Düşük Yayıcı Kaplama Uygulamaları İçin Reaktif Magnetron Kopartma Tekniği Kullanılarak Hazırlanan Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 113F318

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN

MART 2017

ANKARA

ÖNSÖZ

2014 yılında değerlendirilmeye sunulmuş olan bu proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiş ve Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Proje kapsamında, pencere camları üzerinde kullanılmak üzere düşük yayıcılığa sahip kaplama tasarımı içerisinde kullanılması düşünülen elmas benzeri karbon ince filmlerin formlarından olan, sert ve yumuşak amorf karbon filmlerin reaktif magnetron kopartma tekniği ile büyütülerek optik, yapısal, mekanik karakterizasyonlarının yapılması hedeflenmiştir.

Projede üç katlı tipik düşük yayıcı kaplamalar yerine, metal katmanı TiN olan, DLC bazlı özgün tasarım düşük yayıcı kaplamalar hazırlanmış, yapısal ve optik karakterizasyonları yapılmış ve kızılaltı bölge yayıcılıkları ölçülmüştür. Çalışmalar fabrikasyonu yapılmış olan prototip düşük yayıcı kaplamaların teknolojik ve endüstriyel uygulanabilirliğini geliştirilme, sicam üretim tezgahlarında üretime entegre edilmesi yönünde ilerletilecektir.

Proje kapsamında yapılmış olan çalışmalar, elde edilen ve geliştirilen bilgi, beceri ve deneyim ülkemizin enerji verimliliğini arttırıcı politikalarına yön verici olacaktır. Projede hazırlanmış olan TiN ince filmlerin ve düşük yayıcı kaplamaların FTIR ölçümleri için ASELSAN Mikroelektronik Güdüm ve Elektro-Optik (MGEO) Grubu ve Atılım Üniversitesi Metal Şekillendirme Mükemmeliyet Merkezi çalışanlarına teşekkür ediyorum.

Projede akademik danışman olarak yer alan Prof. Dr. Francis Placido’ ya değerli tartışmaları için teşekkür ediyorum. Proje boyunca özverili çalışmaları ile projeye destek vermiş tüm bursiyer öğrencilerime teşekkür ediyorum. Proje boyunca desteğini hep yanımda hissettiğim ailem ve eşime teşekkür ediyorum.

Projeye destek veren TÜBİTAK' a ve tüm ilgililere en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ x
ÖZET xii
ABSTRACT xiii
1 Giriş 1
1.1 Düşük Yayıcı Kaplamalar 1
1.1.1 Solar Enerji Spektrumu ve Termal Radyasyon 1
1.1.2 Yayma Oranı 2
1.1.3 Düşük-yayıcı Kaplama Çeşitleri 5
1.1.3.1 Elektriksel İletkenlik ve Düşük Yayma Oranı 6
1.2 Elmas Benzeri Karbon (DLC) Filmler 9
1.2.1 DLC Filmlerin Büyüme Mekanizması 15
1.2.2 DLC Filmlerin Özellikleri 17
1.2.3 Karbon Bazlı Malzemelerin Raman Spektrumu 20
1.2.3.1 Üçlü-Basamak Modeli 22
1.2.4 Raman Spektrumlarının Benzetişimi 24
1.3 Geçiş Metali Nitrürleri 25
2 Deneysel Çalışmalar 23
2.1 DLC Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Deney Parametrelerinin DLC Filmler Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi 23
2.1.1 DLC Filmlerin Optik Karakterizasyonları 25
2.1.1.1 Kullanılan Optik Modeller: 32
2.1.1.2 Uyuşum İşlemlerinden Elde Edilen Optik Sabitler 34
2.1.1.3 DLC Filmlerin Enerji Bant Aralıkları: 39
2.1.2 DLC Filmlerin X-Işını Kırınımı (XRD) Desenleri 43

2.1.3 DLC Filmlerin AKM Ölçümleri 44
2.1.4 DLC Filmlerin XPS Ölçümleri 47
2.1.5 DLC Filmlerin Raman Ölçümleri 49
2.1.6 Deney Parametrelerinin DLC Filmlerin Özellikleri Üzerindeki Etkileri 51
2.1.6.1 Çalışma Basıncının Grafit Hedef kullanılarak Hazırlanan DLC Filmlerin Özellikleri Üzerindeki Etkisi 51
2.1.6.2 Alttaş Sıcaklığının Prolitik Grafit Hedef Kullanılarak Hazırlanan DLC Filmler Özellikleri Üzerindeki Etkisi 54
2.1.6.3 Çalışma Ortamına Sızdırılan Farklı Kısmi Basınç Oranlarındaki Hidrojenin DLC Filmler Üzerindeki Etkisi 56
2.2 TiN Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Deney Parametrelerinin TiN Filmlerin Özellikleri Üzerindeki Etkileri 59
2.2.1 TiN Filmlerin Optik Karakterizasyonu 60
2.2.2 TiN Filmlerin Fourier Dönüşüm Kızılaltı Spektroskopi (FTIR) Ölçümleri 65
2.2.3 TiN Filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) Ölçümleri 67
2.2.3.1 Farklı Plazma Gücünde Hazırlanan Filmler 67
2.2.3.2 Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan Filmler 69
2.3 Düşük Yayıcı Kaplamaların Tasarımı ve Karakterizasyonu 73
2.3.1 Düşük Yayıcı Kaplamaların Optik Karakterizasyonu 74
2.3.2 Düşük Yayıcı Kaplamaların Fourier Dönüşüm Kızılaltı Spektroskopi (FTIR) Ölçümleri 78
3 SONUÇLAR 81
KAYNAKLAR 87
EKLER: 94

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Solar enerji spektrumu [2]. 1

Şekil 2. (a) Yarı şeffaf bir ortama, (b) opak bir ortama gelen radyasyon [7]. 3

Şekil 3. Kaplanmamış bir cam ile düşük-yayıcı kaplama ile kaplanmış bir camın optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumlarının karşılaştırılması [12]. 4

Şekil 4. 0,41 μm kalınlığındaki ITO filmin solar radyasyon ve termal radyasyon dalagboyu aralığında geçirgenlik ve yansıtması [16]. 7

Şekil 5. Ag-bazlı bir düşük yayıcı kaplamanın Ag filmin kalınlığı dAg' ye göre solar radyasyon dalgaboyu aralığında yansıtması [16]. 8

Şekil 6. sp^3 hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin tetrahedral geometri düzeni 10

Şekil 7. sp^2 hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin trigonal planar geometri düzeni 10

Şekil 8. *sp* hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin düzeni.....11

Şekil 9. Karbon atomunun hibritleşme tipinin fonksiyonu şeklindeki faz diyagramı [17]. 12

Şekil 10. σ ve π durumlarının şematik olarak gösterildiği karbonun durum yoğunluğu [21]. ..14

Şekil 11. a) Alt-ekim prosesinin şematik olarak gösterimi ve b) Alt-ekim modelindeki temel prosesler [17]. 16

Şekil 12. Piramit şeklinde geometriye sahip olan ucun SEM görüntüsü. 18

Şekil 13. Kuvvet (P) – Yerdeğiştirme (h) eğrisi.....18

Şekil 14. Örnek yüzeyine uygulanan kuvvet ile beraber yüzeyde meydana gelen değişimlerin TEM ile incelenmesi 19

Şekil 15. DLC ince filmlerin farklı lazer ışığı şiddetinde XPS pikleri.....20

Şekil 16. (a) Yüksek yönelimli pirolitik grafitin görünür bölge Raman spektrumu. Ek resimler her bir titreşime karşılık C atomlarının yerdeğiştirmesini göstermektedir. (b) Elmas tek kristalinin Raman spektrumu. Ek resim bu titreşime karşılık C atomlarının yerdeğiştirmesini göstermektedir [55].....21

Şekil 17. (a) G pikinin konumunun ve I(D)/I(G) oranının şematik değişimini gösteren amorflaşma yolu (kullanılan lazerin dalgaboyu 514.5 nm' dir). (b) Amorflaşma yolu boyunca her bir basamakta sp^2 konfigürasyonun değişimi [56]. 23

Şekil 18. Hacimli geçiş metal bileşikleri ve soy metallerin normal yansıtmalarının karşılaştırılması [64]. 26

Şekil 19. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu.....26

Şekil 20. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu 26

Şekil 21. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu.....27

Şekil 22. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu 27

Şekil 23. P_{Ar} = 80 mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu.....28

Şekil 24. P_{Ar} = 80 mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu 28

Şekil 25. P_{Ar} = 40 mTorr için çalışma ortamına farklı kısmi basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu.....29

Şekil 26. P_{Ar} = 40 mTorr için çalışma ortamına farklı kısmi basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu 29

Şekil 27. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri.....30

Şekil 28. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri 31

Şekil 29. P_{Ar} = 80 mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri.....31

Şekil 30. P_{Ar} = 40 mTorr için çalışma ortamına farklı oranlarda hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri 32

Şekil 31. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri 35

Şekil 32. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri 35

Şekil 33. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri 36

Şekil 34. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri 36

Şekil 35. Farklı alttaş sıcaklıklarında, P_{Ar} = 80 mTorr için cam alttaşlar üzerinde prolitif grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri 37

Şekil 36. Farklı alttaş sıcaklıklarında, P_{Ar} = 80 mTorr için cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri 37

Şekil 37. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri 40

Şekil 38. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri.....40

Şekil 39. Farklı alttaş sıcaklıklarında, 80 mTorr argon basıncında cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri.....41

Şekil 40. Farklı kısmi hidrojen basıncı değerlerinde, 40 mTorr argon basıncında cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri 41

Şekil 41. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin XRD desenleri. 43

Şekil 42. (a) 2 mTorr, (b) 11 mTorr, (c) 20 mTorr ve (d) 50 mTorr Ar basıncında büyütülen DLC filmlerin yüzey morfolojisindeki değişimin AFM görüntüleri 44

Şekil 43. 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan filmin nanoiz ölçümü 45

Şekil 44. 11 mTorr Argon basıncında hazırlanan filmin nanoiz ölçümü 45

Şekil 45. 50 mTorr Argon basıncında hazırlanan filmin nanoiz ölçümü 46

Şekil 46. Farklı Ar çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerin yüzeyine uygulanan kuvvetlere karşı filmlerin üzerinde oluşan derinlik değerlerindeki değişim.....47

Şekil 47. 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan DLC ince filmlerin aşındırma süresinin fonksiyonu olarak XPS spektrumu.....47

Şekil 48. 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan ince filmin C 1s dar tarama spektrumu. 120 s' lik Ar iyonuyla yapılan aşındırma sonrasında toplanan veriler.....48

Şekil 49. Şekil 11. Oda sıcaklığında, 2 mTorr Ar kısmi basıncında ve 60 W plazma gücünde hazırlanan DLC filmin görünür bölge Raman spektrumu ve Raman spektrumunun benzetişimi. Burada siyah renk örneğin doğrusal geri plan düzeltmesi yapılmış Raman verilerine, yeşil renk benzetişimi yapılan G pikine, mavi renk benzetişimi yapılan D pikine, pembe renk maksimumu 1781 cm^{-1} olan bir Raman pikine, kırmızı renk ise benzetişimi yapılan üç pikin toplamına karşılık gelmektedir. 50

Şekil 50. Oda sıcaklığında, 11 mTorr Ar kısmi basıncında ve 60 W plazma gücünde hazırlanan DLC filmin görünür bölge Raman spektrumu ve Raman spektrumunun benzetişimi. Burada siyah renk örneğin doğrusal geri plan düzeltmesi yapılmış Raman verilerine, yeşil renk benzetişimi yapılan G pikine, mavi renk benzetişimi yapılan D pikine, kırmızı renk ise benzetişimi yapılan G ve D pikinin toplamına karşılık gelmektedir. 50

Şekil 51. Oda sıcaklığında, 40 mTorr argon basıncında, farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan filmlerin büyütme oranlarının değişimi....57

Şekil 52. Oda sıcaklığında 50 mTorr argon basıncında cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin Tauc aralıklarının hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi 58

Şekil 53. Oda sıcaklığında farklı plazma güçlerinde hazırlanan aynı kalınlıktaki (177 nm) örneklerin geçirgenlik spektrumları 61

Şekil 54. Oda sıcaklığında farklı plazma güçlerinde hazırlanan aynı kalınlıktaki (177 nm) örneklerin yansıtma spektrumları. 61

Şekil 55. Oda sıcaklığında 70 W plazma gücünde ve farklı büyütme sürelerinde 1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan örneklerin geçirgenlik spektrumları....63

Şekil 56. Oda sıcaklığında 70 W plazma gücünde ve farklı büyütme sürelerinde 1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan örneklerin yansıtma spektrumları 63

Şekil 57. Oda sıcaklığında 135 W plazma gücünde ve farklı büyütme sürelerinde 1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan örneklerin geçirgenlik spektrumları....64

Şekil 58. Oda sıcaklığında 135 W plazma gücünde ve farklı büyütme sürelerinde 1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan örneklerin yansıtma spektrumları 64

Şekil 59. Farklı plazma güçlerinde mikroskop camları üzerinde hazırlanmış olan aynı kalınlıktaki (177 nm) TiN ince filmlerin 2.5 – 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumları. 66

Şekil 60. 70 W plazma gücünde mikroskop camları üzerinde hazırlanmış farklı kalınlıktaki TiN ince filmlerin 2.5 – 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumları. 66

Şekil 61. 135 W plazma gücünde mikroskop camları üzerinde hazırlanmış farklı kalınlıktaki TiN ince filmlerin 2.5 – 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumları. 67

Şekil 62. 25 W plazma gücünde büyütülen TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 68

Şekil 63. 100 W plazma gücünde büyütülen TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 68

Şekil 64. 100 W plazma gücünde büyütülen TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 69

Şekil 65. 70 W plazma gücünde büyütülen 795 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 69

Şekil 66. 70 W plazma gücünde büyütülen 195 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 70

Şekil 67. 70 W plazma gücünde büyütülen 95 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 70

Şekil 68. 70 W plazma gücünde büyütülen 16 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 71

Şekil 69. 135 W plazma gücünde büyütülen 177 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 72

Şekil 70. 135 W plazma gücünde büyütülen 80 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 72

Şekil 71. 135 W plazma gücünde büyütülen 20 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü. 73

Şekil 72. 80 mTorr Ar basıncında farklı büyütme sürelerinde büyütülen DLC filmlerin optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları 74

Şekil 73. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerin üzerinde büyütülen TiN filmlerin 350-1100 nm dalgaboyu aralığı optik geçirgenlik spektrumları 75

Şekil 74. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerin üzerinde büyütülen TiN filmlerin 350-1100 nm dalgaboyu aralığı optik yansıtma spektrumları.....76

Şekil 75. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların 350-1100 nm dalgaboyu aralığı optik geçirgenlik spektrumları....76

Şekil 76. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların 350-1100 nm dalgaboyu aralığı optik yansıtma spektrumları 77

Şekil 77. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların 350-2100 nm dalgaboyu aralığı optik geçirgenlik spektrumları....77

Şekil 78. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların 350-2100 nm dalgaboyu aralığı optik yansıtma spektrumları 78

Şekil 79. Kaplanmamış cam alttaşın (a) yayıcılık spektrumu, (b) yansıtma spektrumu 79

Şekil 80. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan düşük yayıcı kaplamaların 2,5 – 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumları 79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Çeşitli malzemelerin 300 K' deki yayma oranları [6]. 3

Çizelge 2. Elmas, grafit, C60 ve polietilenin temel özelliklerinin diğer amorf karbonlarla kıyaslanması [17]. 13

Çizelge 3. Farklı çalışma basınçlarında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri (y: yüzey direnci R>10 MΩ olan yalıtkan filmler).....24

Çizelge 4. Farklı çalışma basınçlarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri (y: yüzey direnci R>10 MΩ olan yalıtkan filmler) 24

Çizelge 5. Farklı alttaş sıcaklıklarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri 25

Çizelge 6. Farklı hidrojen kısmi basınçlarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri.....25

Çizelge 7. Farklı argon basınçlarında oda sıcaklığında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri ve film kalınlıkları.....38

Çizelge 8. Farklı argon basınçlarında oda sıcaklığında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri ve film kalınlıkları.....38

Çizelge 9. Farklı alttaş sıcaklıklarında prolitik grafit hedef kullanılarak 80 mTorr Ar basıncında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri.....38

Çizelge 10. Farklı Ar basınçlarında oda sıcaklığında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları.....42

Çizelge 11. Farklı Ar basınçlarında oda sıcaklığında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları. 42

Çizelge 12. Farklı alttaş sıcaklıklarında 80 mTorr argon basıncında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları. 42

Çizelge 13. 40 mTorr Ar basıncında farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları. 43

Çizelge 14. Farklı Ar basıncında hazırlanan filmlerin üzerine uygulanan kuvvetlere karşılık filmlerin üzerinde oluşan derinlik değerleri.....46

Çizelge 15. Farklı Ar çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin XPS C 1s spektrumuna göre elde edilen pik pozisyonları, piklerin altında kalan alan, sp^3/sp^2 oranları ve oksijen konsantrasyonlarındaki değişim 48

Çizelge 16. Farklı plazma gücünde hazırlanan TiN filmlerin büyütme koşulları 60

Çizelge 17. 70 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN filmlerin büyütme koşulları 60

Çizelge 18. 135 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN filmlerin büyütme koşulları 60

Çizelge 19. 80 mTorr Ar basıncında farklı büyütme sürelerinde hazırlanan DLC filmlerin büyütme koşulları 73

Çizelge 20. Düşük yayıcı kaplamaların geçirgenlik ve yayma oranları 80

ÖZET

Düşük termal yayıcı kaplamalar, son yıllarda özellikle mimari camlar ve solar toplayıcılar üzerinde enerji tasarrufu sağlayan uygulamalar için yüksek performans sağladıklarından dolayı dikkat çekmektedirler. Cam yüzeyin düşük yayıcı bir malzeme ile kaplanması ile yapıdan dışarıya olan ısı transferinin önemli bir bölümü bloklanabilmektedir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, endüstriyelleşmiş ülkelerde toplam enerjinin % 40' ını yapı sektörü harcamaktadır. Tipik bir cam orta kızılaltı bölgede yaklaşık % 90 yayıcıdır, buda binalardaki ışınım ısı kaybının ana kaynağıdır. Camların üzerine düşük yayıcılığa sahip bir kaplama uygulanarak, yüksek bir geçirgenliğe sahip olan pencere camlarının yayıcılıkları da % 10' un altına düşürülebilmektedir.

Projede fabrikasyonu ve karakterizasyonu yapılan düşük yayıcı kaplamalar dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şeklinde sıralanmış üç katmanlı bir yığındır. Ara katman olarak kullanılan TiN metalik ince filmin amacı kızılaltı bölgede yüksek yansıtma elde edilmesinin sağlanması iken, dielektrik katman olarak kullanılan DLC ince filmler de tam yansıtmama görevini üstlenerek kaplamanın görünür bölge geçirgenliğini yükseltmektedir.

Projede tipik bir düşük yayıcı kaplamada, dielektrik katman olarak kullanılan metal oksit ince filmler yerine daha üstün mekanik özellikleri nedeniyle tercih edilen DLC ince filmlerin kullanımı ile birlikte, metal katman olarak kullanılan Ag ince filmler yerine maliyetleri oldukça düşürecek olan TiN ince filmlerin kullanımının, projede öngörüldüğü gibi mümkün olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Optimum koşullar altında hazırlanan TiN filmlerin yine optimum koşullar altında hazırlanan DLC filmlerle D/M/D konfigürasyonunda birleştirilmesi sonucunda hazırlanan düşük yayıcı kaplamanın 600 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliği yaklaşık % 46 elde edilmiştir. Bu kaplamanın μm' deki yayma oranı 0.66' dır.

Güçlü güneş ışığına maruz kalan bölgelerde, enerji tasarrufu için kızılaltı bölgede % 70 yansıtma ve görünür bölgede % 40 geçirgenlik yeterlidir. Bu bağlamda proje kapsamında tasarımı ve fabrikasyonu gerçekleştirilmiş düşük yayıcı kaplamaların cam üretim hattında üretime entegre edilebilir özelliklere sahip olduğu düşünülmektedir. Projede elde edilen sonuçlar D/M/D konfigürasyonunda bir düşük yayıcı kaplamada DLC ince filmler ile TiN ince filmlerin beraber kullanımının uygun olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Düşük yayıcı kaplama, elmas benzeri karbon (DLC) ince film, enerji tasarrufu, kızılaltı bölge yansıtma, TiN ince film, yayma oranı.

ABSTRACT

Low-emissivity (low-e) coatings on glass are nowadays extensively used for energy saving applications in architectural window and on solar thermal collectors due to their high energy-saving performance. It is possible to block a significant amount of the radiant heat transfer to the exterior coating on the glass surface with a low-emittance material. The building sector accounts for about 40% of the total energy in the industrial countries. With a typical glass being approximately 90% emissive in the infrared (IR), the windows represent a major source of radiative heat loss in buildings. By applying a low-emissive coating to glass, the emissivity of windows can be reduced to below 10% while still maintaining a high level of transparency.

The configuration of low-e coatings which are fabricated and characterized in this project is a three-layer Dielectric/Metal/Dielectric (DMD) stack. The purpose of the metal layer is to provide a high level of reflectance in the IR while the dielectric layers act as anti-reflecting layers to increase the visible transmittance of the coating.

In a typical low-e coating, metal oxides are used as dielectric layers and Ag thin films are used metallic layers. In this project, it is shown that DLC thin films can be used as dielectric layer instead of metal oxide thin films due to their superior mechanical properties and TiN thin films can be used as metalic layers due to their low production cost. TiN and DLC thin films which are deposited under the optimum conditions are combined in D/M/D stack configuration. Optical transmittance at 600 nm of the fabricated low-e coating is approximately 46% and emissivity at 8 μm is 0.66.

70% for the infrared reflectance is high enough for saving energy and the transmittance in the visible region is higher than 40% is suitable for the area with strong sunlight. In this respect, low-e coatings which are designed and fabricated in this project can be integrated to glass production line. Results which are obtained in this project have shown that DLC and TiN thin films would be used together in a D/M/D stack configuration low-e coating.

Keywords: Diamond like carbon (DLC) thin film, emissivity, energy saving, infrared reflectance, low emissivity (low-e) coating, TiN thin film.

1 Giriş

1.1 Düşük Yayıcı Kaplamalar

Günümüze kadar binalarda meydana gelen ısı kayıplarını engelleyerek enerji tüketiminin azalmasını sağlayacak çeşitli enerji-verimli camlar geliştirilmiştir. Enerji-verimli cam teknolojisinin geliştirilmesinde üç farklı yol izlenmektedir. Bunlar,

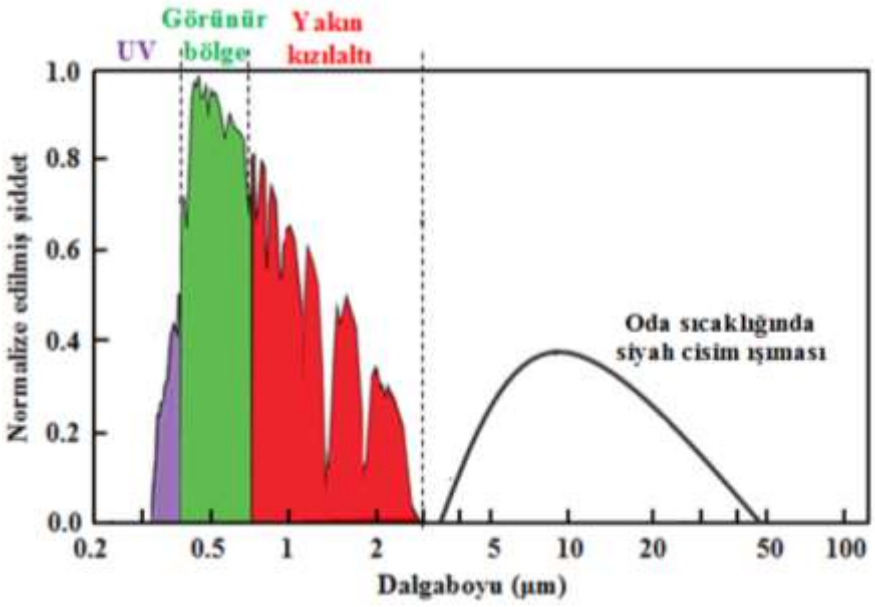
1. Camların farklı tasarımlarla termal dirençlerinin ayarlanması,
2. Camların yakın-kızılaltı spektruma verdikleri cevabın ayarlanması,
3. Camların uzun-dalgaboyu termal yayıcı özelliklerinin ayarlanması

olarak sıralanır [1].

Bu yöntemlerin içinde ince film teknolojisi kullanılarak hazırlanan çok katlı kaplamalar ile, camların uzun-dalgaboyu termal yayıcı özelliklerinin ayarlanması bilimsel olarak en ilgi çekici olanıdır. Bu kaplamalar düşük-yayıcı kaplama olarak adlandırılır. Düşük yayıcı kaplamaların çalışma prensiplerinin anlaşılabilmesi için öncelikle solar enerji spektrumu ve termal radyasyon bilinmelidir.

1.1.1 Solar Enerji Spektrumu ve Termal Radyasyon

Güneşten dünya yüzeyine gelen solar radyasyon, Şekil 1'de görüldüğü gibi, enerji dağılımının maksimum değeri insan gözünün en duyarlı olduğu dalgaboyu olan 500 nm'de olmak üzere mor ötesi (300 - 380 nm), görünür ışık (380 - 780 nm) ve yakın kızılaltı bölgeden (780 – 2500 nm) oluşur [2]. Solar enerji spektrumunda görünür bölge yaklaşık % 42,8'lik, yakın kızılaltı bölge ise yaklaşık % 52,5'luk bir kısmı kaplar [3].



Şekil 1. Solar enerji spektrumu [2].

Solar enerji spektrumuna dahil olan yakın kızılaltı bölge kısa-dalgaboylu termal radyasyon olarak isimlendirilir. Siyah cisim üzerine düşen tüm radyasyonu soğuran ve bu radyasyonu sadece sıcaklığına bağlı olarak tekrar yayan ideal bir cisimdir. Gerçek hayatta hiçbir cisim ideal bir siyah cisim gibi davranamaz ve cismin yaydığı radyasyon malzemenin soğurmasına bağlıdır [4]. Şekil 1 oda sıcaklığındaki ideal bir siyah cismin dalgaboyuna bağlı olarak yaydığı radyasyonu göstermektedir. Sıcaklığı 21 °C (kış aylarında bir yaşam alanının tipik sıcaklığı) olan bir cisim sahip olduğu termal enerjinin % 94'ünden fazlasını pik değeri 10 μm olmak üzere 5 – 50 μm dalgaboyu aralığındaki kızılaltı bölgede yaymaktadır. Solar enerji spektrumuna ait olmayan bu dalgaboyu aralığı uzun-dalgaboylu termal radyasyon olarak adlandırılmakta ve bu dalgaboyu aralığı enerji-verimli camların geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır [2].

1.1.2 Yayma Oranı

Bir yüzeyin birim alanından birim zamanda yayılan termal radyasyon o yüzeyin yayma gücü olarak tanımlanır ve E sembolü ile gösterilir. Bir malzemenin yayma oranı ε ise, o malzemenin belirli bir sıcaklıktaki yayma gücünün aynı sıcaklıktaki bir siyah cismin yayma gücüne oranıdır:

$$\varepsilon(T) = \frac{E(T)}{E_{bb}(T)} \tag{1}$$

Burada E_{bb}, T sıcaklığındaki bir siyah cismin yayma gücünü göstermektedir. Eşitlik 1'deki yayma oranı bütün dalgaboyları ve yönler üzerinden bir toplam olup yarı-küresel yayma oranı olarak adlandırılır. Stefan-Boltzmann T sıcaklığındaki bir siyah cismin yayma gücünün, cismin mutlak sıcaklığının dördüncü kuvvetiyle orantılı olduğunu ve Eşitlik 2 ile verildiğini göstermiştir:

$$E_{bb}(T) = \sigma T^4 \tag{2}$$

Burada σ Stefan-Boltzmann sabiti olup, değeri 5,67x10^{-8} Wm^{-2}K^{-4}'dir. Üzerine düşen tüm termal radyasyonu soğuran veya soğurduğu tüm enerjiyi termal radyasyon olarak tekrar yayan bir siyah cismin yayma oranı ε = 1 olarak alınır. Gerçekte hiçbir malzeme ideal bir siyah cisim kadar termal yayınım yapamayacağından, diğer malzemelerin yayma oranı 0 ile 1 arasındadır [5]. Çizelge 1 çeşitli malzemelerin 300 K'deki yayma oranlarını göstermektedir.

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

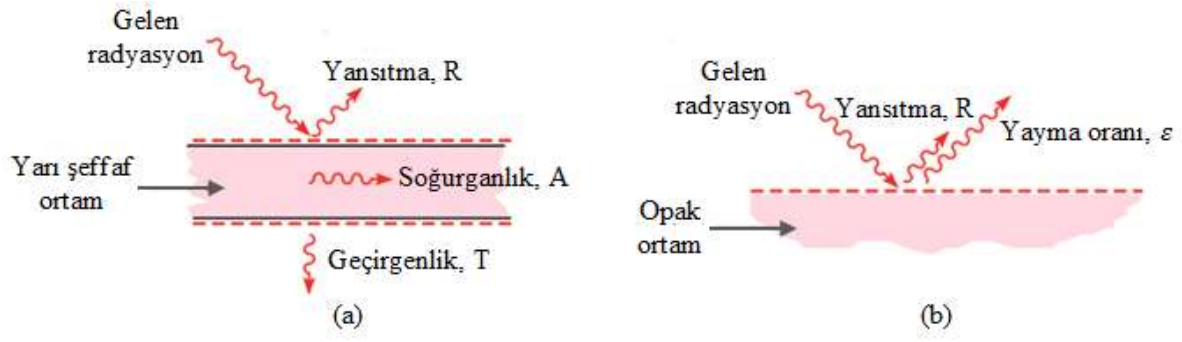
Çizelge 1. Çeşitli malzemelerin 300 K' deki yayma oranları [6].

Herhangi bir yüzeyden yayılan termal radyasyon yayma gücü esas olarak yüzeyin sıcaklığına ve yayma oranına bağlıdır. Bir yüzeyin üzerine gelen termal radyasyonu çevresine iletebilmesinin bir ölçüsü olan yayma oranı ise, yüzeyin sıcaklığına, pürüzlülüğüne, bileşimine, yüzeyde kaplama varsa kaplamanın kalınlığına, gelen radyasyonun dalgaboyuna, yönüne ve yüzeyin fiziksel parametrelerine bağlıdır [7].

Bir yüzey üzerine düşen solar radyasyonun bir kısmı yüzey tarafından yansıtılır, bir kısmı soğurulur ve kalan kısmı yüzey tarafından geçirilir (Şekil 2 (a)). Bu süreçler gelen radyasyonun dalgaboyuna (λ) , gelme açısına (θ) ve malzemenin optik özelliklerine bağlıdır. Yüzey üzerine gelen solar radyasyonun toplam enerjisinin korunması gerektiğinden malzemenin geçirgenliği (T), soğurganlığı (A) ve yansıtmasının (R) kesirli toplamı,

$$T + A + R = 1 \quad (\%100) \tag{3}$$

olmalıdır.



Şekil 2. (a) Yarı şeffaf bir ortama, (b) opak bir ortama gelen radyasyon [7].

Kirchhoff'un termal radyasyon kanununa göre çevresiyle termodinamik dengede olan bir cismin soğurduğu enerji yaydığı enerjiye eşittir. Dolayısıyla belirli bir dalgaboyu ve sıcaklık için cismin soğurganlığı, yayma oranına eşit olmalıdır:

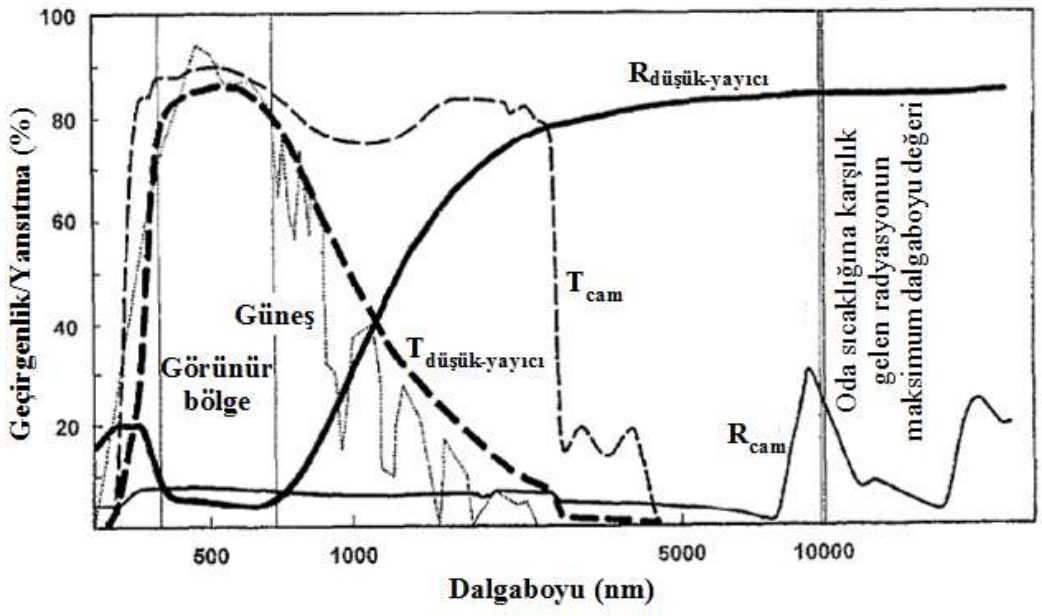
$$A(\lambda,\ T,\ \theta) = \varepsilon(\lambda,\ T,\ \theta). \quad (4)$$

Bu eşitlikten anlaşıldığı üzere bir malzemenin yayma oranı o malzemenin soğurganlığı ölçülerek dolaylı olarak bulunabilir. Ancak eğer yüzey şeffaf değilse yani opaksa, malzemenin geçirgenliği sıfır olacağından (Şekil 2 (b)), soğurganlık ve yayma oranı arasındaki ilişki aşağıdaki gibi olur [7, 9-10]:

$$\varepsilon(\lambda,T,\theta) = A(\lambda,T,\theta) = 1 - R(\lambda,T,\theta). \quad (5)$$

Uzun-dalgaboylu termal radyasyonun dalgaboyu aralığı olan 5–50 μm arasında kaplanmamış temiz bir cam opaktır ve neredeyse siyah cisim gibi davranır. Dolayısıyla, bu dalgaboyu aralığında kaplanmamış camın yayma oranı Eşitlik 5 ile verilir ve değeri 0,84'tür. Bu yayma oranı camın yaşam alanı içinden termal radyasyonun % 84'ünü soğuracağı ve soğurduğu bu enerjinin tamamını yaşam alanı dışına tekrar yayacağı anlamına gelir. Dolayısıyla kaplanmamış bir cam ısı transferine karşı çok zayıf bir engeldir. Bu camın, tipik yayma oranı 0,04 – 0,2 arasında olan düşük-yayıcı bir kaplamayla kaplanması sonucu, ısının tekrar yayılması çok büyük oranda azaltılmış olur [2, 9, 11].

Şekil 3' de kaplanmamış temiz bir cam ile düşük-yayıcı bir kaplama ile kaplanmış bir camın optik özellikleri karşılaştırılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi kaplanmamış bir cam solar spektrumu kapsayan dalgaboyu aralığının neredeyse tamamını geçirir, uzun-dalgaboylu termal radyasyon dalgaboyu aralığında ise siyah cisim gibi davranır. Cam düşük-yayıcı bir kaplamayla kaplandığında ise, kaplama görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve uzun-dalgaboylu termal radyasyon dalgaboyu aralığında ise yüksek yansıtma gösterir [12].



Şekil 3. Kaplanmamış bir cam ile düşük-yayıcı kaplama ile kaplanmış bir camın optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumlarının karşılaştırılması [12].

1.1.3 Düşük-yayıcı Kaplama Çeşitleri

Düşük yayıcı kaplamaların askeri uygulamalarda taktik elemanları ve uçakların kamuflajından, araçların kızıl-ötesi dedeksiyondan korunmasına kadar pek çok uygulama alanı olduğu gibi, sivil uygulamalar için özellikle düşük yayıcılığa sahip camlar evlerde, ofislerde, otomobillerde ve pek çok diğer uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Düşük yayıcı camların görünür bölgede yüksek geçirgenlik ve orta kızılötesi (IR) bölgede yüksek yansıtma şeklinde iki temel özelliği vardır. Özellikle pencere camları binaların termal boşluklarıdır. Tipik bir cam orta-IR bölgede yaklaşık olarak % 90 yayıcıdır, bu da binalardaki ışınım ısı kaybının ana kaynağıdır. Camların üzerine düşük yayıcılığa sahip bir kaplama uygulanarak, aynı zamanda yüksek optik geçirgenliğe sahip olan pencere camlarının yayıcılıkları da % 10 'un altına düşürülebilmektedir. Ticari markette mevcut bulunan iki tip düşük yayıcı kaplama bulunmaktadır. Birinci tip düşük yayıcı kaplamalar, yüzdürme cam süreci sırasında erime sıcaklıklarında cam üzerine uygulanan metal-oksit kaplamalardır. İkinci tip düşük yayıcı kaplamalar ise, düşük sıcaklıklarda fiziksel buhar biriktirme teknikleri kullanılarak hazırlanırlar. Bu kaplamalar birinci tip kaplamalarla karşılaştırıldıklarında daha düşük yayıcılık değerine sahiptirler, hem birinci tip kaplamalar gibi bulanık görünüşlü değildirler, hem de 10 ile 20 kat arasında daha az malzeme kullanımına imkan verirler. İkinci tip düşük yayıcı kaplama konfigürasyonu, Dielektrik/Metal/Dielektrik (DMD) şeklinde sıralanmış üç katmanlı bir yığındır. Ara katman olarak kullanılan metal kaplamanın amacı, orta-IR bölgede yüksek yansıtma elde edilmesinin sağlanması iken, dielektrik katmanlar ise tam yansıtmama görevini üstlenerek kaplamanın görünür bölge geçirgenliğini arttırmaktadırlar. Bu kaplamalar görünür bölge ışığı geçirir iken, IR ışığı yansıtmalıdırlar. Bir metal katmanın iki dielektrik malzeme arasına sandviçlendiği bu düzenlenişte, kızılötesi ışınım yansıtılır, böylece ışınımdan kaynaklanan ısı yayıldığı tarafta tutulur. Dolayısıyla yazın güneşten gelen ısıtıcı kızılötesi ışınların dışarıya doğru yansıtılıp binanın içinin daha serin tutulması sağlanırken, kışın binanın içinde bulunan ışınım ısısı geriye yansıtılarak içeride tutulur. Böylece, hem ısınma hem de klimalandırma masraflarının önemli ölçüde düşürülebileceği aşikardır.

