirençleri (R_{\Box}) ve kalınlıkları (d) (bak. Çizelge 3.11, 3.12, 3.13 ve 3.14) Eş. (3.6)'da kullanılarak, filmlerin özdirençleri hesaplandı.

t=30 dakika ve 180 dakika büyütme sürelerinde, farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}) hazırlanan AZO filmlerin özdirençlerinin çalışma basıncı ile değişimi Şekil 4.53'de verilmiştir. Çalışma basıncı arttıkça, AZO filmlerin kalınlığı ve özdirenci azalmaktadır. P_{Ar} =80 mTorr'da büyütülen AZO film, t=30 dakika ve 180 dakika büyütme süresinde hazırlanan örnek setleri içinde, en ince film olmasına karşın, bu filmin özdirenci en küçüktür. Bu deneysel sonuç, çalışma basıncının AZO filmlerin özdirenci üzerinde etkili bir parametre olduğunu ve çalışma basıncı arttıkça AZO filmlerin özdirencinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.53. P=75 W plazma gücünde, t=30 dakika ve 180 dakikada hazırlanan AZO filmlerin özdirençlerinin çalışma basıncı (P_{Ar}) ile değişimi. İçi dolu semboller deneysel verilerdir ve sürekli çizgiler göze kılavuzdur.

Farklı plazma güçlerinde, ancak aynı büyütme süresinde hazırlanan AZO filmlerin özdirençleri Şekil 4.54'de verilmiştir. Plazma gücü arttıkça filmlerin kalınlığı

artmaktadır. Buna karşın, plazma gücü P=25 W'dan 75 W'a arttırıldığında, AZO filmlerin özdirenci belirgin olarak küçülmüştür. Filmlerin kalınlıkları aynı olmadığından, filmlerin özdirencindeki bu azalmanın, plazma gücündeki artıştan kaynaklanıp kaynaklanmadığı belirsizdir. Ancak, P=100 W plazma gücünde büyütülen AZO filmin kalınlığı en büyük olmasına karşın, bu filmin özdirenci P=75 W plazma gücünde büyütülen AZO filmlerin özdirenci üzerinde etkili bir parametre olduğu ve belirli bir plazma gücünden sonra AZO filmlerin elektriksel özelliklerinin kötüleştiği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.54. P_{Ar}=80 mTorr çalışma basıncında, ancak farklı plazma güçlerinde büyütülen AZO filmlerin özdirençleri. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur.

P=75 W plazma gücünde büyütülen AZO filmlerin özdirencinin film kalınlığı ile değişimi Şekil 4.55'de verilmiştir. Film kalınlığı arttıkça AZO filmlerin özdirenci, belirgin olarak azalmıştır. Benzer sonuçlar, Wang ve arkadaşları tarafından [87] film kalınlığı ve tavlama sıcaklığının AZO filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmada da bulunmuştur.



Şekil 4.55. P=75 W plazma gücünde ve P_{Ar}=80 mTorr çalışma basıncında, ancak farklı büyütme sürelerinde büyütülen AZO filmlerin özdirençlerinin film kalınlığı ile değişimi. İçi dolu daireler deneysel verilerdir ve sürekli çizgi göze kılavuzdur.

4.4.3. AZO İnce Filmlerin Kızılötesi Dalgaboyu Aralığında Optik Yansıtması

Aynı plazma gücünde (P=75 W), t=30 dakika ve 180 dakika büyütme sürelerinde, ancak farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}) hazırlanan AZO filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın (Corning 1737F), 2,5–25 μ m dalgaboyu aralığında, ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları, sırasıyla, Şekil 4.56 ve 4.57'de verilmiştir.

t=30 dakikada büyütülen AZO filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması çok düşüktür ve bu bakımdan AZO filmler kaplanmamış cam gibi davranmaktadır (Şekil 4.56). Ancak büyütme süresi t=180 dakika olduğunda, AZO filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmaları artmıştır (Şekil 4.57). P_{Ar}=80 mTorr çalışma basıncında büyütülen ve kalınlığı en küçük olan (d=790,0 nm) AZO filmin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması en büyüktür. Bu deneysel sonuçlar, AZO filmlerin özdirencinin değişimi ile uyumludur. AZO filmlerin yansıtma katsayısı ile özdirenci arasındaki bu uyum Eş. (2.23) ile açıklanabilir. Çalışma basıncı arttıkça, AZO filmlerin özdirenci azaldığından, kızılötesi dalgaboyu aralığında filmlerin optik yansıtması artmıştır.



Şekil 4.56. t=30 dakika büyütme süresinde, farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}) hazırlanan AZO filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.



Şekil 4.57. t=180 dakika büyütme süresinde, farklı çalışma basınçlarında (P_{Ar}) hazırlanan AZO filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

Farklı plazma güçlerinde, ancak aynı büyütme süresinde hazırlanan AZO filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın, 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında, ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları Şekil 4.58'de görülmektedir. Plazma gücü P=25 W'dan 75 W'a arttırıldığında, AZO filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmaları belirgin olarak artmıştır. Ancak, P=100 W plazma gücünde büyütülen AZO filmin kalınlığı en büyük olmasına karşın, kızılötesi dalgaboyu aralığında bu filmin optik yansıtması, P=75 W'da büyütülen AZO filmin optik yansıtmasından daha küçüktür. Bu deneysel sonuçlar, AZO filmlerin özdirencindeki değişim ile uyumludur.



Şekil 4.58. Farklı plazma güçlerinde büyütülen AZO filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

P=75 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlıkları farklı olan AZO filmler ile kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları Şekil 4.59'da görülmektedir. Film kalınlığı d=124,9 nm'den 555,2 nm'ye artınca, kızılötesi dalgaboyu aralığında, AZO filmlerin optik yansıtması belirgin olarak artmıştır. Ancak, kalınlıkları 555,2 nm ve 784,0 nm olan filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmaları arasında büyük fark yoktur. Bunun nedeni, bu iki filmin özdirençlerinin birbirine yakın olmasıdır (bak. Şekil 4.55).



Şekil 4.59. P=75 W plazma gücünde büyütülen, farklı kalınlıktaki AZO filmlerin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

Bu tez çalışmasında büyütülen AZO ince filmlerin optik ve elektriksel karakterizasyonları sonucunda elde edilen deneysel bulgular, kopartma gazı basıncının, plazma gücünün ve film kalınlığının AZO filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması üzerinde etkili parametreler olduğunu göstermektedir. Bu AZO filmlerin görünür bölgede ortalama optik geçirgenlikleri (kalınlıkları 1243 nm ve 1052 nm olan filmler hariç) % 80'in üzerindedir.

4.5. Düşük Yayıcı Kaplama Üretimi ve Karakterizasyonu

Tasarımı yapılan düşük yayıcı kaplamaların görünür bölge optik geçirgenlikleri UV-VIS-NIR spektrofotometre ve kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmaları FTIR cihazı ile ölçüldü. Düşük yayıcı kaplamaların yayma oranları, (8 µm dalgaboyu için), Eş. (2.5) kullanılarak hesaplandı ve elde edilen yayma oranı değerleri Avrupa standardı EN6732'e göre düzeltildi.

4.5.1. TiN_x-Bazlı Düşük Yayıcı Kaplamalar

Bu tez çalışmasında, görünür bölgede (380-780 nm dalgaboyu aralığı) ortalama optik geçirgenliği en büyük (% 33,2) ve yayma oranı en küçük (ϵ =0,51) olan TiN_x ince filmler, P=135 W plazma gücünde ve P_{Ar}=6 mTorr çalışma basıncında büyütüldü (bak. Kesim 4.1.1 ve 4.1.6). Filmin kalınlığı 20 nm'dir. Bu filmin görünür bölgede ortalama optik yansıtması % 32,1'dir. Görünür bölgede optik geçirgenliği arttırmak ve optik yansıtmayı azaltmak amacıyla, metalik katman olarak bu TiN_x film, dielektrik katman olarak DLC veya AZO ince filmler kullanılarak, dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şekilleniminde düşük yayıcı kaplamalar üretildi. Bu TiN_x-bazlı düşük yayıcı kaplamalar, dielektrik film çeşidine ve film kalınlığına bağlı olarak, DLC1/TiN_x/DLC1, DLC2/TiN_x/DLC2 ve AZO/TiN_x/AZO olarak adlandırıldı (Çizelge 3.6).

4.5.1.1. DLC/TiN_x/DLC Düşük Yayıcı Kaplamalar

Cam alttaş (Corning 1737F) üzerinde DLC1/TiN_x/DLC1 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların, 350–1100 nm dalgaboyu aralığında, ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.60 (a) ve (b)'de verilmiştir. Bu düşük yayıcı kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği ve ortalama optik yansıtması, sırasıyla, % 37,3 ve 21,8 olarak belirlendi.