DMD yığın içerisinde, görünür bölgedeki düşük soğurganlığından dolayı, bir soy metal olan Ag yaygın olarak kullanıldığı gibi Cu, Al ve Au gibi metaller de kullanılabilmektedir. Bu tip kaplamalar yüksek görünür bölge geçirgenliği ve düşük yayıcılık değerlerine sahiptir ve cam üretim hattında büyütülebilmektedirler. Metal katman üzerinde gümüşün oksitlenmesinin önlenmesi için ayrıca bir bariyer katmanı eklenebilir. Üç katlı tipik DMD konfigürasyonuna sahip düşük yayıcı kaplamaların dezavantajı, içerdikleri çok ince soy metal filmdir, bu filmleri içeren kaplamalar düşük termal ve kimyasal kararlılıkları nedeni ile ancak sızdırmaz hale getirilmiş pencerelerde kullanılabilmektedirler ve aynı zamanda endüstriyel skalada üretim maliyetlerini önemli ölçüde arttırmaktadırlar. Dielektrik katman için ise SnO_2, ZnO ve TiO_2 gibi

metal oksitleri kullanılabilmektedir. Gerekli özelliklerin eldesi için farklı metal/dielektrik/metal yığın konfigürasyonları önerilebilir [13-15].

1.1.3.1 Elektriksel İletkenlik ve Düşük Yayma Oranı

Metal bazlı düşük-yayıcı kaplamaların dizaynı için iletken malzemelerin solar enerji spektrumu ve uzun-dalgaboylu termal radyasyon dalgaboyu aralığında optik özelliklerinin hangi parametrelere bağlı olarak değiştiği bilinmelidir.

1900' lü yıllarda, DRUDE katılarda serbest elektronların optik davranışlarını incelemiştir. Bu optik davranışlar iletken malzemelerin spektral davranışlarının açıklanmasında temel oluşturmaktadır. 20. yüzyılın başlarında, HAGEN ve RUBENS yığın metallerden yayılan ve yayma oranı ile tanımlanan ısının, bu metallerin iletkenlikleri ve dolayısıyla metaldeki serbest elektron yoğunluğuyla ilişkili olduğunu bulmuşlardır. DRUDE, HAGEN ve RUBENS' in bulduğu sonuçlara dayalı olarak bir malzemenin yayma oranı,

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{8\epsilon_0 w}{\sigma}} \tag{6}$$

eşitliği ile verilir. Burada ϵ_0 boşluğun elektrik geçirgenliği, w radyasyonun açısal frekansı ve σ metalin elektriksel iletkenliğidir. Eşitlik 6' dan görüldüğü gibi bir metalin ε yayma oranı ile σ iletkenliği ters orantılıdır.

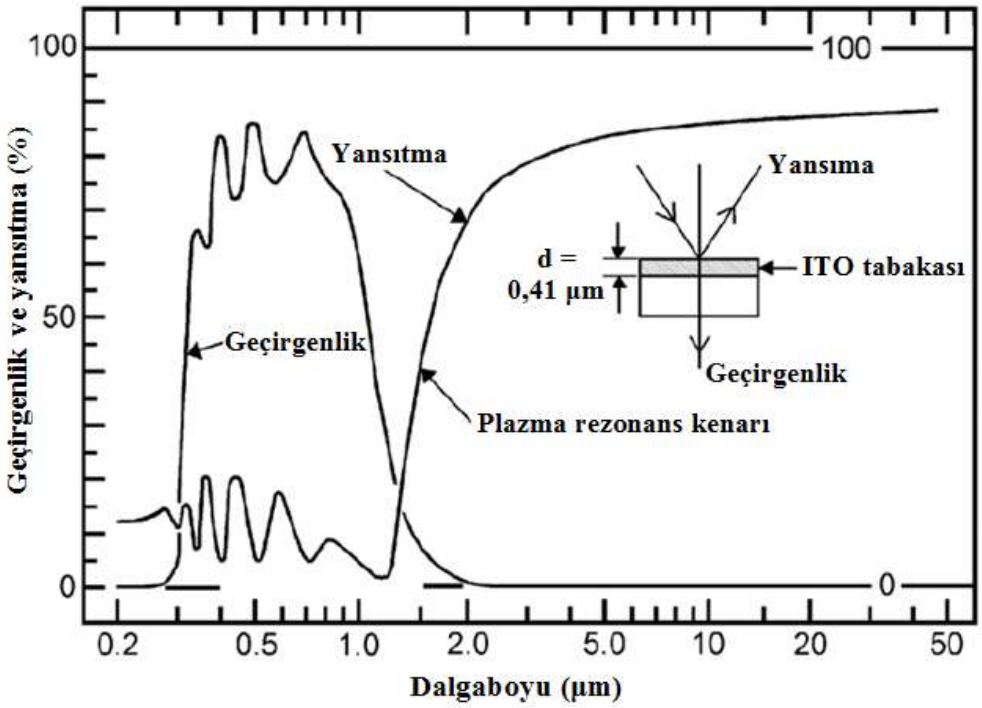
İletken malzemeler üzerine gönderilen ve dalgaboyu 3 μm' den büyük olan elektromanyetik dalga malzeme içindeki serbest elektronların bir bütün olarak titreşmesine sebep olur. Malzeme üzerine gönderilen dalganın açısal frekansı w, elektronların çarpışma frekansı w_c'ye göre çok küçük olduğundan, elektronlar gelen radyasyondan soğurdukları enerjinin tamamını titreşimin bir periyodu süresince örgüye iletemezler. Bu nedenle, iletken bir malzemenin uzak kızılaltı bölgede soğurganlığı A_{IR} düşüktür. Bir malzemenin sızma derinliği d_p elektromanyetik dalganın şiddetinin 2,73 oranında zayıfladığı kalınlık olarak tanımlanır. Teoriye göre kızılaltı bölgede sızma derinliği,

$$d_p = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 w \sigma}} \tag{7}$$

eşitliği ile verilir. Burada μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliği, w radyasyonun açısal frekansı ve σ metalin elektriksel iletkenliğidir. Eşitlik 6' ya göre iletkenliği yüksek bir malzeme için sızma derinliği d_p çok küçüktür, dolayısıyla elektromanyetik dalga malzeme içine giremez. Bu nedenle iletken bir malzemenin uzak kızılaltı bölge geçirgenliği T_{IR} neredeyse sıfırdır.

Görünür bölge dalgaboyu aralığında (0.38 – 0.78 μm), iletken bir malzeme üzerine gelen radyasyonun frekansı, serbest elektronların elektromanyetik dalgayı izlemeleri için çok

büyüktür. Dolayısıyla elektromanyetik radyasyonun dalgaboyu kızılaltı bölgeden başlayarak görünür bölge dalgaboyu aralığına doğru küçüldükçe, iletken malzemenin yansıtması da azalacaktır. İletken malzemelerin görünür dalgaboyu aralığında şeffaf olmalarının nedenlerinden biri budur. Bu malzemelerin görünür bölgedeki geçirgenliklerine örnek olarak Şekil 4'de 0,41 μm kalınlığında bir ITO filmin geçirgenlik ve yansıtma grafiği verilmiştir.



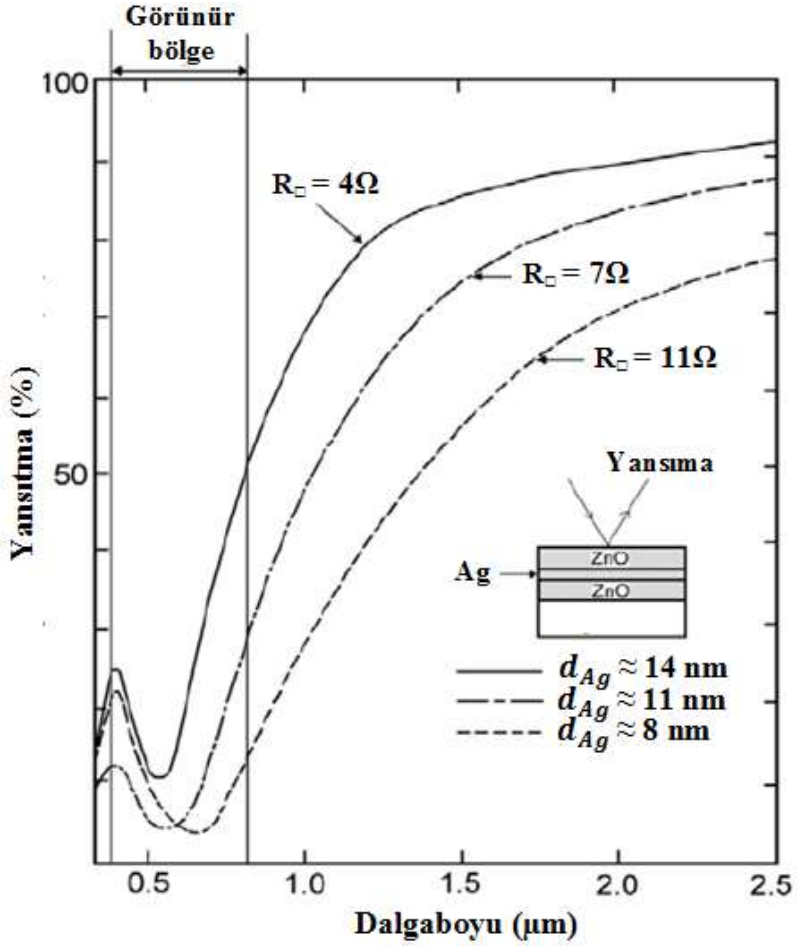
Şekil 4. 0,41 μm kalınlığındaki ITO filmin solar radyasyon ve termal radyasyon dalagboyu aralığında geçirgenlik ve yansıtması [16].

İletken malzemelerin yakın kızılaltı dalgaboyu aralığındaki (1 – 2 μm) yansıtma davranışlarının incelenmesi düşük-yayıcı kaplamaların tasarımı açısından önemlidir. Malzeme üzerine gelen radyasyonun dalgaboyu görünür bölge dalgaboyu aralığından başlayarak arttıkça, elektronlar gelen elektromanyetik dalgayı izleyebilecekleri için malzemenin yansıtması artar. Ağır iyonlardan ve hafif elektronlardan oluşan nötr bir gaz plazma olarak adlandırılır. Metaller ve yarıiletkenler eşit sayıda pozitif iyon ve serbest elektrondan oluştuğu için plazma olarak düşünülebilir. Bu nedenle, şeffaf iletken malzemelerde yansıtmanın arttığı bu geçiş plazma rezonansı olarak bilinir. Dolayısıyla, iletken şeffaf malzemelerin kullanılacağı uygulamalarda plazma rezonans kenarı olarak adlandırılan eğrinin konumu ve artış şekli çok önemlidir. Isı yalıtımı sağlayan enerji verimli kaplamaların uzak-dalgaboylu termal radyasyona karşılık gelen dalgaboyu aralığını yansıtmaları için yayma oranı düşük olmalıdır. Ayrıca plazma rezonans kenarı görünür bölgeye yakın olmalı ve keskin bir şekilde artmalıdır.

Şekil 5 şeffaf iletken kaplamaların başka bir örneği olan Ag-bazlı bir düşük yayıcı kaplamanın Ag filmin kalınlığı d_{Ag}' ye göre solar radyasyon dalgaboyu aralığında yansıtmasını göstermektedir. $R_{\square} = 1/(\sigma d)$ eşitliğine göre bir ince filmin tabaka direnci $R_{\square}$ ve kalınlığı d arasındaki ilişki göz önüne alındığında, Şekil 5' de Ag ince filmin kalınlığa bağlı yansıtma eğrisi aşağıdaki sonuçları gösterir:

Gümüş filmin kalınlığı artarak tabaka direnci küçüldükçe,

1. Kızılaltı bölgede yansıtma artar ve malzemenin yayma oranı azalır,
2. Plazma rezonans kenarı daha küçük dalgaboylarına yani görünür bölgeye doğru kayar,
3. Plazma rezonans kenarındaki artış keskinleşir.



Şekil 5. Ag-bazlı bir düşük yayıcı kaplamanın Ag filmin kalınlığı d_{Ag}' ye göre solar radyasyon dalgaboyu aralığında yansıtması [16].

ITO gibi şeffaf iletken oksitlerin kullanıldığı düşük-yayıcı kaplamalarda, plazma rezonans kenarı ITO filmin tabaka direnci azaldıkça görünür bölge dalgaboyu aralığına yaklaşır. Ancak, bu malzemelerin kullanıldığı düşük-yayıcı kaplamalarda plazma rezonans kenarının artış şekli Ag-bazlı düşük yayıcı kaplamalara göre farklıdır. Metallerde kızılaltı bölgeden görünür bölgeye gittikçe yansıtma yavaş bir şekilde azalırken, yarıiletkenlerde bu azalma, filmler

düşük tabaka direncine sahip olsa bile, çok hızlıdır. Şekil 4 ve 5 karşılaştırıldığında bu sonuç açıkça görülmektedir. Aslında bu sonuç solar kontrol sağlayan düşük-yayıcı kaplamalar için neden şeffaf iletken oksit filmlerin uygun olmadığını da açıklamaktadır. Ayrıca metal bazlı düşük-yayıcı kaplamalarda kullanılan soy metallerde aynı mobilite değerini verecek serbest elektron sayısı şeffaf iletken oksit filmlere göre yaklaşık 100 kat daha fazladır. Dolayısıyla plazma rezonans kenarı soy metaller için görünür bölge dalgaboyu aralığındadır (Şekil 4 ve 5). Bu da solar kontrol sağlayan düşük-yayıcı kaplamalarda soy metallerin kullanılmasının diğer bir avantajıdır.

Kızılaltı bölgede bir spektrometre ile yansıtma ölçülürken, malzeme üzerine gelen elektromanyetik dalga neredeyse hiç saçılmayacağı için, elektromanyetik dalganın malzeme üzerine geliş açısı neredeyse dik olacak şekilde ayarlanır. Böylece kızılaltı bölgede malzemenin normal yansıtması ölçülmüş olur. Opak bir malzemenin yansıtması ve yayma oranı arasındaki ilişki daha önce Eşitlik 5 ile verilmiştir. Dolayısıyla, kızılaltı bölgede malzemenin normal yansıtması ölçüldüğünde, bu malzemenin normal yayma oranı Eşitlik 5 kullanılarak kolaylıkla bulunur.

Dalgaboyu 3 μm' den büyük olan elektromanyetik dalgaların ince iletken malzemelerde nasıl yayıldığı incelendiğinde, normal yayma oranı ε_n ve iletken filmin tabaka $R_\square$ direnci arasında teorik olarak aşağıdaki gibi bir ilişki olduğu görülmüştür:

$$\varepsilon_n = A_n = 1 - R_n = \frac{4R_\square}{z_0} \tag{8}$$

Burada z_0 boşluğun empedansı, R_n normal yansıtmadır ve $R_\square \ll z_0$' dır. Dolayısıyla yeterinde düşük tabaka direncine sahip, elektriksel olarak iletken bir kaplamanın tabaka direnci ile normal yayma oranı birbirine,

$$\varepsilon_n = 0{,}0106\frac{4R_\square}{z_0} \tag{9}$$

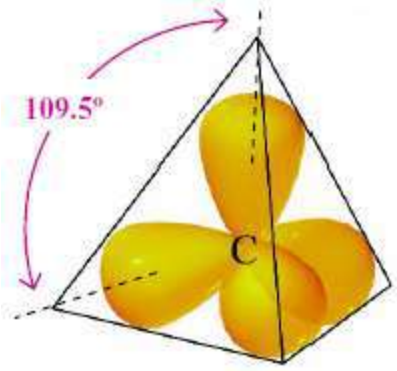
basit eşitliği ile bağlıdır [16].

1.2 Elmas Benzeri Karbon (DLC) Filmler

Optik uygulamalar için elmas benzeri karbon (DLC) filmlerin dielektrik katman olarak kullanılması yönünde çalışmalar son yıllarda oldukça hız kazanmıştır. DLC filmlerin büyütme koşullarına bağlı olarak kontrol edilebilen sp^3/sp^2 hibritleşme oranı, DLC filmlerin ayarlanabilir mekanik, optik ve elektriksel özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır.

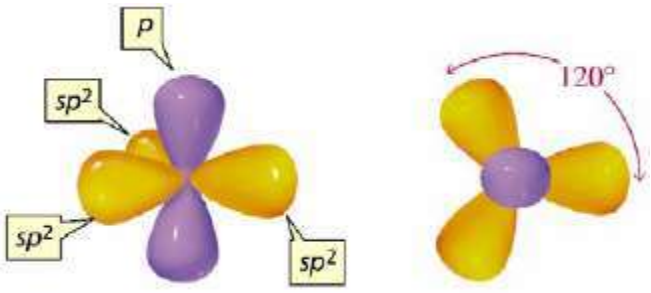
Bilindiği gibi periyodik cetvelin 6A grubunda bulunan karbonun elektron konfigürasyonu $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$ şeklindedir. Karbonun sp^3, sp^2 ve sp şeklinde adlandırılan üç farklı hibritleşme türü mevcuttur. Uyarılmış durumdaki karbon atomunun elektron konfigürasyonundaki 2s orbitali,

2p orbitalinin üçüyle birleşebilir ve böylece dört adet hibrit orbitali oluşur. Bu şekilde oluşturulan dört adet bağın her biri kuvvetli σ bağıdır. sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon için elmas örnek verilebilir.



Şekil 6. sp^3 hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin tetrahedral geometri düzeni

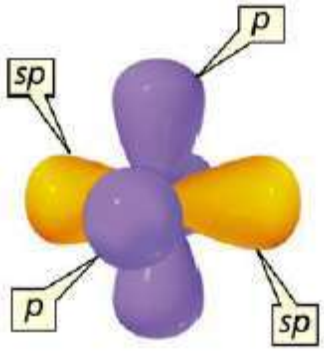
Elmas, karbon atomlarının yarı kararlı tetragonal bağlanması ile oluşmuş bir yapıdır ve yalnızca yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlarda sentezlenir. Elmasın birçok olağanüstü fiziksel özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Elmas, tüm malzemeler içinde en yüksek esneklik katsayısı ve ısıl iletkenlik değerlerine sahiptir. Elmasın en yüksek sertlik limitini oluşturmasının nedeni, kimyasal bağlarıdır. Elmas, tamamen sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşur. Yani elmastaki tüm karbonlar birbirlerine kuvvetli sp^3 (σ) bağları ile bağlıdır. Şekil 6' da gösterilmiş olan bu bağlanma şekline tetrahedral geometri adı verilir ve her bağın açısı 109.5 °'dir.



Şekil 7. sp^2 hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin trigonal planar geometri düzeni

Uyarılmış durumdaki karbon atomunun elektron konfigürasyonundaki 2s orbitali, 2p orbitallerinin ikisiyle birleşir ve böylece üç adet hibrit orbitali oluşur. Bir adet p orbitali ise hibritleşme yapmadan bağ yapabilir. Karbonun bu şekilde hibritleşmesi ile oluşturulan üç adet sp^2 bağı diğer karbon atomlarıyla kuvvetli σ bağı yaparken, hibritleşme yapmayan 2p orbitali ise zayıf π bağı yapar. sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon için grafit örnek verilebilir. Grafit kararlı trigonal bağlanmış kristal yapıya sahiptir. Karbon atomları üç adet sp^2 orbitalinden kaynaklanan üç adet σ bağı ve p orbitalinden kaynaklanan bir adet π bağı ile

bağlanarak grafeni oluşturur. Grafit ise üst üste olan paralel grafen yüzeylerinin birbirlerine zayıf Van der Walls bağları ile bağlanmasından oluşur. Bu zayıf bağların kolay kırılması nedeni ile grafenler birbirleri üzerinde kolayca hareket ederek, grafitin kaygan bir yüzeye sahip olmasını sağlamaktadırlar. Tamamen sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşan grafit; mekanik olarak yumuşak, optik olarak mat, kimyasal olarak aktif ve elektriksel olarak iyi bir iletkendir. Grafitin en önemli uygulamaları kurşun kalem uçları, elektrotlar ve katı yağlardır. Yani grafitte bulunan tüm karbon atomları birbirlerine üç adet kuvvetli σ bağı ve bir adet zayıf π bağı ile bağlıdır. Şekil 7' de gösterilen bu geometriye trigonal planar geometri adı verilir.



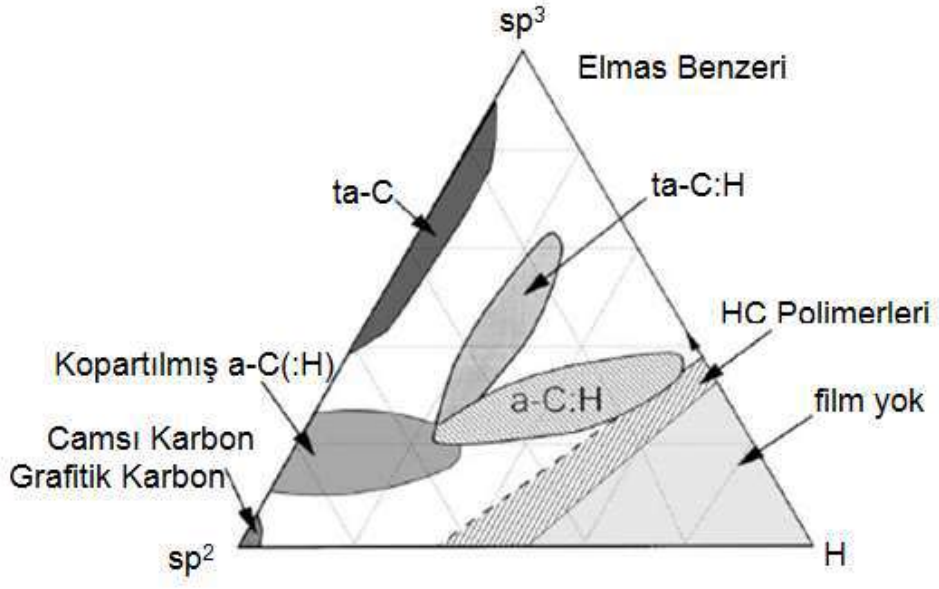
Şekil 8. *sp* hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin düzeni

Uyarılmış durumdaki karbon atomunun elektron konfigürasyonundaki 2s orbitali, 2p orbitallerinden yalnızca birisiyle birleşir ve böylece iki adet hibrit orbitali oluşur. İki adet p orbitali hibritleşme yapmadan bağ yapabilir. Karbonun bu şekilde hibritleşmesi ile oluşturulan iki adet *sp* bağı diğer karbon atomlarıyla kuvvetli σ bağı yaparken, hibritleşme yapmayan 2p orbitalleri ise zayıf π bağı yaparlar. Sp hibritleşmesi yapmış karbon için asetilen örnek olarak verilebilir. Şekil 8' de *sp* hibritleşmesi durumunda, karbon atomundaki orbitallerin düzeni gösterilmiştir.

Elmas ve grafitin yanısıra karbon, amorf bir faz da oluşturabilir. Elmas, grafit ve polimerik fazların kontrollü olarak biriktirilmesiyle amorf karbon (a-C) elde edilebilir. Bu aşamada elmas benzeri karbon (DLC) ile amorf karbonun yakın ilişkisinin incelenebilmesi için Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından verilen genel tanımlamalar kullanılacaktır:

Elmas Benzeri Karbon: "Elmas benzeri karbon (DLC) filmler belirli miktarlarda sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon atomu içeren ve bir miktar da hidrojen içerebilen **sert, amorf filmlerdir**. Bu filmler, büyütme koşullarına bağlı olarak tamamen amorf olabileceği gibi, elmas kristalitleri de içerebilirler. Bu malzemeler, üç boyutlu tamamen kristal bir elmas örgüsüne sahip oldukları kanıtlanmadığı sürece elmas olarak adlandırılmazlar."

Amorf Karbon: "Uzun erimde kristal düzenine sahip olmayan karbon malzemelerdir. Kısa mesafeler için düzenden bahsedilebilir ancak, atomların arasındaki mesafelerde ve/veya bağların arasındaki açılarda grafit ve elmas örgülerine göre sapmalar olacaktır."



Şekil 9. Karbon atomunun hibritleşme tipinin fonksiyonu şeklindeki faz diyagramı [17].

Elmas benzeri karbon için verilen tanımlamaya göre IUPAC, sert amorf filmler ile elmas benzeri karbon filmleri eşdeğer olarak değerlendirmektedir. Bu proje kapsamında sert amorf karbon filmlerin sentezlenmesi hedeflenmiştir, bu nedenle amorf karbon yerine elmas benzeri karbon (DLC) ifadesi kullanılacaktır. DLC filmlerin ağında üç tip hibritleşmenin üçü de farklı oranlarda bulunur. Şekil 9' da sp^2 ve sp^3 bağlarının ve hidrojen miktarının fonksiyonu olarak karbonun faz diyagramı gösterilmiştir. Diyagramdan da görüldüğü gibi amorf karbon üç saf fazın karışımından oluşmaktadır.

Diyagramın sol alt köşesinde sp^2 bağlı karbon oranının yüksek olduğu camsı karbon veya grafitik karbon yapılar yer alırken, hemen yukarısında düzensiz grafitik yapılar içeren amorf karbon (kopartma tekniği kullanılarak büyütülmüş a-C(:H)) yer almaktadır. Diyagramın sağ alt köşesinde hidrojenin bol miktarda bulunduğu film oluşturulamayacak bölge ve onun hemen yukarısındaki bölgede ise hidrokarbon polimerleri yer almaktadır.

Elmas benzeri özelliklerin elde edilebilmesi için, sp^3/sp^2 oranının büyük olduğu amorf karbon filmlerin hazırlanması gerekmektedir. Diyagramda görülen kopartma ile hazırlanmış a-C(:H), a-C:H ve ta-C:H bölgelerinde elmas benzeri özellikler etkindir. Amorf karbon filmlerde sp^3/sp^2 hibritleşme oranının çok büyük olduğu durumda sp^3 hibritleşmesi baskın olduğundan, bu filmler tetrahedral amorf karbon (ta-C) olarak adlandırılır [18]. Diyagramın en üst noktasında da saf sp^3 bağı içeren elmas yapı görülmektedir. Üçgenin tepe noktasına doğru gidildikçe yapı içerisindeki sp^3/sp^2 bağ oranı arttığından, elmas benzeri özelliklerde artış gözlenecektir.

Uygulamalar açısından ilgi çekici mekanik özelliklerinin yanında DLC filmler önemli optik ve yüzey özelliklerine de sahiptir. Bu özellikler yapıya, yani sp^3/sp^2 oranına ve hidrojen miktarına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. DLC kimyasal ve termal olarak kararlı bir malzeme olarak bilinmektedir. Ancak filmler 400 °C' ye ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında önemli miktarlarda hidrojen ve CH_x grubu kaybı görülür. Amorf veya kristal yapıda olan karbon malzemeler için bazı önemli fiziksel parametreler, çalışmalara ışık tutması açısından Çizelge 2'de verilmiştir.

	sp^3 (%)	H (%)	Yoğunluk ($g/cm^{3)}$	Band aralığı (eV)	Sertlik (GPa)
Elmas	100	0	3.515	5.5	100
Grafit	0	0	2.267	0	
Polietilen	100	67	0.92	6.0	0.01
C_{60}	0	0		1.6	
Camsı karbon	0	0	1.3-1.55	0.01	3
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

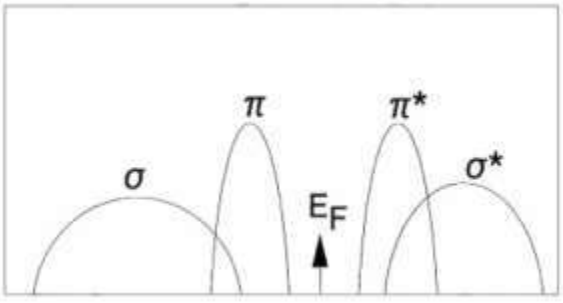
Çizelge 2. Elmas, grafit, C_{60} ve polietilenin temel özelliklerinin diğer amorf karbonlarla kıyaslanması [17].

Hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) filmler, polimerlerden önemli ölçüde daha sert ve daha yoğun olan, % 10-50 miktarlarında hidrojen içeren karbon malzemelerdir [19-20]. Bu malzemelerin sertlik değerleri en sert metallerden bile daha yüksektir. Ancak hidrojensiz DLC malzemelere göre sertlik değerleri daha düşüktür. Çünkü hidrojenin DLC yapısına katılmasıyla birlikte karbon ağının sertliği azalır ve böylece yoğunluk ve mekanik direnç nispeten daha düşük değerlerde olur. Karbon ağına hidrojenin eklenmesi optik bant aralığı ve elektriksel direnç gibi film özelliklerini kuvvetli bir şekilde etkilemektedir. Hidrojenlenmiş amorf karbon filmler kimyasal buhar biriktirme teknikleriyle metan veya asetilen gibi hidrokarbonların plazmada ayrıştırılması ile hazırlanabilirler. Fiziksel bir buhar biriktirme tekniği olan kopartma tekniği kullanıldığında ise, neredeyse hiç hidrojen içermeyen DLC

filmler hazırlanabileceği gibi, film büyütme sırasında ortama sızdırılan hidrojen gazının miktarı kontrol edilerek hidrojenlenmiş amorf karbon filmler de hazırlanabilir. DLC filmlerin üstün mekanik özelliklerine ilişkin olarak sertlik ve esneklik modülü değerleri çok yüksek olabilir ve filmdeki sp^3 oranı ile kontrol edilebilir. DLC filmlerin sertlik değerleri 10-40 GPa arasında değişmesine rağmen, filmlerdeki ağ yüzünden 0.5-7 GPa arasında değişen sıkıştırıcı bir iç stres oluşur [21]. Bu yüksek stres hazırlanan DLC filmlerin kalınlıklarına bir sınır getirdiği için önemli bir dezavantajdır. Amorf ağdaki mikro gerinimlerin toplamı genel bir sıkıştırıcı strese neden olur. Bu stres filmin alttaşa yapışmasını zorlaştıracak gerinimlerin ortaya çıkmasına ve çatlakların oluşmasına neden olacak kadar büyüktür. Genellikle 500 nm'den daha kalın olan DLC filmlerin üzerindeki stres o kadar büyüktür ki filmler bütünlüğünü kaybedip alttaştan dökülebilirler.

Az miktarda hidrojen içeren DLC filmlerin sürtünme ve aşınma katsayısı değerleri nispeten düşük olduğu için çoğunlukla tribolojik uygulamalarda kullanılır. DLC filmlerin sürtünme katsayısı değerleri 0.05' e kadar azaltılabilmiş, vakumda ölçüldüğünde 0,01' den daha küçük değerler dahi elde edilebilmiştir [22]. Bu nedenle DLC, sıvı yağların kullanımının uygun olmadığı uygulamalarda katı yağ olarak değerli bir malzeme olarak göze çarpmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün çok düşük olması da, DLC filmlerin koruyucu kaplama uygulamalarındaki kullanımı için çok uygundur.

Şekil 10' da enerjinin fonksiyonu olarak gösterilen karbonun durum yoğunluğu N(E), yapı içerisinde oluşturulan bağlar ile açıklanabilir. Tüm karbonlarda ve C-H bağlarında bulunan σ bağları, değerlik bandında dolu σ durumlarını, iletim bandında ise boş σ* durumlarını oluştururlar. Bu durumlar geniş bir σ-σ* aralığı ile ayrılmıştır. σ durumlarına benzer olarak, sp^2 ve *sp* bölgelerindeki π bağları, Fermi düzeyinin yakınında yer alan dolu π durumlarını ve boş π* durumlarını oluştururlar. Buradaki π-π* aralığı, σ-σ* aralığına göre çok daha küçüktür.



Şekil 10. σ ve π durumlarının şematik olarak gösterildiği karbonun durum yoğunluğu [21].

Durum yoğunluğu konfigürasyonuna göre sp^2 bölgelerinin düzenlenişi, amorf karbonun elektronik özelliklerini ve optik bant aralığının oluşumunu belirleyen, çok kritik bir faktördür. DLC filmlerin optik bant aralığı filmlerdeki sp^2 oranına bağlıdır ve bu oran arttıkça optik bant aralığı küçülür. Optik bant aralığı sp_2 durumlarının kümelenmesine ve yönelimine kuvvetli bir

biçimde bağlıdır. Küme modeline [23] göre sp^2 bölgeleri, mekanik özellikleri kontrol eden sp^3 bağlarından oluşan ağın içine gömülmüştür. Bu model ile birlikte Huckel yaklaşımı, amorf karbonun elektronik yapısı ve bağlanmalarının basitçe açıklanabilmesine imkan vermektedir. Bu yaklaşıma göre, σ ve π durumları farklı enerjilerde bulundukları için ayrı ayrı ele alınırlar. σ ve π bağlarını oluşturan elektronların orbitalleri yönelim olarak birbirlerine ortogonal olduğu için zayıf bir etkileşim içindedirler.

1.2.1 DLC Filmlerin Büyüme Mekanizması

DLC oluşumu için denge durumundan çok daha farklı koşulların oluşturulması gereklidir ve DLC doğada kendiliğinden bulunmaz. Elmas benzeri özelliklere sahip amorf karbon filmlerin (DLC) elde edilebilmesi için, mekanik özellikleri belirleyici olan C-C sp^3 bağlarının sayısının artırılması gerekir. sp^3 bakımından zengin olan DLC filmlerin üretilebilmesi için, film büyütme işlemi sırasındaki iyon bombardımanı enerjisi önemlidir [18, 24]. Yüksek sp^3/sp^2 oranlarına ulaşabilmek için 100 eV civarında C^+ iyon enerjileri gerekmektedir. Önceki yıllarda DLC film büyürken, sp^2 bölgelerine uygulanan tercihli kopartma işlemi sp^3 miktarını artıran temel mekanizma olarak bilinmekteydi [25]. Daha sonra Lifshitz ve çalışma arkadaşları [26], DLC filmlerin büyüme işleminin yüzey-altı olduğunu gözlemlemişlerdir. Söz konusu alt-ekim modeline göre, DLC' nin bir alt-yüzey katmanda kademeli olarak yoğunlaştığı göz önüne alınır. Bu alt-yüzey katman, enerjik iyonların nüfuz etmesi sonucu yarıkararlı sp^3 bölgelerinin oluşması ile ilişkilendirilir. Nüfuz etme eşik enerjisi E_p' nin yaklaşık değeri Eşitlik 10 ile verilir ve yer değiştirme eşik enerjisine (E_d) bağlıdır.

$$E_p \approx E_d - E_B \tag{10}$$

E_d yüzeye gelen iyonun bağlı durumdaki bir atomun yerini değiştirebilmesi ve böylece daimi bir boşluk-arayer çifti yaratması için gerekli olan enerjidir. E_p, karbonun süblimleşme veya tutunma enerjisi olarak da bilinen yüzey bağlanma enerjisine de (E_B) bağlıdır ($E_B \cong 7.4$ eV). Yüzeye gelen nötr ve düşük enerjili iyonlar içeri nüfuz etmezler ve film yüzeyine çarptıkları noktalarda kalabilirler. Böylece dış kısımda sp^2 yönünden zengin bir katman oluşur. Dahası, belli bir enerji sınırını aşarak yüzey altına giren yüksek enerjili iyonların, enerji kaybederek sıcaklık arttırma prosesi ile yüzeydeki daha kararlı sp^2 durumlarına gevşemesi de mümkün olduğundan yüzey popülasyonu artar. E_p enerjisinden daha büyük bir E enerjisi ile yüzeye gelen iyonlar için nüfuz etme oranı (f), Eşitlik 11 ile verilir [17].

$$f = 1 - \exp(-\frac{E - E_p}{E_s}) \tag{11}$$

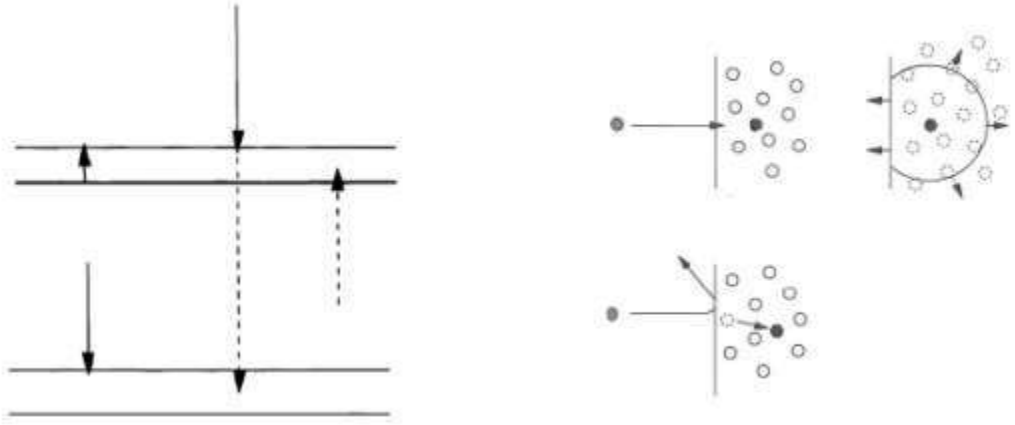
Burada E_s bir sabittir. Verilen nüfuz etme olasılığı göz önüne alındığında, amorf karbon için alt-ekim ile oluşturulan katmanın yoğunluğu, grafite göre Eşitlik 12' de verilen oran kadar daha fazla olacaktır.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{f\Phi}{1 - f\Phi + \beta} \tag{12}$$

Burada ρ sp^2 bağlı karbonun yoğunluğu, Δρ sp^2 bağ yoğunluğundaki artış, Φ E_i enerjili iyonların oranı iken, β ise termal artış sürecinin gevşeme katsayısıdır ve Eşitlik 13 ile verilir.

$$\beta \approx 0{,}016\left(\frac{E_i}{E_o}\right)^{5/3} \tag{13}$$

Burada E_i iyon enerjisi, E_O ise difüzyon aktivasyon enerjisidir. Şekil 11' de bu iki durumlu model için temel süreçler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 11. a) Alt-ekim prosesinin şematik olarak gösterimi ve b) Alt-ekim modelindeki temel prosesler [17].