DLC1/TiN_x/DLC1 şekillenimindeki düşük yayıcı kaplamanın, TiN_x filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μ m dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtması Şekil 4.61'de görülmektedir. Kızılötesi dalgaboyu aralığında, TiN_x film ve DLC1/TiN_x/DLC1 düşük yayıcı kaplamanın optik yansıtmaları arasında dikkate değer bir fark gözlenmedi.



Şekil 4.60. Cam alttaş üzerinde DLC1/TiN_x/DLC1 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. TiN_x filmin kalınlığı 20 nm, DLC1 filmlerin kalınlığı 19 nm'dir. "1. katman DLC1 film" cam alttaşın üzerindeki ilk katman, "2. katman DLC1 film" ise TiN_x film üzerindeki katmandır.



Şekil 4.61. Cam alttaş üzerinde DLC1/TiN_x/DLC1 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, TiN_x ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

TiN_x ince film ile kıyaslandığında, DLC1/TiN_x/DLC1 kaplamanın, görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği % 4,1 artmış, ortalama optik yansıtması ise % 10,3 azalmış, ancak yayma oranı (ϵ =0,51) değişmemiştir. DLC filmin kalınlığının DLC/TiN_x/DLC düşük yayıcı kaplamanın görünür bölgede optik geçirgenliği ve optik yansıtması ile kızılötesi bölgede optik yansıtması üzerindeki etkisini araştırmak için, DLC filmin kalınlığı arttırılarak (d=56 nm), aynı cam alttaş üzerinde, metalik katmanı TiN_x ve dielektrik katmanı DLC olan bir düşük yayıcı kaplama (DLC2/TiN_x/DLC2) daha üretildi.

DLC2/TiN_x/DLC2 düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.62 (a) ve (b)'de görülmektedir. Bu kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği ve ortalama optik yansıtması, sırasıyla, % 41,4 ve 6,48 olarak bulundu.


Şekil 4.62. Cam alttaş üzerinde DLC2/TiN_x/DLC2 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. TiN_x filmin kalınlığı 20 nm, DLC2 filmlerin kalınlığı 56 nm'dir.

DLC2/TiN_x/DLC2 düşük yayıcı kaplamanın, TiN_x filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtması Şekil 4.63'de görülmektedir. TiN_x film ile DLC2/TiN_x/DLC2 düşük yayıcı kaplamanın kızılötesi

dalgaboyu aralığındaki optik yansıtma spektrumları arasında dikkate değer bir fark gözlenmedi. DLC2/TiN_x/DLC2 düşük yayıcı kaplamanın yayma oranı ϵ =0,49'dur.



Şekil 4.63. Cam alttaş üzerinde DLC2/TiN_x/DLC2 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, TiN_x ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μ m dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

TiN_x ince film ile kıyaslandığında, DLC2/TiN_x/DLC2 kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği % 8,2 artmış, ortalama optik yansıtması % 25,6 azalmış, ve yayma oranı 0,51'den 0,49'a küçülmüştür. Bu deneysel bulgular, daha kalın (d=56 nm) DLC filmler içeren DLC2/TiN_x/DLC2 düşük yayıcı kaplamanın, daha ince (d=19 nm) DLC filmler içeren düşük yayıcı kaplamaya kıyasla, TiN_x ince filmin görünür bölgedeki ortalama optik geçirgenliğinde daha büyük bir artış sağladığını göstermektedir. Ayrıca, DLC filmin kalınlığı 19 nm yerine 56 nm yapılarak üretilen düşük yayıcı kaplamanın görünür bölgede ortalama optik yansıtması yaklaşık % 25 azalmıştır. İki düşük yayıcı kaplamada (DLC1/TiN_x/DLC1 ve DLC2/TiN_x/DLC2) aynı kalınlıkta (20 nm) TiN_x ince film kullanıldığından, bu kaplamaların yayma oranları birbirine çok yakındır.

4.5.1.2. AZO/TiN_x/AZO Düşük Yayıcı Kaplamalar

Cam alttaş üzerinde AZO/TiN_x/AZO şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350-1100 nm dalgaboyu aralığında



ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.64 (a) ve (b)'de verilmiştir.

Şekil 4.64. Cam alttaş üzerinde AZO/TiN_x/AZO şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. TiN_x filmin kalınlığı 20 nm, AZO filmlerin kalınlığı 32 nm'dir.

 $AZO/TiN_x/AZO$ kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği ve optik yansıtması, sırasıyla, % 41,0 ve 20,8 olarak belirlendi.

AZO/TiN_x/AZO kaplamanın, TiN_x filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında kızılötesi optik yansıtması Şekil 4.65'de görülmektedir. TiN_x film ile AZO/TiN_x/AZO kaplamanın kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtma spektrumları arasında önemli bir fark yoktur. AZO/TiN_x/AZO kaplamanın yayma oranı ϵ =0,54'tür.

TiN_x ince film ile kıyaslandığında, AZO/TiN_x/AZO kaplamanın görünür bölgede (380-780 nm dalgaboyu aralığı) ortalama optik geçirgenliği % 7,8 artmış, ortalama optik yansıtması % 11,3 azalmış ve yayma oranı 0,51'den 0,54'e artmıştır.



Şekil 4.65. Cam alttaş üzerinde AZO/TiN_x/AZO şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, TiN_x ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

4.5.2. Gümüş-Bazlı Düşük Yayıcı Kaplamalar

Bu tez çalışmasında, düşük yayıcı kaplamaların metal katman olarak kullanılmak üzere farklı plazma güçlerinde ve farklı kalınlıklarda Ag filmler hazırlandı ve karakterizasyonları yapıldı (bak. Kesim 3.3 ve 4.2). Bu filmlerden 50 W plazma

gücünde büyütülen ve kalınlığı 13 nm olan Ag film, görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe ve kızılötesi bölgede yüksek optik yansıtmaya sahip olması nedeniyle, tasarlanan düşük yayıcı kaplamaların metal katmanı olarak seçildi. Görünür bölgede optik geçirgenliğini arttırmak için, dielektrik katman olarak DLC veya AZO ince filmler kullanılarak, cam alttaş üzerine dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şekilleniminde düşük yayıcı kaplamalar üretildi. Üretilen Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamalar DLC2/Ag/DLC2 ve AZO/Ag/AZO olarak adlandırıldı (Çizelge 3.15).

4.5.2.1. DLC/Ag/DLC Düşük Yayıcı Kaplamalar

DLC2/Ag/DLC2 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.66 (a) ve (b)'de verilmiştir. Bu kaplamalarda kullanılan Ag filmin görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği ve ortalama optik yansıtması, sırasıyla, % 62,1 ve 33,8'dir. DLC2/Ag/DLC2 kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği ve ortalama optik yansıtması, sırasıyla, % 62,1 ve 33,8'dir. DLC2/Ag/DLC2 kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği ve ortalama optik yansıtması, sırasıyla, % 73,6 ve 15,4'tür.

DLC2/Ag/DLC2 kaplamanın, Ag filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları Şekil 4.67'de karşılaştırılmıştır. Kızılötesi dalgaboyu aralığında, DLC2/Ag/DLC2 kaplamanın optik yansıtması Ag filme kıyasla biraz büyüktür. Bu Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamanın ve Ag filmin yayma oranları, sırasıyla, ϵ =0,044 ve 0,062'dir.

Gümüş ince film ile kıyaslandığında, DLC2/Ag/DLC2 kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği % 11,5 artmış, ortalama optik yansıtması % 18,4 azalmış ve yayma oranı ϵ =0,062'den ve 0,044'e küçülmüştür.



Şekil 4.66. Cam alttaş üzerinde DLC2/Ag/DLC2 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Ag filmin kalınlığı yaklaşık 13 nm, DLC filminin kalınlığı 56 nm'dir.



Şekil 4.67. Cam alttaş üzerinde DLC2/Ag/DLC2 şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, Ag ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

4.5.2.2. AZO/Ag/AZO Düşük Yayıcı Kaplamalar

Cam alttaş üzerinde AZO/Ag/AZO şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm dalgaboyu aralığında ölçülen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.68 (a) ve (b)'de verilmiştir. Aynı alttaş üzerinde büyütülen Ag filmin görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği ve optik yansıtması, sırasıyla, % 54,1 ve 44,2'dir. AZO/Ag/AZO düşük yayıcı kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği ve optik yansıtması, sırasıyla, % 74,4 ve 19,2'dir.

AZO/Ag/AZO kaplamanın, Ag filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları Şekil 4.69'da kıyaslanmıştır. AZO/Ag/AZO düşük yayıcı kaplamanın kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması Ag filme kıyasla biraz büyüktür. Düşük yayıcı kaplamanın ve bu düşük yayıcı kaplamada kullanılan Ag filmin yayma oranları, sırasıyla, ϵ =0,027 ve 0,042'dir.

Ag ince film ile kıyaslandığında, AZO/Ag/AZO kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği % 20,3 artmış, ortalama optik yansıtması % 25 azalmış ve yayma oranı 0,042'den 0,027'ye azalmıştır.



Şekil 4.68. Cam alttaş üzerinde AZO/Ag/AZO şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın ve bu kaplamayı oluşturan katmanların 350–1100 nm

dalgaboyu aralığında ölçülen (a) optik geçirgenlik ve (b) optik yansıtma spektrumları. Ag filmin kalınlığı 13 nm, AZO filminin kalınlığı 32 nm'dir.



Şekil 4.69. Cam alttaş üzerinde AZO/TiNx/AZO şekilleniminde büyütülen düşük yayıcı kaplamanın, TiN_x ince filmin ve kaplanmamış cam alttaşın 2,5–25 μm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtma spektrumları.

Bu tez çalışmasında hazırlanan TiN_x-bazlı ve Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamaların 600 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliği, görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği ve optik yansıtması ile yayma oranları Çizelge 4.6'da toplu olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi, AZO/Ag/AZO kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği en büyük ve kızılötesi bölgede yayma oranı en küçüktür (yani, kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması en büyüktür).

Literatürde, düşük yayıcı kaplamaların metalik katmanı olarak kullanılan TiN filmlerin görünür bölgede optik geçirgenliklerinin arttırılması ve kızılötesi bölgede yayma oranlarının azaltılması ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmaların bazılarında alüminyum (Al) [15] ve vanadyum (V) [139] gibi metallerle katkılanan TiN filmlerin yayma oranlarının azaltılması hedeflenmiştir. Al katkılanan TiN filmlerde, Al yüzdesi arttıkça, filmlerin görünür bölgede optik geçirgenlikleri % 30'dan % 45'e artmasına karşın, yayma oranları da 0,79'dan 0,94'e artmıştır. V katkılanan TiN filmlerde ise, V yüzdesi arttıkça, filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması % 52'den %

80'e artmıştır. Ancak, bu filmlerin görünür bölgede optik geçirgenlikleri düşüktür (% 11–14).

TiN ince filmin titanyum dioksit (TiO₂) dielektrik katmanları arasında TiO₂/TiN/TiO₂ şekilleniminde büyütüldüğü çalışmada [15], TiN_x ince film ile kıyaslandığında, TiO₂/TiN/TiO₂ kaplamanın (600 nm dalgaboyundaki) optik geçirgenliğinin % 10'dan % 48'e arttığı rapor edilmiştir. Bu kaplamanın yayma oranı 0,56'dır.

Çizelge 4.6. TiN_x ve Ag ince filmler ile düşük yayıcı kaplamaların 600 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliği, TiN_x ve Ag ince filmlerin ve düşük yayıcı kaplamaların 8 μ m dalgaboyundaki yayma oranları ve bu kaplamaların görünür bölgede (380-780 nm dalgaboyu aralığında) ortalama optik geçirgenliği.

Metalik/metal katman			Düşük yayıcı kaplama			
Film	Optik geçirgenlik T _{λ=600 nm} (%)	Yayma oranı	Kaplama kodu	Optik geçirgenlik T _{λ=600 nm} (%)	Yayma oranı	Ortalama optik geçirgenlik T _{λ=380-780 nm} (%)
TiNx	33,8	0,51	DLC1/TiN _x /DLC1	39,0	0,51	37,3
TiNx	33,8	0,51	DLC2/TiN _x /DLC2	45,0	0,49	41,4
TiN _x	33,8	0,51	AZO/TiN _x /AZO	41,4	0,54	41,0
Ag	60,1	0,062	DLC2/Ag/DLC2	77,5	0,044	73,6
Ag	51,1	0,042	AZO/Ag/AZO	75,8	0,027	74,4

Çizelge 4.6'da sunulan deneysel verilerden, TiN_x ince film ile kıyaslandığında, DLC2/TiN_x/DLC2 düşük yayıcı kaplamanın (600 nm dalgaboyundaki) optik geçirgenliğinin % 33,8'den % 45,0'e; AZO/TiN_x/AZO düşük yayıcı kaplamanın optik geçirgenliğinin ise % 33,8'den % 41,4'e arttığı anlaşılmaktadır. Bu kaplamaların yayma oranları sırasıyla 0,49 ve 0,54'tür. Benzer şekilde, DLC2/TiN_x/DLC2 ve AZO/TiN_x/AZO kaplamaların 600 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliğinde, sırasıyla, % 11,2 ve % 7,6'lık artış meydana gelmiştir. Bu artışlar, TiO₂/TiN/TiO₂ [15] kaplamaların optik geçirgenliğinde meydana gelen artıştan (% 30) oldukça küçüktür. Ancak, bu tez çalışmasında üretilen DLC2/TiN_x/DLC2 ve AZO/TiN_x/AZO düşük yayıcı kaplamaların yayma oranları daha küçüktür, yani kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmaları daha büyüktür.

Literatürde, düşük yayıcı kaplamaların dielektrik katmanı olarak DLC filmlerin kullanıldığı çok az sayıda çalışma mevcuttur [18, 19]. Bu çalışmaların ilkinde [18] incelenen D/M/D/M/D şekilleniminde metal katman olarak AgCu alaşımı kullanılan düşük yayıcı kaplamanın en yüksek optik geçirgenliği (750 nm dalgaboyunda) % 50 ve kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması % 90 olarak rapor edilmiştir. Diğer çalışmada [19] incelenen D/M/D şekillenimindeki ve metal katmanı Ag olan düşük yayıcı kaplamanın 400–700 nm dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenliğinin % 60–70 aralığında ve kızılötesi dalgaboyu aralığındaki optik yansıtmasının da % 95–97 aralığında olduğu belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında üretilen DLC2/Ag/DLC2 düşük yayıcı kaplamanın 400–700 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenliğinin % 70–80 aralığında ve kızılötesi dalgaboyu aralığındaki optik yansıtmasının da % 95–99 aralığında olduğu belirtenmiş olup, söz konusu kaplama için elde edilen düşük yayıcılık performansı literatürden iyi durumdadır. Bu kaplama pencere camları üzerinde düşük yayıcılık uygulamaları için umut vaat edici özelliklere sahiptir.

Literatürde düşük yayıcı kaplamaların metal katmanı olarak Ag, dielektrik katmanı olarak AZO filmlerin kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma mevcuttur [86, 140]. Anılan çalışmalarda 13 nm kalınlığında Ag film ile hazırlanan AZO/Ag/AZO kaplamaların görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği yaklaşık % 70 olarak elde edilmiş ve kaplamaların kızılötesi dalgaboyu aralığındaki radyasyonun yaklaşık % 97'sini yansıttığı belirtilmiştir. 19 nm kalınlığındaki Ag film ile hazırlanan AZO/Ag/AZO kaplamaların optik ve elektriksel özelliklerinin, AZO film kalınlığına bağlı değişiminin incelendiği bir çalışmada [141], bu kaplamada kullanılan metal Ag filmler ile dielektrik AZO katmanların kırma indisleri arasındaki büyük farkın plazmon çiftlenimine (plasmon coupling) neden olacağı, bu durumun da görünür bölge dalgaboyu aralığında yüksek optik geçirgenlik (> % 80) sağlayacağı belirtilmiştir. Bu çalışmada [141], 36 nm kalınlığındaki AZO film ile hazırlanan AZO/Ag/AZO kaplamanın sahip olduğu yüksek optik geçirgenlik, Ag katmanda oluşan yüzey plazmon rezonansına atfedilmiştir. Bu tez

çalışmasında üretilen AZO/Ag/AZO düşük yayıcı kaplamanın görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği % 74,4 ve kızılötesi dalgaboyu aralığındaki optik yansıtması da % 95–99 aralığındadır. Bu örnekte Ag üzerine AZO kaplandığında gözlenen görünür bölgedeki optik geçirgenlik artışı da, üzerine dielektrik kaplanan metallerde gözlenebilen yüzey plazmon rezonansı ile ilişkilendirilebilir. Ag üzerine AZO kaplandığında görünür bölgedeki optik geçirgenlik geçirgenlik maksimumu kızılötesi bölgeye kaymıştır. Bu kaplamanın düşük yayıcılık performansı da literatürdeki çalışmalardan daha üstündür ve pencere camları üzerinde düşük yayıcılık uygulamaları için gerekli koşulları sağlamaktadır.