Alt-ekim modeline göre film yüzeyine gelen iyonlar, doğrudan veya zincirleme prosesleri ile dolaylı olarak film yüzeyinin içerisine nüfuz edebilirler. Yoğunlaşan bir bölgedeki stresin sıcaklık artışıyla gevşemesi, atomları sp^3 bölgesinden sp^2 bölgelerine doğru iter. Yüzeye gelen iyonlardan kaynaklanan termal enerji genişleyen bir cephe vasıtasıyla iyonun etrafına yayılır. Bu süreçteki sıcaklık Eşitlik 14 ile verilebilir [27]:

$$T(r,t) = \frac{Q}{c(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \tag{14}$$

Burada r etki noktasına olan uzaklık, t etki anından itibaren geçen zaman, D termal yayınırlık (diffusivity), c termal kapasite ve Q ise E_i enerjisi ile yer değiştirmeler sırasında harcanan enerji arasındaki farktır.

Hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) filmlerin büyütülmesinde iyon enerjisi kritik bir rol oynamaktadır. a-C:H filmler kopartma tekniği ile ortama hidrojen gazı ilave edilerek veya CVD tekniği ile metan, asetilen gibi hidrokarbon gazlarının plazmada ayrıştırılması ile elde edilebilirler. Bu bağlamda alt-ekim modeli hala geçerlidir. Buradaki tek önemli nokta, yüzeyden içeriye artık karbon ile birlikte hidrokarbon iyonlarının da nüfuz edişidir. DLC

üretimi amorf fazın korunması için oda sıcaklığında gerçekleştirilmelidir [21]. Alttaş ısıtma işlemi plazmadan gelip yüzeye çarpan türlere ekstra enerji sağlayan bir termal mekanizmadır. Alttaş üzerinde biriktirilen atomlar bu termal enerjiyi, denge durumlarına ulaşana kadar yüzey üzerinde yayılarak harcarlar. Karbon için en kararlı durum sp^2 hibritleşme tipi olduğundan, yüksek sıcaklıkta hazırlanan filmlerde düzenli, kristal grafit yapılar gözlenebilir.

Alttaşa uygulanan besleme geriliminin DLC filmlerin mekanik, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde etkileri olduğu bilinmektedir [28]. İyon enerjisi besleme gerilimi ile sınırlandığı sürece, sp^3 miktarı katot (kopartılan hedef) - alttaş tutucu arasındaki gücün kontrol edilmesiyle değiştirilebilir.

1.2.2 DLC Filmlerin Özellikleri

Elmas benzeri karbon yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, iyi kızılötesi geçirgenlik, düşük sürtünme katsayısı, yüksek kimyasal kararlılık, düşük ısıl genleşme, yüksek ısıl iletkenlik ve yüksek elektriksel direnç gibi üstün özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir [29-33].

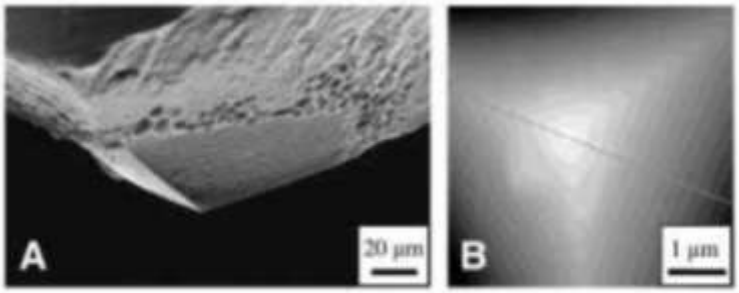
DLC filmler, bir amorf karbon tabakası olarak sertlik ve üstün direnç özelliklerini bir arada bulundurması ve kolayca ince film şeklinde üretilebilmelerinden dolayı tribolojik, optik, elektronik ve biyomedikal pek çok farklı uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar. En yaygın olarak plastik lenslerde koruyucu kaplama olarak, Ge kızıl-ötesi optiklerin geçirgenliğinin iyileştirilmesinde, Si güneş enerjisi hücrelerinin yansıma kayıplarının azaltılmasında, yüksek sertlik, pürüzsüz yüzey ve düşük sürtünme katsayısı özelliklerinden dolayı kesici takım uygulamalarında, aşırı yükler altında çalışan makine parçalarında, çizilmeye dirençli camlarda, manyetik hard disklerde kullanılmaktadırlar [34-36].

DLC filmlerin sahip olduğu özellikler, büyütme yöntemine ve parametrelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [37-39].

DLC filmlerin hazırlanmasında en yaygın endüstriyel teknik olan kopartma tekniği birçok çalışmada kullanılmıştır [40-44]. Ayrıca reaktif kopartma tekniği ile argon, hidrojen veya hidrokarbon plazmaları kullanılarak hidrojenlenmiş DLC filmler de hazırlanabilir. Kopartma tekniği, hidrojenin büyütme işlemlerindeki rolünün ve film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesine imkan verdiği için de tercih edilmektedir [45-46].

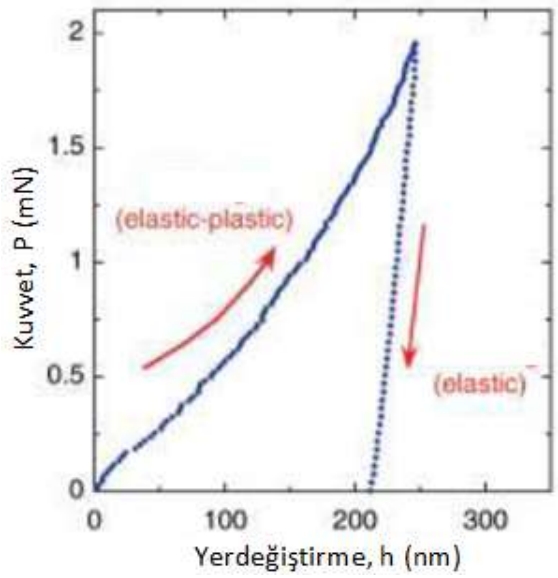
DLC filmlerin üstün optik özelliklerinin yanı sıra çok düşük yüzey pürüzlülüğü, yüksek sertlik gibi üstün mekanik özellikleri bulunmaktadır. DLC filmlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için atomik kuvvet mikroskopları (AKM) kullanılmaktadır. Hazırlanan DLC filmlerin yüzey pürüzlülüğünün tayini için atomik kuvvet mikroskopları ile yarı temaslı veya temaslı modda görüntüleme işlemi yapılmaktadır. Örneklerin birkaç farklı noktasından elde edilen görüntüler yardımı ile yüzey pürüzlülüğünün ortalama değeri hesap edilebilmektedir. Atomik kuvvet

mikroskobu ile yapılan nano girintiler (nanoiz) oluşturma deneyleri, DLC filmlerin morfolojik ve mekanik özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Nano girintiler oluşturma ölçümleri ile örneklerin sertlik ve elastikiyet modülleri hesaplanabilmektedir. AKM'nin temaslı modlarında yapılan nano girintiler oluşturma ölçümlerinde kullanılan en önemli parametreler, örnekle temas eden ucun geometrisi ve üretildiği malzemedir. Genellikle bu ölçümlerde piramit şeklinde ve yanal bileşenleri elmas kaplı olan uçlar dayanıklılıklarından dolayı tercih edilmektedir [47].



Şekil 12. Piramit şeklinde geometriye sahip olan ucun SEM görüntüsü.

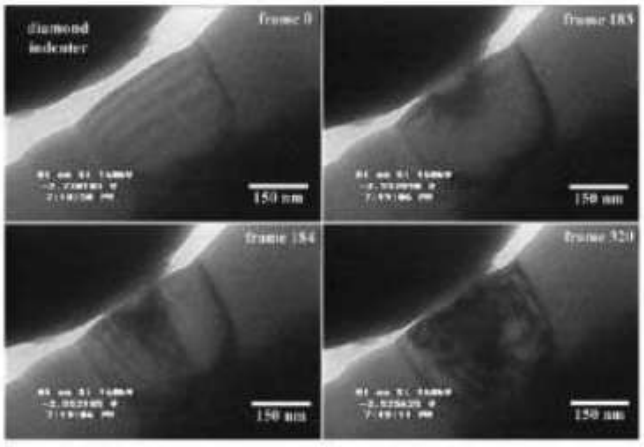
Standart bir nano girintiler oluşturma deneyinde, ucun örnek üzerine uygulamış olduğu baskı sonucunda oluşan kuvvet, ucun örnek yüzeyinden içeriye batma mesafesine bağlı olarak kaydedilmektedir. Bu eğriler genellikle "kuvvet-mesafe" eğrileri olarak adlandırılır ve malzemeye ait özel bir karakteristik sergilemektedir [48].



Şekil 13. Kuvvet (P) – Yerdeğiştirme (h) eğrisi

Şekil 13' den görüldüğü gibi örnek yüzeyinden içeriye doğru ilerledikçe uygulanan kuvvet yükseltilmekte, belirli bir limit değere ulaştıktan sonra kuvvet düşürülmektedir. Bu eğriler ve ucun geometrisi hakkındaki bilgiler birleştirilerek, bazı yazılımlar aracılığıyla filmlerin sahip oldukları elastikiyet modülleri hesaplanabilmektedir. Şekil 14' de nano girintiler oluşturma

deneyleri sonucunda, uygulanan kuvvet ile beraber örnek yüzeyinde oluşan değişimlerin TEM ile incelenmiş görüntüleri bulunmaktadır. Sol üst köşedeki görüntüde uç, örnek yüzeyi ile hiç etkileşmemiştir. Diğer görüntülerde ise, kuvvet miktarı yükseltildikçe örnek yüzeyinde meydana gelen değişimler açıkça görülmektedir [49].



Şekil 14. Örnek yüzeyine uygulanan kuvvet ile beraber yüzeyde meydana gelen değişimlerin TEM ile incelenmesi

DLC filmlerin kimyasal bağ özellikleri X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri kullanılarak incelenebilmektedir. XPS katı malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için yaygın olarak kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. XPS ile filmlerin yüzeydeki atomik bileşimlerinin yüzdelik dağılımı ve stokiyometrik oranları, yüzeyin atomik bileşimindeki değişim miktarı ve kaplama kalınlığı hakkında bilgi alınabilir.

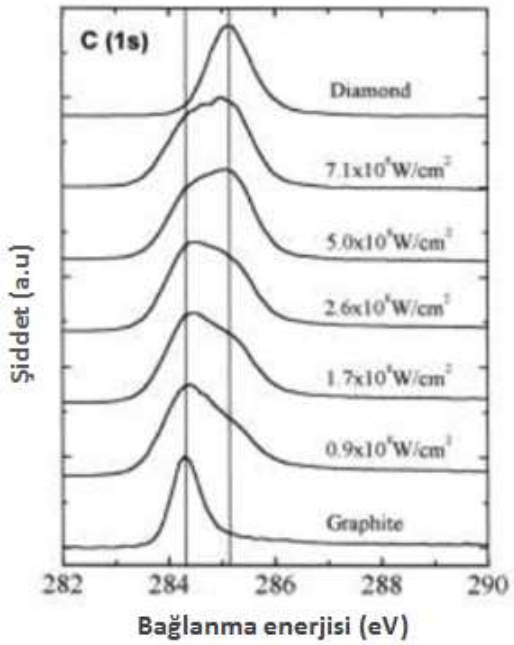
XPS tüm katı yüzeylerin elementel ve kimyasal hal bilgisinin analizi için kullanılabilir. XPS sistemleri ile iyonik sıvılar da analiz edilebilmektedir. 10 nm' lik yüzey kalınlığında elementel ve kimyasal hal analizi yapılabilmektedir. Bu teknikte ölçülecek örneğe, vakum ortamında tek enerjili X- ışınları gönderilerek uyarılması sağlanır. Bunun sonucunda örneğin yüzeyinden saçılan elektronların kinetik enerjileri bir elektron spektrometresi yardımıyla ölçülerek örnek hakkında nitel ve nicel analizler yapılır.

XPS spektrumu, detektöre ulaşan ve kinetik enerjileri belli olan fotoelektronların sayılması ile oluşan pik şeklindeki çizgi dağılımlarının, bir arka plan ile süperpozisyonu şeklindedir. Arka plan örneğin daha derin kısımlarından gelen düşük enerjili fotoelektronlar nedeniyle oluşur. Her pikin altında kalan farklı oranlardaki alanlar, stokiyometrik oran ile ilgili bilgi verir. Enerji ekseninde piklerin konumlarından gözlenen kaymalar, incelenen örnekteki elementlerin atomik çevreleri ile ilgili bilgi verir.

XPS ile nitel analizde, ölçülen bağlanma enerji değerleri ve kimyasal kayma değerleri kullanılır. Bu yöntem ile örneğe gönderilen X ışınları birkaç 100 nm derinliğe ulaşabilmesine

rağmen, örnekten saçılan elektronlar sadece 5 nm kadar yol alabildiklerinden, yüzeye sadece birkaç nm kadar yakın olan tabakaların nitel analizi mümkün olmaktadır.

DLC filmlerin XPS spektrumunda, sp^2 ve sp^3 hibritli karbon atomlarına karşılık, sırasıyla 284.4 eV ve 285.2 eV değerlerinde iki pik bulunur [50].



Şekil 15. DLC ince filmlerin farklı lazer ışığı şiddetinde XPS pikleri

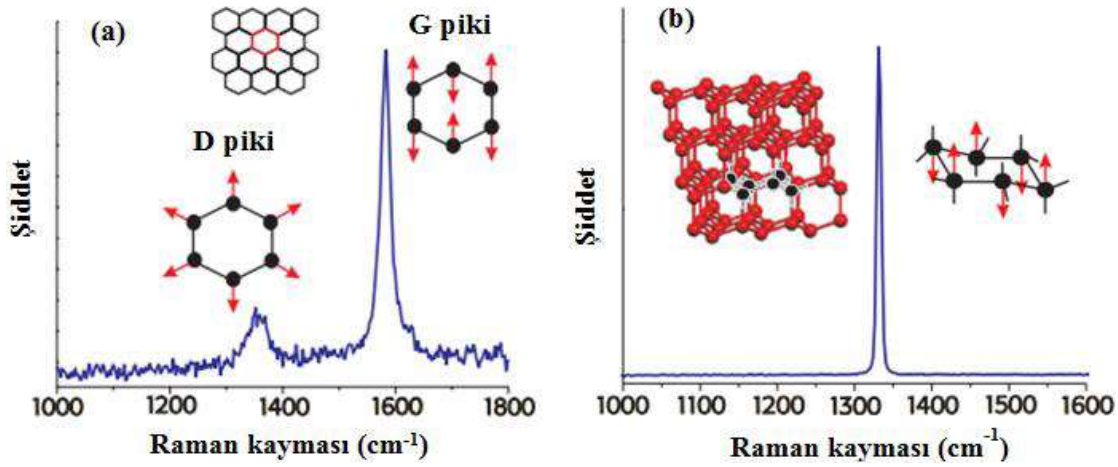
1.2.3 Karbon Bazlı Malzemelerin Raman Spektrumu

Karbon-bazlı malzemelerin birbirinden çok farklı elektriksel, optik ve mekanik özellikler göstermesinin sebebi, bu malzemelerin fiziksel özelliklerinin içerdikleri sp^2 (grafit benzeri) ve sp^3 (elmas benzeri) bağlarının oranına güçlü bir şekilde bağlı olmasıdır. sp^3, sp^2 ve hatta sp hibritlerinin karışımından oluşan ve % 60' a kadar hidrojen içeren karbon malzemeler amorf karbon olarak adlandırılır. Elmas benzeri karbon (DLC) ise önemli bir kesri sp^3 hibriti (karbon atomlarının oluşturduğu) olan amorf karbondur. Hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) daha az sp^3 hibriti içerir. Yüksek miktarda sp^3 hibriti içeren elmas benzeri karbon tetrahedral amorf karbon (ta-C) olarak adlandırılır ve bu formun hidrojen içermesi sonucu hidrojenlenmiş tetrahedral amorf karbon (ta-C:H) oluşur [51].

Raman spektroskopisi birbirinden çok farklı elektriksel, optik ve mekanik özelliklere sahip olan; kristal, nanokristal veya amorf yapıdaki karbon-bazlı malzemelerin karakterize edilmesinde kullanılan en standart yöntemlerden biridir [51]. Karbon bazlı tüm malzemelerin Raman spektrumu 800-2000 cm^{-1} aralığında ortak özellikler gösterir. Bu malzemeler, eğer dalgaboyu görünür bölgeye karşılık gelen bir lazerle uyarılırsa, 1500-1630 cm^{-1} aralığında bir G piki ve 1350 cm^{-1} civarında ise bir D pikine sahiptir. Karbon bazlı malzemelerde G pikinin oluşmasının sebebi sp^2 hibriti yapan C çiftlerinin düzlem-içi gerilmesi ve esnemesidir (Şekil

16 (a)). G piki grafitik yapılarda C atomlarının sadece altıgen halkalar şeklinde dizilmesini gerektirmez, C atomları zincirler halinde de bulunabilir [52]. Bu mod ilk olarak grafitte gözlendiğinden G modu olarak adlandırılmıştır. D piki ise altıgen halkaların Şekil 16 (a)'da görüldüğü gibi esnemesi sonucu oluşur ve bu pikin aktive olması için karbon bazlı malzemelerin kusur içermeleri gerekir [53]. Dolayısıyla D piki sp^2 karbonlu malzemelerin düzensizliğini temsil eder ve D pikinin şiddeti malzemedeki kusur yoğunluğunun düzeyi ile ilgilidir. 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 malzemelerde görülür [54].

Mor ötesi dalgaboyu aralığına sahip bir lazerle uyarılmadığı sürece karbon bazlı malzemelerin Raman spektrumu sp^2 hibritine sahip C atomlarına duyarlıdır, çünkü görünür bölge dalgaboyu aralığına sahip fotonlar π bağlarını uyarabilir. Sadece elmas veya önemli bir kesri elmas fazına sahip olan karbon bazlı malzemeler 1332 cm^{-1}'de şiddetli bir Raman pikine sahiptir (Şekil 16 (b)). Amorf karbon malzemelerdeki sp^3 hibritli C-C titreşimleri ise, malzeme sadece mor ötesi dalgaboyu aralığına sahip bir lazerle uyarıldığında 1060 cm^{-1} civarında görülebilir. 1060 cm^{-1} civarında oluşan bu Raman piki T modu olarak adlandırılır [54].



Şekil 16. (a) Yüksek yönelimli pirolitik grafitin görünür bölge Raman spektrumu. Ek resimler her bir titreşime karşılık C atomlarının yerdeğiştirmesini göstermektedir. (b) Elmas tek kristalinin Raman spektrumu. Ek resim bu titreşime karşılık C atomlarının yerdeğiştirmesini göstermektedir [55].

DLC filmlerle ilgili bilimsel açıdan en ilgi duyulan konulardan biri bu filmlerin içerdiği sp^3 hibrit miktarıdır. Bu filmlerin sp^3 hibrit içeriği nükleer manyetik rezonans (NMR) veya kayıp elektron enerji spektroskopisi (EELS) kullanılarak belirlenebilir. Ancak bu teknikler hem zaman alıcıdır hem de örneklere zarar verir. Bu nedenle genellikle DLC filmlerdeki sp^2/sp^3 hibrit oranının Raman saçılması ile bulunması tercih edilir. Ancak, görünür bölge Raman spektroskopisinde kullanılan lazerlere karşılık gelen fotonlar sadece DLC filmlerdeki π bağlarını uyarabilir. Bu

filmlerdeki sp^3 hibrit miktarının doğrudan bulunması, filmlerin mor ötesi dalgaboyu aralığına karşılık gelen daha yüksek enerjili (yaklaşık 5.1 eV) fotonlarla uyarmakla mümkündür. Böylece hem π hem σ durumlarına karşılık gelen enerji düzeyleri uyarılmış olacağından, filmlerdeki sp^3 hibrit içeriği doğrudan bulunmuş olur. Bununla birlikte, görünür bölge Raman spektroskopisi DLC filmlerdeki sp^3 hibrit kesrinin dolaylı olarak bulunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [51].

1.2.3.1 Üçlü-Basamak Modeli

Amorf karbon malzemelerin deneysel olarak alınan görünür bölge Raman spektrumlarının büyük bir çoğunluğu üçlü-basamak modeli kullanılarak yorumlanabilir. Bu model Şekil 17 (a)' da görüldüğü gibi grafitten başlamak üzere ta-C' ye doğru giden üç basamaklı bir amorflaşma sürecinden oluşur:

1. grafit → nanokristal grafit (nc-G),
2. nanokristal grafit → sp^2 hibritli a-C,
3. a-C → ta-C (Tamamı sp^3 hibritlerinden oluşan ta-C, kristal kusurlarına sahip elmas).

Şekil 17 (b)' de görüldüğü gibi düzenli grafitten sp^3 hibritli ta-C' a doğru gidildikçe, ilk olarak sp^2 grupları küçülmeye başlar, sonra bu gruplar topolojik olarak düzensizleşir ve son olarak C atomlarının halkalı konfigürasyonu zincir konfigürasyonuna değişir [56].

Amorflaşma yolunda sözü edilen karbon bazlı malzemelerin Raman spektrumu

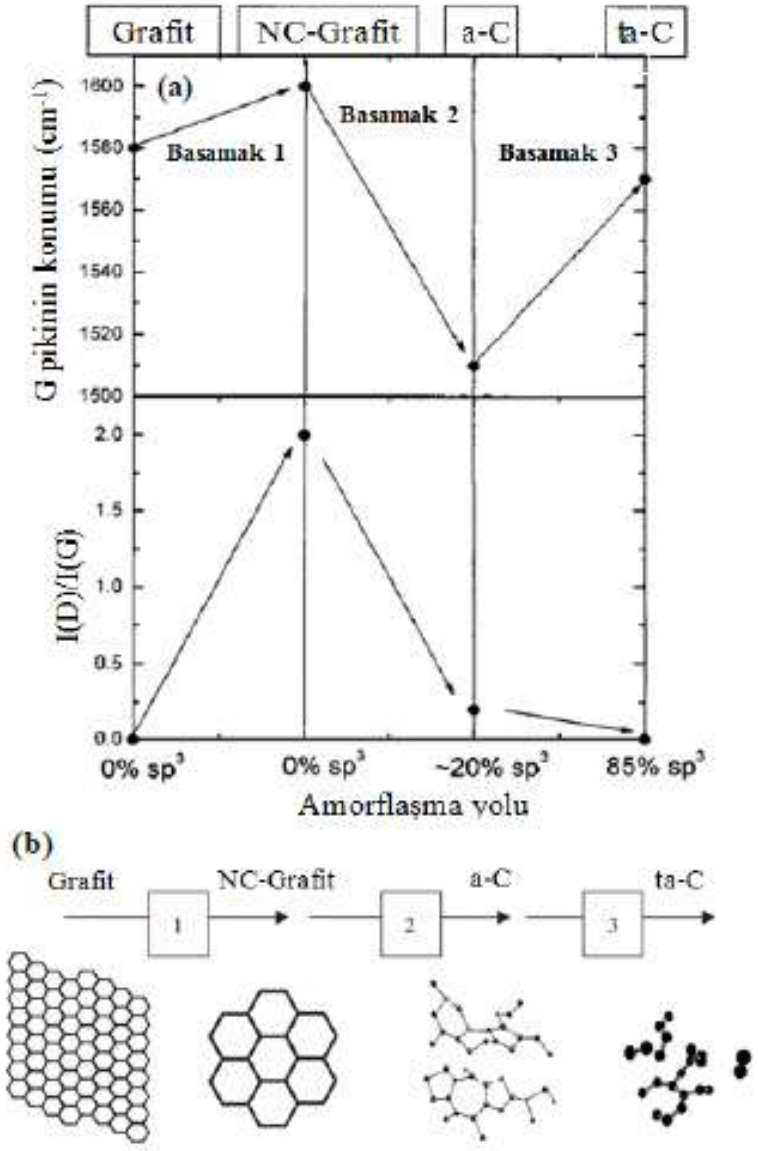
1. sp^2 fazına sahip kümelere,
2. bağ uzunluğuna ve bağ açılarının düzensizliğine,
3. sp^2 hibriti yapmış altıgen halkalarının yada zincirlerinin varlığına,
4. sp^2/sp^3 oranına

bağlıdır.

Şekil 17 (a) G ve D piklerinin üçlü-basamak boyunca 514.6 nm lazer uyarımı için değişimini göstermektedir. Üçlü-basamak modelinde basamak 1 düzenli grafit tabakaları içindeki grafitik kümelerin çapı L_a' nın azalmasına karşılık gelir. Tuinstra ve Koenig (TK) D pikinin şiddetinin G pikinin şiddetine oranı I(D)/I(G)'nin grafitik kümelerin çapı L_a ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla basamak 1 boyunca L_a azaldığı için TK' ya göre I(D)/I(G) oranı 0'dan 2.0' ye kadar yükselir. G pikinin konumu ise bu basamak boyunca fononların daha küçük grafitik taneciklerde sınırlanması nedeniyle, 1581 cm^{-1}' den yaklaşık 1600 cm^{-1}' e kayar [51].

İkinci basamakta grafit tabakalarının içinde topolojik düzensizlikler oluşmaya başlar. Düzensizlikler arttıkça sp^2 fazına sahip kümeler küçülür ve altıgen halkaların sayısı giderek azalır. Bu sebeple D pikinin şiddeti I(D)' de azalmaya başlar. Şiddeti sadece sp^2 hibriti yapan C çiftlerinin gerilmesine ve esnemesine bağlı olan G piki şiddeti I(G) değişmez. Dolayısıyla bu basamak boyunca amorflaşmanın artmasıyla I(D)/I(G) oranı küçülür. Bu basamakta TK eşitliği artık geçerli değildir. D pikinin şiddeti I(D), grafitik kümelerin çapı L_a' nın küçük

değerleri için, kümeler içinde altıgen halkaların bulunma olasılığı yani kümelerin alanıyla orantılıdır. Buradan çıkan en önemli sonuç D pikinin şiddetinin amorf karbon için düzenliliğin, grafit için ise düzensizliğin bir ölçüsü olduğudur. Bu basamakta sp^2 hibritleri hala baskındır, ancak zayıf bağlar titreşim modlarını yumuşattığı için G pikinin konumu 1600 cm^{-1}' den yaklaşık 1510 cm^{-1}' e kayar. İkinci basamağın sonunda tamamen düzensiz, neredeyse tamamı altıgen halkalar veya farklı sayıda C atomuna sahip halkalardan oluşan sp^2 hibritli a-C (maksimum % 20 sp^3 hibriti) elde edilir. Kopartma yöntemiyle büyütülen a-C filmler bu basamağın tipik örnekleridir [51].



Şekil 17. (a) G pikinin konumunun ve I(D)/I(G) oranının şematik değişimini gösteren amorflaşma yolu (kullanılan lazerin dalgaboyu 514.5 nm' dir). (b) Amorflaşma yolu boyunca her bir basamakta sp^2 konfigürasyonun değişimi [56].

Üçüncü basamakta yani a-C' dan ta-C' a geçerken, sp^2 kümeleri sp^3 kümelerine dönüşerek filmlerdeki sp^3 hibrit miktarı yaklaşık % 20' den % 85' e kadar yükselir. Bu basamakta C atomlarının halkalı konfigürasyonu zincir konfigürasyonuna değişir. Ayrıca G pikinin konumu, π elektronlarının daha kısa zincirlerde sınırlanmaları nedeniyle, yaklaşık 1570 cm^{-1}' e kayar. Altıgen halkaların bulunmaması sebebiyle I(D)/I(G) oranı çok küçük veya sıfırdır [51].

Sonuç olarak her bir basamak boyunca G pikinin konumunun ve I(D)/I(G) oranının davranışını özetleyen Şekil 17 (a), G pikinin konumu ile filmin sp^3 hibrit içeriği arasında bir ilişki vermez. G pikinin konumu artan sp^3 hibrit içeriği ile birlikte daha düşük veya daha yüksek dalgaboylarına kayabilir ve düşük sp^3 hibrit içeriği aynı G konumuna karşılık gelebilir. I(D)/I(G) oranı yüksek ve düşük sp^3 hibriti içeren filmleri birbirinden ayırır ve sp^3 hibrit içeriğinin sabit olduğu birinci basamak hariç bu oran sp^3 fazını belirlemede çok önemli bir parametredir. Ayrıca Şekil 17 (a) filmlerin Raman spektrumundaki değişimlerin çoğunun filmlerdeki sp^2 kümelerinin değişimiyle ilgili olduğuna ve sp^3 hibrit içeriğinin artışından bağımsız olduğuna dikkat çeker [51].

1.2.4 Raman Spektrumlarının Benzetişimi

Raman spektrumlarının benzetişimi sürecinde farklı benzetişim parametrelerinin karşılaştırılması için kullanılan benzetişim prosedürlerinin bilinmesi önemlidir. Deneysel olarak, a-C' un görünür bölge Raman spektrumu bir veya iki belirgin pik (G ve D piki) ve bazı ikincil pikler (genellikle 1100-1200 ve 1400-1500 cm^{-1} yakınlarında) içerir. Elde edilen spektrumların en basit benzetişimi iki Lorentziyen veya iki Gaussiyen fonksiyonundan oluşur. Lorentziyen fonksiyonu benzetişimi genellikle düzensiz grafit için kullanılır. Gaussiyen fonksiyonu benzetişimi ise fonon ömrünün rastgele olduğu düzensiz malzemelerde tercih edilir. Gaussiyen fonksiyonu benzetişimine alternatif olarak sıklıkla kullanılan bir diğer benzetişim fonksiyonu ise, G piki için antisimetrik Breit-Wigner-Fano (BWF) fonksiyonu ve D piki için Lorentziyen fonksiyonundan oluşur.

Karbon-bazlı malzemelerin Raman spektrumlarının değerlendirilmesi sürecinde, I(D)/I(G) oranının belirlenmesi için piklerin yüksekliklerinin mi yoksa piklerin altında kalan alanların mı alınacağı her zaman çok açık değildir. Genellikle, BWF artı Lorentziyen benzetişim fonksiyonlarını kullanan gruplar I(D)/I(G) oranını belirlemek için piklerin yüksekliklerini, Gaussiyen benzetişim fonksiyonunu kullanan gruplar ise piklerin altında kalan alanları dikkate almıştır. Eğer benzetişim işlemi düzensiz grafit için yapılıyorsa, piklerin yüksekliği veya piklerinin altında kalan alanların alınması arasında çok büyük fark yoktur; çünkü piklerin genişlikleri neredeyse aynıdır. Ancak eğer benzetişim işlemine tabii tutulacak malzeme a-C ise, piklerin yükseklikleri ve piklerin altında kalan alanlardan I(D)/I(G) oranının hesaplanması fark yaratır. Bu durumda D pikinin genişlemesi, farklı mertebede ve boyuttaki halkalardan

oluşan kümelerin dağılımına bağlıdır. Dolayısıyla daha az bozulmuş olan altıgen halkalar ile ilgili bilgi, piklerin şiddet maksimumuyla ilgili olup, malzemedeki düzensizliğin bir ölçüsü olan pik genişliğinden bağımsızdır. Bu nedenle, a-C filmlerde I(D)/I(G) oranının belirlenmesi için pik yüksekliklerinin dikkate alınması önemlidir [51].

1.3 Geçiş Metali Nitrürleri

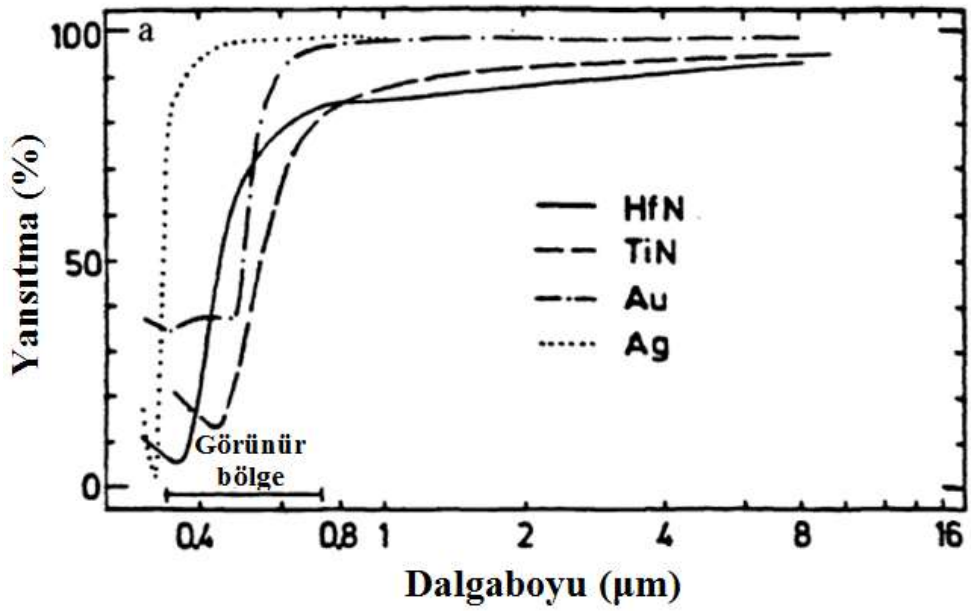
Elektriksel iletkenliği ve kızılaltı bölge optik yansıtmasının yüksek olmasının yanı sıra görünür bölge optik geçirgenliğinin de yüksek olması Ag metalini düşük-yayıcı kaplamaların metal tabakası olarak vazgeçilmez bir malzeme haline getirmiştir [57]. Ancak Ag filmin büyütülmesi sırasında meydana gelen bazı problemler, bilim insanlarını düşük-yayıcı kaplamalarda kullanılmak üzere Ag metalinin sahip olduğu üstün özelliklere sahip başka malzemeler aramaya itmiştir.

Ag ince film üzerine şeffaf dielektrik filmlerin kaplanması sırasında Ag filmin oksitlenmesi kaçınılmazdır. Dolayısıyla Ag film ile metal oksit film ara yüzeyinde kalan kararsız Ag atomları, tasarımı yapılan kaplamaların düşük-yayıcı özelliklerinin kötüleşmesine sebep olduğu için, Ag bazlı düşük-yayıcı kaplamaların en büyük problemlerinden biridir [57]. Ag bazlı düşük-yayıcı kaplamalar mekanik etkilere karşı yeterince dayanıklı değildir ve yüksek sıcaklıklarda kararsızdır. Çok ince Ag filmler cam alttaban üzerine iyice yapışmaz ve kolaylıkla kümeleşerek (hızlı yüzey difüzyonu nedeniyle) filmin optik ve elektriksel özelliklerinin kötüleşmesine sebep olur [58]. Sözü edilen problemlerin üstesinden gelmek için, geçiş metali nitrürleri gibi oksijen içermeyen filmlerin düşük-yayıcı kaplamalarda metal katman olarak kullanılması önerilmiştir.

Düşük-yayıcı kaplamalarda soy metallere alternatif olarak kullanılması önerilen geçiş metali nitrürleri titanyum nitrür (TiN), zirkonyum nitrür (ZiN) ve hafniyum nitrür (HfN)' dür. Bu kaplamalarda geçiş metali nitrürlerinin kullanılmasındaki temel amaç, geçiş metali bileşiklerinde difüzyonun soy metallere göre çok küçük olmasıdır. Bu nedenle, bu kaplamalar termal olarak daha kararlı olacaklardır. Üstün mekanik özellikleri, termal olarak kararlı olmaları ve elektriksel dirençlerinin düşük olması nedeniyle TiN filmlerin düşük-yayıcı kaplamalarda kullanılabileceği literatürde bir çalışmada öngörülmüştür [59].

TiN filmlerin hazırlanmasında farklı ince film büyütme yöntemleri kullanılmakla birlikte, bu filmlerin büyütülmesinde yaygın olarak kopartma yöntemleri (DC veya RF) tercih edilmektedir. Çünkü kopartma yöntemleri, yüksek kalitede film elde edilmesi için birçok deneysel parametrenin (azot kısmi basıncı, çalışma odasının temel basıncı, kopartma basıncı, plazma gücü, alttaş-hedef arası mesafe, alttaş besleme gerilimi ve alttaş sıcaklığı gibi) kolaylıkla değiştirilmesine imkan sağlamaktadır [60].

Titanyum nitrür bileşikleri (TiN_x) hem metalik (Ti-Ti) hem kovalent (Ti-N) bağ karakteristiği gösteren nadir malzemelerdir. Elektriksel özellikleri ve kızılaltı bölge dalgaboyu aralığını yansıtmaları metalik bağ karakterlerinin; yüksek erime sıcaklıkları, sertlikleri, mükemmel termal ve kimyasal kararlılıkları ise kovalent bağ karakterlerinin sonuçlarıdır [60]. Ayrıca, TiN filmlerin büyütme koşulları optimize edilerek, bu malzemelerin kullanıldığı kaplamaların görünür bölge geçirgenlikleri, yakın-dalgaboylu kızılaltı bölge ve uzun-dalgaboylu termal radyasyon dalgaboyu aralığı yansıtmaları ayarlanabilir [59]. Sahip oldukları bu optik özellikler sebebiyle, TiN filmler solar radyasyonu soğuran ve kızılaltı bölgeyi yansıtan kaplamalarda kullanılmaktadırlar [59-63].