TiN_x ve Ag ince filmler ile kıyaslandığında, DLC2/Ag/DLC2 ve AZO/Ag/AZO düşük yayıcı kaplamaların yayma oranlarında küçük bir azalma olduğu dikkat çekmektedir (Çizelge 4.6). Bu azalmanın nedenini anlamak için, düşük yayıcı kaplamalarda metalik/metal katman olarak kullanılan TiN_x veya Ag ince filmler ile dielektrik katman olarak kullanılan DLC veya AZO ince filmlerin ara yüzeylerinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerektiği düşünülmektedir. Böylece, TiN_x veya Ag ince filmlerin DLC veya AZO ince filmler üzerinde çekirdeklenme mekanizmalarının daha iyi anlaşılması mümkün olacaktır.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şekilleniminde, görünür bölge dalgaboyu aralığında yüksek optik geçirgenliğe ve kızılötesi dalgaboyu aralığında yüksek optik yansıtmaya sahip düşük yayıcı kaplamaların hazırlanması amaçlandı. Düşük yayıcı kaplamaların metal katmanı olarak, farklı büyütme koşullarında hazırlanan, titanyum nitrür (TiN_x) veya gümüş (Ag) ince fimler ve dielektrik katmanı olarak elmas-benzeri karbon (DLC) veya alüminyum-katkılı çinko oksit (AZO) ince filmler kullanıldı. Ayrıca, film büyütme koşullarının AZO filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtmasına etkisi ayrıntılı olarak incelendi.

Bu çalışmada hazırlanan düşük yayıcı kaplamalarda, metalik katman olarak kullanılan TiN_x ince filmler, TiN hedeften DC magnetron kopartma yöntemiyle cam alttaş üzerinde büyütüldü. Farklı büyütme koşullarında (plazma gücü, büyütme süresi) TiN_x ince filmler hazırlandı. Büyütme parametrelerinin TiN_x ince filmlerin görünür bölgede optik geçirgenliği ve yayma oranı üzerindeki etkileri araştırıldı. Farklı plazma gücü (P) arttıkça, dielektrik fonksiyonunun gerçel kısmının (ε_1) daha büyük negatif değerler aldığı, kristal özelliğinin arttığı, daha stokiyometrik olarak büyüdüğünü, daha düşük özdirenç ve daha küçük kızılötesi yayma oranına sahip olduğu belirlendi. Bu deneysel sonuçlar, plazma gücünün TiN_x ince filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması ve yayma oranı üzerinde etkili bir parametre olduğunu ve plazma gücü değiştirilerek bu niceliklerin ayarlanabileceğini göstermektedir. P=135 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı 157,9 nm olan TiN_x filmin kızılötesi yayma oranı (ϵ =0,17) en küçüktür ve bu film görünür bölgede optik olarak geçirgen değildir.

Film kalınlığının TiN_x ince filmlerin görünür bölgede optik geçirgenliği ve kızılötesi yayma oranı üzerindeki etkisini araştırmak için, belirli bir plazma gücünde ancak kalınlıkları farklı olan TiN_x ince filmler büyütüldü. P=70 W ve 135 W plazma güçlerinde büyütülen TiN_x filmler için film kalınlığı, sırasıyla, d=14,3 nm'den 433,4 nm'ye ve d=20,0 nm'den 157,9 nm'ye artınca, görünür bölgede, filmlerin optik geçirgenliğinin azaldığı ve optik yansıtmasının arttığı belirlendi. Bu tez çalışmasında, P=135 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı 20,0 nm olan TiN_x filmin görünür

bölgede ortalama optik geçirgenliği en büyük (% 33,2) ve yayma oranı (ϵ =0,51) en küçüktür.

Bu çalışmada üretilen düşük yayıcı kaplamalarda metal katman olarak kullanılan Ag ince filmler, farklı büyütme koşullarında, Ag hedeften RF magnetron kopartma yöntemiyle cam alttaş üzerinde büyütüldü. Büyütme parametrelerinin Ag ince filmlerin görünür bölgede optik geçirgenliği ve yayma oranı üzerindeki etkileri araştırıldı. Farklı plazma güçlerinde büyütülen ancak kalınlıkları aynı (d=13 nm) olan Ag film örneklerde, plazma gücü arttıkca, filmlerin kırma indisi artmakta ve soğurma sabiti azalmaktadır. Bu deneysel verilerden, plazma gücü arttıkça, Ag filmlerin paketleme yoğunluğunun arttığı sonucuna varıldı. Bu nedenle, yüksek plazma gücünde büyütülen Ag filmlerin optik geçirgenliği düşük ve optik yansıtması yüksek olmaktadır. Ayrıca, plazma gücü arttıkça, Ag filmlerin kristal özelliğinin arttığı ve alttaş üzerinde sürekli olarak büyüdükleri, daha düşük özdirenç ve daha küçük kızılötesi yayma oranına sahip oldukları belirlendi. P=100 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı 13 nm olan Ag filmin kızılötesi yayma oranı (ϵ =0,028) en küçüktür ve bu filmin görünür bölgede ortalama optik geçirgenliği % 44,8'dir. Film kalınlığının, görünür bölgede filmlerin optik geçirgenliği ve kızılötesi yayma oranı üzerinde etkisini incelemek için, belirli plazma güçlerinde, ancak farklı kalınlıkta Ag ince filmler hazırlandı. Film kalınlığı arttıkça, plazma gücünden bağımsız olarak, Ag filmlerin görünür bölgede optik geçirgenliğinin azaldığı ve optik yansıtmasının arttığı belirlendi. P=50 W plazma gücünde büyütülen ve kalınlığı 13 nm olan Ag film, görünür bölgede yüksek ortalama optik geçirgenliğe (% 53,4) ve kızılötesi dalgaboyu aralığında düşük yayma oranına (ϵ =0,097) sahiptir.

Düşük yayıcı kaplamalarda dielektrik katman olarak kullanılan DLC ince filmler, grafit hedeften DC magnetron kopartma yöntemiyle cam alttaş üzerinde büyütüldü. Nanoindentasyon yöntemiyle yapılan sertlik ölçümlerinden, belirli bir plazma gücünde (P=60 W) ancak farklı kopartma gazı basınçlarında (P_{Ar}) büyütülen DLC filmlerde, P_{Ar} arttıkça, filmlerin sertliğinin azaldığı belirlendi. DLC film örneklerin ölçülen Raman spektrumlarının değerlendirilmesi sonucunda, kopartma gazının basıncı arttıkça, fotolüminesans arkaplanının eğiminin ve dolayısıyla filmlerin hidrojen (H) içeriğinin arttığı saptandı. P_{Ar}=2 mTorr ve 11 mTorr çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin, H içeriğine bağlı olarak, DLCH özellikleri taşıdığı, diğer çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin ise polimer-benzeri özellikler taşıdığı belirlendi. Bu deneysel bulgular sertlik ölçümlerinin sonuçları ile uyumludur; yani, düşük çalışma gazı basıncında büyütülen DLC filmler, yüksek çalışma gazı basıncında büyütülen DLC filmlere kıyasla, mekanik olarak daha yumuşaktır. Görünür bölgede daha yüksek optik geçirgenlik elde etmek amacıyla, P=60 W plazma gücünde ve P_{Ar}=80 mTorr çalışma basıncında, ancak farklı büyütme sürelerinde DLC filmler hazırlandı. Kalınlığı 282,1 nm olan DLC film hariç, diğer DLC filmlerin görünür bölgede optik geçirgenliğinin % 85'den büyük olduğu belirlendi.

Düşük yayıcı kaplamalarda dielektrik katman olarak kullanılan ve saydam iletken oksit olan AZO ince filmler, ağırlıkça % 2'si alüminyum oksit (Al₂O₃) ve % 98'i çinko oksit (ZnO) olan bir hedeften RF magnetron kopartma yöntemiyle cam alttaş üzerinde büyütüldü. t=30 dakika ve 180 dakika büyütme sürelerinde, ancak farklı çalışma basınçlarında büyütülen AZO filmlerde, çalışma basıncı arttıkça, AZO filmlerin kalınlığının ve özdirencinin azaldığı gözlendi. PAr=80 mTorr çalışma basıncında ve P=75 W plazma gücünde büyütülen AZO filmin özdirenci en küçüktür. Bu çalışma basıncında ve plazma gücünde, ancak farklı büyütme sürelerinde hazırlanan (yani, kalınlıkları farklı olan) AZO filmlerde, film kalınlığı arttıkça özdirencin belirgin olarak azaldığı belirlendi. Ancak, film kalınlığı d=555,2 nm'ye ulaştıktan sonra, film büyütme süresi artırılarak büyütülen daha kalın AZO filmlerin özdirencinde büyük bir azalma gözlenmedi. AZO filmlerin 2,5-25 µm dalgaboyu aralığında ölçülen kızılötesi optik yansıtması, bu filmlerin özdirencindeki değişim ile uyumludur. AZO filmlerin plazma kenarının kızılötesi dalgaboyu aralığında olduğu belirlendi. Ag ve TiN_x filmlerde ise plazma kenarı görünür bölgededir. Bunun nedeni, Ag ve TiNx filmlerin özdirencinin, AZO filmlerin özdirencine kıyasla, çok küçük olmasıdır. AZO ince filmlerin optik ve elektriksel karakterizasyonu sonucunda elde edilen deneysel bulgular, çalışma basıncının, plazma gücünün ve film kalınlığının AZO filmlerin kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması üzerinde etkili parametreler olduğunu göstermektedir. AZO filmlerin görünür bölgede ortalama optik geçirgenlikleri (kalınlıkları 1243 nm ve 1052 nm olan AZO filmler hariç) % 80'in üzerindedir. P=75 W plazma gücünde ve P_{Ar}=80 mTorr çalışma basıncında büyütülen ve uygun kalınlıkta olan AZO film, tasarımı yapılan düşük yayıcı kaplamaların dielektrik katmanı olarak seçildi.