Şekil 18. Hacimli geçiş metal bileşikleri ve soy metallerin normal yansıtmalarının karşılaştırılması [64].

Yığın geçiş metal bileşikleri ve soy metallerin normal yansıtmalarının karşılaştırıldığı Şekil 18 incelerek TiN filmlerin düşük-yayıcı kaplamalarda soy metaller yerine kullanılmasına dair bilimsel çalışmaların artmasının nedeni anlaşılabilir. Isı yalıtımı sağlayan enerji verimli kaplamalarda plazma rezonans kenarının görünür bölgeye yakın olması ve keskin bir şekilde artmasının gerekliliği daha önce belirtilmiştir. Şekil 18' de görüldüğü gibi TiN' de soy metaller ile benzer yansıtmaya sahip olup, bu gereklilikleri karşılamaktadır.

2 Deneysel Çalışmalar

2.1 DLC Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Deney Parametrelerinin DLC Filmler Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

DLC filmlerin hazırlanmasında kullanılan DC magnetron kopartma sisteminde kopartma gazı olarak argon gazı (Ar) kullanılmıştır. DLC filmler, yarıçapları 2.5 cm ve kalınlıkları 0.25 cm olan % 99.995 saflıkta grafit ve yüksek yönelimli % 99.999 saflıkta prolitik grafit olmak üzere iki ayrı hedeften DC magnetron kopartma tekniği kullanılarak cam ve silikon alttaşlar üzerinde hazırlanmıştır. Film büyütme süreci başlatılmadan önce vakum kazanı pompalanarak deney için uygun bir basınç seviyesi sağlanmıştır. Kullanılan pompalama sistemi ana hatlarıyla, birbirine seri bağlı bir mekanik pompa, bir yağlı difüzyon pompası ve sıvı azot tuzağından oluşmaktadır. Deneylerde vakum kazanının basıncı önce mekanik pompa kullanılarak difüzyon pompasının çalışma seviyesine getirilmiş (~20 mTorr) ve bu aşamadan sonra difüzyon pompası kullanılarak 1.5×10^{-6} Torr temel basınç seviyesi elde edilmiştir. Argon basıncı (P_{Ar}), alttaş sıcaklığı (T_s), hidrojen kısmi basıncının toplam gaz basıncına oranı $P_{H2}/(P_{Ar}+P_{H2})$ gibi deneysel parametrelerin hazırlanan filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Söz konusu parametrelerin film özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi için dört ayrı deney seti şeklinde DLC filmler hazırlanmıştır:

1. Farklı Çalışma Basınçlarında Grafit Hedef Kullanılarak Hazırlanan Filmler

Bu deney setindeki örnekler cam ve silikon alttaşlar üzerinde oda sıcaklığında grafit hedef kullanılarak hazırlanmıştır. Diğer tüm deney parametreleri sabit iken, kopartma gazı olan argonun basıncı değiştirilerek, argon basıncının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu deney setinin parametreleri Çizelge 3' de verilmiştir.

2. Farklı Çalışma Basınçlarında Prolitik Grafit Hedef Kullanılarak Hazırlanan Filmler

Bu deney setindeki örnekler cam ve silikon alttaşlar üzerinde oda sıcaklığında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanmıştır. Diğer tüm deney parametreleri sabit iken, kopartma gazı olan argonun basıncı değiştirilerek, argon basıncının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Böylece hedef malzemenin film özellikleri üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Bu deney setinin parametreleri Çizelge 4’ de verilmiştir.

3. Farklı Alttaş Sıcaklıklarında Hazırlanan Filmler

Bu deney setindeki örnekler cam alttaşlar üzerinde, 80 mTorr argon basıncında hazırlanmıştır. Diğer tüm deney parametreleri sabit iken, alttaş sıcaklığı 25-240 °C arasında değiştirilerek, alttaş sıcaklığının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu deney setinin parametreleri Çizelge 5’ de verilmiştir.

4. Çalışma Ortamına Farklı Kısmi Basınç Oranlarında Hidrojen Gazı Sızdırılarak Hazırlanan Filmler

Bu deney setindeki örnekler cam alttaşlar üzerinde, 40 mTorr Argon basıncında, oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Tüm deney parametreleri sabit tutularak, hidrojen kısmi basıncının toplam gaz basıncına oranı $P_{H2}/(P_{Ar}+P_{H2})$, % 0-10 aralığında değiştirilmiştir. Argon basıncı 40 mTorr'da tutulurken, ortama sızdırılan hidrojen gazının kısmi basıncı değiştirilerek, vakum kazanına sızdırılan farklı kısmi basınçlardaki hidrojen gazının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu deney setinin parametreleri Çizelge 6' da verilmiştir.

Örnek Adı	**$T_{alttaş}$ (°C)**	**P (W)**	**$P_{(Ar)}$ (mTorr)**	**Büyütme Oranı (A/s)**	**$R_{□}$ (Ω/sq)**
DLC_P1	25	60	2	1.2	500
DLC_P2	25	60	11	1.5	y
DLC_P3	25	60	20	1.4	y
DLC_P4	25	60	50	1.6	y
DLC_P5	25	60	80	1.2	Y
DLC_P6	25	60	100	1.1	y

Çizelge 3. Farklı çalışma basınçlarında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri (y: yüzey direnci R>10 MΩ olan yalıtkan filmler)

Örnek Adı	**$T_{alttaş}$ (°C)**	**P (W)**	**$P_{(Ar)}$ (mTorr)**	**Büyütme Oranı (A/s)**	**$R_{□}$ (Ω/sq)**
DLC(P)_P1	25	60	30	1.4	y
DLC(P)_P2	25	60	50	1.4	y
DLC(P)_P3	25	60	80	1.2	y
DLC(P)_P4	25	60	100	0.9	y

Çizelge 4. Farklı çalışma basınçlarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri (y: yüzey direnci R>10 MΩ olan yalıtkan filmler)

Örnek Adı	$T_{alttaş}$ (°C)	P (W)	P_{Ar} (mTorr)	Büyütme Oranı (A/s)	$R_{□}$ (Ω/sq)
DLC_T1	25	60	80	1.2	y
DLC_T2	100	60	80	1.2	y
DLC_T3	200	60	80	1.2	y
DLC_T4	240	60	80	1.4	y

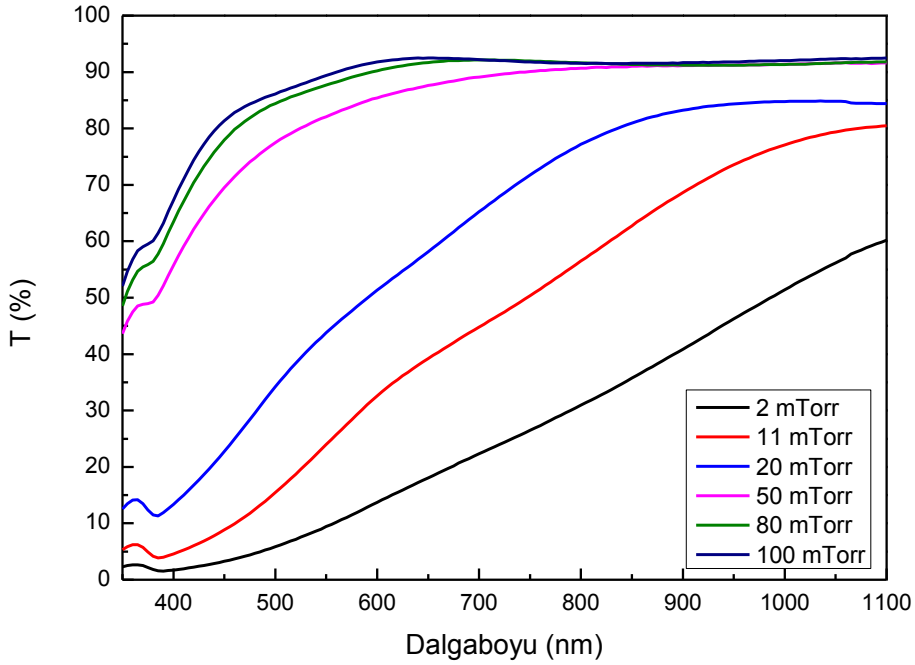
Çizelge 5. Farklı alttaş sıcaklıklarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri

Örnek Adı	$T_{alttaş}$ (°C)	P (W)	P_{Ar} (mTorr)	P_{H2} (mTorr)	$P_{H2}/(P_{Ar}+P_{H2})$ (%)	Büyütme Oranı (A/s)	$R_{□}$ (Ω/sq)
DLC_H1	25	60	40	0	0	1.7	y.
DLC_H2	25	60	40	1.5	3	1.8	y.
DLC_H3	25	60	40	5	10	1.5	y.

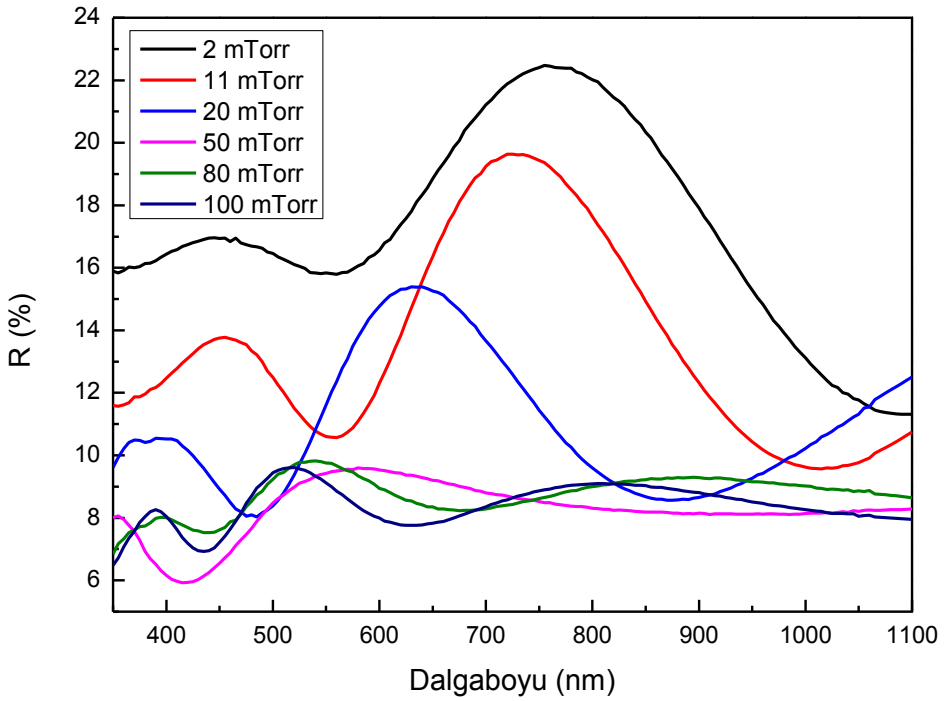
Çizelge 6. Farklı hidrojen kısmi basınçlarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri

2.1.1 DLC Filmlerin Optik Karakterizasyonları

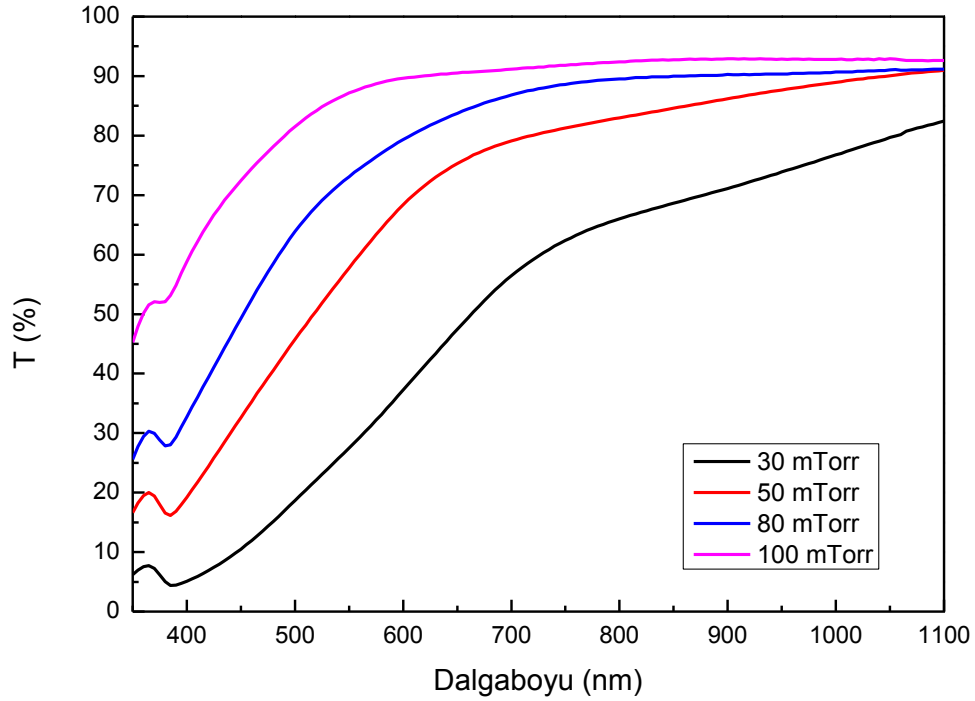
DLC filmlerin optik geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumları 350-1100 nm dalgaboyu aralığında, s ve p polarize ışık için Aquila nkd-8000e marka UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Farklı argon basınçlarında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları sırası ile Şekil 19 ve Şekil 20' de; farklı argon basınçlarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları sırası ile Şekil 21 ve Şekil 22' de, farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları, sırası ile Şekil 23 ve Şekil 24' de gösterilmiştir. Çalışma ortamına farklı kısmi basınçlarda hidrojen gazı sızdırılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları ise, sırası ile Şekil 25 ve Şekil 26' da gösterilmiştir.



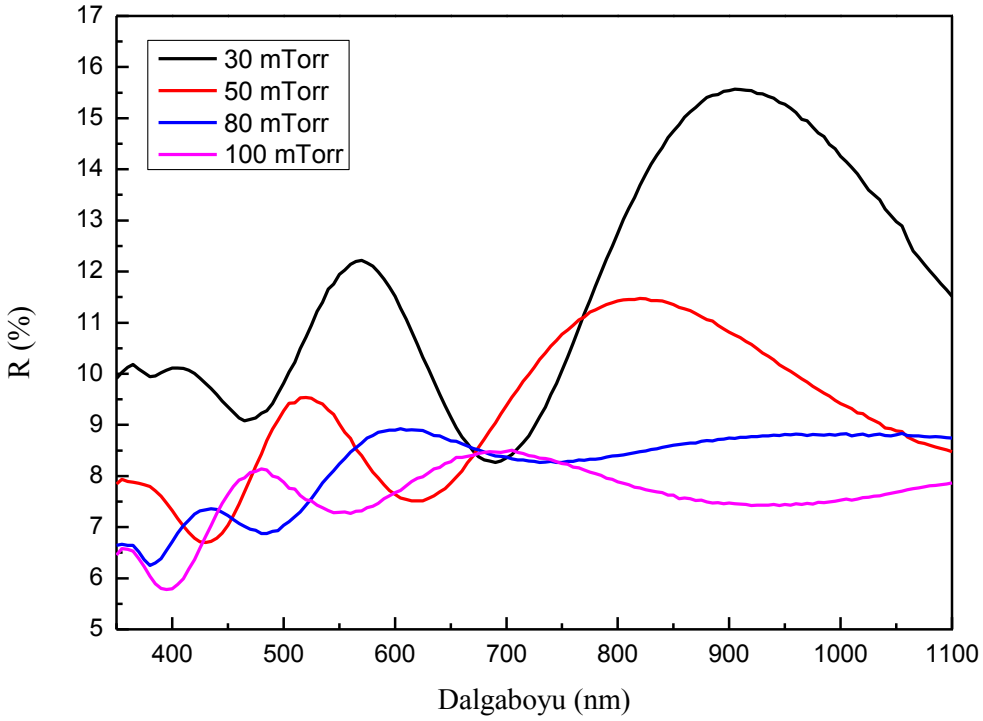
Şekil 19. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu



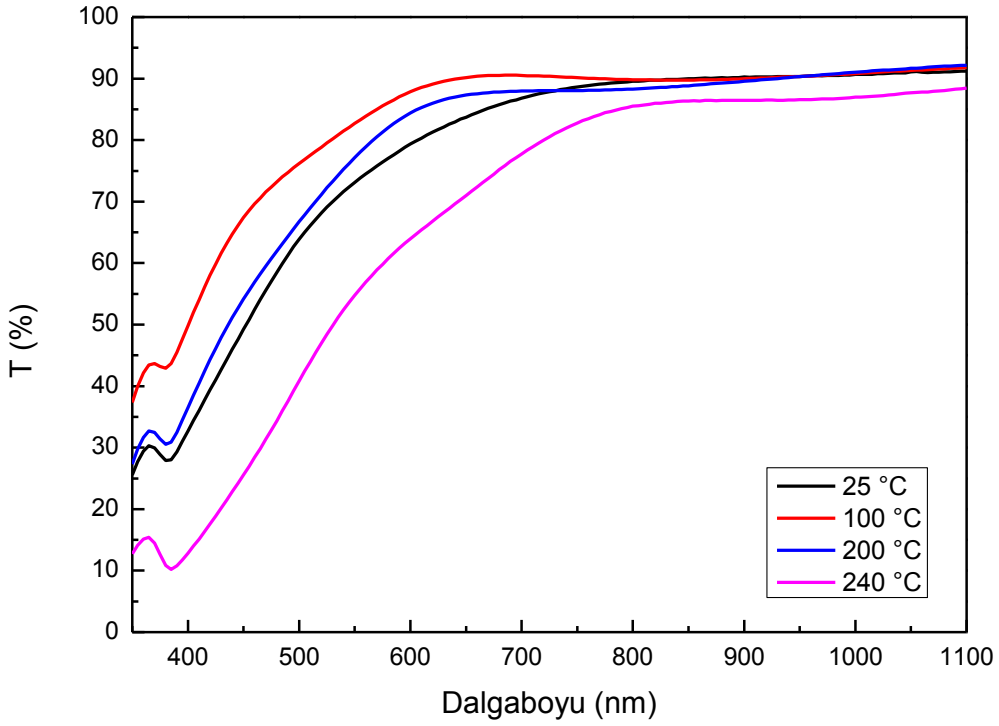
Şekil 20. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu



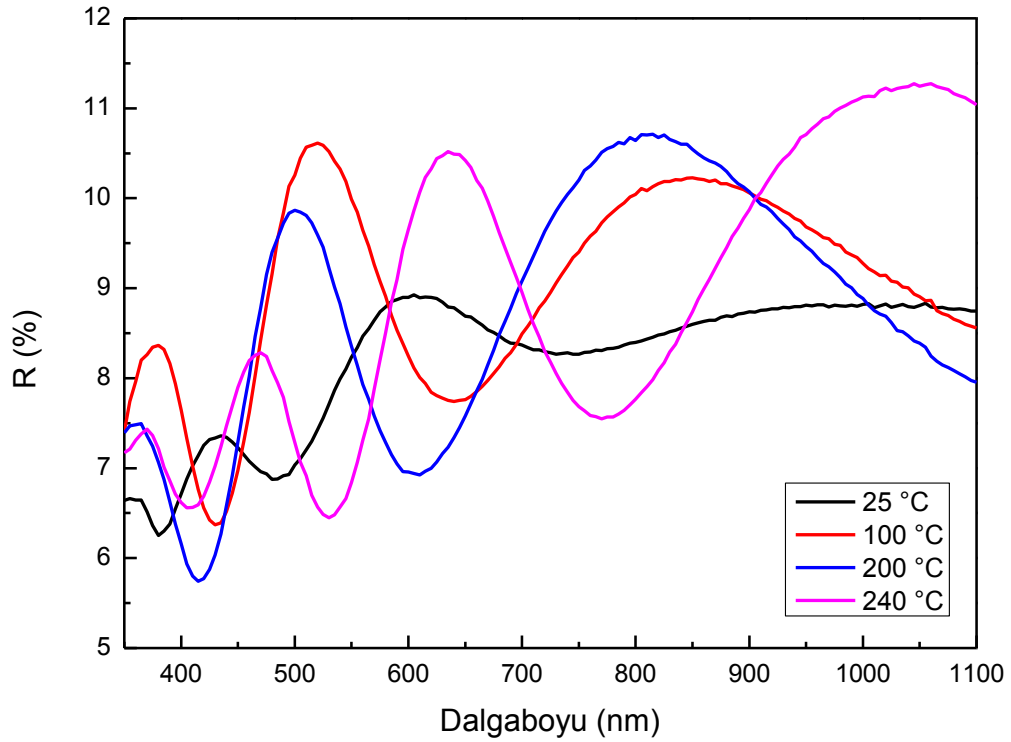
Şekil 21. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu



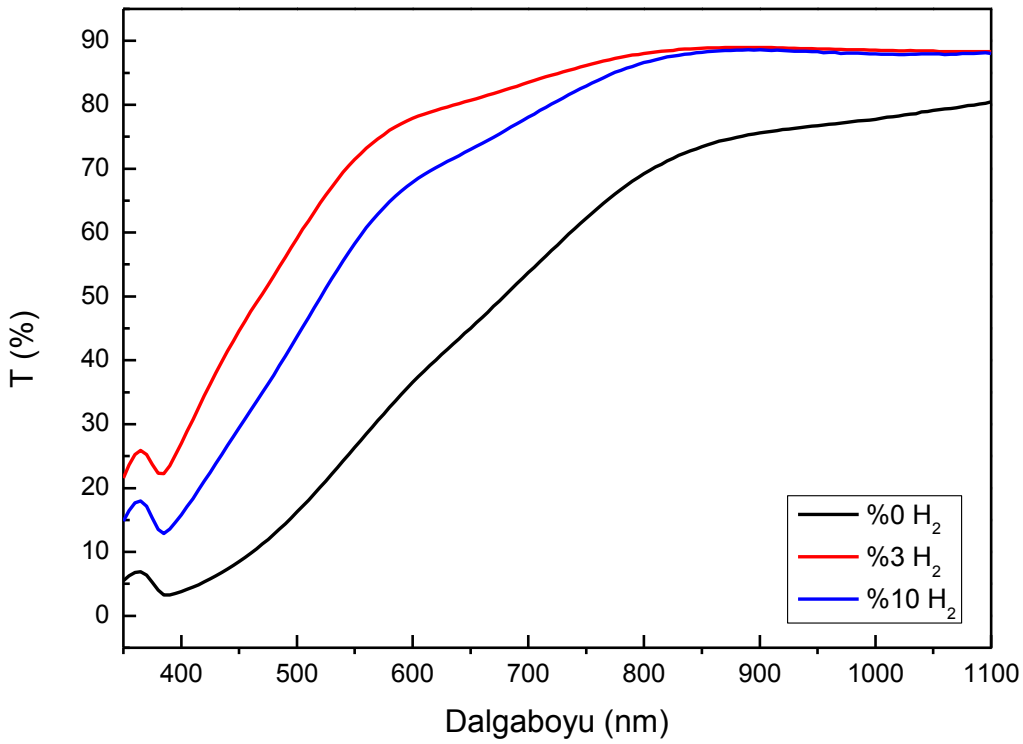
Şekil 22. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu



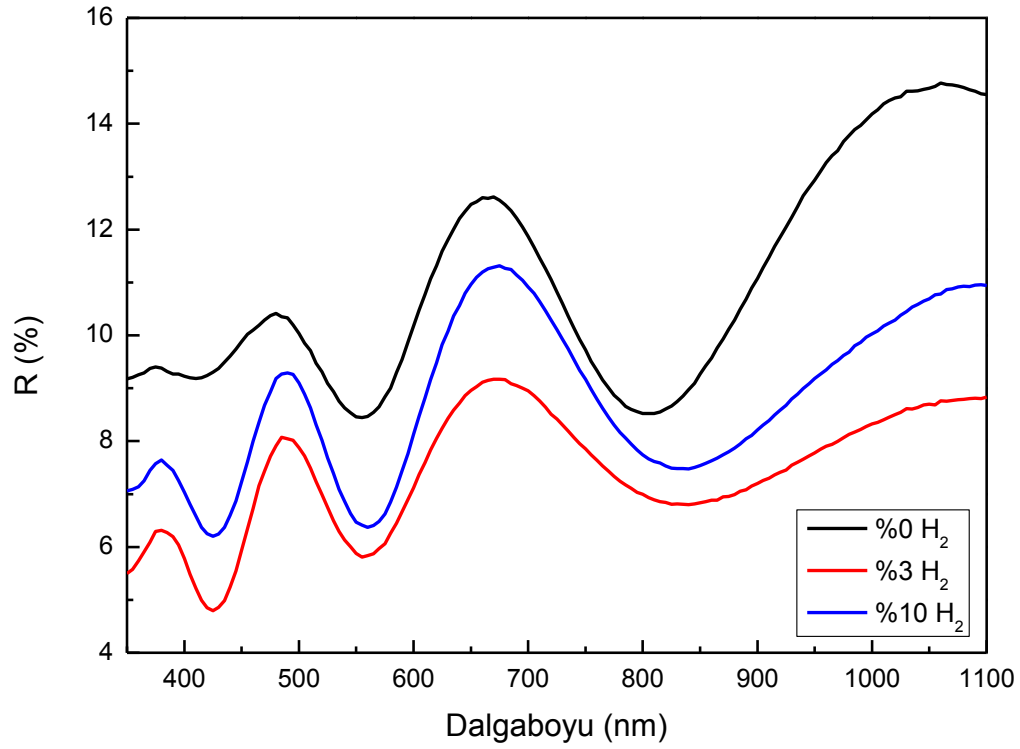
Şekil 23. P_{Ar} = 80 mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu



Şekil 24. P_{Ar} = 80 mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu

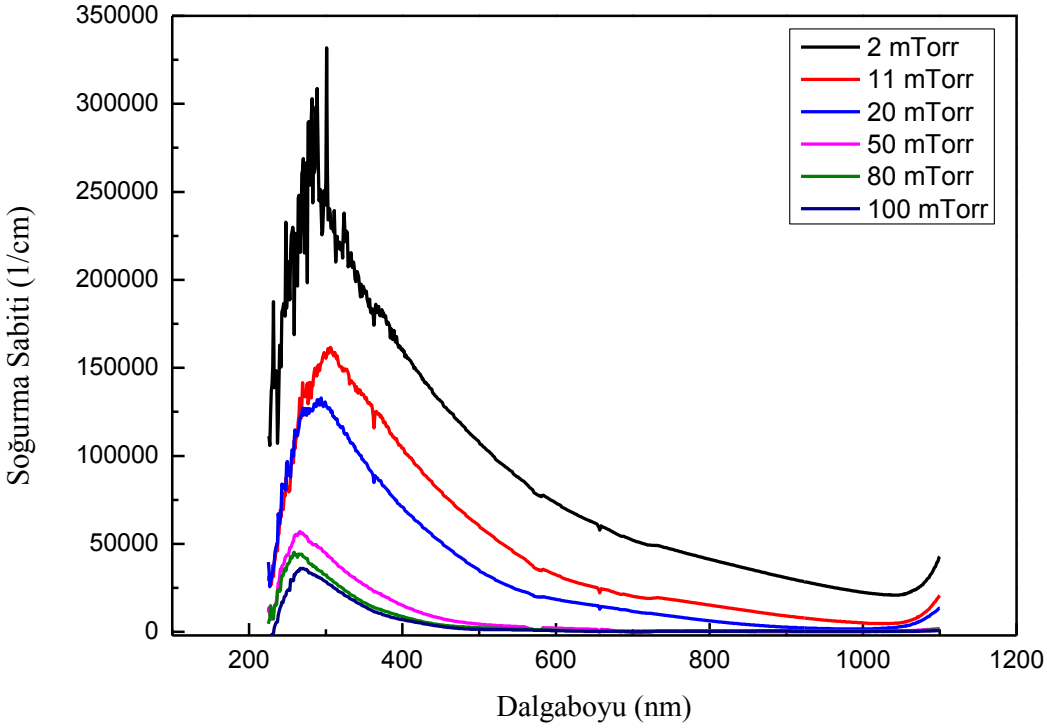


Şekil 25. P_{Ar} = 40 mTorr için çalışma ortamına farklı kısmi basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu

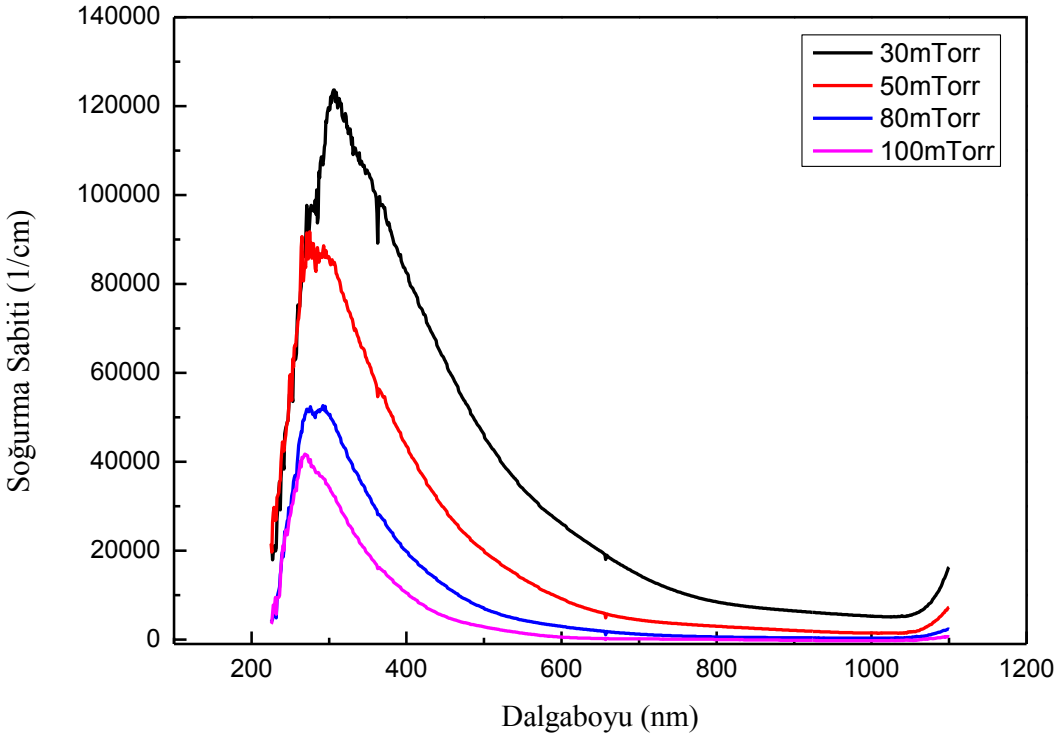


Şekil 26. P_{Ar} = 40 mTorr için çalışma ortamına farklı kısmi basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu

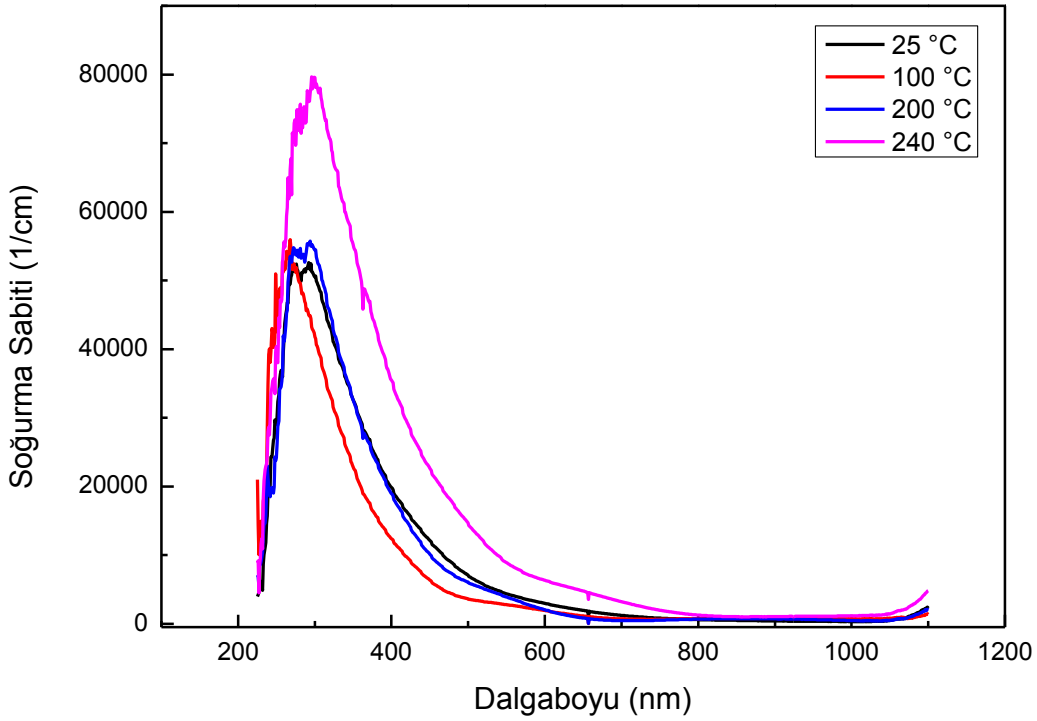
Filmlerin 190-1100 nm dalgaboyu aralığındaki optik soğurganlık spektrumları Hitachi-U0080d marka UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Optik soğurganlık ölçümleri kullanılarak filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri elde edilmiştir. Farklı argon basınçlarında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri Şekil 27' de, farklı argon basınçlarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri Şekil 28' de, farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri Şekil 29' da, farklı hidrojen kısmi basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri ise Şekil 30' da gösterilmiştir.



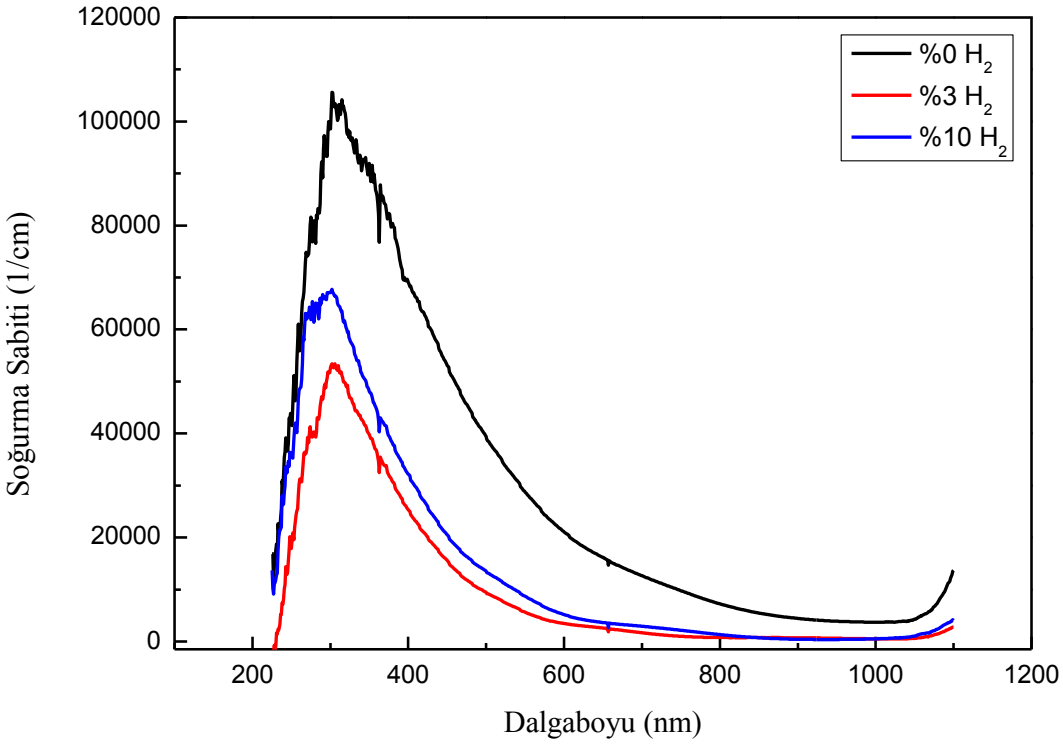
Şekil 27. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri



Şekil 28. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri



Şekil 29. P_{Ar} = 80 mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri



Şekil 30. P_{Ar} = 40 mTorr için çalışma ortamına farklı oranlarda hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri

2.1.1.1 Kullanılan Optik Modeller:

S ve p polarize ışık için elde edilen optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları uygun optik modeller kullanılarak uyuşum işlemine tabi tutulmuş ve amorf karbon filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi (n) ve sönüm sabiti (k) ile film kalınlıkları (d) belirlenmiştir. Dört ayrı optik model (Cauchy Soğurucu Model, 3' lü Harmonik Osilatör Modeli, Tauc-Lorentz Modeli, Forouhi-Bloomer Modeli) kullanılarak gerçekleştirilen uyuşum işlemleri sonucunda herbir örnek için optik ölçümleri en iyi modelleyebilen ve standart sapması en az olan modeller seçilmiştir. Kullanılmış olan optik modellerle ilgili temel bilgiler aşağıda verilmiştir:

1) Cauchy Soğurucu (Cauchy Absorbent - CA) Modeli: CA modeline göre kırma indisinin reel (n) ve sanal (k) kısımları ampirik olarak sırasıyla Eşitlik 15 ve 16 ile verilmektedir [65]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^2} \tag{15}$$

$$k(\lambda) = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^2} \tag{16}$$

Burada λ ışığın dalgaboyu; *A*, *B*, *C*, *D*, *E* ve *F* ise parametrik sabitlerdir.