Dielektrik katmanları DLC veya AZO ince filmler olan TiN_x-bazlı ve Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamalar cam alttaşlar üzerinde D/M/D şekilleniminde büyütüldü. Dielektrik katmanları DLC1 (d=19 nm), DLC2 (d=56 nm) ve AZO (d=32 nm) filmler olan TiNxbazlı düşük yayıcı kaplamaların görünür bölgede ortalama optik geçirgenlikleri, sırasıyla, % 37,3, 41,4 ve 41,0 olarak ölçüldü. Bu kaplamaların yayma oranları, sırasıyla, 0,51, 0,49 ve 0,54'tür. Dielektrik katmanları DLC2 (d=56 nm) ve AZO (d=32 nm) filmler olan Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamaların görünür bölgede ortalama optik geçirgenlikleri, sırasıyla, % 73,6 ve 74,4 olarak ölçüldü. Bu kaplamaların yayma oranları, sırasıyla, 0,044 ve 0,027'dir. TiN_x ince film ile kıyaslandığında, dielektrik katmanları DLC ve AZO ince filmler olan TiNx-bazlı düşük yayıcı kaplamaların görünür bölgede ortalama optik geçirgenlikleri yaklaşık % 8; Ag ince film ile kıyaslandığında ise, dielektrik katmanları DLC ve AZO ince filmler olan Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamaların görünür bölgede ortalama optik geçirgenlikleri, sırasıyla, % 11,5 ve 20,3 daha büyüktür. TiN_x ve Ag ince filmler ile kıyaslandığında, TiN_x-bazlı ve Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamaların (DLC1/TiNx/DLC1 ve AZO/TiNx/AZO kaplamalar hariç) yayma oranında küçük bir azalma olduğu belirlendi. Bu azalmanın nedenini anlamak için, düşük yayıcı kaplamalarda metalik/metal katman olarak kullanılan TiNx veya Ag ince filmler ile dielektrik katman olarak kullanılan DLC veya AZO ince filmlerin arayüzeylerinin ayrıntılı olarak incelenmesi gerektiği değerlendirilmektedir. Böylece, TiNx veya Ag ince filmlerin DLC veya AZO ince filmler üzerinde çekirdeklenme mekanizmaları daha iyi anlaşılabilir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında D/M/D şekilleniminde büyütülen TiN_x-bazlı düşük yayıcı kaplamalar için elde edilen görünür bölgedeki optik geçirgenlik ve yayma oranı değerleri, TiN_x ince filmlerin pencere camları üzerinde kullanılması için gerekli optik geçirgenlik ve yayma oranı değerlerine sahip olmamakla birlikte, kalın TiN_x filmler görünür bölge geçirgenliği gerektirmeyen çevresel ısı etkilerinin minimuma indirilmesi gereken düşük yayıcı uygulamalarında kullanılabilirler. Bu tez çalışmasında üretilen DLC/Ag/DLC düşük yayıcı kaplamanın, 400-700 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenliği % 70–80 ve kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması % 95–99 aralığındadır. Kızılötesi bölgede en küçük yayma oranı (ϵ =0,027) AZO/Ag/AZO düşük yayıcı kaplama için elde edildi. Bu kaplamanın, 400-700 nm dalgaboyu aralığında optik geçirgenliği % 60–87 ve kızılötesi dalgaboyu aralığında optik yansıtması % 95–99

aralığındadır. Bu Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamalar, sahip oldukları yüksek görünür bölge optik geçirgenliği ve düşük yayma oranı nedeniyle, enerji-verimli binaların camlarında kullanılabilecek niteliktedir.



KAYNAKLAR

[1] E. Cuce, C.-H. Young, S.B. Riffat, Thermal performance investigation of heat insulation solar glass: a comparative experimental study, Energy and Buildings, 86 (2015) 595-600.

[2] E. Cuce, P.M. Cuce, Vacuum glazing for highly insulating windows: Recent developments and future prospects, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 54 (2016) 1345-1357.

[3] G. Gorgolis, D. Karamanis, Solar energy materials for glazing technologies, Solar Energy Materials and Solar Cells, 144 (2016) 559-578.

[4] B.P. Jelle, S.E. Kalnæs, T. Gao, Low-emissivity materials for building applications: A state-of-the-art review and future research perspectives, Energy and Buildings, 96 (2015) 329-356.

[5] D. Kim, E. Lee, H.S. Lee, J. Yoon, Energy efficient glazing for adaptive solar control fabricated with photothermotropic hydrogels containing graphene oxide, Scientific Reports, 5 (2015) 7646.

[6] Y. Li, S. Ji, Y. Gao, H. Luo, M. Kanehira, Core-shell VO₂@TiO₂ nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings, Scientific Reports, 3 (2013) 1370.

[7] R. T. Wen, M.A. Arvizu, G.A. Niklasson, C.-G. Granqvist, Electrochromics for energy efficient buildings: Towards long-term durability and materials rejuvenation, Surface and Coatings Technology, 290 (2016) 135-139.

[8] K. Sawyer, Windows and Building Envelope Research and Development: Roadmap For Emerging Technologies, U.S. Department of Energy, Buildings Technologies Office, Washington DC, **2014**.

[9] A. Sieminski, Annual Energy Outlook 2013 Early Release Reference Case, AEO2013 Early release Rollout Presentation, 5, **2012**.

[10] S. Selkowitz, The Future of Building Energy Efficiency Progress via Global Collaboration, Lawrence Berkeley National Laboratory, **2011**.

[11] L. Long, H. Ye, How to be smart and energy efficient: A general discussion on thermochromic windows, Scientific Reports, 4 (2014) 6427.

[12] L. Lu, F. Luo, Z. Huang, W. Zhou, D. Zhu, Research on optical reflectance and infrared emissivity of TiN_x films depending on sputtering pressure, Infrared Physics & Technology, 91 (2018) 63-67.

[13] L. Lu, F. Luo, Z. Huang, W. Zhou, D. Zhu, Influence of the nitrogen flow rate on the infrared emissivity of TiN_x films, Infrared Physics & Technology, 88 (2018) 144-148.

[14] L. Lu, F. Luo, Z. Huang, W. Zhou, D. Zhu, Substrate temperature effects on infrared emissivity of TiN_x films, Surface Engineering, 35 (2019) 9-13.

[15] M. Yuste, R.E. Galindo, S. Carvalho, J. Albella, O. Sánchez, Improving the visible transmittance of low-e titanium nitride based coatings for solar thermal applications, Applied Surface Science, 258 (2011) 1784-1788.

[16] M. Yuste, R.E. Galindo, O. Sánchez, D. Cano, R. Casasola, J. Albella, Correlation between structure and optical properties in low emissivity coatings for solar thermal collectors, Thin Solid Films, 518 (2010) 5720-5723.

[17] G. Zhao, T. Zhang, T. Zhang, J. Wang, G. Han, Electrical and optical properties of titanium nitride coatings prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition, Journal of Non-Crystalline Solids, 354 (2008) 1272-1275.

[18] K. Chiba, T. Takahashi, T. Kageyama, H. Oda, Low-emissivity coating of amorphous diamond-like carbon/Ag-alloy multilayer on glass, Applied Surface Science, 246 (2005) 48-51.

[19] P. Mahtani, K.R. Leong, I. Xiao, A. Chutinan, N.P. Kherani, S. Zukotynski, Diamond-like carbon based low-emissive coatings, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95 (2011) 1630-1637.

[20] D. R. Sahu, S.-Y. Lin, J.-L. Huang, Investigation of conductive and transparent Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer coatings by electron beam evaporation, Thin Solid Films, 516 (2008) 4728-4732.

[21] H.-W. Wu, R.-Y. Yang, C.-M. Hsiung, C.-H. Chu, Influence of Ag thickness of aluminum-doped ZnO/Ag/aluminum-doped ZnO thin films, Thin Solid Films, 520 (2012) 7147-7152.

[22] D. Miao, S. Jiang, S. Shang, Z. Chen, Effect of heat treatment on infrared reflection property of Al-doped ZnO films, Solar Energy Materials and Solar Cells, 127 (2014) 163-168.