2) Harmonik Osilatör (HO) Modeli: Parametreleri birbirinden farklı üç ayrı harmonik osilatörün dielektrik fonksiyonuna katkısı göz önüne alınmıştır. Bu durumda dielektrik fonksiyon Eşitlik 17 ile verilmektedir [65]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{inf} + \sum_{j=1}^{3} \frac{f_j w_{0,j}^2}{w_{0,j}^2 - w^2 + i\gamma_j w} \tag{17}$$

Burada ω frekans, ε_{inf} yüksek frekanslardaki dielektrik sabiti, ω_o j numaralı osilatörün rezonans frekansı, γ_j ve f_j ise sırasıyla j numaralı osilatörün sönüm faktörü ve osilatör kuvveti parametreleridir.

3) Forouhi-Bloomer (FB) Modeli: Optik sabitlerin elde edilmesi için kırma indisinin gerçek ve sanal kısmı sırasıyla Eşitlik 18 ve 19 ile verilen bağıntılar [65] kullanılarak modellenmiştir.

$$n(E) = n_{inf} + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \tag{18}$$

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} \tag{19}$$

Burada A, B ve C malzemenin elektronik konfigürasyonu ile ilişkili olan uyuşum parametreleridir. E_g enerji bant aralığı, n_{inf} yüksek enerjilerdeki kırma indisi, B_o ve C_o sabitleri de A, B, C ve E_g parametrelerine bağlı olan niceliklerdir. Bu modelde $E<E_g$ için k(E)=0 olacak şekilde uyuşum işlemi uygulanmıştır.

4) Tauc-Lorentz (TL) Modeli: TL modelinde dielektrik fonksiyonun sanal kısmı için Eşitlik 20 ile verilen Tauc ifadesinden yararlanılır. Burada E fotonun enerjisi, Eg malzemenin enerji bant aralığı, AT bir sabit ve Θ Heaviside Teta fonksiyonudur. Θ fonksiyonu Θ(x<0) = 0 ve Θ(x≥0) = 1 olarak tanımlanmıştır. Tauc ifadesi amorf yarıiletken malzemeler için yıllardır kullanılmakta olan ampirik bir bağıntıdır. TL modelinde kompleks dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı için Eşitlik 20 ile verilen Tauc ifadesi, Lorentz osilatörünün dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı ile çarpılır. Böylece Tauc-Lorentz modelinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı için Eşitlik 21 ile verilen yeni bir ampirik bağıntı elde edilir [65]:

$$\varepsilon_2(E) = 2n(E)k(E) = A_T \frac{\left(E - E_g\right)^2}{E^2}\, \Theta\left(E - E_g\right) \tag{20}$$

$$\varepsilon_2(E) = \frac{AE_0\Gamma\left(E - E_g\right)^2}{E\left[\left(E^2 - {E_0}^2\right)^2 + \Gamma^2 E^2\right]}\, \Theta\left(E - E_g\right) \tag{21}$$

Elde edilen dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı, enerji bant aralığı E_g, ortak durum yoğunluğundaki (joint density of states) pik E_0, genişleme parametresi Γ ve optik geçiş matris elemanlarını içeren A sabiti olmak üzere 4 parametreden oluşur.

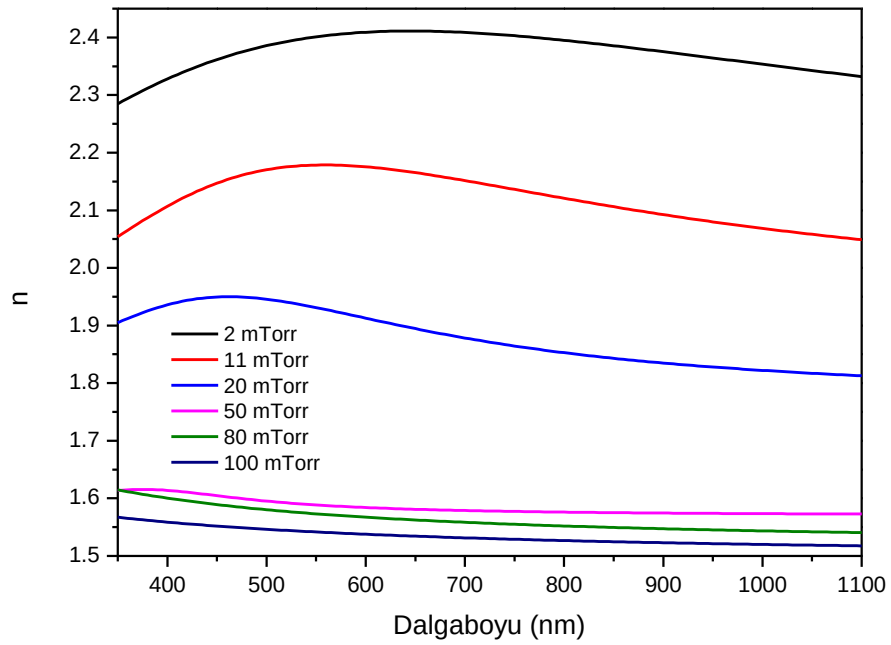
TL modelinde dielektrik fonksiyonunun gerçek kısmı $\varepsilon_2(E)$ 'nin Kramers-Kronig integrasyonu ile elde edilir ve Eşitlik 22 ile verilir. Burada P, integralin Cauchy esas değeridir. $\varepsilon_1(\infty)$ dielektrik fonksiyonun gerçek kısmının yüksek enerjilerdeki değeridir ve normalde 1'e eşittir. Ancak ölçümün alındığı enerji aralığının dışındaki bir bölgede önem teşkil edecek optik geçişler mevcut ise $\varepsilon_1(\infty)$ 1 'den büyük değerler alabilir.

$$\varepsilon_1(E) = n^2(E) - k^2(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(E)}{\xi^2 - E^2} d\xi \tag{22}$$

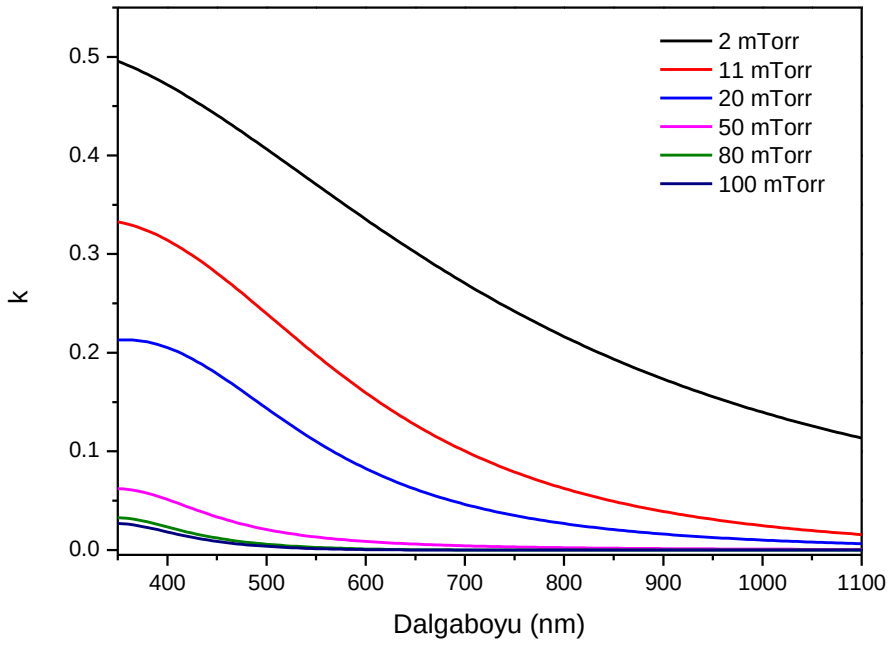
Ölçüm sonuçları optik modeller ile uyuşum işlemine tabii tutulurken, uyuşum parametrelerinin verdiği sonuç ile ölçüm sonuçlarının arasındaki sapmayı en aza indiren dolayısıyla ölçüm sonuçlarını en iyi modelleyebilen yaklaşımlar seçilmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü Bruggeman Etkin Ortam Teorisi (BEOT) kullanılarak modellenmiştir. Filmlerin yüzeyinde atmosfer ile etkileşiminden kaynaklanan oksit tabakalar da uyuşum işlemi yapılırken dikkate alınmıştır. Bu düzeltme ile uyuşum işlemi daha başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmiştir.

2.1.1.2 Uyuşum İşlemlerinden Elde Edilen Optik Sabitler

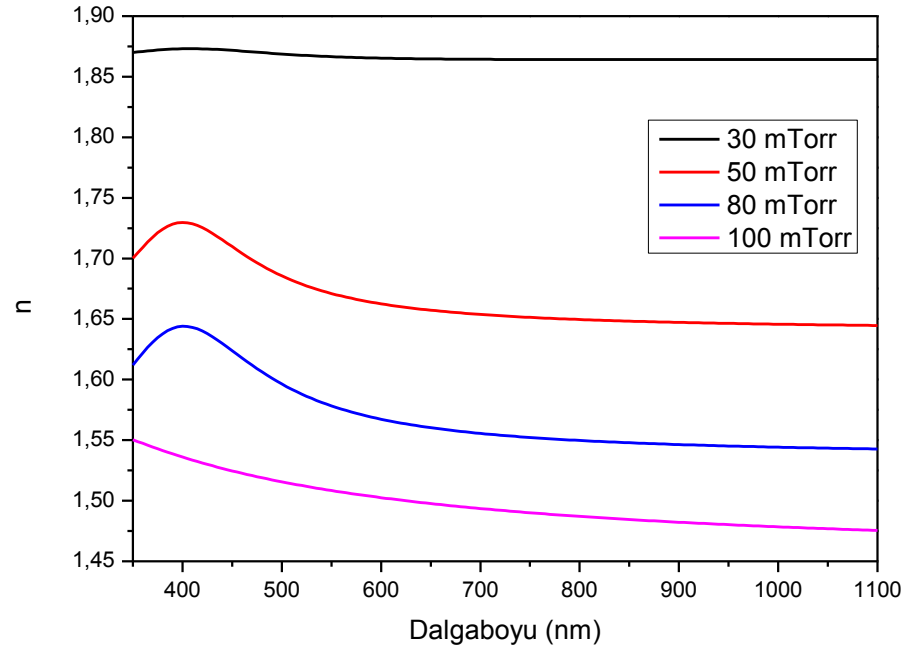
Optik ölçümlerin seçilen uygun optik modellerle uyuşum işlemlerinin sonucunda, hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi (n) ve sönüm sabiti (k) değerleri elde edilmiştir. Farklı çalışma basınçlarında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı n ve k değerleri sırasıyla Şekil 31 ve Şekil 32' de, farklı çalışma basınçlarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı n ve k değerleri sırasıyla Şekil 33 ve Şekil 34' de, farklı alttaş sıcaklıklarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı n ve k değerleri sırasıyla Şekil 35 ve Şekil 36' da gösterilmiştir. Çizelge 7, Çizelge 8 ve Çizelge 9 sırası ile farklı basınçlarda grafit hedeften hazırlanan, farklı basınçlarda prolitik grafit hedeften hazırlanan ve farklı alttaş sıcaklıklarında prolitik grafit hedef ile hazırlanan DLC filmlerin her biri için uyuşum işleminde seçilen modeli ve uyuşum işlemi uygulandıktan sonra elde edilen film kalınlığı (d), 550 nm dalgaboyu için kırma indisi ($n_{\lambda=550nm}$) ve sönüm sabiti ($k_{\lambda=550nm}$) değerlerini göstermektedir.



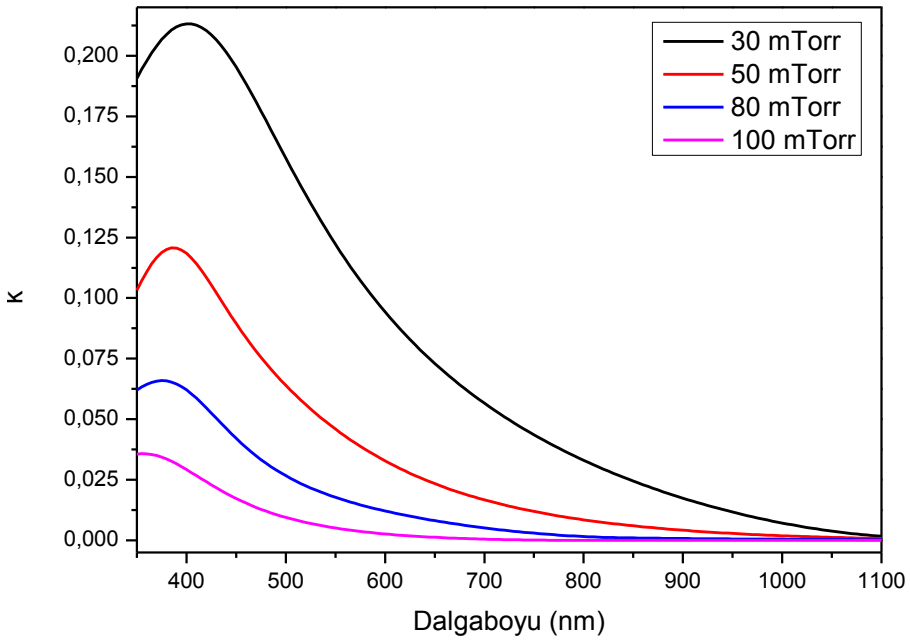
Şekil 31. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri



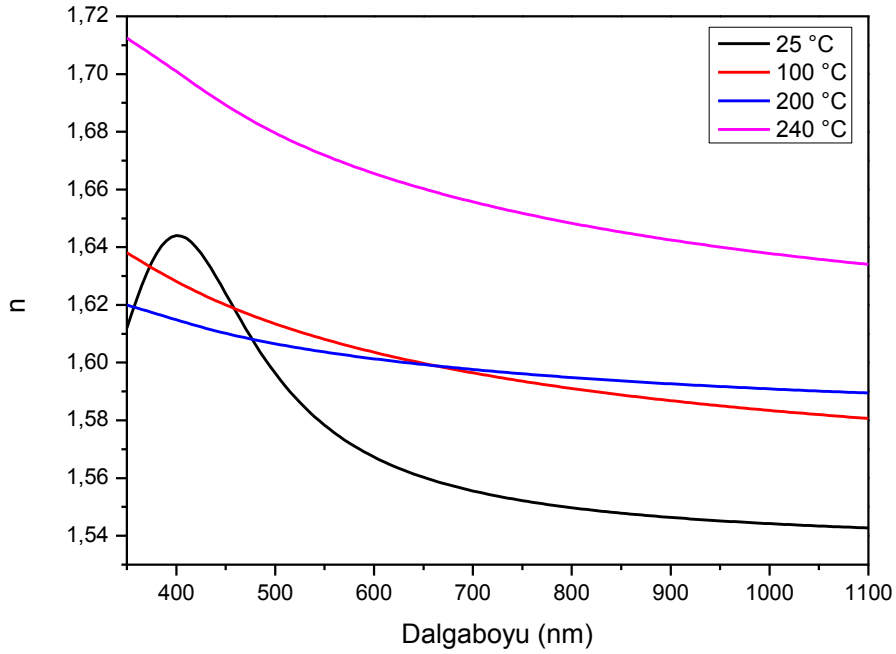
Şekil 32. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri



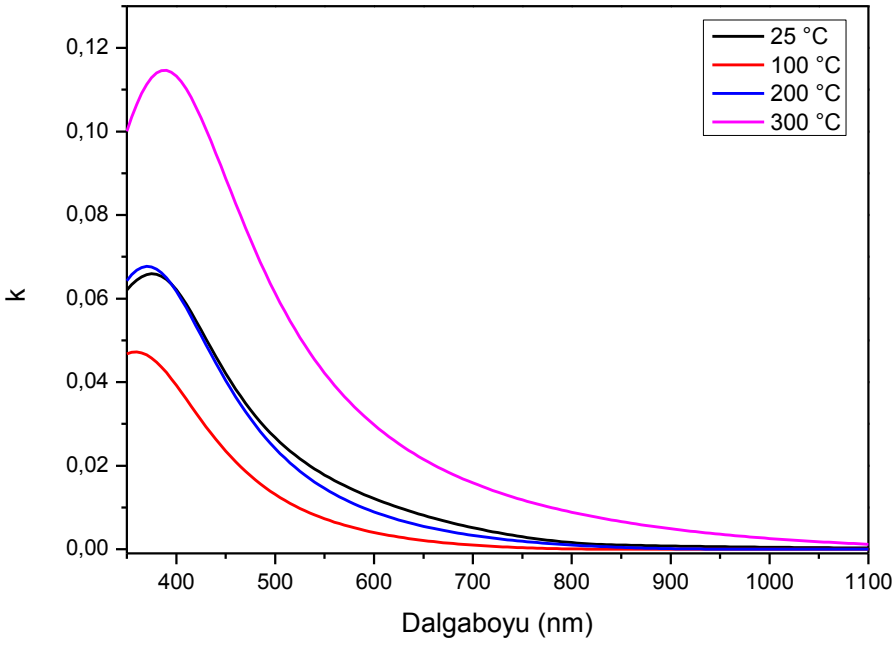
Şekil 33. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri



Şekil 34. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri



Şekil 35. Farklı alttaş sıcaklıklarında, P_{Ar} = 80 mTorr için cam alttaşlar üzerinde prolitif grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri



Şekil 36. Farklı alttaş sıcaklıklarında, P_{Ar} = 80 mTorr için cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri

Örnek Adı	P_{Ar} (mTorr)	Optik Model	$n_{(\lambda=550nm)}$	$k_{(\lambda=550nm)}$	d (nm)
DLC_P1	2	FB	2.40	0.371	254.2
DLC_P2	11	FB	2.18	0.198	267.4
DLC_P3	20	FB	1.93	0.110	258.6
DLC_P4	50	FB	1.60	0.013	281.2
DLC_P5	80	FB	1.57	0.003	446.1
DLC_P6	100	FB	1.54	0.001	478.8

Çizelge 7. Farklı argon basınçlarında oda sıcaklığında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri ve film kalınlıkları

Örnek Adı	P_{Ar} (mTorr)	Optik Model	$n_{(\lambda=550nm)}$	$k_{(\lambda=550nm)}$	d (nm)
DLC(P)_P1	30	FB	1.87	0.122	376.1
DLC(P)_P2	50	FB	1.67	0.046	386.6
DLC(P)_P3	80	FB	1.58	0.0178	476.8
DLC(P)_P4	100	FB	1.51	0.005	450.1

Çizelge 8. Farklı argon basınçlarında oda sıcaklığında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri ve film kalınlıkları

Örnek Adı	$T_{alttaş}$ (°C)	Optik Model	$n_{(\lambda=550nm)}$	$k_{(\lambda=550nm)}$	d (nm)
DLC_T1	25	FB	1.58	0.018	476.8
DLC_T2	100	FB	1.61	0.007	442.2
DLC_T3	200	FB	1.60	0.015	434.7
DLC_T4	300	FB	1.67	0.042	490.4

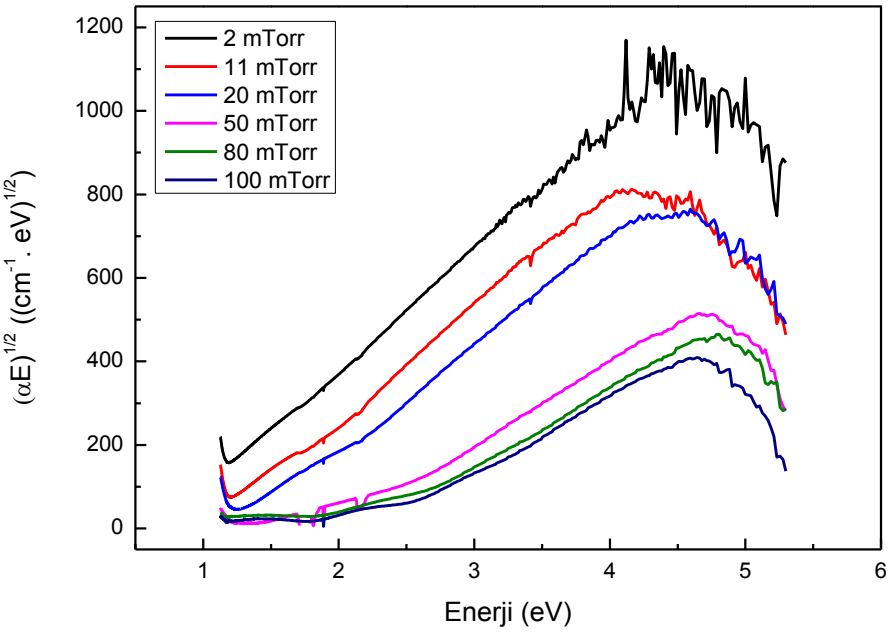
Çizelge 9. Farklı alttaş sıcaklıklarında prolitik grafit hedef kullanılarak 80 mTorr Ar basıncında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri

2.1.1.3 DLC Filmlerin Enerji Bant Aralıkları:

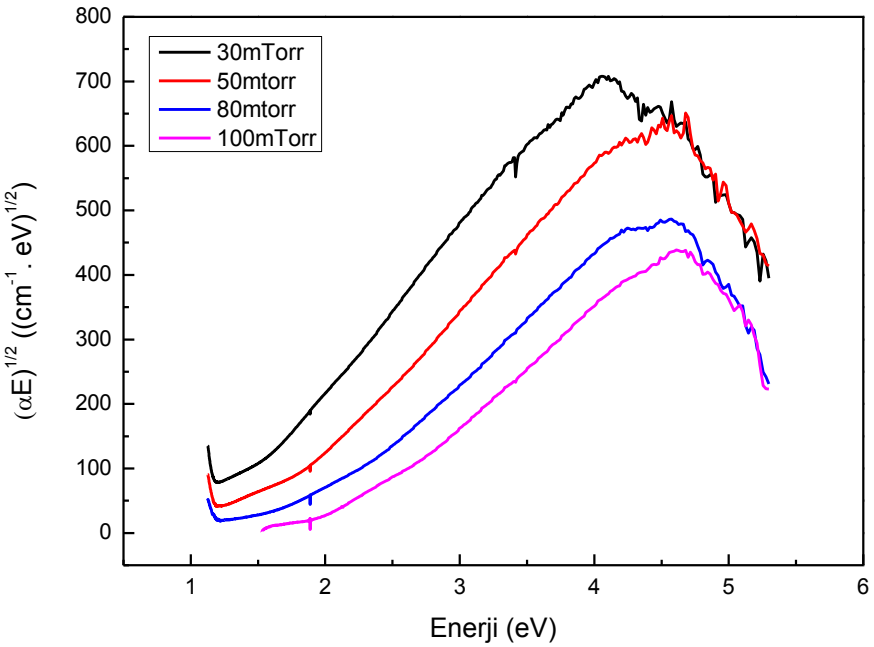
Enerji bant aralığı kristal bir yapıdaki boş ve dolu enerji durumlarının arasında yer alan minimum enerji aralığı olarak tanımlanır ve doğrudan veya dolaylı geçişlerden kaynaklanabilir. Amorf bir yapıda gerçek bir bant aralığı bulunmadığı için optik bant aralığı için daha keyfi bir tanım kullanılmaktadır. Deneysel olarak en yaygın kullanılan tanımlar, optik soğurmanın 10^{-4} cm^{-1} değerine eşit olduğu enerji değeri olarak kabul edilen E_{04} enerji aralığı ve Eşitlik 23 kullanılarak elde edilen eğrinin doğrusal kısmının ekstrapole edilmesiyle elde edilen Tauc aralığıdır (E_g) [66-67]:

$$\alpha E = B\left(E - E_g\right)^2 \tag{23}$$

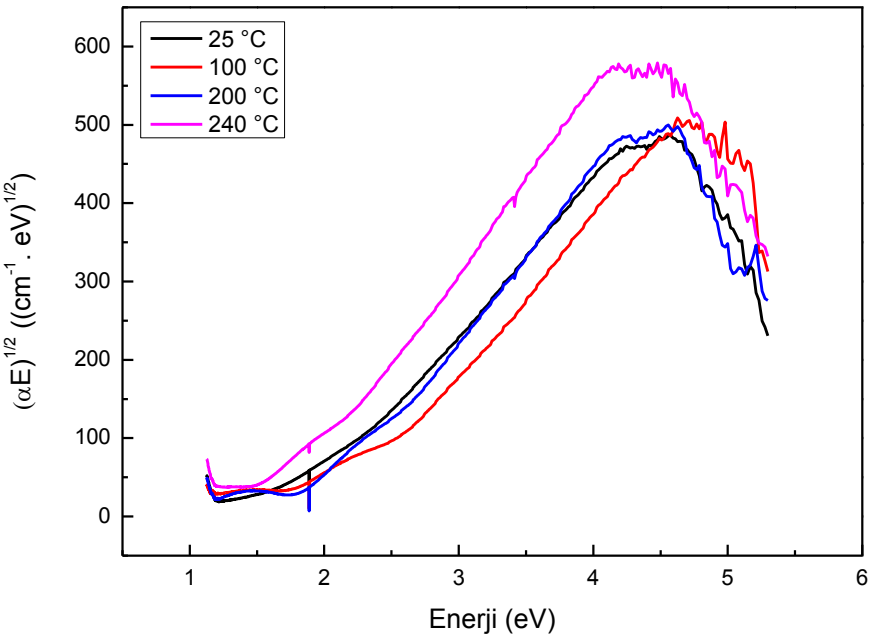
Burada α soğurma katsayısı, B ise bir sabittir. Filmlerin optik soğurma spektrumları elde edildikten sonra Tauc aralıklarının hesaplanabilmesi için, Eşitlik 23 kullanılarak $f(E) = \sqrt{\alpha E}$ grafikleri çizdirilmiştir. Tauc çizimleri olarak da bilinen bu grafikler, farklı basınçlarda grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için Şekil 37' de, farklı basınçlarda prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için Şekil 38' de, farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmler için Şekil 39' da ve farklı hidrojen kısmi basınçlarında hazırlanan filmler için ise Şekil 40' da verilmiştir. Grafiklerin doğrusal olduğu bölgelere uyuşum işlemi uygulandıktan sonra elde edilen eğimler ve doğruların $\sqrt{\alpha E}$ eksenini kestiği noktalar kullanılarak filmlerin E_g değerleri belirlenmiştir. Çizelge 10, Çizelge 11, Çizelge 12 ve Çizelge 13' de sırasıyla farklı basınçlarda grafit hedef kullanılarak, farklı basınçlarda prolitik grafit hedef kullanılarak, farklı alttaş sıcaklıklarında ve farklı hidrojen kısmi basınçlarında hazırlanan DLC filmler için Tauc çizimlerinden hesaplanan E_g değerleri verilmiştir.



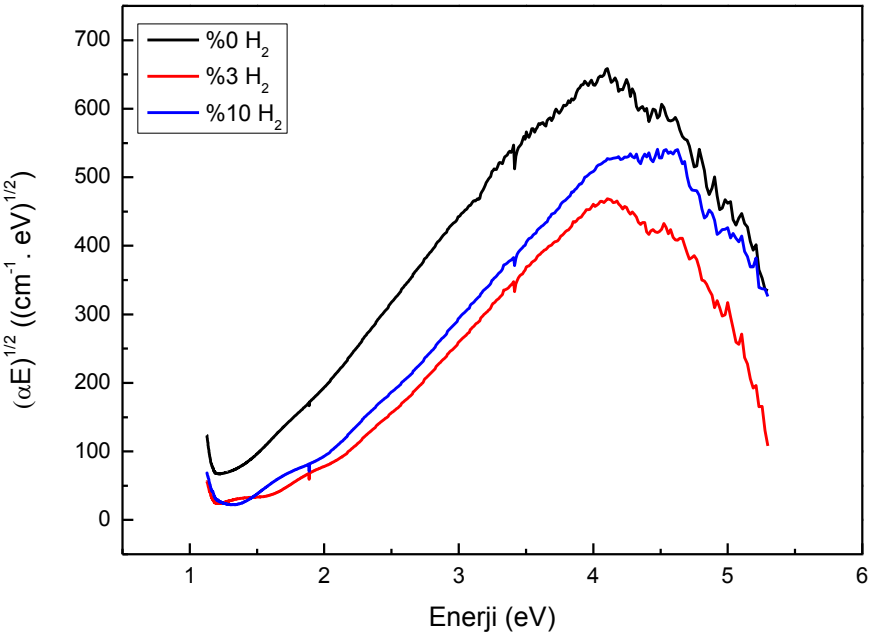
Şekil 37. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri



Şekil 38. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri



Şekil 39. Farklı alttaş sıcaklıklarında, 80 mTorr argon basıncında cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri



Şekil 40. Farklı kısmi hidrojen basıncı değerlerinde, 40 mTorr argon basıncında cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri

Örnek	$P_{(AR)}$ (mTorr)	E_g (eV)
DLC_P1	2	0.80
DLC_P2	11	1.18
DLC_P3	20	1.40
DLC_P4	50	2.06
DLC_P5	80	2.28
DLC_P6	100	2.41

Çizelge 10. Farklı Ar basınçlarında oda sıcaklığında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları.

Örnek	$P_{(AR)}$ (mTorr)	E_g (eV)
DLC(P)_P1	30	1.25
DLC(P)_P2	50	1.55
DLC(P)_P3	80	1.90
DLC(P)_P4	100	2.16

Çizelge 11. Farklı Ar basınçlarında oda sıcaklığında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları.

Örnek	$T_{alttaş}$ (°C)	E_g (eV)
DLC_T1	25	1.90
DLC_T2	100	2.27
DLC_T3	200	2.02
DLC_T4	240	1.74

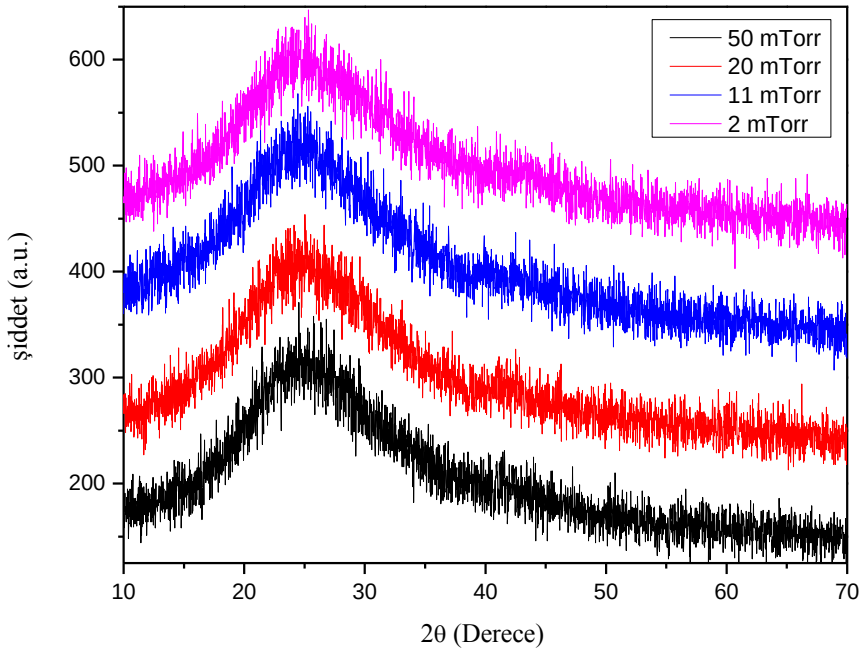
Çizelge 12. Farklı alttaş sıcaklıklarında 80 mTorr argon basıncında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları.

Örnek	$P_{H2}/(P_{Ar}+P_{H2})$ (%)	E_g (eV)
DLC_H1	0	1.25
DLC_H2	3	1.78
DLC_H3	10	1.68

Çizelge 13. 40 mTorr Ar basıncında farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları.

2.1.2 DLC Filmlerin X-Işını Kırınımı (XRD) Desenleri

X-ışını kırınımı (XRD) katı malzemelerin yapısal karakterizasyonlarında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Örneğin yapısındaki kristal düzlemlerinin birbirlerine olan uzaklığı ile aynı mertebelerde olan X-ışınları kristal düzlemlerinden yansıdıktan sonra, bir detektör kullanılarak şiddeti ölçülür. Örneğin yapısına bağlı olarak yalnızca belirli şiddetlerde ve yönlerde kırınım olayı gerçekleşir. Böylece elde edilen spektrum incelenen örneğin karakteristik özelliğini yansıtmaktadır. Örnek amorf bir malzeme ise yapıda düzenli kristal düzlemleri bulunmadığı için ölçüm sonucu elde edilen spektrumda kristal düzlemlere ait belirgin pikler gözlenmez.



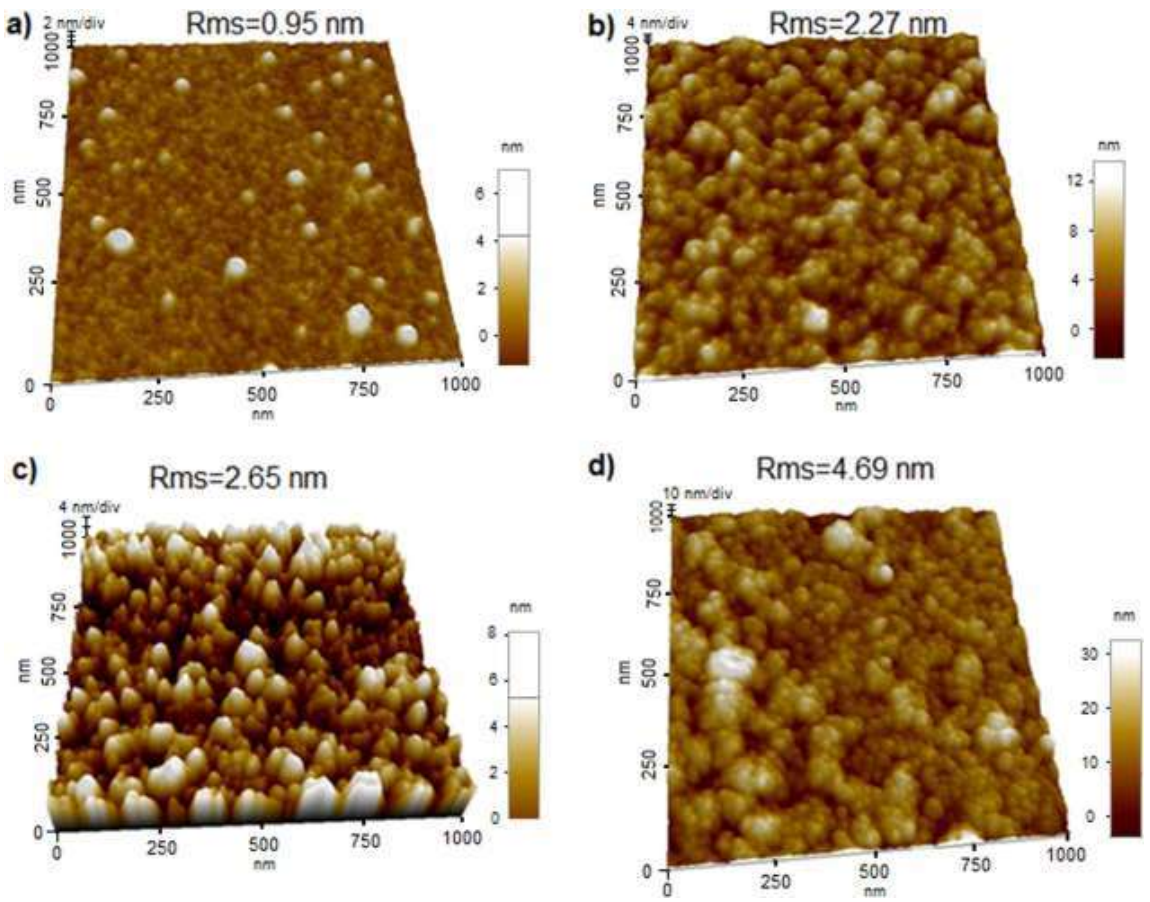
Şekil 41. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin XRD desenleri.

DLC filmlerin yapısal karakterizasyonu Rigaku X-ışını kırınımmetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 41' de oda sıcaklığında farklı argon basınçlarında grafit hedef

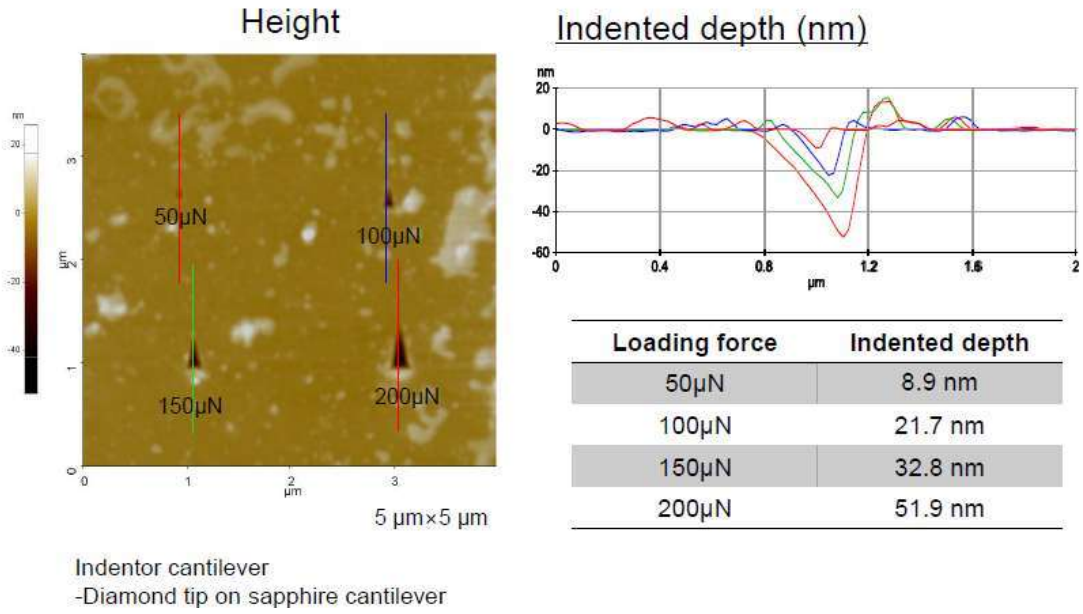
kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin XRD desenleri örnek olarak gösterilmiştir. Farklı çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerin XRD desenleri incelendiğinde simetrik kristal düzlemlerinden kaynaklanan hiçbir pik görülmemektedir. Bu filmlerin amorf bir yapıda olduğunu göstermektedir. Farklı koşullarda hazırlanan diğer filmlerin XRD desenlerinde de kristal yapıya ait pikler gözlenmemiştir. Dolayısıyla diğer koşullarda hazırlanan DLC filmlerin de hiçbiri düzenli kristal bölgelere sahip değildir. Filmler yapılarında grafit benzeri (sp^2) ve elmas benzeri (sp^3) bölgelerin bir oranını içerirler, bu yüzden amorf yapıdadırlar.