[23] K. Sun, X. Tang, C. Yang, D. Jin, Preparation and performance of lowemissivity Al-doped ZnO films for energy-saving glass, Ceramics International, 44 (2018) 19597-19602.

[24] H. Ye, X. Meng, L. Long, B. Xu, The route to a perfect window, Renewable Energy, 55 (2013) 448-455.

[25] J. Ebisawa, E. Ando, Solar control coating on glass, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 3 (1998) 386-390.

[26] X. Liu, T. Tyler, T. Starr, A.F. Starr, N.M. Jokerst, W.J. Padilla, Taming the blackbody with infrared metamaterials as selective thermal emitters, Physical Review Letters, 107 (2011) 045901.

[27] M. Arbab, Sputter-deposited low-emissivity coatings on glass, MRS Bulletin, 22 (1997) 27-35.

[28] M. W. Zemansky, R. H. Dittman, Heat and Thermodynamics, 7. Baskı, McGraw-Hill Companies, **1997**.

[29] G. Ding and M. Le, Low emissivity (low-E) coating technologies for Energy saving window applications, https://nccavs-usergroups.avs.org/wp-content/uploads/Joint2015/2015_2Ding.pdf (Erişim tarihi: **20.09.2019**)

[30] X. He, Y. Li, L. Wang, Y. Sun, S. Zhang, High emissivity coatings for high temperature application: progress and prospect, Thin Solid Films, 517 (2009) 5120-5129.

[31] T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, D. P. Dewitt, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 7. Baski, John Wiley & Sons Publisher, **2011**.

[32] B. P. Jelle, Solar radiation glazing factors for window panes, glass structures and electrochromic windows in buildings—Measurement and calculation, Solar Energy Materials and Solar Cells, 116 (2013) 291-323.

[33] C. Schaefer, G. Bräuer, J. Szczyrbowski, Low emissivity coatings on architectural glass, Surface and Coatings Technology, 93 (1997) 37-45.

[34] R. Martin-Palma, L. Vazquez, J. Martinez-Duart, Silver-based low-emissivity coatings for architectural windows: Optical and structural properties, Solar Energy Materials and Solar Cells, 53 (1998) 55-66.

[35] T-t. Chow, C. Li, Z. Lin, Innovative solar windows for cooling-demand climate, Solar Energy Materials and Solar Cells, 94 (2010) 212-220.

[36] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, Integrated low-emittance– electrochromic devices incorporating ZnS/Ag/ZnS coatings as transparent conductors, Solar Energy Materials And Solar Cells, 61 (2000) 107-112.

[37] R. J. Martín-Palma, Spectrally selective coatings on glass: solar-control and lowemissivity coatings, Journal of Nanophotonics, 3 (2009) 030305.

[38] Types of Low-e Coatings and Processes for Applying Them, http://www.slideshare.net/PPGIdeaScapes/types-of-low-e-coatings-093013 (Erişim tarihi: 20.09.2019).

[39] R. Alvarez, J.C. González, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, A. Cueva, F. Villuendas, Growth of silver on ZnO and SnO2 thin films intended for low emissivity applications, Applied Surface Science, 268 (2013) 507-515.

[40] J. Kulczyk-Malecka, P. Kelly, G. West, G. Clarke, J. Ridealgh, K. Almtoft, A. Greer, Z. Barber, Investigation of silver diffusion in TiO2/Ag/TiO2 coatings, Acta Materialia, 66 (2014) 396-404.

[41] A. Solovyev, S. Rabotkin, N. Kovsharov, Polymer films with multilayer low-E coatings, Materials Science in Semiconductor Processing, 38 (2015) 373-380.

[42] R. Meszaros, B. Merle, M. Wild, K. Durst, M. Göken, L. Wondraczek, Effect of thermal annealing on the mechanical properties of low-emissivity physical vapor deposited multilayer-coatings for architectural applications, Thin Solid Films, 520 (2012) 7130-7135.

[43] J. Finley, Heat treatment and bending of low-E glass, Thin Solid Films, 351 (1999) 264-273.

[44] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8th Edition, John Wiley & Sons Publisher, **1976**.

[45] M. Dressel, G. Grüner, Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter, Cambridge University Press, Cambridge, **2002**.

[46] M. Fox, Optical properties of solids, Oxford University Press, New York, **2001**.

[47] R. E. Hummel, Electronic properties of materials, 4th Edition, Springer Science & Business Media, **2011**.

[48] H. J. Glaser, Large area glass coating, Von Ardenne Anlagen Technik, Dresden, **2005**.

[49] J.-H. Lee, S.-H. Lee, K.-L. Yoo, N.-Y. Kim, C. Hwangbo, Deposition of multiperiod low-emissivity filters for display application by RF magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, 158 (2002) 477-481.

[50] C. Loka, H.T. Yu, K.-S. Lee, The preparation of thermally stable TiNx/Ag (Mo)/TiNx ultrathin films by magnetron sputtering, Thin Solid Films, 570 (2014) 178-182.

[51] H. Kim, T. Alford, D. Allee, Thickness dependence on the thermal stability of silver thin films, Applied Physics Letters, 81 (2002) 4287-4289.

[52] S. R. Akepati, C. Loka, H.T. Yu, K.S. Lee, Effect of TaNx on electrical and optical properties of annealed TaNx/Ag/TaNx films, Surface and Interface Analysis, 45 (2013) 1419-1423.

[53] C. Loka, K.R. Park, K.-S. Lee, Multi-functional TiO2/Si/Ag (Cr)/TiNx coatings for low-emissivity and hydrophilic applications, Applied Surface Science, 363 (2016) 439-444.

[54] H. Sahm, C. Charton, R. Thielsch, Oxidation behaviour of thin silver films deposited on plastic web characterized by spectroscopic ellipsometry (SE), Thin Solid Films, 455 (2004) 819-823.

[55] A. Sytchkova, M. Luisa Grilli, A. Rinaldi, S. Vedraine, P. Torchio, A. Piegari, F. Flory, Radio frequency sputtered Al: ZnO-Ag transparent conductor: A plasmonic nanostructure with enhanced optical and electrical properties, Journal of Applied Physics, 114 (2013) 094509.

[56] P. Lansåker, Gold-Based Nanoparticles and Thin Films: Applications to Green Nanotechnology, Doctoral Dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, **2012**.

[57] K. Seal, M. A. Nelson, Z.C. Ying, D.A. Genov, A.K. Sarychev, V.M. Shalaev, Growth, morphology, and optical and electrical properties of semicontinuous metallic films, Physical Review B, 67 (2003) 035318.

[58] M. D. Thoreson, Z. Liu, U. K. Chettiar, P. Nyga, A. V. Kildishev, V. P. Drachev, M. V. Pack, V. M. Shalaev, Studies on metal-dielectric plasmonic structures, Sandia Report SAND2009-7034, Sandia National Laboratories, United States, 41 (2010) 1-68.

[59] S. Ducourtieux, V. Podolskiy, S. Grésillon, S. Buil, B. Berini, P. Gadenne, A. Boccara, J. Rivoal, W. Bragg, K. Banerjee, Near-field optical studies of semicontinuous metal films, Physical Review B, 64 (2001) 165403.

[60] C. Charton, M. Fahland, Optical properties of thin Ag films deposited by magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, 174 (2003) 181-186.

[61] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, Optical properties and plasmonic performance of titanium nitride, Materials, 8 (2015) 3128-3154.

[62] H. Z. Durusoy, Ö. Duyar, A. Aydınlı, F. Ay, Influence of substrate temperature and bias voltage on the optical transmittance of TiN films, Vacuum, 70 (2003) 21-28.

[63] Y. Jeyachandran, S.K. Narayandass, D. Mangalaraj, S. Areva, J. Mielczarski, Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering, Materials Science and Engineering: A, 445 (2007) 223-236.

[64] M. Cortie, J. Giddings, A. Dowd, Optical properties and plasmon resonances of titanium nitride nanostructures, Nanotechnology, 21 (2010) 115201.

[65] U. Guler, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, Nanoparticle plasmonics: going practical with transition metal nitrides, Materials Today, 18 (2015) 227-237.

[66] G. V. Naik, J.L. Schroeder, X. Ni, A.V. Kildishev, T.D. Sands, A. Boltasseva, Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths, Optical Materials Express, 2 (2012) 478-489.

[67] Z.-Y. Yang, Y.-H. Chen, B.-H. Liao, K.-P. Chen, Room temperature fabrication of titanium nitride thin films as plasmonic materials by high-power impulse magnetron sputtering, Optical Materials Express, 6 (2016) 540-551.

[68] C. M. Zgrabik, E.L. Hu, Optimization of sputtered titanium nitride as a tunable metal for plasmonic applications, Optical Materials Express, 5 (2015) 2786-2797.

[69] V. Shankernath, K.L. Naidu, M.G. Krishna, K. Padmanabhan, Tunable surface plasmon resonances in sputtered titanium nitride thin films, AIP Conference Proceedings, AIP Publishing, **2016**, pp. 080072.