2.1.3 DLC Filmlerin AKM Ölçümleri

Farklı argon basınçlarında grafit hedef kullanılarak hazırlanan filmlerin AKM görüntüleri Şekil 42' de verilmiştir. AKM ile DLC filmlerin sadece yüzey görüntüleri değil, aynı zamanda sertlik ve elastikiyet özellikleri de kolayca saptanabilmektedir. Bu veriler ile diğer analizler karşılaştırılarak DLC filmlerin özellikleri daha hassas bir biçimde incelebilecektir. Farklı Ar basınçlarında hazırlanan filmlerin nanoiz ölçümlerinin sonuçları Şekil 43, Şekil 44 ve Şekil 45' de verilmiştir.



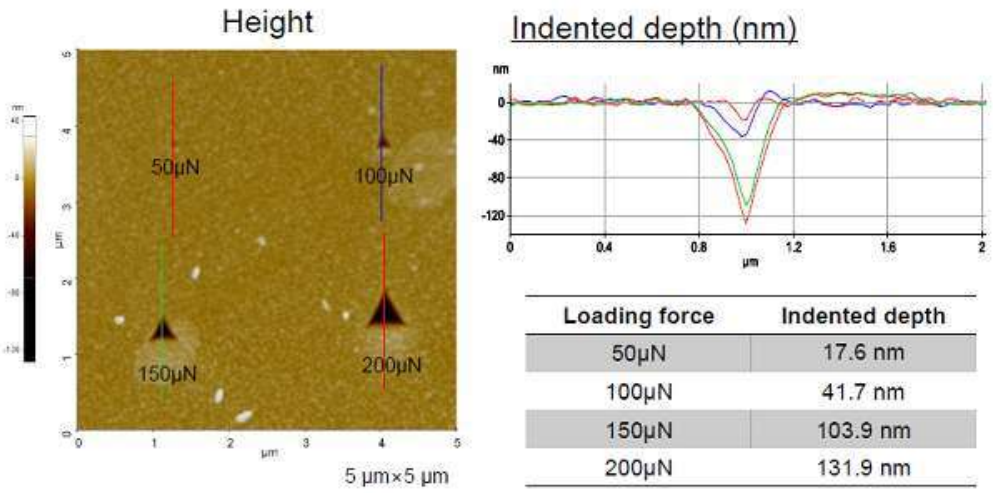
Şekil 42. (a) 2 mTorr, (b) 11 mTorr, (c) 20 mTorr ve (d) 50 mTorr Ar basıncında büyütülen DLC filmlerin yüzey morfolojisindeki değişimin AFM görüntüleri



Loading force	Indented depth
50μN	8.9 nm
100μN	21.7 nm
150μN	32.8 nm
200μN	51.9 nm

Indentor cantilever
-Diamond tip on sapphire cantilever

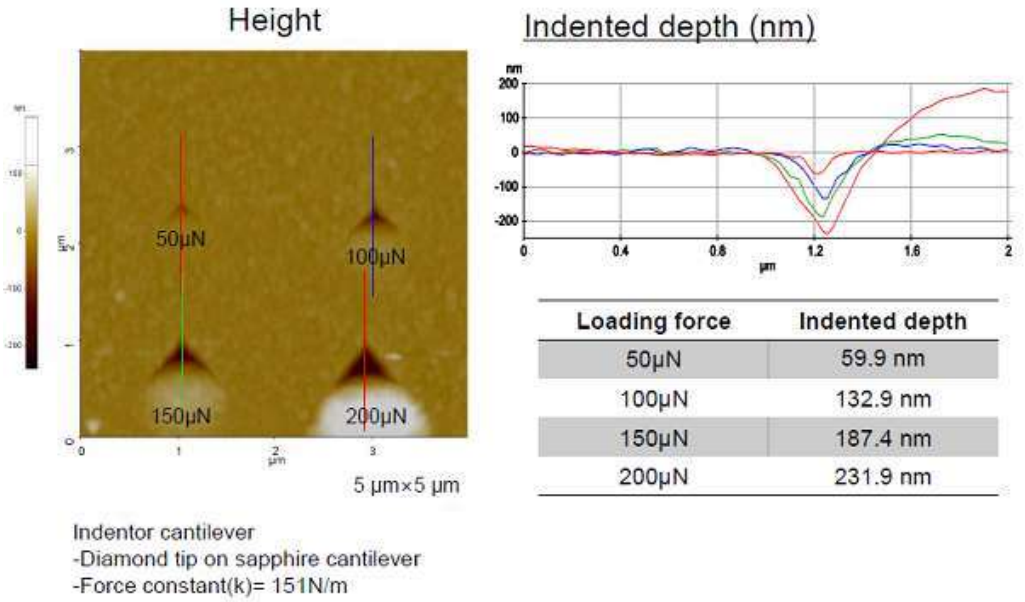
Şekil 43. 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan filmin nanoiz ölçümü



Loading force	Indented depth
50μN	17.6 nm
100μN	41.7 nm
150μN	103.9 nm
200μN	131.9 nm

Indentor cantilever
-Diamond tip on sapphire cantilever
-Force constant(k)= 151N/m

Şekil 44. 11 mTorr Argon basıncında hazırlanan filmin nanoiz ölçümü

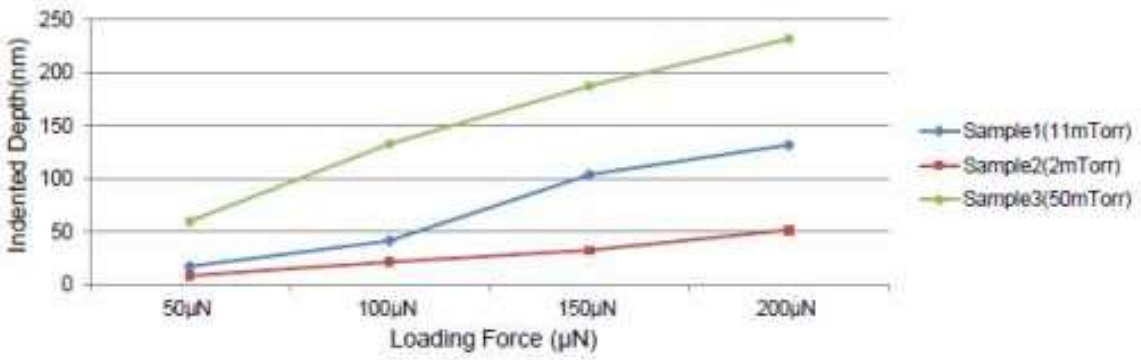


Şekil 45. 50 mTorr Argon basıncında hazırlanan filmin nanoiz ölçümü

Çizelge 14' de farklı Ar basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin, uygulanan kuvvete karşılık oluşan film üzerinde oluşan derinlik değerleri görülmektedir. Şekil 46' da ise, farklı Ar çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerin yüzeyine uygulanan kuvvetlere karşı filmler üzerinde oluşan derinlik değerlerindeki değişim görülmektedir.

			Uygulanan Kuvvet Değerleri			
Örnekler	**P_{Ar} (mTorr)**		**50 μN**	**100 μN**	**150 μN**	**200 μN**
Örnek 1	11	Nanoizderinliği (nm)	17.6	41.7	103.9	131.9
Örnek 2	2		8.9	21.7	32.8	51.9
Örnek 3	50		59.9	132.9	187.4	231.9

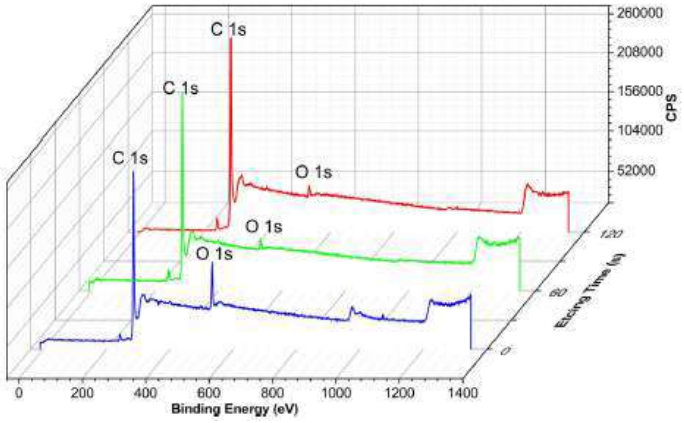
Çizelge 14. Farklı Ar basıncında hazırlanan filmlerin üzerine uygulanan kuvvetlere karşılık filmlerin üzerinde oluşan derinlik değerleri



Şekil 46. Farklı Ar çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerin yüzeyine uygulanan kuvvetlere karşı filmlerin üzerinde oluşan derinlik değerlerindeki değişim

2.1.4 DLC Filmlerin XPS Ölçümleri

Farklı argon basıncında büyütülen DLC filmler için (Çizelge 3) XPS ölçümleri yapılmıştır. Yapılan çalışmada Ar iyonlarıyla aşındırma öncesinde, 60 s ve 120 s' lik aşındırma süreleri sonrasında XPS ölçümleri alınmıştır. Bu üç farklı durum için filmlerin bağ özellikleri incelenmiştir. Şekil 47' de 2 mTorr Ar basıncında büyütülen örneğin 0, 60 ve 120 s' lik aşındırma süreleri sonunda XPS spektrumundaki C 1s ve O 1s pikleri gösterilmiştir. 532,1 eV' da görülen O 1s piki filmin yüzeyinde adsorblanan oksijenden kaynaklanmaktadır.

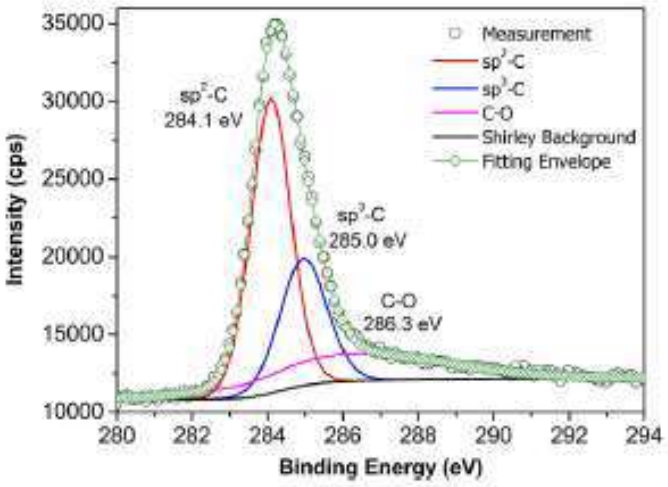


Şekil 47. 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan DLC ince filmlerin aşındırma süresinin fonksiyonu olarak XPS spektrumu

Şekil 47' de görüldüğü gibi film yüzeyinin Ar atomlarıyla 60 s aşındırılması sonucunda, O 1s pikinin şiddeti keskin biçimde azalmıştır. Ancak aşındırma işlemine 60 s daha devam edilerek 120 s sonunda alınan ölçüm sonucu, bu pikin şiddeti neredeyse sabit kalmıştır. İlk aşındırma işlemi sonunda O 1s pikinin şiddetinin sabitlenmesi film yüzeyinde oksit bir tabakanın oluştuğunu göstermektedir. Pik şiddetinin sabitlenmesine de, film büyüme sürecinde vakum kazanında bulunan su buharının oluşturduğu kalıntı oksijen de sebep olmuş olabilir. C 1s pikinin şiddeti O 1s pikinin şiddetinden daha yüksektir. Filmlerde oksijen içeriğinin az olması

sebebiyle, bu filmler için hesaplanan sp^2 ve sp^3 içeriklerinin güvenilir olduğu kabul edilmektedir.

Şekil 48' de ise 2 mTorr Ar çalışma basıncında büyütülen DLC filmin 120 s' lik aşındırma süresi sonunda C 1s dar tarama spektrumu verilmiştir. Spektrumdaki C 1s piki 3 bileşene ayrılarak uyuşum işlemi yapılmıştır. C 1 s spektrumu %30 Gaussiyen, %70 Lorentziyen olarak seçilen, üç yeni bileşen pik ile uyuşum işlemine tabii tutulduktan sonra, her bileşen pik için bağlanma enerjileri, yarı yükseklikteki genişlikleri (FWHM) ve piklerin altında kalan alanlar elde edilmiştir. Bağlanma enerjisi değerleri, FWHM genişlikleri, ve eğriler altında kalan alanlar CASA XPS programı kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 48. 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan ince filmin C 1s dar tarama spektrumu. 120 s' lik Ar iyonuyla yapılan aşındırma sonrasında toplanan veriler

P_{Ar} (mTorr)	Pik pozisyonu (eV)			Alan (cps.(eV))			sp^3/sp^2	Oksijen konsantrasyonu (%)
	sp^2-C	sp^3-C	C-O	sp^2-C	sp^3-C	C-O		
2	284.1	285.0	286.3	25602.3	12983.6	11207.0	0.51	2.45
11	284.1	284.8	286.7	21588.3	14851.2	3107.5	0.69	3.56
20	283.9	284.6	286.8	18485.3	16565.4	7021.9	0.90	4.03
50	283.8	284.4	285.9	8286.5	23289.5	9540.6	2.81	4.14

Çizelge 15. Farklı Ar çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin XPS C 1s spektrumuna göre elde edilen pik pozisyonları, piklerin altında kalan alan, sp^3/sp^2 oranları ve oksijen konsantrasyonlarındaki değişim

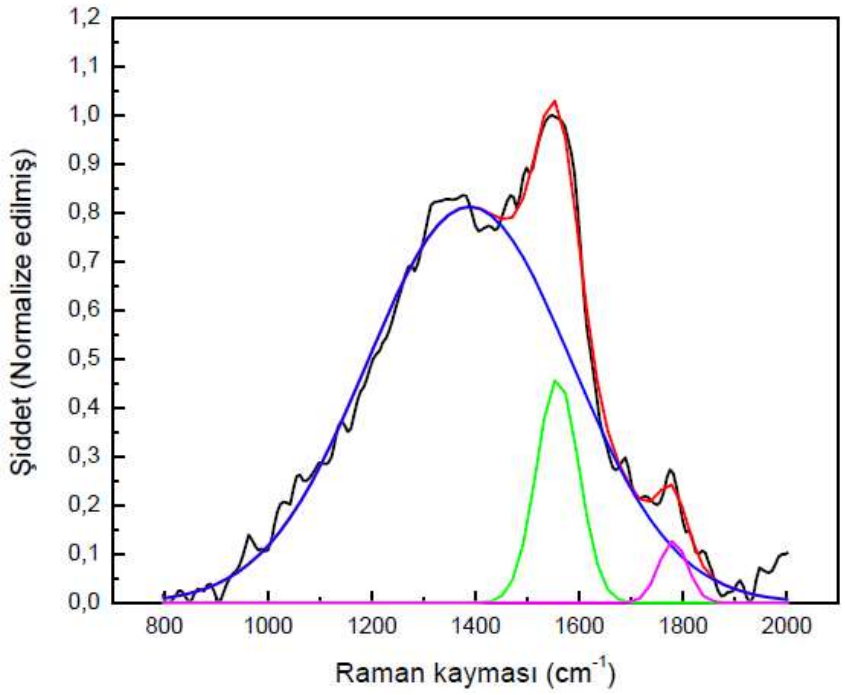
Farklı çalışma basınçlarında hazırlanan her bir örnek için, 120 saniyelik aşındırma işlemi uygulandıktan sonra elde edilen C 1s spektrumlarına söz konusu uyuşum işlemleri uygulanmış, sp^2-C, sp^3-C ve C-O piklerinin alanları hesaplanmış ve bu alanlar kullanılarak filmlerin sp^2/sp^3 oranları elde edilmiştir. Çizelge 15' de oda sıcaklığında farklı çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmler için elde edilen piklerin konumları, piklerin altında kalan alanlar ve filmlerin sp^3/sp^2 oranları verilmiştir.

2.1.5 DLC Filmlerin Raman Ölçümleri

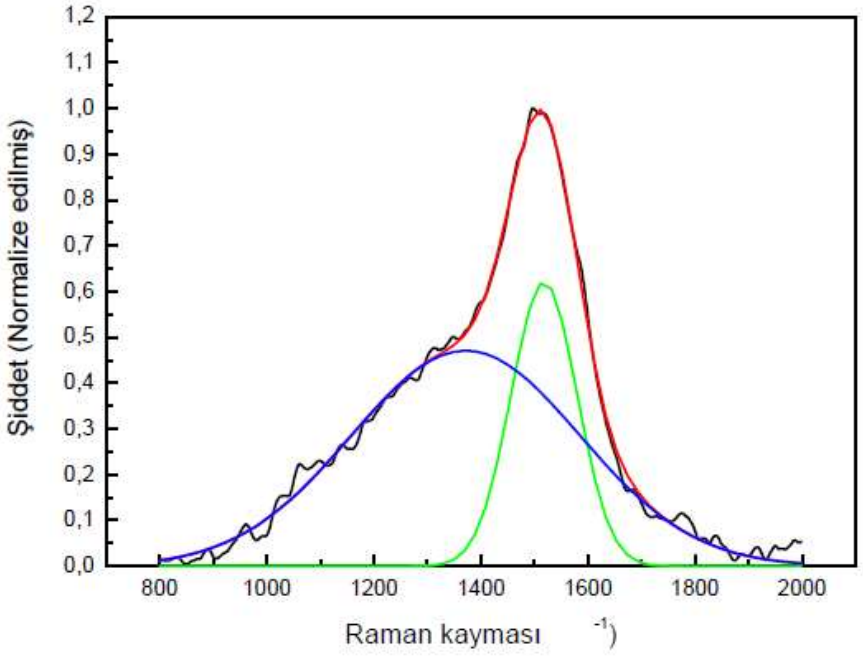
DLC filmlerin Raman ölçümleri laboratuvarımızda bulunan Stellarnet marka Raman spektrometresi kullanılarak, 532 nm dalgaboyuna sahip lazer ile alınmıştır. Spektrometrenin spektral çözünürlüğü 4 cm^{-1}' dir.

Şekil 49 2 mTorr Ar basıncında, Şekil 50 ise 11 mTorr Ar basıncında hazırlanan örneklerin Raman spektrumunu göstermektedir. Şekil 49 ve Şekil 50' de siyah renk, örneklerin doğrusal geri plan düzeltmesi yapılmış Raman verilerini temsil etmektedir. Bu iki örnekte aynı plazma gücünde (60 W) büyütülmüş olup; 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan örneğin büyütme süresi 35 dakika, 11 mTorr Ar basıncında hazırlanan örneğin büyütme süresi ise 30 dakika' dır. Farklı argon basıncında büyütülen bu filmlerin XPS ölçümleri daha önce yapılmış ve bu ölçümlerden 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan örneğin sp^3/sp^2 oranı 0.51; 11 mTorr Ar basıncında hazırlanan örneğin sp^3/sp^2 oranı ise 0.69 olarak bulunmuştur.

Filmlerin pik konumları, örneklerin ham Raman spektrumuna Gaussiyen fonksiyonu benzetişimi ve doğrusal geri plan düzeltmesi yapılarak elde edilmiştir. 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan filmin Raman spektrumu 1558 cm^{-1}' de bir G piki, 1389 cm^{-1}' de bir D piki ve 1781 cm^{-1}' de bir Raman pikinden oluşmaktadır. Bu örnek için I(D)/I(G) oranı 1,76 olarak hesaplanmıştır. 11 mTorr Ar basıncında hazırlanan filmin Raman spektrumu ise 1518 cm^{-1}'d e bir G piki ve 1372 cm^{-1}' de bir D pikinden oluşmaktadır. Bu örnek için I(D)/I(G) oranı 0.75 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 49. Şekil 11. Oda sıcaklığında, 2 mTorr Ar kısmi basıncında ve 60 W plazma gücünde hazırlanan DLC filmin görünür bölge Raman spektrumu ve Raman spektrumunun benzetişimi. Burada siyah renk örneğin doğrusal geri plan düzeltmesi yapılmış Raman verilerine, yeşil renk benzetişimi yapılan G pikine, mavi renk benzetişimi yapılan D pikine, pembe renk maksimumu 1781 cm^{-1} olan bir Raman pikine, kırmızı renk ise benzetişimi yapılan üç pikin toplamına karşılık gelmektedir.



Şekil 50. Oda sıcaklığında, 11 mTorr Ar kısmi basıncında ve 60 W plazma gücünde hazırlanan DLC filmin görünür bölge Raman spektrumu ve Raman spektrumunun benzetişimi. Burada siyah renk örneğin doğrusal geri plan düzeltmesi yapılmış Raman verilerine, yeşil renk benzetişimi yapılan G pikine, mavi renk benzetişimi yapılan D pikine, kırmızı renk ise benzetişimi yapılan G ve D pikinin toplamına karşılık gelmektedir.

2.1.6 Deney Parametrelerinin DLC Filmlerin Özellikleri Üzerindeki Etkileri

2.1.6.1 Çalışma Basıncının Grafit Hedef kullanılarak Hazırlanan DLC Filmlerin Özellikleri Üzerindeki Etkisi

Farklı çalışma basınçlarında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin Şekil 19' da verilen optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, çalışma basıncının artması ile birlikte filmlerin optik geçirgenliğinin yükseldiği görülmektedir. 2 mTorr çalışma basıncında hazırlanan filmin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliğinin % 9 olduğu görülmüştür. Çalışma basıncının 100 mTorr' a yükseltilmesi ile 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenlik değeri % 9' dan % 89' a kadar yükselmiştir. Düşük basınçlarda görünür bölge geçirgenliği çok düşük olan filmler elde edilirken, daha yüksek basınçlarda görünür bölge geçirgenliği çok daha yüksek olan filmler elde edilmiştir.

Çalışma basıncının yüksek tutulduğu bir ortamda parçacıklar arasındaki çarpışmalar artacağı için, alttaş üzerine gelen atom veya iyonların ortalama serbest yolları azalacak, bunun sonucu olarak çarpışan parçacıklar birbirlerine enerji aktaracak, böylece film yüzeyine ulaşan atom veya iyonların enerjileri de daha düşük olacaktır. Buna karşın çalışma basıncı daha düşük ise, hedeften sökülen iyonlar ortamdaki parçacıklarla daha az çarpışma yapacağı için, alttaşa daha yüksek enerjilerle ulaşabileceklerdir.

Çalışma basıncı düşük olan ortamda hazırlanan örneklerin daha büyük sp^2 kümelerine sahip olduğu bilinmektedir [25]. Bu yüzden düşük basınçlarda hazırlanan filmlerin sp^2/sp^3 oranları daha büyüktür. Böylece çalışma basıncının düşürülmesi ile sp^3 bağlarının sp^2 bağlarına dönüştüğü söylenebilir. Bunun sonucu olarak da filmlerin elektriksel direnci düşer. Optik bant aralığı E_g' nin küçülmesi, filmlerde grafitleşmenin arttığı anlamına gelmektedir [68]. Yüksek çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerde sp^2/sp^3 oranının küçülmesi, grafit benzeri yapıların sayı olarak azaldığını, sp^2 kümelerinin küçüldüğünü ve daha düzensiz olarak film içine yayıldığını göstermektedir. Böylece film grafitik yapıdan uzaklaşır ve bu yüzden filmin görünür bölgedeki optik geçirgenliği yükselir. Düşük çalışma basıncında hazırlanan ve optik geçirgenliği nispeten daha düşük olan, grafit benzeri özellikler gösteren filmlerin dış katmanlarındaki sp^2 kümeleri film içerisine giren ışığın büyük bir bölümünün soğurulmasına neden olmaktadır. Yüksek basınçlarda hazırlanan filmlerde ise, sp^2 bölgelerinin sayısının azalması ile birlikte kümelerin dizilimlerinin değişmesi, film içindeki sp^2 fazının daha düzensiz hale gelmesine neden olur. sp^2 fazının düzensizleşmesinin nedeni, film içinde artan sp^3-C atomlarıdır. Böylece düzensiz sp^2 fazı içinde birbirine bağlanan daha az sp^2-C atomu ve daha fazla boşluk bulunduğundan, filmin soğurganlığı azalırken geçirgenliği artmaktadır. Bu aşamada filmlerin optik soğurma spektrumlarının ve optik sabitlerinin incelenmesi, farklı çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerin optik özellikleri ile ilgili daha aydınlatıcı bilgiler

verecektir. Şekil 27' de verilen dalga boyuna bağlı optik soğurma sabitleri incelendiğinde, çalışma basıncı arttıkça filmlerin soğurganlığının belirgin bir şekilde düştüğü görülmektedir. Soğurma sabitleri kullanılarak elde edilen Tauc çizimlerinde ise, lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde görülen sapmalar çalışma basıncı arttıkça artmıştır. Tauc çizimlerindeki bu sapmalar kuyruk durumlarını ifade ettiği için, basınç yükseldikçe kuyruk durumlarının artması filmdeki sp^2 kümelerinin daha düzensiz hale geldiğini göstermektedir. Filmdeki sp^3 bağ sayısının artması ile birlikte sp^2 kümelerinin düzensizliğinin artması, filmlerin soğurganlığının düşmesine ve geçirgenliğinin yükselmesine neden olmuştur. Bu da büyütme basıncının yükseltilmesinin filmlerin elmas benzeri optik özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir.

Farklı basınçlarda hazırlanan DLC filmlerin optik ölçümlerine uygulanan uyuşum işlemlerinden elde edilen dalgaboyuna bağlı kırma indisi (Şekil 31) ve sönüm sabiti (Şekil 32) değerleri incelendiğinde, basıncın yükseltilmesiyle filmlerin incelenen spektral aralıktaki kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin küçüldüğü görülmüştür. Ayrıca farklı basınçlarda hazırlanan tüm filmler için, ışığın dalgaboyunun 600 nm 'den küçük olduğu bölgede filmlerin sönüm sabitinin büyüdüğü görülmektedir. Bu değişim filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitlerinin değişimiyle de uyum içindedir. Çalışma basıncı 2-100 mTorr arasında yükseltilirken, filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değerleri 2.40' tan 1.54' e kadar düşmüştür. Kırma indisi değerlerinin düşük olması, filmlerin daha düşük yoğunluklu olmalarından kaynaklanmaktadır. Elmas benzeri optik özellikler gösteren ve sp^3 miktarı büyük olan filmlerin kırma indisi değerlerinin daha düşük olması, film içerisinde C-C sp^3 bağları ile birlikte C-H sp^3 bağlarının da bulunduğuna işaret etmektedir. Bu tür filmlerin yoğunluk ve kırma indisi değerleri, hidrojen içermeyen DLC filmlere göre daha düşüktür. Bu durumda, geçirgenliği en düşük ve kırma indisi değeri en yüksek (2.40) olan filmin aynı zamanda en az miktarda hidrojen içeren film olduğu söylenebilir. Geleneksel DC magnetron kopartma işlemi ile DLC film büyütülürken, ortama hidrojen sızdırılmasa dahi film içinde ortamın su buharı kontaminasyonundan kaynaklanan bir miktar hidrojen bulunabileceği bildirilmiştir [69]. Bu durumda basıncın yükseltilmesi ile, argon atomları ortamdaki su buharı ile daha çok etkileşerek hidrojenin aktifliğini artırmış olabilir. Böylece basıncın yükseltilmesi ile film içerisindeki hidrojen miktarı artmış, filmin yapısı daha gevşek bir hale gelmiş ve bu yüzden filmin yoğunluk ve kırma indisi değerleri düşmüştür.

Farklı çalışma basınçlarında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin Şekil 42' de verilen AKM görüntüleri incelendiğinde, artan Ar basıncıyla birlikte filmlerin yüzey pürüzlülüğünün yükseldiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi karbon atomları arasında artan çarpışma etkisidir. Bu çarpışmalar karbon atomlarının alttaş üzerine ulaşmadan kinetik enerjisinin bir kısmını kaybetmesine sebep olmuştur. Düşük kinetik enerjiye sahip karbon atomlarının yüzeyden içeriye nüfuz etmesi zorlaşacaktır [70]. DLC' nin yüzey katmanlarındaki

difüzyon yüksek sp^2 içerikli düzenli bölgeler oluşturur. Bu faz termodinamik olarak kararlı grafit fazıdır. Yüksek basınçlarda hazırlanmış filmlerde yüksek sp^3 oranı olmasına rağmen, sp^3 oranı en çok sp^3 C-H bağlarından oluşur, sp^3 C-C bağlarının sayısı yüzeydeki sp^2 C-C bağlarının sayısından küçüktür. sp^2 bağlı atomların bölgeleri tercihen yüzeyde oluşur ve bu durum filmlerin yüzey pürüzlülüğünün yükselmesine neden olur [71-72].

Uygulanan aynı kuvvet değerlerine karşılık filmler üzerinde oluşan derinlik değerleri incelendiğinde (Çizelge 14); büyütme işlemi sırasında Ar basıncı arttırılarak hazırlanan filmlerde daha derin izler oluştuğu görülmektedir. Dolayısıyla 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan DLC ince film mekanik özelliği en iyi olan filmdir. Filmlerin optik ve mekanik özellikleri birlikte incelendiği zaman, optik olarak elmas benzeri özellikleri artmış olan filmlerde, elmas benzeri mekanik özelliklerin kötüleştiği anlaşılmıştır. Bu sonuç amorf karbon filmlerde beklenen bir malzeme özelliğidir [70]. Burada önemli olan malzemenin kullanılacağı uygulamaya yönelik olarak büyütme koşullarının optimizasyonunun doğru olarak yapılmasıdır. Mekanik özelliklerin kötüleşmesi deyimi elmas benzeri karbon filmlerde yaygın olarak kullanılmasına karşın bu filmlerin yüzey sertlik değerlerinin tipik bir oksit filmden daha yüksek olduğu akılda tutulmalıdır.

Farklı çalışma basınçlarında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin C 1s spektrumlarına karşılık gelen piklerin konumlarının, piklerin altında kalan alanların ve filmlerin sp^3/sp^2 oranlarının verildiği Çizelge 15 incelendiğinde, artan argon basıncıyla sp3/sp2 oranının yükseldiği görülmektedir. Bu durum hidrojen içermeyen filmlerde daha çok elmas benzeri özellik olduğunu gösterir. Yapıda H olduğunda sp^3 bağlarının artacağı bilinmekle birlikte hidrojen amorf yapı içerisinde sallanan bağlara (dangling bonds) bağlanır. Bu durum filmlerin kararlı hale gelmesini sağlar [73-78]. Grafit hedeften kopartma tekniği ile hazırlanan filmler düşük seviyede hidrojen içerirler, opaktırlar, sp^3/sp^2 oranları PECVD tekniği ile hazırlanan filmlerden daha düşüktür. Bu metotda kullanılan yüksek çalışma basınçları flmlerdeki hidrojen içeriğini arttırır. XPS yardımıyla yapılan hesaplamalarda sp^3 bileşeninin C-H sp^3 ya da C-C sp^3 bağlarından kaynaklanıp kaynaklanmadığı ayırt edilemez [70]. Bu nedenle filmlerin gerçek doğasını belirlenmesi için optik özelliklerin birlikte incelenmesi önemlidir. Büyütme işlemi sırasında Ar basıncı arttırıldıkça filmlerin optik geçirgenlikleri yükselmektedir. Yüksek sp^3/sp^2 oranları ve artan optik geçirgenlik DLC ailesinin son üyesi olan sert elmas özelliklerinin eldesini işaret etmekle birlikte, düşük kırma indisi ve optik band aralığı değerleri hidrojen olarak zengin mekanik olarak daha yumuşak filmlerin elde edilmiş olmasına işaret etmektedir [79-81].

DC magnetron kopartma tekniği ile büyütülen filmlerde çalışma bölgesine hidrojen gazı sızdırılmadığı deneylerde bile çalışma bölgesindeki su buharına bağlı olarak filmler hidrojen içermektedir [69, 82-84]. Artan Ar basıncı ile filmlerde artan hidrojen içeriği daha kararlı sp^3

bağlarını oluşturmakla birlikte hesaplanan düşük kırma indisleri daha düşük film yoğunluğuna işaret etmektedir. Yüksek Ar basıncında elde edilen yüksek optik geçirgenliğe sahip düşük kırma indisine sahip filmler, filmlerin daha polimerik olduğunu göstermektedir.

Şekil 49 ve Şekil 50 sırasıyla 2 mTorr ve 11 mTorr Ar basıncında grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin Raman spektrumlarını göstermektedir. 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan örneğin gri renkli ve alttaş yüzeyine iyi yapışmamış bir formda olduğu optik mikroskop altında görülmüştür. Bu örneğin XPS ölçümleri, örnekte sp^3 hibritlerinin bulunduğuna işaret etmektedir. Ayrıca örneğin G pikinin konumu ile I(D)/I(G) oranı değerlendirildiğinde, bu örneğin üçlü-basamak modeline göre basamak 2' de bulunduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla, örneğin nano boyutta grafitik kümeler içerdiği sonucuna varılabilir. 11 mTorr Ar basıncında hazırlanan örnek XPS ölçümlerine göre, 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan örnekten daha fazla sp^3 hibriti içermektedir. Ayrıca bu örneğin hem G pikinin konumu (1518 cm^{-1}) hem de I(D)/I(G) oranı (0.75); 11 mTorr Ar basıncında hazırlanan örneğin G pikinin konumundan (1558 cm^{-1}) ve I(D)/I(G) oranından (1.76) daha küçüktür. Dolayısıyla 11 mTorr Ar basıncında hazırlanan örnekte basamak 2' de bulunmaktadır, ancak 2 mTorr Ar basıncında hazırlanan örnekten daha fazla sp^3 hibriti içermektedir. Bu örnek basamak 2' de bulunduğuna göre içerebileceği sp^3 hibrit yüzdesi maksimum % 20' dir (Şekil 17 (a)). Literatürden elde edilen bilgiye göre kopartma yöntemiyle büyütülen a-C filmler basamak 2' nin tipik örnekleridir [51].

2.1.6.2 Alttaş Sıcaklığının Prolitik Grafit Hedef Kullanılarak Hazırlanan DLC Filmler Özellikleri Üzerindeki Etkisi

Farklı alttaş sıcaklıklarında prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan DLC filmlerin Şekil 23' de verilen optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, alttaş sıcaklığının 25 °C' den 100 °C 'ye artırılması ile filmlerin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliğinin önce % 73' ten % 83' e kadar yükseldiği; alttaş sıcaklığının 100 °C' den 240 °C' ye kadar yükseltilmesi ile ise, optik geçirgenliğin % 55' e kadar düştüğü gözlenmiştir. Alttaş sıcaklığı yükseltildiğinde, yüzeyde biriken parçacıklara aktarılan termal enerji de artacağı için yüzeydeki atomların kinetik enerjileri daha da artacak ve böylece yüzeyde hareket ederek kendileri için daha uygun kararlı örgü noktalarını bulabileceklerdir. Elmas benzeri özelliklerin elde edilebilmesi için, sp^3 bağ sayısının artırılmasında alttaş sıcaklığı önemli bir rol oynamaktadır. sp^3 bağ oluşumu film yüzeyinin altında ve yarı kararlı bir mekanizma olarak gerçekleştiği için, alttaş sıcaklığının sürekli olarak artması filmi oluşturan karbonların daha kararlı olan sp^2 bağlarının oluşumunun artmasına neden olacak ve böylece filmde grafitleşme meydana gelecektir. Alttaş sıcaklığının 100 °C 'nin üzerine çıkarılması ile filmlerdeki sp^2 kümelerinin büyüklüğünün arttığı ve bu kümelerin daha düzenli hale geldiği gözlenmekle birlikte sp^2 kümelerinin birbirleriyle yaptığı bağlantı noktalarının da artması ile grafit benzeri bölgelerinin çoğaldığı, C-C sp^3 bağ

sayısının ise azaldığı bildirilmiştir [21]. Hazırlanan örneklerin alttaş sıcaklığının 100 °C' den 240 °C' ye yükseltilmesi ile görünür bölgedeki optik geçirgenlik değerlerinde gözlenen % 28 oranındaki düşüş bu bulgularla uyum içindedir. Alttaş sıcaklığının 100 °C' nin üzerine yükseltilmesi ile film yapısındaki grafitleşmenin artması, filmlerin optik geçirgenliğini düşürmüştür. Hazırlanan filmler içerisinde optik geçirgenliğin en yüksek olduğu örnek 100 °C alttaş sıcaklığında büyütülmüştür. Bu durumda elmas benzeri optik özellikleri en iyi olan filmin 100 °C alttaş sıcaklığında büyütülen örnektir.

Alttaş sıcaklığının 100 °C' nin üzerine yükseltilmesi ile filmlerin Tauc aralığının daraldığı görülmektedir. Bunun nedeni artan alttaş sıcaklığı ile filmlerde grafitleşmenin artması, yani filmlerdeki sp^2/sp^3 oranının veya sp^2 küme büyüklüğünün artmasıdır. Alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile film içerisinde düzenli sp^2 bölgelerinin oluşması, film içerisine giren ışığın daha çok soğurulmasına neden olmuştur. Bu durum alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile filmin elmas benzeri özelliklerden uzaklaştığını göstermektedir. Şekil 29' da verilen dalga boyuna bağlı optik soğurma sabitlerinin değişimi incelendiğinde, alttaş sıcaklığının 100 °C' ye yükseltilmesi ile filmlerin soğurganlığının önce belirgin bir şekilde düştüğü, alttaş sıcaklığı 240 °C' ye kadar yükseltilmesi ile ise, filmlerin soğurma sabitlerinin büyüdüğü görülmektedir. Filmlerdeki sp^3 bağ sayısının azalması ile daha düzenli sp^2 kümelerinin oluşması, filmlerin soğurganlıklarının artmasına ve optik geçirgenliklerinin azalmasına neden olmuştur. Alttaş sıcaklığının 100 °C' ye yükseltilmesi ile filmlerin elmas benzeri optik özelliklerinin iyileştiği; alttaş sıcaklığının 100 °C' nin üzerine yükseltilmesi ile ise, filmlerin elmas benzeri optik özelliklerden uzaklaştığı görülmüştür.

Farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmlerin optik ölçümlerinin uyuşum işlemine tabii tutulması ile eide edilen dalgaboyuna bağlı kırma indisi (Şekil 35) değerleri incelendiğinde, alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değerlerinin de yükseldiği görülmüştür. Filmlerin 550 nm dalgaboyundaki sönüm sabiti (Şekil 36) değerleri incelendiğinde, 100 °C alttaş sıcaklığında büyütülen örneklerde minimum değeri aldıkları, alttaş sıcaklığının 100 °C' nin üzerine yükseltilmesi ile hazırlanan filmlerin sönüm sabiti değerlerinin yükselmeye başladığı görülmüştür. Kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin nispeten büyük olması, filmlerin yoğunluğunun daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Elmas benzeri optik özelliklere sahip, sp^3 miktarı daha yüksek olan filmlerin kırma indisi değerlerinin daha düşük olması, film içerisinde C-C sp^3 bağları ile birlikte C-H sp^3 bağlarının da bulunduğuna işaret etmektedir. Optik olarak en az geçirgen olan ve kırma indisi değeri en yüksek (1.67) olan filmin aynı zamanda en az miktarda hidrojen içeren film olduğu söylenebilir. Bu durumda alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile film içerisinde daha enerjik olan karbon atomları birbirine bağlanabileceğinden, hidrojenin film içerisinden atılması sağlanmış olabilir. Sonuç olarak alttaş sıcaklığı 100 °C olan film için 550 nm dalgaboyundaki sönüm

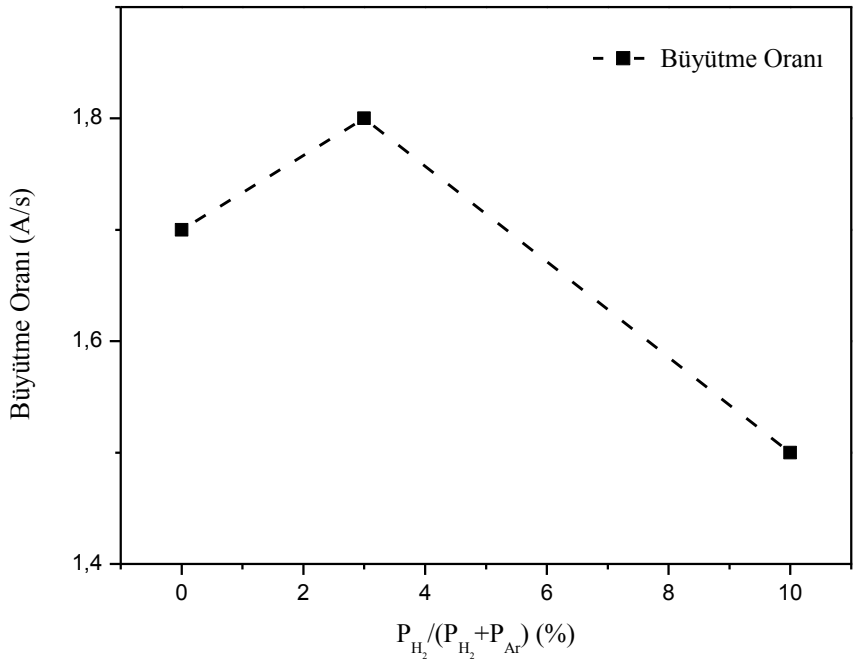
sabiti değeri minimum değere ulaşmış ve dolayısıyla elmas benzeri optik özellikler iyileşmiştir; ancak alttaş sıcaklığının 100 °C' nin üzerine yükseltilmesi ile film içerisindeki hidrojen miktarı azalmış, içerdiği grafit benzeri yapıları artan film daha sıkı bir hale gelmiş ve bu yüzden filmin 550 nm dalgaboyundaki sönüm sabiti değeri tekrar artmaya başlamıştır.

2.1.6.3 Çalışma Ortamına Sızdırılan Farklı Kısmi Basınç Oranlarındaki Hidrojenin DLC Filmler Üzerindeki Etkisi

40 mTorr argon basıncında, oda sıcaklığında, vakum ortamına farklı kısmi basınçlarda hidrojen gazı sızdırılarak cam alttaşlar üzerinde büyütülen DLC filmlerin Şekil 25' de verilen optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, hidrojen kısmi basıncının % 0' dan % 3' e yükseltilmesi ile filmlerin görünür bölge ve yakın IR bölgedeki optik geçirgenliklerinin maksimum değerlerinin % 26' dan % 71' e yükseldiği gözlenmiştir. Hidrojen kısmi basıncının vakum kazanındaki toplam gaz basıncına oranı % 3' ten % 10' a yükseltildiğinde ise, optik geçirgenlik % 58' e kadar düşmüştür. Optik geçirgenliği en yüksek olan film, büyütme işlemi sırasında hidrojen kısmi basınç oranının % 3 olarak ayarlandığı örnektir.

Çalışma ortamına hidrojen sızdırılarak hazırlanan amorf karbon filmlerin büyütme oranını belirleyen en önemli faktör, plazmada bulunan atom ve iyonların film yüzeyinde birikmesi ile ortamdaki iyon bombardımanı nedeni ile oluşan aşındırma etkisi arasındaki dengedir [85]. Hazırlanan örneklerde hidrojen kısmi basıncının % 0' dan % 3' e kadar artması ile, filmlerin büyütme oranının 1.7 Å/s' den 1.8 Å/s' ye kadar yükseldiği gözlenmiş iken, hidrojen kısmi basıncının daha da artması ile (% 10) büyütme oranı 1.5 Å/s' ye düşmüştür. Şekil 51 büyütme oranının hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimini göstermektedir.

Hidrojen kısmi basınç oranı %3' e kadar yükseltildiğinde, film yüzeyine plazmada oluşan karbon ve hidrojen iyonları tarafından uygulanan aşındırma etkisi henüz kendini göstermemiş, hidrojen kısmi basıncının bu aralıktaki artışında baskın olarak plazmadaki atom ve iyonların film yüzeyinde birikmesi ile film büyütme oranı artmıştır. Hidrojen kısmi basınç oranı % 3' ten %10' a artırıldığında ise, plazmada oluşan H^+ ve C^+ iyonlarının aşındırma etkisi baskın hale gelmiş, aynı zamanda plazmadaki karbon miktarı da azaldığı için alttaşa ulaşan karbon akışı da azalmıştır. Bu yüzden hidrojen kısmi basıncının % 3' ten daha büyük bir değere yükseltilmesi ile büyütme oranı belirgin bir şekilde düşmüştür.

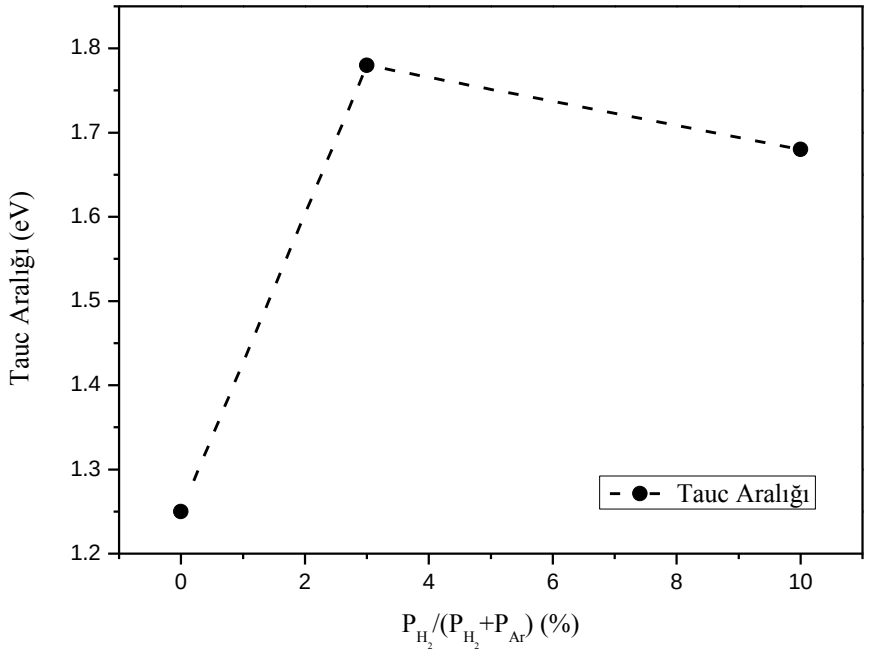


Şekil 51. Oda sıcaklığında, 40 mTorr argon basıncında, farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında, cam alttaşlar üzerinde prolitik grafit hedef kullanılarak hazırlanan filmlerin büyütme oranlarının değişimi

Filmin yapısına katılan hidrojen miktarı arttıkça, C-H sp^3 bağ sayısı da artacağı için, içerdiği hidrojen miktarı fazla olan filmlerin elmas benzeri optik özellikleri de daha iyi olacaktır. Ancak daha önce yapılan çalışmalarda hidrojen kısmi basınç oranının veya hidrojen akışının sürekli olarak arttırılması ile film içerisindeki hidrojen miktarında sürekli bir artış gözlenmemiş, onun yerine kısmi basıncın veya akış hızının kritik bir değeri geçmesinden itibaren film içerisindeki hidrojen miktarının azaldığı ve filmin elmas benzeri özelliklerden uzaklaştığı bildirilmiştir . Bunun nedeni hidrojen kısmi basıncının belli bir değerin üzerine yükseltilmesi ile plazmada oluşan H^+ iyon sayısının artması, ve bu iyonların C-H bağı yapmış olan hidrojenleri sökerek H_2 moleküllerini oluşturmasıdır. Oluşan H_2 molekülleri genelde film yapısına katılmazlar ve pompalanarak ortamdan uzaklaştırılırlar, ancak bazen bu moleküllerin film içinde hapsolarak yapıya katıldığı da bildirilmiştir. Hidrojen atomik H olarak yapıdan hiçbir zaman atılamaz ve her zaman H_2 molekülü şeklinde yapıdan uzaklaştırılır [85]. Bu nedenle C-H bağları kırıldığında, yapıdaki atomlar yeniden birleşerek hidrojenin H_2 molekülü şeklinde difüzyon ile yapıdan atılmasını sağlarlar. İçerdiği hidrojen miktarı fazla olan filmler nispeten daha geçirgen ve düşük yoğunluklu olurlar. Hidrojen kısmi basınç oranının % 3 olduğu koşulda hazırlanan örnek için geçirgenlik değerlerinin maksimum olması, film içerisindeki hidrojen miktarının optimum seviyede olduğunu göstermektedir. Robertson' ın küme modeline [23] göre film içerisindeki hidrojen miktarının artması ile film içindeki sp^3 bağ sayısı da artar. Bunun nedeni yalnızca daha fazla hidrojenin C-H sp^3 bağı yapması değil, aynı zamanda

hidrojenin bağ yapmamış sp^2-C atomlarına bağlanarak oluşabilecek C-C sp^2 bağ sayısını da azaltmasıdır.

Hazırlanan DLC filmlerde enerji bant aralığı sp^2/sp^3 oranı ile belirlendiği için, film içindeki hidrojen miktarı filmlerin bant aralığını etkileyen önemli bir faktördür. Film yapısına katılan hidrojen, karbona bağlanarak sp^2 bölgelerinin sayısını azaltır ve C-H sp^3 sayısını artırır. Bu yüzden film yapısına katılan hidrojen, dolaylı olarak sp^2/sp^3 oranının küçülmesine ve böylece bant aralığının genişlemesine neden olur.



Şekil 52. Oda sıcaklığında 50 mTorr argon basıncında cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin Tauc aralıklarının hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi

Şekil 52' de gösterilen, hidrojenlenmiş amorf karbon filmlerin Tauc aralıklarının, film büyütme işlemi sırasındaki hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi incelendiğinde, Tauc aralığı en geniş olan filmin % 3 hidrojen kısmi basınç oranında hazırlandığı görülmektedir. Bu filmin incelenen spektral aralıkta en geçirgen film olması, Tauc aralığı ile ilgili elde edilen bilgilerle de uyum içindedir. Ortamdaki hidrojen kısmi basınç oranı % 3 olduğunda, yapıya en fazla miktarda hidrojen katıldığı için, optik geçirgenliği en yüksek ve sp^3 bağ sayısı en fazla olan filmin elde edildiği söylenebilir. Hidrojen kısmi basıncı % 10' a yükseltildiğinde ise, filmin Tauc aralığının daraldığı görülmüştür. Aynı örnek için optik geçirgenlik spektrumu incelendiğinde, geçirgenliğin de düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda hidrojen kısmi basıncı % 10' a yükseltildiğinde, bir miktar hidrojenin film yapısından H_2 molekülleri şeklinde uzaklaştırılması söz konusu olabilir. Hidrojen kısmi basınç oranının % 3-10 arasında yükseltilmesi ile filmlerin optik geçirgenliklerinin düşmesi ve Tauc aralıklarının daralması, film içerisindeki hidrojen

miktarının azaldığını, buna bağlı olarak C-C sp^2 bağ sayısının arttığını ve grafit benzeri yapıların daha fazla olduğunu göstermektedir.

Şekil 30' da verilen dalga boyuna bağlı optik soğurma sabitleri incelendiğinde, hidrojen kısmi basınç oranı % 0' dan % 3' e yükseltildiğinde, filmlerin soğurganlığının belirgin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Hidrojen kısmi basınç oranı % 3' ten %10' a yükseltildiğinde ise, filmlerin soğurganlığı büyük oranda artmıştır. Optik geçirgenlik ve soğurma spektrumlarından elde edilen bilgiler ışığında, ortama sızdırılan hidrojen gazının kısmi basıncının kritik bir değeri için (% 3), film içindeki hidrojen miktarının optimum seviyede olduğu, hidrojen kısmi basınç oranı daha da arttığında film içindeki hidrojen miktarının azaldığı söylenebilir.

Film içindeki hidrojen miktarı arttığında C-H sp^3 bağ sayısının artması ile daha düşük yoğunluklu, gevşek bağlı ve C-C sp^2 bağ sayısı daha az olduğu için Tauc aralığı daha geniş olan filmler elde edilirken; film içindeki hidrojen miktarı azaldığında ise C-H sp^3 bağ sayısının azalması ile daha yoğun, sıkı bağlı ve C-C sp^2 bağ sayısı daha fazla olduğu için Tauc aralığı daha dar olan filmler elde edilmektedir.

2.2 TiN Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Deney Parametrelerinin TiN Filmlerin Özellikleri Üzerindeki Etkileri

Bu projede tasarlanması planlanan düşük yayıcı kaplamalar içerisinde metalik katman olarak kullanılması düşünülen TiN ince filmler, TiN hedeften DC magnetron kopartma tekniği kullanılarak cam alttaş (mikroskop camı ve 1737F yüksek sıcaklık camı) ve silikon alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. TiN hedefin yarıçapı 2.5 cm ve kalınlığı 0.25 cm olup, bu hedef % 99.995 saflıktadır. TiN filmlerin hazırlanmasında kullanılan DC magnetron kopartma sisteminde kopartma gazı olarak argon gazı (Ar) kullanılmıştır. Film büyütme süreci başlatılmadan önce vakum kazanı pompalanarak deney için uygun bir basınç seviyesi sağlanmıştır. Bütün film büyütme proseslerinde çalışma odası önce mekanik pompa kullanılarak difüzyon pompasının çalışma seviyesine getirilmiş (~20 mTorr) ve bu aşamadan sonra difüzyon pompası kullanılarak çalışma odası 2.0×10^{-6} Torr temel basınca indirilmiştir. Ayrıca, bütün film büyütme proseslerinde çalışma odası 2.0×10^{-6} Torr temel basıncında iken içeri argon gazı sızdırılarak TiN hedef 10 dakika süre ile ön kopartma işlemine maruz bırakılmıştır. Örneklerin kalınlıkları kuvartz kristal monitörü ile belirlenmiştir.

1. Farklı Plazma Gücünde Hazırlanan Filmler

Bu deney setinde Ar basıncı P_{Ar} sabit tutularak farklı büyütme süreleri ve farklı plazma gücünde aynı kalınlığa sahip filmler büyütülmüştür. Burada amaç, plazma gücünün filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Bu deney setinde hazırlanan filmlerin büyütme koşulları ile yüzey dirençleri ve renkleri Çizelge 16' da verilmiştir.

Örnek adı	P (W)	P_{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi (dak)	$R_{\square}$ (Ω/sq)	Film rengi
TiN1	25	6.0	30	181	Gri
TiN2	100	6.0	5	54.7	Kahverengimsi sarı
TiN3	135	6.0	4	18.4	Kahverengimsi sarı

Çizelge 16. Farklı plazma gücünde hazırlanan TiN filmlerin büyütme koşulları

2. Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan Filmler

Bu deney setinde Ar basıncı P_{Ar} sabit tutularak aynı plazma gücünde farklı büyütme sürelerine sahip iki set örnek hazırlanmıştır. Birinci deney setinde plazma gücü 70 W, ikinci deney setinde ise 135 W' tır. Birinci deney setinde hazırlanan filmlerin büyütme koşulları Çizelge 17' de, ikinci deney setinde hazırlanan filmlerin büyütme koşulları Çizelge 18' de verilmiştir.

Örnek adı	P (W)	P_{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi (dak)	d (nm)	$R_{\square}$ (Ω/sq)	Film rengi
TiN1	70	6.0	30	705	5.6	Altın sarısı
TiN2	70	6.0	10	195	68.5	Kahverengimsi sarı
TiN3	70	6.0	5	95	223.9	Grimsi sarı
TiN4	70	6.0	1	16	5329	Gri

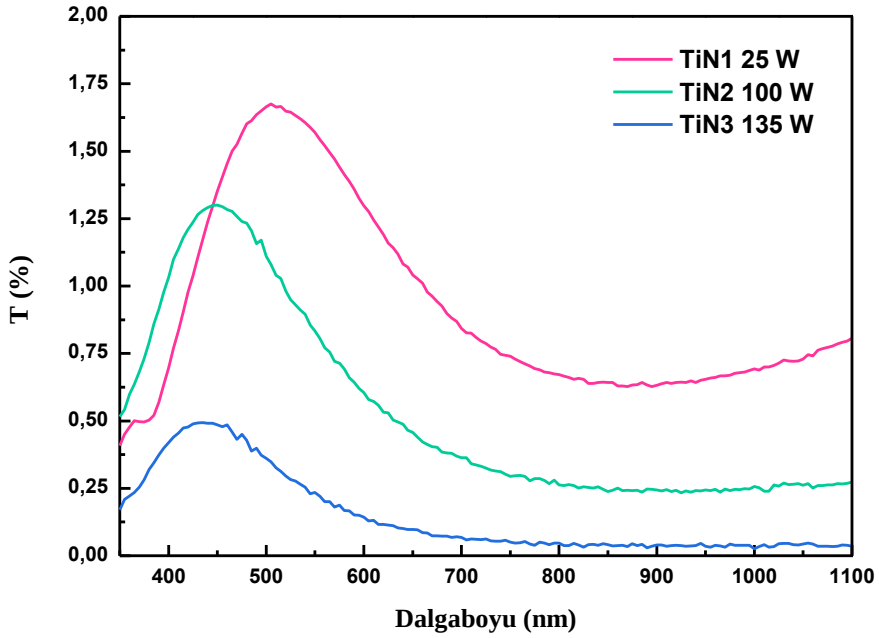
Çizelge 17. 70 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN filmlerin büyütme koşulları

Örnek adı	P (W)	P_{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi (s)	d (nm)	$R_{\square}$ (Ω/sq)	Film rengi
TiN1	135	6.0	240	177	18.4	Kahverengimsi sarı
TiN2	135	6.0	120	80	85.6	Kahverengimsi sarı
TiN3	135	6.0	30	20	115.0	Gri

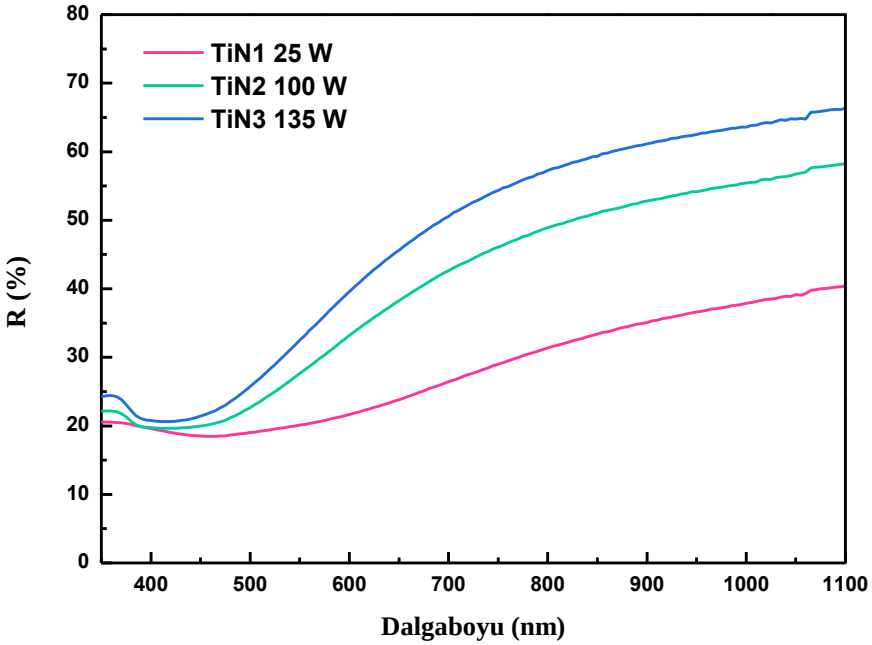
Çizelge 18. 135 W plazma gücünde, farklı büyütme sürelerinde hazırlanan TiN filmlerin büyütme koşulları

2.2.1 TiN Filmlerin Optik Karakterizasyonu

Hazırlanan filmlerin optik geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumları 350-1100 nm dalgaboyu aralığında, s ve p polarize ışık için Aquila nkd-8000e marka UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 53. Oda sıcaklığında farklı plazma güçlerinde hazırlanan aynı kalınlıktaki (177 nm) örneklerin geçirgenlik spektrumları



Şekil 54. Oda sıcaklığında farklı plazma güçlerinde hazırlanan aynı kalınlıktaki (177 nm) örneklerin yansıtma spektrumları.

Şekil 53 ve 54 sırasıyla oda sıcaklığında farklı plazma güçlerinde hazırlanan TiN filmlerin optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumlarını göstermektedir. Farklı plazma güçlerinde hazırlanan bu örneklerin optik yansıtmasının minimum olduğu dalgaboyu değerleri; 25 W plazma gücünde hazırlanan örnek için 460 nm, 100 W ve 135 W plazma gücünde hazırlanan örnekler için ise 410 nm' dir. Optik geçirgenliğin maksimum olduğu dalgaboyu değerleri ise;

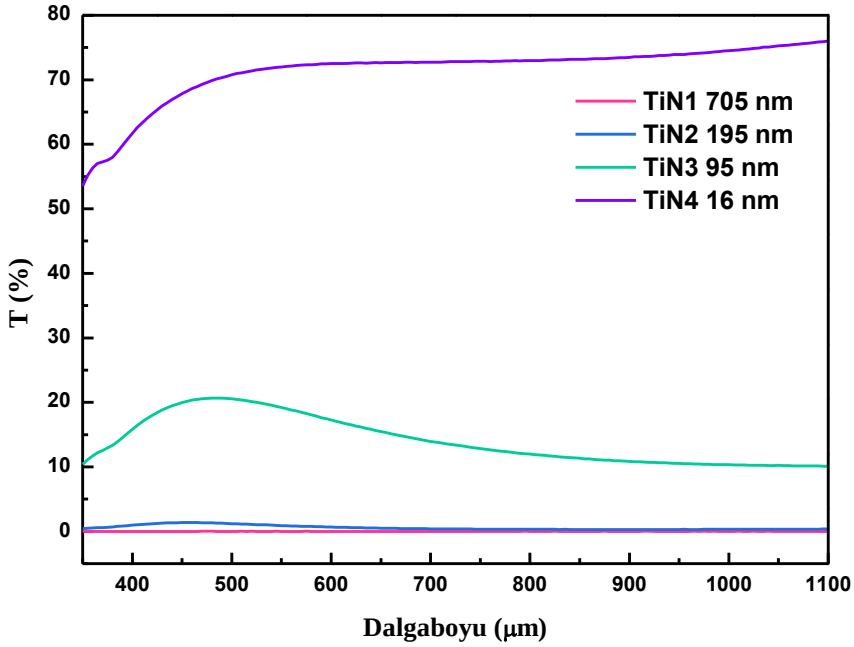
25 W plazma gücünde hazırlanan örnek için 505 nm, 100 W plazma gücünde hazırlanan örnek için 450 nm ve 135 W plazma gücünde hazırlanan örnek için 435 nm'dir.

Ti hedeften farklı plazma güçlerinde örneklerin büyütüldüğü bir çalışmada, plazma gücünün yüksek olması durumunda hem Ti hedeften daha fazla atom kopacağı hem de bu atomların azotla daha iyi reaksiyona girerek daha yoğun filmler oluşturacağı belirtilmiştir. Daha yoğun bir film, birim haciminde daha fazla yük taşıyıcısı bulundurduğu için, daha metalik yani kaliteli bir film olarak yorumlanabilir. Perdelenmiş plazma frekansı ve malzemedeki serbest elektron yoğunluğu arasındaki ilişkiyi ifade eden

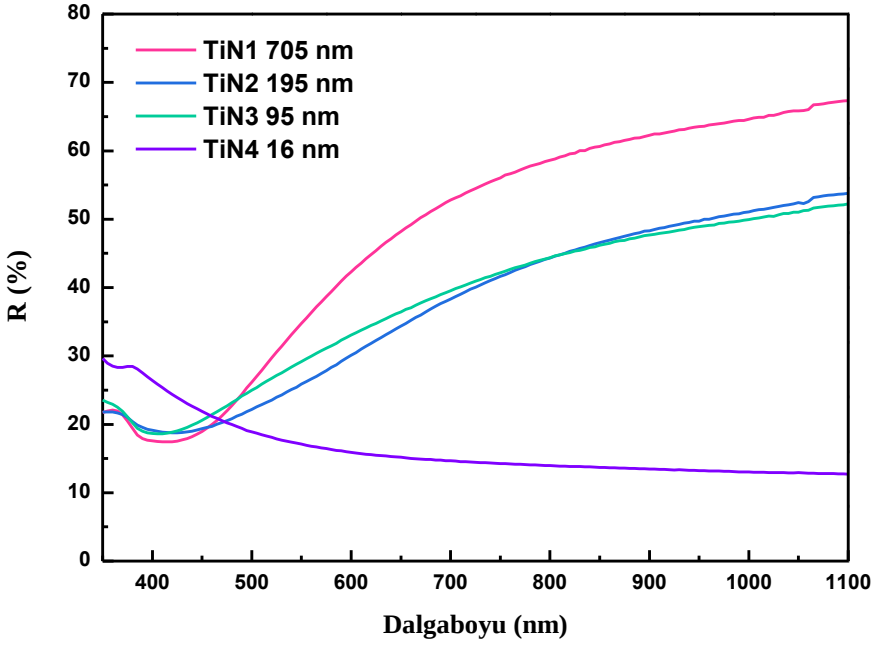
$$w_{pu} = \left(\frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m^*}\right)^2$$

eşitliği gereği, plazma frekansının büyük olması örnekte bulunan taşıyıcı yoğunluğunun büyük olması anlamına gelir. Bahsedilen çalışmada, plazma gücü arttıkça perdelenmemiş plazma rezonansına karşılık gelen dalgaboyu değeri daha küçük dalgaboyuna doğru kaymıştır [86].

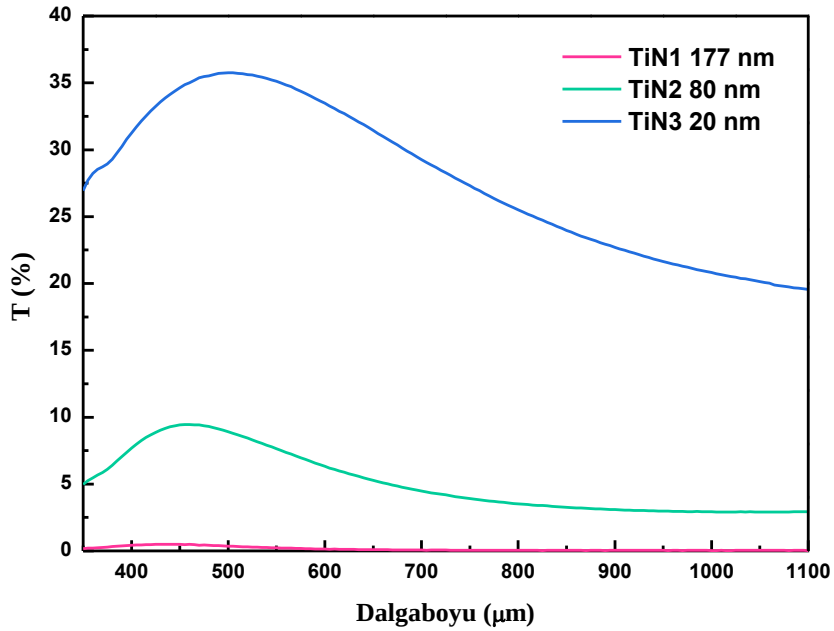
Şekil 55 ve 56 sırasıyla oda sıcaklığında 70 W plazma gücünde hazırlanan TiN filmlerin kalınlığa bağlı optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumlarını göstermektedir. Şekil 57 ve 58 ise sırasıyla oda sıcaklığında 135 W plazma gücünde hazırlanan TiN filmlerin kalınlığa bağlı optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumlarını göstermektedir. Örneklerin optik geçirgenlik spektrumlarından görüldüğü gibi 70 W gücünde hazırlanan 16 nm kalınlığındaki film hariç diğer filmlerin 300-1000 nm dalgaboyu aralığında bir geçirgenlik bandına sahip olduğu görülür. Film kalınlığı azaldıkça optik geçirgenlik ve geçirgenlik bandının genişliği artmakla birlikte, geçirgenliğin maksimum değer aldığı dalgaboyu da daha büyük dalgaboyu değerlerine kaymaktadır [87].



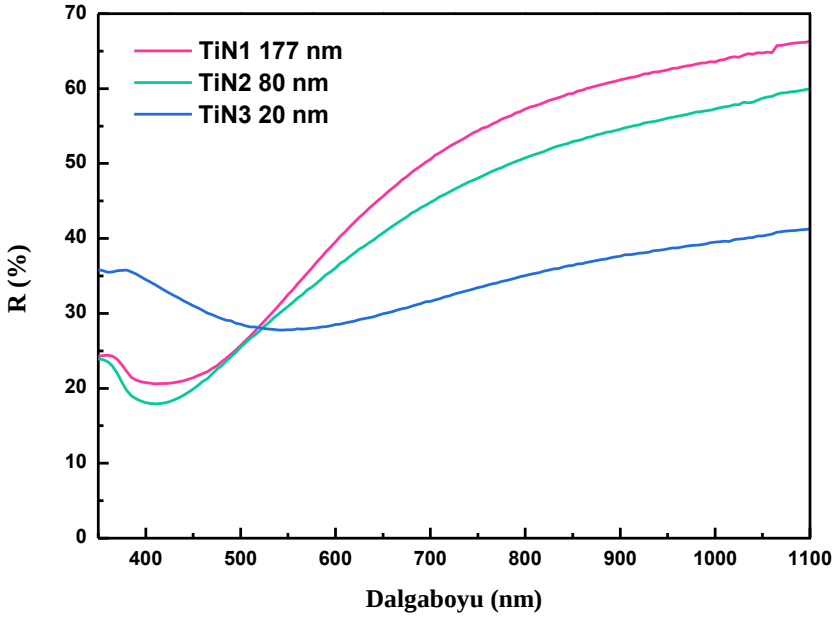
Şekil 55. Oda sıcaklığında 70 W plazma gücünde ve farklı büyütme sürelerinde 1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan örneklerin geçirgenlik spektrumları



Şekil 56. Oda sıcaklığında 70 W plazma gücünde ve farklı büyütme sürelerinde 1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan örneklerin yansıtma spektrumları



Şekil 57. Oda sıcaklığında 135 W plazma gücünde ve farklı büyütme sürelerinde 1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan örneklerin geçirgenlik spektrumları



Şekil 58. Oda sıcaklığında 135 W plazma gücünde ve farklı büyütme sürelerinde 1737F cam alttaş üzerinde hazırlanan örneklerin yansıtma spektrumları

2.2.2 TiN Filmlerin Fourier Dönüşüm Kızılaltı Spektroskopi (FTIR) Ölçümleri

TiN filmlerin FTIR ölçümleri Bruker marka Alpha FTIR spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. Örneklerin yansıtma ölçümleri alınmıştır ve bu ölçümlerde referans olarak altın ayna kullanılmıştır.

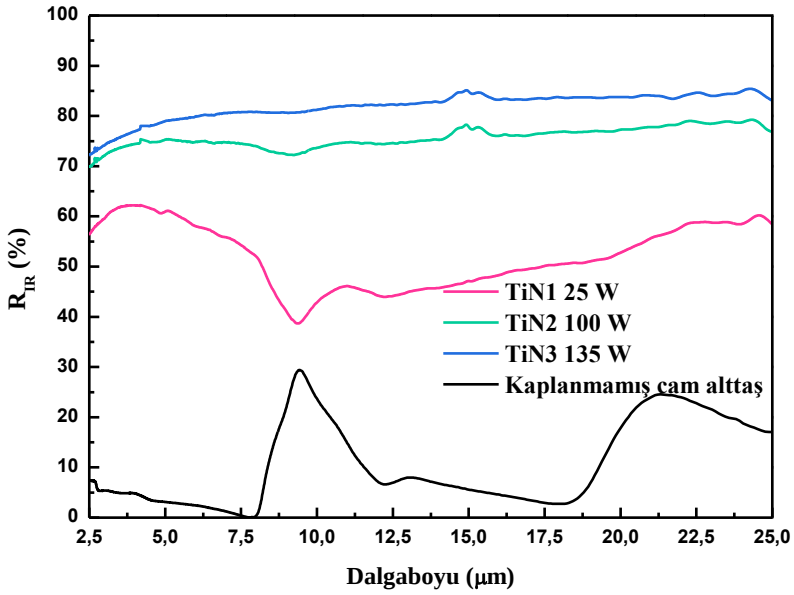
Şekil 59 farklı plazma güçlerinde aynı kalınlıktaki TiN ince filmlerin, Şekil 60 70 W plazma gücünde büyütülen farklı kalınlıktaki TiN ince filmlerin, Şekil 61 ise 135 W plazma gücünde büyütülen yine farklı kalınlıktaki TiN ince filmlerin 2.5 – 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumlarını göstermektedir. Şekillerde kaplanmamış olan cam alttaşın yansıtma spektrumu da gösterilmiştir. Buradan görüldüğü gibi 2.5 – 25 μm dalgaboyu aralığında kaplanmamış camın ortalama yansıtması % 20' den düşüktür. Optik yansıtmasının düşük olması nedeniyle kaplanmamış bir cam düşük-yayıcılık davranışına sahip değildir. Daha önce belirttiğimiz gibi pencere camları binaların termal boşluklarıdır.

Şekil 59' da görüldüğü gibi farklı plazma güçlerinde büyütülen aynı kalınlıktaki TiN ince filmlerde, güç yükseltildikçe büyütülen filmlerin kızılaltı dalgaboyu aralığı yansıtmaları yükselmiştir. Plazma gücü arttıkça daha yoğun yani birim haciminde daha fazla taşıyıcı bulunduran TiN filmler elde edildiğinden, yüksek plazma gücünde büyütülen filmler daha metaliktir. Dolayısıyla yüksek güçte büyütülen filmlerde kızılaltı dalgaboyu aralığı yansıtmanın yükselmesi beklenmektedir. Ayrıca, 4 nokta ölçümü kullanılarak ölçülen tabaka dirençlerinin plazma gücü yükseltildikçe küçülmesi de,

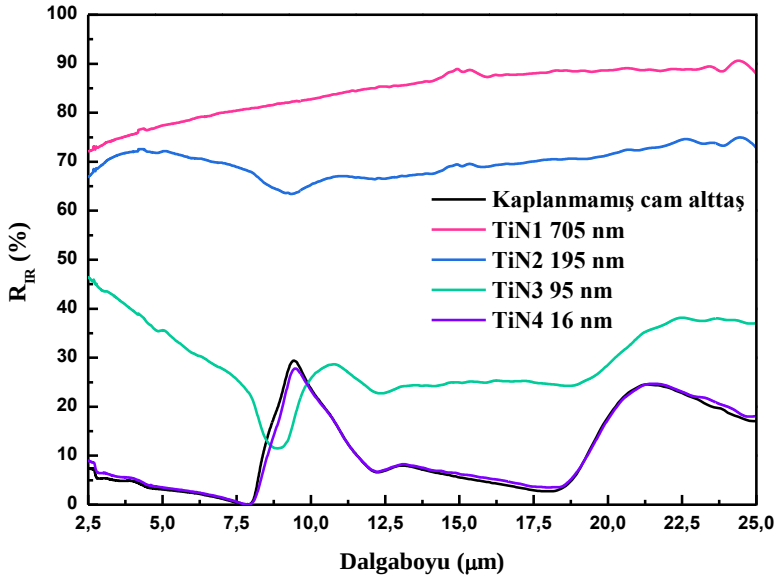
$$R_{IR} = (1 + 0.0053R_{\square})^{-2}$$

eşitliği gereği, elde edilen filmlerin kızılaltı dalgaboyu aralığı yansıtmalarının düşeceğini göstermektedir.