[70] E. Langereis, S. Heil, H. Knoops, W. Keuning, M. Van de Sanden, W. Kessels, In situ spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition, Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (2009) 073001.

[71] S. Adachi, M. Takahashi, Optical properties of TiN films deposited by direct current reactive sputtering, Journal of Applied Physics, 87 (2000) 1264-1269.

[72] F. Mehmood, R. Pachter, N.R. Murphy, W.E. Johnson, Electronic and optical properties of titanium nitride bulk and surfaces from first principles calculations, Journal of Applied Physics, 118 (2015) 195302.

[73] P. Patsalas, S. Logothetidis, Optical, electronic, and transport properties of nanocrystalline titanium nitride thin films, Journal of Applied Physics, 90 (2001) 4725-4734.

[74] P. Patsalas, S. Logothetidis, C. Dimitriadis, In-Situ Optical Characterization of Titanium Nitride Thin Films for Applications in Microelectronics, MRS Online Proceedings Library Archive, 569 (1999).

[75] D. Demarchi, A. Tagliaferro, Carbon for sensing devices, Springer International Publishing, Switzerland, **2015**.

[76] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, Materials science and engineering: R: Reports, 37 (2002) 129-281.

[77] Y. Li, L. Xu, H. Liu, Y. Li, Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction, Chemical Society Reviews, 43 (2014) 2572-2586.

[78] P. Mahtani, Optical and Structural Characterization of Amorphous Carbon Films, Master of Applied Science, Department of Electrical and Computer Engineering University of Toronto, **2010**.

[79] A. Tibrewala, E. Peiner, R. Bandorf, S. Biehl, H. Lüthje, Transport and optical properties of amorphous carbon and hydrogenated amorphous carbon films, Applied Surface Science, 252 (2006) 5387-5390.

[80] C. Casiraghi, A. Ferrari, J. Robertson, The smoothness of tetrahedral amorphous carbon, Diamond And Related Materials, 14 (2005) 913-920.

[81] C. Casiraghi, F. Piazza, A. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson, Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy, Diamond and Related Materials, 14 (2005) 1098-1102.

[82] J. Robertson, Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications, Physica Status Solidi (a), 205 (2008) 2233-2244.

[83] K. Bewilogua, D. Hofmann, History of diamond-like carbon films—from first experiments to worldwide applications, Surface and Coatings Technology, 242 (2014) 214-225.

[84] X. Li, T. Chen, Y. Liu, K. Leong, Evolution of dielectric function of Al-doped ZnO thin films with thermal annealing: effect of band gap expansion and free-electron absorption, Optics Express, 22 (2014) 23086-23093.

[85] M. Latzel, M. Göbelt, G. Brönstrup, C. Venzago, S.W. Schmitt, G. Sarau, S.H. Christiansen, Modeling the dielectric function of degenerately doped ZnO: Al thin films grown by ALD using physical parameters, Optical Materials Express, 5 (2015) 1979-1990.

[86] D. Miao, S. Jiang, S. Shang, Z. Chen, Highly transparent and infrared reflective AZO/Ag/AZO multilayer film prepared on PET substrate by RF magnetron sputtering, Vacuum, 106 (2014) 1-4.

[87] F. Wang, M. Wu, Y. Wang, Y. Yu, X. Wu, L. Zhuge, Influence of thickness and annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of AZO thin films, Vacuum, 89 (2013) 127-131.

[88] D. Zhu, K. Li, F. Luo, W. Zhou, Preparation and infrared emissivity of ZnO: Al (AZO) thin films, Applied Surface Science, 255 (2009) 6145-6148.

[89] J. Sap, O. Isabella, K. Jäger, M. Zeman, Extraction of optical properties of flat and surface-textured transparent conductive oxide films in a broad wavelength range, Thin Solid Films, 520 (2011) 1096-1101.

[90] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, G. Pinto, Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands, Coatings, **8 (2018)** 402.

[91] A. Rockett, The materials science of semiconductors, Springer Science & Business Media, **2007**.

[92] K. Seshan, Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques, 2nd edition, William Andrew Publishing, New York, **2002**.

[93] H. S. Nalwa, Handbook of Thin Films Materials, Volume 5: Nanomaterials and magnetic thin films, Academic Press, **2002**.

[94] Ö. D. Coşkun, Düşük Yayıcı Kaplama Uygulamaları İçin Reaktif Magnetron Kopartma Tekniği Kullanılarak Hazırlanan Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, TÜBİTAK 1001 Projesi No: 113F318, **2017**.

[95] Ö. D. Coşkun, T. Zerrin, Optical, structural and bonding properties of diamondlike amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering, Diamond and Related Materials, 56 (2015) 29-35.

[96] T. Zerrin, Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2014**.

[97] D. Poelman, P.F. Smet, Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review, Journal of Physics D: Applied Physics, 36 (2003) 1850.

[98] D. Jameson, M. Verma, H. V. Westerhoff, Methods in Systems Biology, Academic Press, Chapter 5, pp. 59-75, **2011**.

[99] A. Beiser, Concepts of modern physics, Tata McGraw-Hill Education, 6th edition, **2003**.

[100] Teaching & Learning Packages, University Of Cambridge, https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/afm/intro.php (Erişim tarihi: 20.09.2019).

[101] M. Raposo, Q. Ferreira, P. Ribeiro, A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter, Modern research and educational topics in microscopy, 1 (2007) 758-769.

[102] Teaching & Learning Packages, University Of Cambridge, https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/active modes.php (Erişim tarihi: 20.09.2019).

[103] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy, Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM), Scanning microscopy for nanotechnology, Springer Science & Business Media, pp. 1-40, **2006**.

[104] G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, H. Herrmann, Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods, Elsevier Science & Technology, Chapter 2, pp. 17-43, **2016**.

[105] B. W. H. Van De Loo, Opto-Electrical Characterization of Plasma-Deposited Zinc Oxide Thin Films, Master thesis, Eindhoven University of Technology, Department of Applied Physics, **2012**.

[106] N. Arshi, J. Lu, Y.K. Joo, C.G. Lee, J.H. Yoon, F. Ahmed, Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow, Materials Chemistry and Physics, 134 (2012) 839-844.

[107] G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec, J.-L. Loubet, Determination of mechanical properties by nanoindentation independently of indentation depth measurement, Journal of Materials Research, 27 (2012) 2551-2560.

[108] X. Li, B. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications, Materials Characterization, 48 (2002) 11-36.

[109] L. Escobar-Alarcón, E. Camps, M. Castro, S. Muhl, J. Mejia-Hernandez, Effect of the plasma parameters on the properties of titanium nitride thin films grown by laser ablation, Applied Physics A, 81 (2005) 1221-1226.

[110] R. Wuhrer, W. Yeung, Grain refinement with increasing magnetron discharge power in sputter deposition of nanostructured titanium aluminium nitride coatings, Scripta Materialia, 50 (2004) 813-818.

[111] M. H. Islam, R. Wuhrer, M. Berkahn, B. Cornell, S. M. Valenzuela, D. K. Martin, Nanostructured TiN thin films suitable for medical applications, Materials Forum, 32 (2008).

[112] B. Houng, Y.H. Shih, J. Wu, S.H. Lu, Effect of power density on the microstructure and properties of titanium diboride thin films by radio frequency magnetron sputtering method, Thin Solid Films, 660 (2018) 859-864.

[113] N. Arshi, J. Lu, Y.K. Joo, C.G. Lee, J.H. Yoon, F. Ahmed, Influence of nitrogen gas flow rate on the structural, morphological and electrical properties of sputtered TiN films, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 24 (2013) 1194-1202.

[114] Y. Cheng, Y. Zheng, Surface characterization and mechanical property of TiN/Ti-coated NiTi alloy by PIIID, Surface and Coatings technology, 201 (2007) 6869-6873.

[115] N. Jiang, H. Zhang, S. Bao, Y. Shen, Z. Zhou, XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias, Physica B: Condensed Matter, 352 (2004) 118-126.

[116] H. Liang, J. Xu, D. Zhou, X. Sun, S. Chu, Y. Bai, Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, Ceramics International, 42 (2016) 2642-2647.

[117] S. K. Mishra, R. Kumar, M. Sreemany, L. Pathak, Ultrathin to nano thickness TiN coatings: processing, structural, mechanical behavior, Journal of Materials Engineering and Performance, 24 (2015) 5013-5021.

[118] M. Guemmaz, A. Mosser, J.-C. Parlebas, Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 107 (2000) 91-101.

[119] N. K. Ponon, D.J. Appleby, E. Arac, P. King, S. Ganti, K.S. Kwa, A. O'Neill, Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films, Thin Solid Films, 578 (2015) 31-37.

[120] G. Duan, G. Zhao, L. Wu, X. Lin, G. Han, Structure, electrical and optical properties of TiNx films by atmospheric pressure chemical vapor deposition, Applied Surface Science, 257 (2011) 2428-2431.

[121] A. Alabastri, S. Tuccio, A. Giugni, A. Toma, C. Liberale, G. Das, F. Angelis, E. Fabrizio, R. Zaccaria, Molding of plasmonic resonances in metallic nanostructures: Dependence of the non-linear electric permittivity on system size and temperature, Materials, 6 (2013) 4879-4910.

[122] J. Orosco, C. Coimbra, Optical response of thin amorphous films to infrared radiation, Physical Review B, 97 (2018) 094301.

[123] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, M. L. Majewski, Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices, Applied Optics, 37 (1998) 5271-5283.

[124] J. A. Sap, Modelling optical properties of layers for thin-film silicon solar cells, Master of Science Thesis, Photovoltaic Materials and Devices, Delft University of Technology, **2010**.

[125] Y. S. Jung, Study on texture evolution and properties of silver thin films prepared by sputtering deposition, Applied Surface Science, 221 (2004) 281-287.

[126] X. Sun, R. Hong, H. Hou, Z. Fan, J. Shao, Thickness dependence of structure and optical properties of silver films deposited by magnetron sputtering, Thin Solid Films, 515 (2007) 6962-6966.

[127] H. Wei, H. Eilers, From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70 (2009) 459-465.

[128] O. R. Alldredge, J. DeFord, A. Sosin, Deviation from Matthiessen's rule in electron-irradiated copper, Physical Review B, 11 (1975) 2860.

[129] N. Artunç, M. Bilge, G. Utlu, The effects of grain boundary scattering on the electrical resistivity of single-layered silver and double-layered silver/chromium thin films, Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 8377-8381.

[130] G. Utlu, N. Artunc, S. Selvi, Temperature and thickness dependence of the grain boundary scattering in the Ni–Si silicide films formed on silicon substrate at 500° C by RTA, Materials Chemistry and Physics, 132 (2012) 421-430.

[131] G. Ding, C. Clavero, D. Schweigert, M. Le, Thickness and microstructure effects in the optical and electrical properties of silver thin films, AIP Advances, 5 (2015) 117234.

[132] D. Gall, Electron mean free path in elemental metals, Journal of Applied Physics, 119 (2016) 085101.

[133] A. C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review B, 61 (2000) 14095.

[134] L. G. Cançado, A. Jorio, E.M. Ferreira, F. Stavale, C. Achete, R. Capaz, M. Moutinho, A. Lombardo, T. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, Nano Letters, 11 (2011) 3190-3196.

[135] A. C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, Nature Nanotechnology, 8 (2013) 235.

[136] J. Filik, Raman spectroscopy: a simple, non-destructive way to characterise diamond and diamond-like materials, Spectroscopy Europe, 17 (2005) 10.

[137] A. C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond–like carbon, and nanodiamond, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 362 (2004) 2477-2512.

[138] C. Casiraghi, A. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, Physical Review B, 72 (2005) 085401.

[139] G. Zhao, C. Zhao, L. Wu, G. Duan, J. Wang, G. Han, Study on the electrical and optical properties of vanadium doped TiN thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapor, Journal of Alloys and Compounds, 569 (2013) 1-5.

[140] D. Miao, S. Jiang, S. Shang, Z. Chen, Infrared reflective properties of AZO/Ag/AZO trilayers prepared by RF magnetron sputtering, Ceramics International, 40 (2014) 12847-12853.

[141] J. H. Kim, Y. J. Moon, S. K. Kim, Y. Z. Yoo, T. Y. Seong, Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer films with a high figure of merit, Ceramics International, 41 (2015) 14805-14810.

EKLER

Tezden Türetilmiş Bildiriler

Eylül 2-6, 2018	29th International Conference on Diamond and Carbon Material, Meltem Babayiğit Cinali , Özlem Duyar Coşkun, Bilgin Kaftanoğlu, "New Generation Diamond-Like Carbon Based Low-Emissivity Coatings", Dubrovnik, Croatia (sözlü sunum).
Eylül 6-10, 2017	Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası Fizik Kongresi, Meltem Babayiğit , Özlem Duyar Coşkun, "Optical and electronic properties of TiN thin films for low-e coatings", Bodrum, Türkiye (sözlü sunum).
Aralık 16, 2016	22. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Meltem Babayiğit , Özlem Duyar Coşkun, "Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özellikleri", Ankara, Türkiye (poster sunumu).
Kasım 7-8, 2016	Aselsan 2. Malzeme Teknolojileri Çalıştayı, Meltem Babayiğit, Özlem Duyar Coşkun, "Düşük-Yayıcı Kaplama Tasarımı ve Karakterizasyonu", Ankara, Türkiye (sözlü sunum).
Eylül 28-Ekim 2, 2016	2 nd International Congress on the World of Technology and Advanced Materials (WITAM 2016), Meltem Babayiğit , Özlem Duyar Coşkun, " Sputtered Titanium Nitride: Metal Layer for Low-emissivity Coatings ", Kırşehir, Türkiye (sözlü sunum).
Temmuz 21-24, 2014	Türk Fizik Derneği 31. Uluslararası Fizik Kongresi, Taner Zerrin, Meltem Babayiğit , Özlem Duyar Coşkun, "Alttaş sıcaklığı ve negatif alttaş besleme geriliminin elmas benzeri karbon ince filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkisi", Bodrum, Türkiye (poster sunumu) .



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ CALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 24/09/2019

Tez Başlığı / Konusu: Düşük Yayıcı Kaplama Tasarımı, Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 172 sayfalık kısmına ilişkin, 24/09/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

	p · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Tarih ve İmza	
Adı Soyadı:	Adı Soyadı: Meltem BABAYİĞİT CİNALİ		
Öğrenci No:	N13145043	AL QUE TH	
Anabilim Dalı:	Fizik Mühendisliği	- M Babayer	
Programi:	Fizik Mühendisliği	4	
Statüsü:	Y.Lisans X Doktora 🗌 Bütünleşik Dr.	-	
DANIŞMAN ONAYI			
	UYGUNDUR.		
	Doç. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN (Unvan, Ad Soyad, İmza)		

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Meltem BABAYİĞİT CİNALİ		
Doğum yeri	: Ankara		
Doğum tarihi	: 24.02.1986		
Medeni hali	: Evli		
Yazışma adresi	: Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Beytepe, 06800, Ankara		
Telefon	:0312 297 72 07		
Elektronik posta adresi : mbabayigit@hacettepe.edu.tr			
Yabancı dili	: İngilizce		

Eğitim Durumu

Lisans	: Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü (2005-2010)
Yüksek Lisans	: Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü (2010-2013)
Doktora	: Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü (2013-2019)

İş Tecrübesi

2011 - 2019 Araştırma Görevlisi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Beytepe 06800, Ankara.

Ödüller/Burslar

- 06/2018 11/2019 115M393 nolu "Akıllı Pencere Uygulamaları İçin SiO2@VO2@TiO2 Nanotermokromik Kaplama Üretimi Ve Karakterizasyonu" başlıklı Tübitak projesinde doktora öğrencisi (çalışan) bursiyer statüsü ile çalışmaktayım.
- 07/2014 03/2017 113F318 nolu "Düşük Yayıcı Kaplama Uygulamaları İçin Reaktif Magnetron Kopartma Tekniği Kullanılarak Hazırlanan Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özelliklerinin

İncelenmesi" başlıklı Tübitak projesinde doktora öğrencisi (çalışan) bursiyer statüsü ile çalıştım.

2009 - 2010 Dönemi İhsan Doğramacı Üstün Başarı Ödülü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

İlgi Alanları:

- Optik, mekanik, ve elektronik özellikleri geliştirilmiş, yeni kuşak teknolojik ürünlere dönüştürülebilecek malzeme sentezi ve karakterizasyonu
- Vakum ve ince film teknolojileri
- Optik kaplamalar

Düşük-yayıcı kaplama tasarımı, fabrikasyonu ve karakterizasyonu

Malzeme Bilimi

Titanyum nitrür (TiN) ince filmlerin sentezi, optik ve elektronik özellikleri

Gümüş (Ag) ince filmlerin sentezi, optik ve elektronik özellikleri

Elmas-benzeri karbon (DLC) ince filmlerin sentezi, optik ve mekanik özellikleri

Alüminyum-katkılı çinko oksit (AZO) ince filmlerin sentezi, optik ve elektronik özellikleri

Grafen ve grafit bileşiklerin sentezi, elektronik ve optik özellikleri

Sentez ve Üretim Teknikleri

Magnetron kopartma yöntemi ile film hazırlama

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile film kaplama

Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri: Spektroskopik ve Mikroskopik Teknikler (Raman, XPS, FT-IR, UV-VIS-NIR Spektrofotometre, SEM, AFM), Kırınım Teknikleri (XRD).