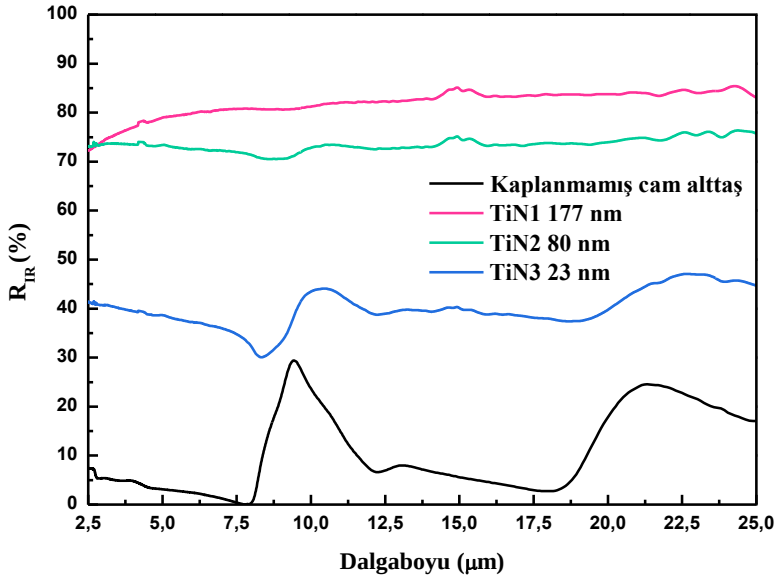
Şekil 60' da görüldüğü gibi 70 W gücünde büyütülen farklı kalınlıklardaki TiN ince filmlerde, film kalınlığı arttıkça filmlerin kızılaltı dalgaboyu aralığı yansıtmaları yükselmiştir. Bu durumun sebebi, film kalınlığı arttıkça filmin tabaka direncinin düşmesidir (Çizelge 17). Aynı durum 135 W plazma gücünde büyütülen TiN filmler için de geçerlidir. Ancak Şekil 60 ve 61 karşılaştırıldığında, 135 W gücünde büyütülen 20 nm kalınlığındaki filmin kızılaltı dalgaboyu aralığını yansıtmasına rağmen, 70 W gücünde büyütülen örneğin kızılaltı dalgaboyu aralığında kaplanmamış bir cam gibi davrandığı gözükmektedir. Bu filmlerin kalınlıkları aynı olmamasına rağmen, birbirine yakındır. Ayrıca Şekil 60' da görüldüğü gibi 70 W gücünde büyütülen 95 nm' lik film, 135 W gücünde büyütülen 20 nm' lik filmin kızılaltı dalgaboyu aralığı yansıtma değerine ulaşamamıştır. Böylece daha yüksek güçte büyütülen TiN ince filmlerin daha iyi metalik özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 59. Farklı plazma güçlerinde mikroskop camları üzerinde hazırlanmış olan aynı kalınlıktaki (177 nm) TiN ince filmlerin 2.5 – 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumları.



Şekil 60. 70 W plazma gücünde mikroskop camları üzerinde hazırlanmış farklı kalınlıktaki TiN ince filmlerin 2.5 – 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumları.



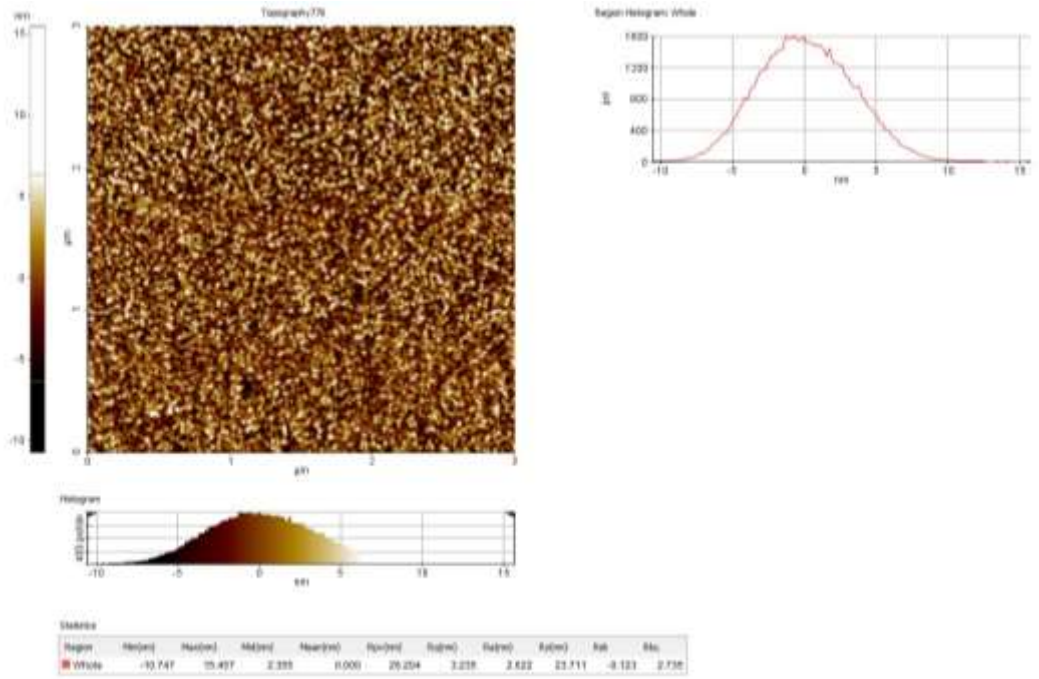
Şekil 61. 135 W plazma gücünde mikroskop camları üzerinde hazırlanmış farklı kalınlıktaki TiN ince filmlerin 2.5 – 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumları.

2.2.3 TiN Filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) Ölçümleri

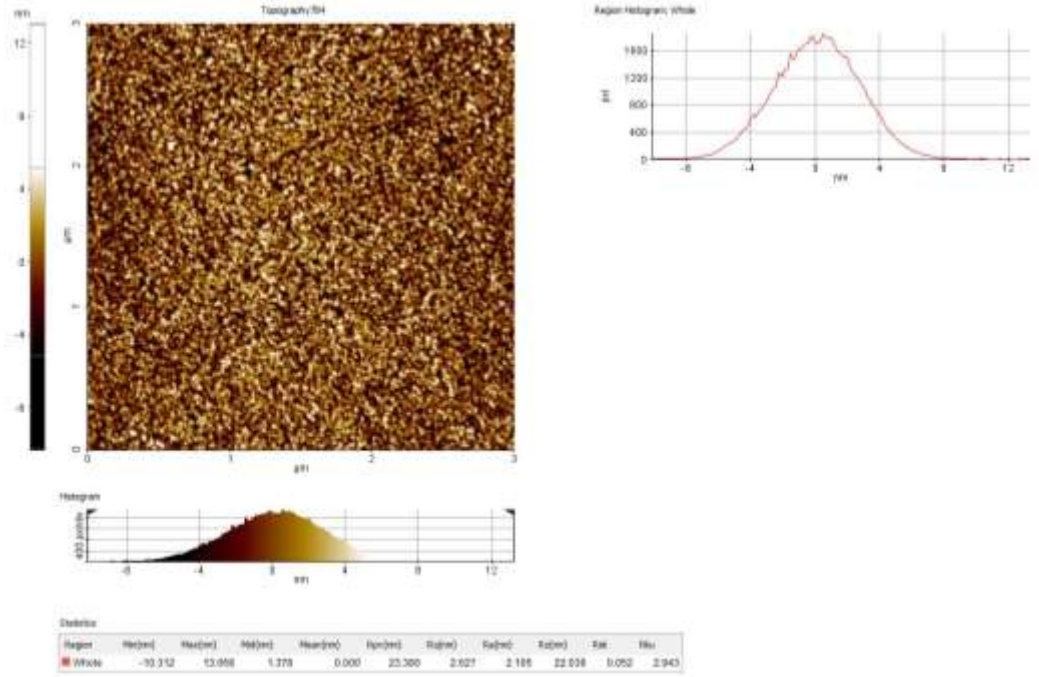
Bu proje kapsamında hazırlanan TiN ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri XE 100E model Park Systems AKM kullanılarak temaslı modda ölçülmüştür. Tüm örneklerin AKM görüntüleri 3 x 3 μm^{2}' lik bir alandan alınmıştır. Büyütme koşulları göz önünde bulundurmaksızın, AKM görüntüleri verilen tüm örneklerin yüzey pürüzlülüklerinin ortalama karakök değerleri (Root Mean Square-RMS) 0.267 – 3.761 nm aralığında değişmekte olup; bu değerler oldukça düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip filmlerin elde edildiğini göstermektedir.

2.2.3.1 Farklı Plazma Gücünde Hazırlanan Filmler

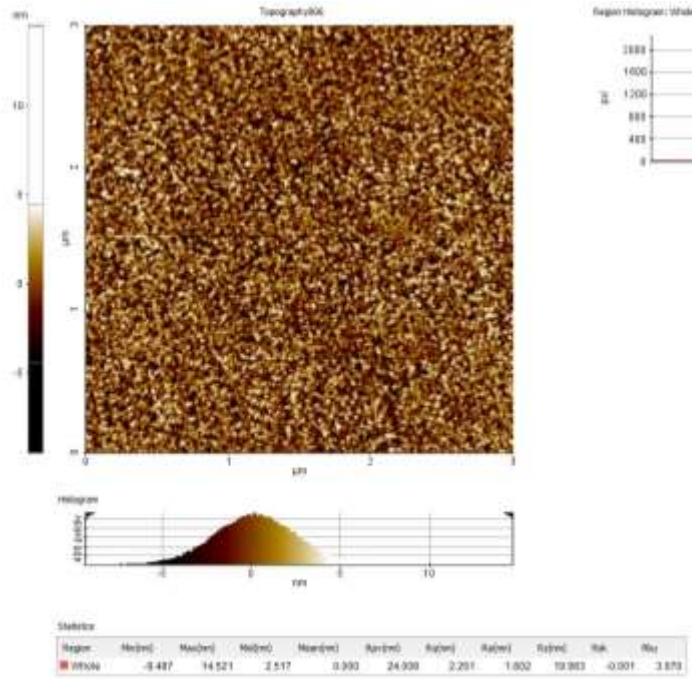
Şekil 62, 63 ve 64 sırasıyla plazma gücü 25, 100 ve 135 W olmak üzere; diğer büyütme koşulları aynı ve kalınlıkları 177 nm olan TiN filmlerin 2 boyutlu AKM görüntüleri göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi filmlerin yüzey pürüzlülüğü ortalama karekök değerleri 25 W plazma gücünde hazırlanan örnek için 3.235 nm, 100 W plazma gücünde hazırlanan örnek için 2.627 nm ve 135 W plazma gücünde hazırlanan örnek için 2.261 nm' dir. Buradan anlaşıldığı gibi plazma gücü yükseltildikçe örneklerin yüzey pürüzlülüğü ortalama karakök değerleri düşmüştür.



Şekil 62. 25 W plazma gücünde büyütülen TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.



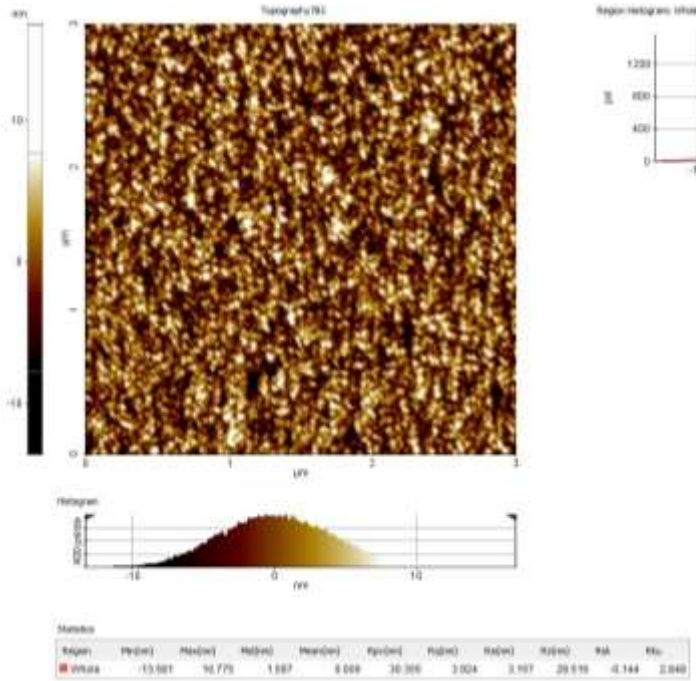
Şekil 63. 100 W plazma gücünde büyütülen TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.



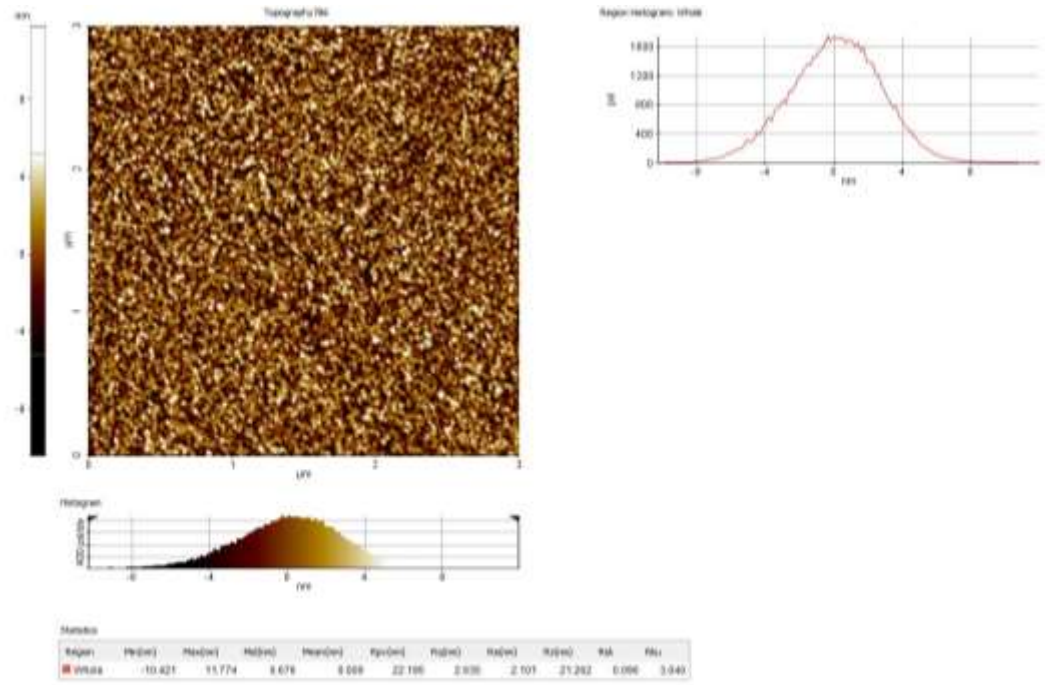
Şekil 64. 100 W plazma gücünde büyütülen TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.

2.2.3.2 Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan Filmler

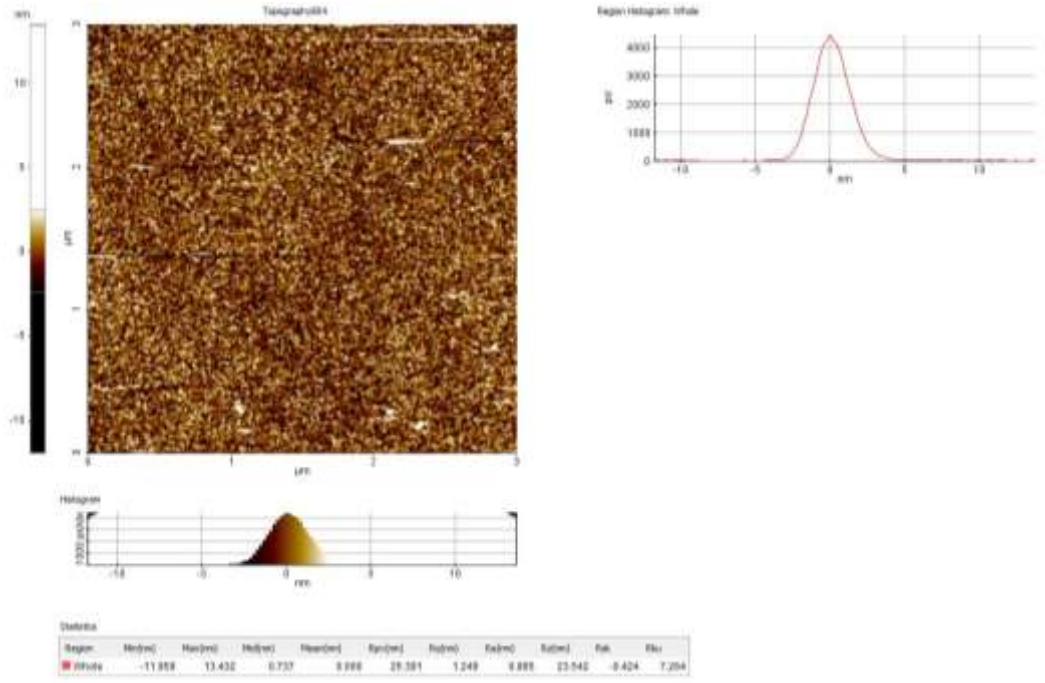
Şekil 65, 66, 67 ve 68 sırasıyla kalınlıkları 705, 195, 95 ve 16 nm olmak üzere; 70 W gücünde büyütülen ve diğer büyütme koşulları aynı olan TiN filmlerin 2 boyutlu AKM görüntüleri göstermektedir.



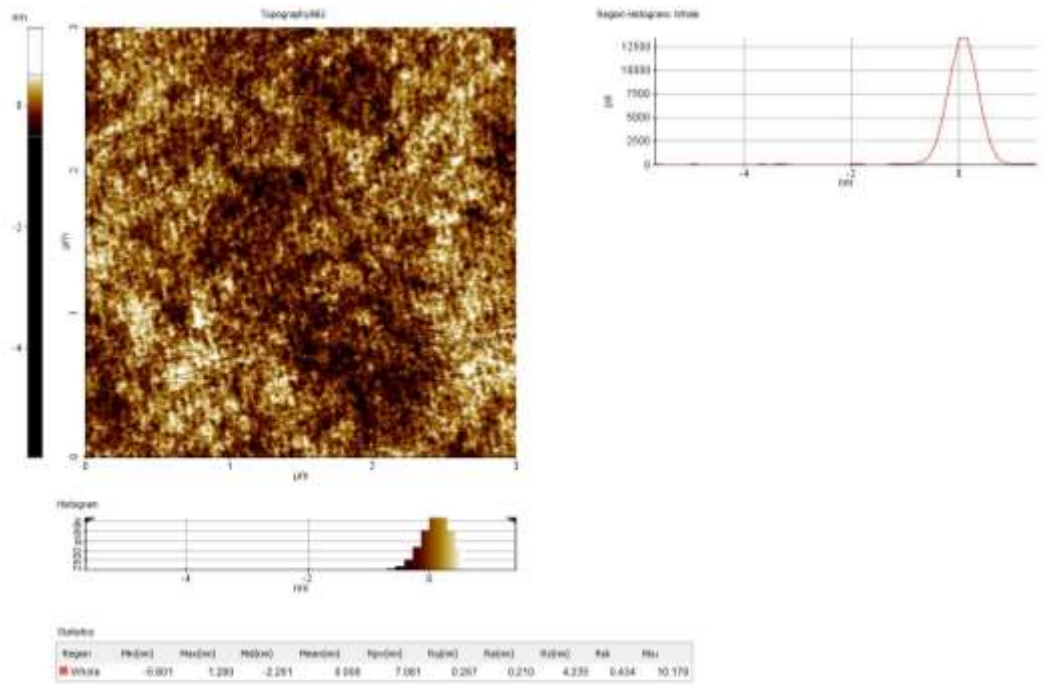
Şekil 65. 70 W plazma gücünde büyütülen 795 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.



Şekil 66. 70 W plazma gücünde büyütülen 195 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.



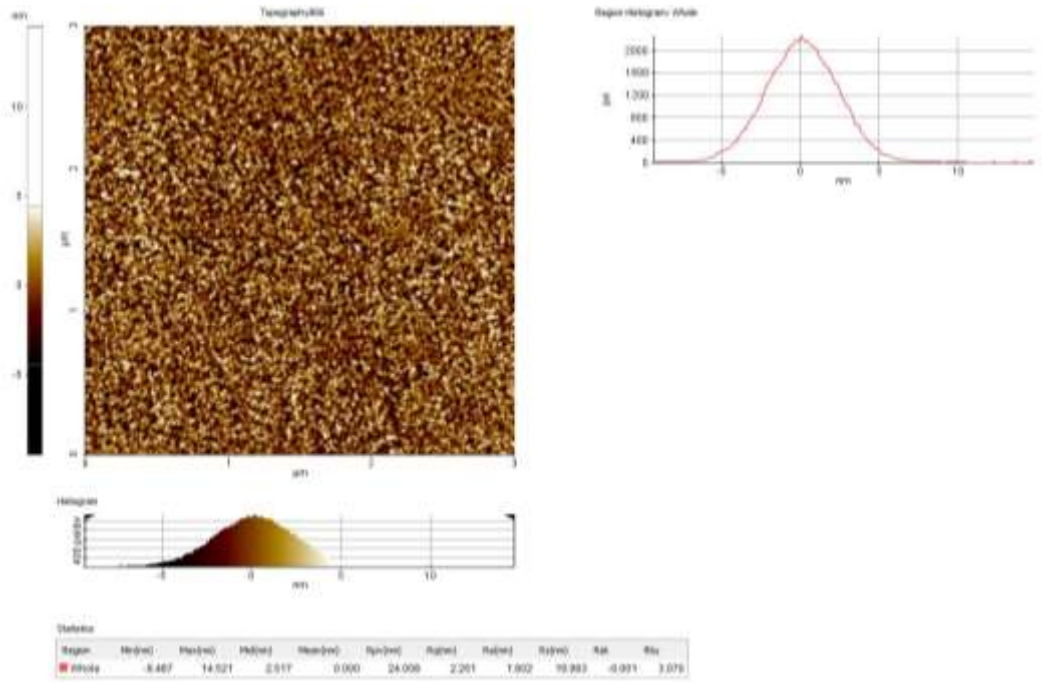
Şekil 67. 70 W plazma gücünde büyütülen 95 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.



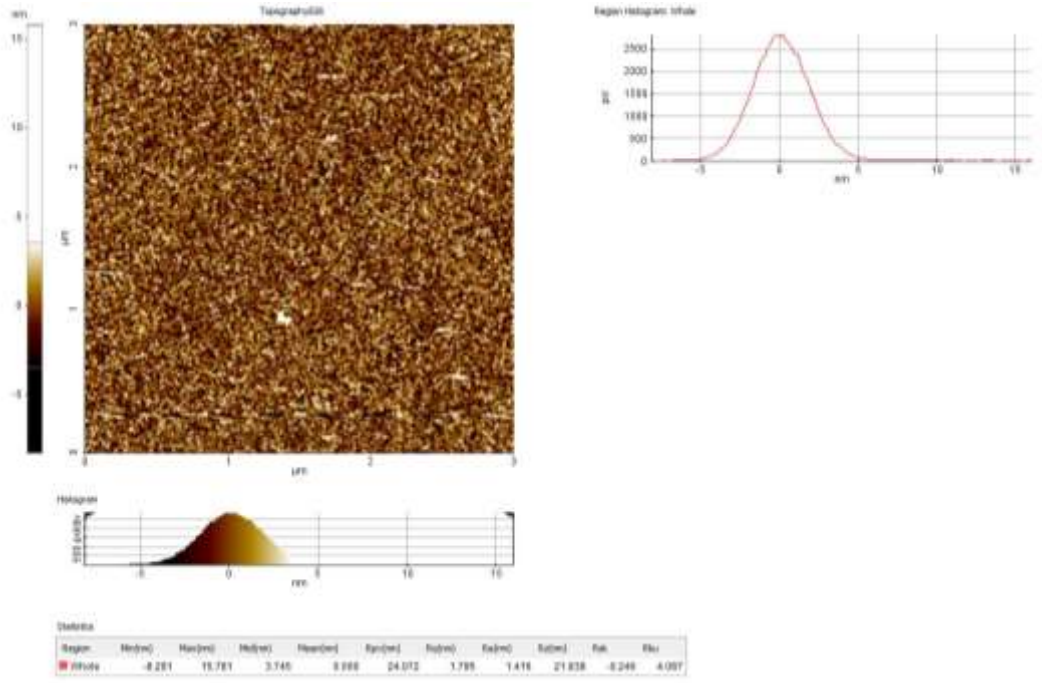
Şekil 68. 70 W plazma gücünde büyütülen 16 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.

Şekillerden görüldüğü gibi filmlerin yüzey pürüzlülüğü ortalama karekök değerleri 705 nm kalınlığındaki örnek için 3.924 nm, 195 nm kalınlığındaki örnek için 2.635 nm, 95 nm kalınlığındaki örnek için 1.249 nm ve 16 nm kalınlığındaki örnek için 0.267 nm' dir. Buradan anlaşıldığı gibi film kalınlığı arttıkça örneklerin yüzey pürüzlülüğü ortalama karakök değerleri düşmüştür. Ayrıca, kalınlık arttıkça filmlerin tanecikli yapısı giderek azalmıştır ve kalınlığı 16 nm olan örnek yüzeyinde tanecikler gözükmemektedir.

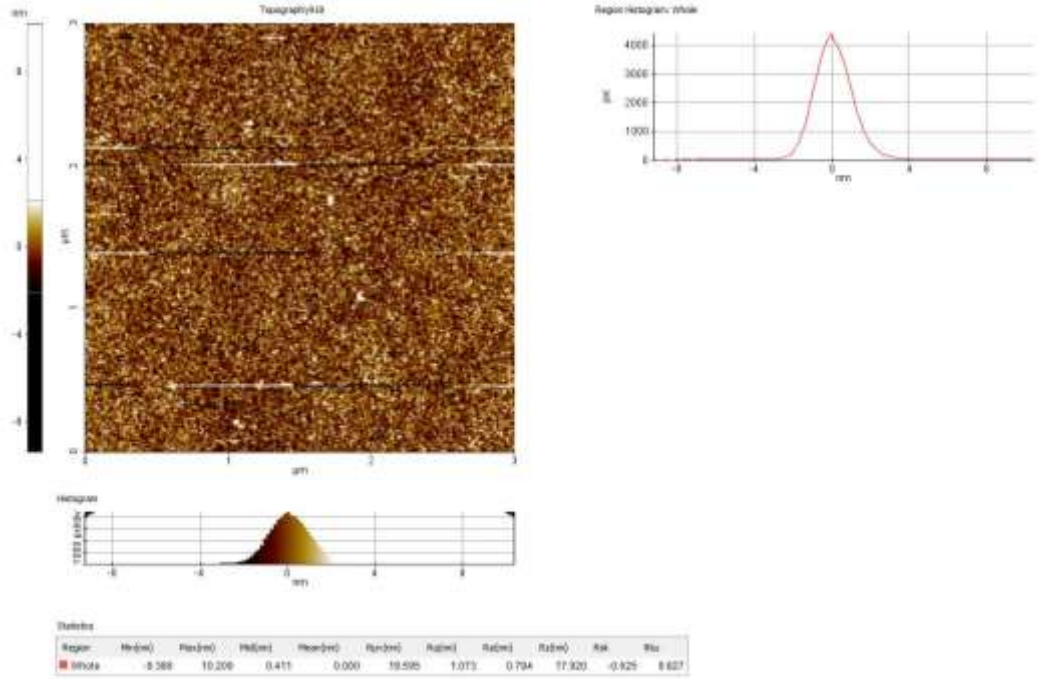
Şekil 69, 70 ve 71 sırasıyla kalınlıkları 177, 80 ve 20 nm olmak üzere; 135 W gücünde büyütülen ve diğer büyütme koşulları aynı olan TiN filmlerin 2 boyutlu AKM görüntüleri göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi 177 nm kalınlığındaki örneğin ortalama karakök değerleri 2.261 nm, 80 nm kalınlığındaki örneğin ortalama karakök değerleri 1.795 nm ve 20 nm kalınlığındaki örneğin ortalama karakök değerleri 1.073 nm' dir. Buradan anlaşıldığı gibi kalınlık arttıkça örneklerin ortalama karakök değerleri azalmıştır.



Şekil 69. 135 W plazma gücünde büyütülen 177 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.



Şekil 70. 135 W plazma gücünde büyütülen 80 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.



Şekil 71. 135 W plazma gücünde büyütülen 20 nm kalınlığındaki TiN filmin 2 boyutlu AKM görüntüsü.

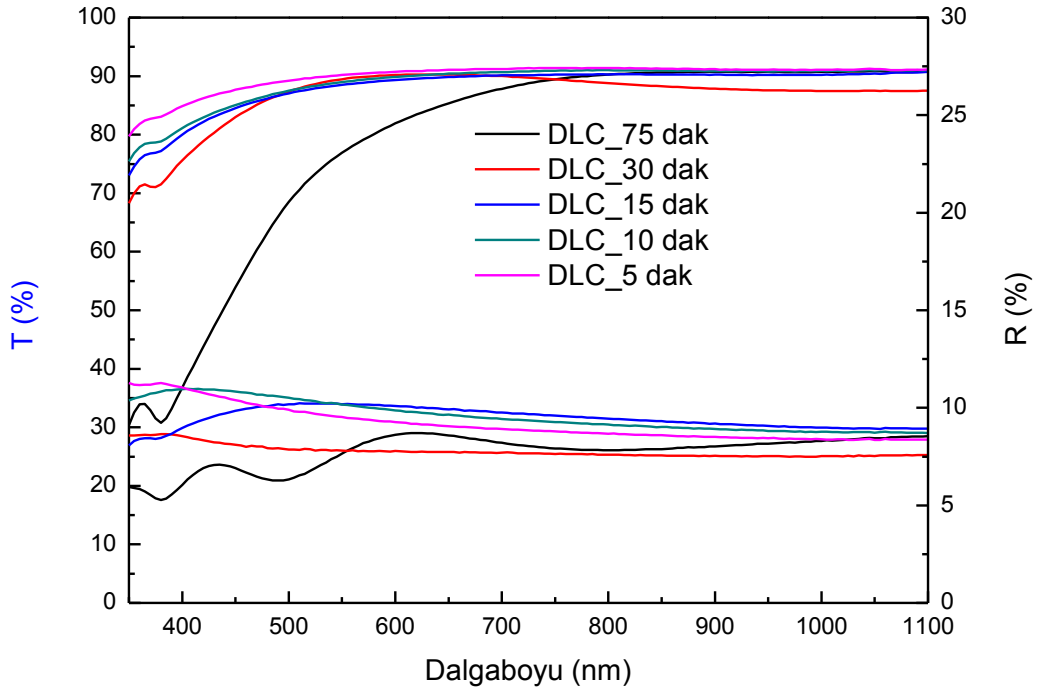
2.3 Düşük Yayıcı Kaplamaların Tasarımı ve Karakterizasyonu

Bu projede farklı büyütme parametrelerinde DLC ince filmler hazırlanmış ve bu büyütme parametreler ile hazırlanan filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar 80 mTorr Ar basıncında 60 W plazma gücü uygulanarak prolitik grafit hedeften büyütülen DLC filmlerin optik geçirgenliklerinin, tasarımı yapılması planlanan düşük yayıcı kaplamalar için yeterince yüksek olduğunu göstermiştir. Düşük yayıcı kaplamalar içerisinde farklı kalınlıklarda DLC filmlerin kullanılabileceği öngörülerek daha yüksek optik geçirgenlik elde etmek amacıyla 80 mTorr Ar basıncı için büyütme süreleri değiştirilerek farklı kalınlıkta filmler hazırlanıp optik özellikleri incelenmiştir. Çizelge 19' da büyütülen filmlerin büyütme koşulları ile yüzey dirençleri verilmiştir.

Örnek Adı	$T_{alttaş}$ (°C)	P (W)	PAr (mTorr)	Büyütme Süresi, t (dak)	R (kΩ)
DLC(P)_t1	25	60	80	75	y
DLC(P)_t2	25	60	80	30	y
DLC(P)_t3	25	60	80	15	y
DLC(P)_t4	25	60	80	10	y
DLC(P)_t5	25	60	80	5	y

Çizelge 19. 80 mTorr Ar basıncında farklı büyütme sürelerinde hazırlanan DLC filmlerin büyütme koşulları

Şekil 72 büyütülen bu filmlerin optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumlarını göstermektedir. Alınan bu ölçümler sonucu tasarımı yapılacak düşük yayıcı kaplamalarda kullanılacak DLC filmlerin 5 ve 15 dakika süre ile büyütülmesine karar verilmiştir.



Şekil 72. 80 mTorr Ar basıncında farklı büyütme sürelerinde büyütülen DLC filmlerin optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları

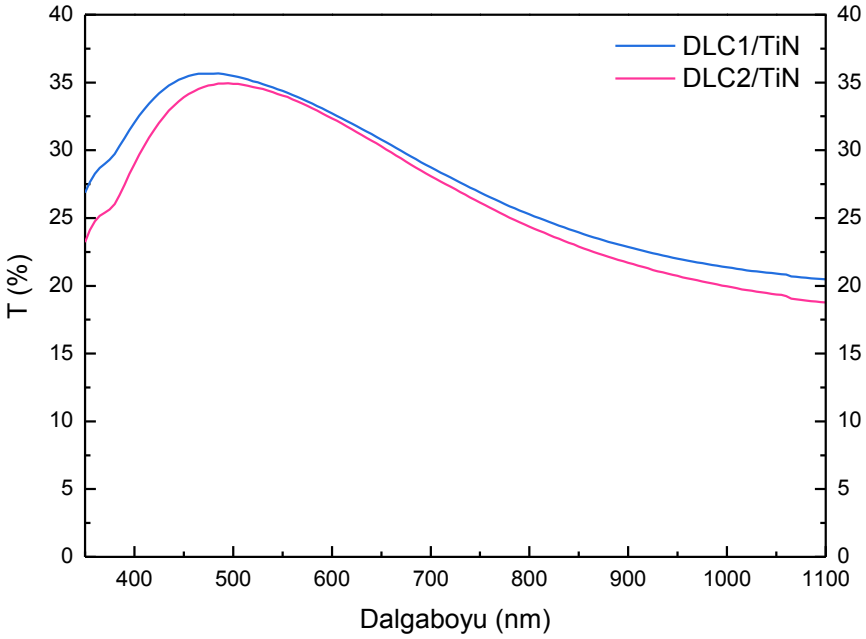
Daha sonra farklı büyütme koşullarında TiN ince filmler hazırlanmış ve bu büyütme parametrelerinin hazırlanan filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kızılaltı bölgede en büyük optik yansıtmaya sahip olan film 6 mTorr Ar basıncında 135 W plazma gücü uygulanarak 30 s' de büyütülen TiN filmdir. Bu filmin görünür bölge optik geçirgenliğinin maksimum değeri 505 nm dalgaboyunda % 35,8' dir.

Sözü edilen DLC ve TiN ince filmler cam ve silikon alttaşlar üzerinde, dielektrik/metal/dielektrik konfigürasyonunda bir düşük yayıcı kaplama tasarımı için büyütülerek, yapısal ve optik özellikleri incelenmiş, IR yansıtma değerlerinden normal yayıcılık değerleri hesaplanmıştır. Düşük yayıcı kaplama tasarımları içerisinde sırası ile 5 dakikada büyütülen DLC film (DLC1) ve 15 dakikada büyütülen DLC film (DLC2) kullanılmıştır.

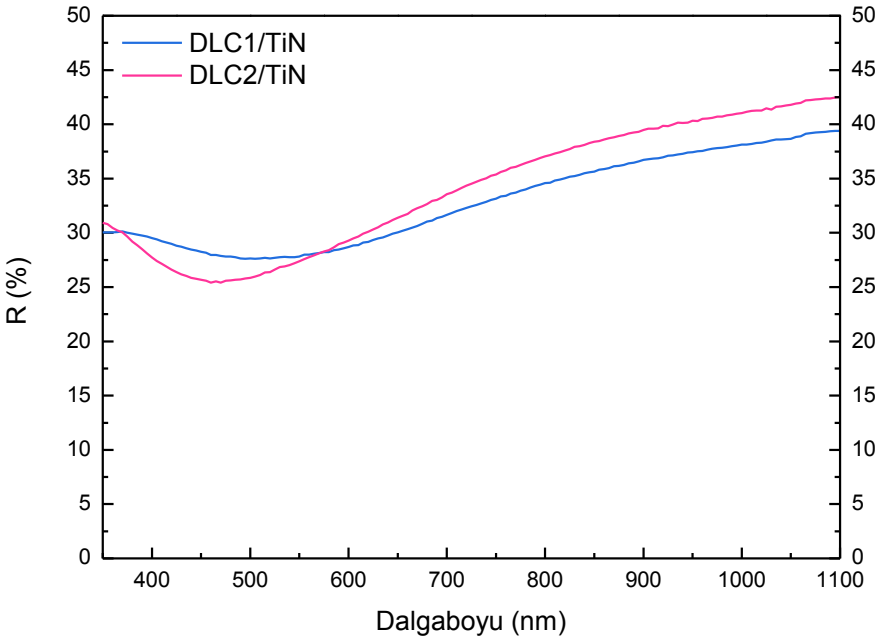
2.3.1 Düşük Yayıcı Kaplamaların Optik Karakterizasyonu

Hazırlanan düşük yayıcı kaplamaların optik geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumları 350-1100 nm dalgaboyu aralığında, s ve p polarize ışık için Aquila nkd-8000e marka UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca kaplamaların 350 – 2100 nm dalgaboyu aralığındaki optik yansıtma spektrumları Perkin Elmer UV-VIS-NIR spektrofotometre

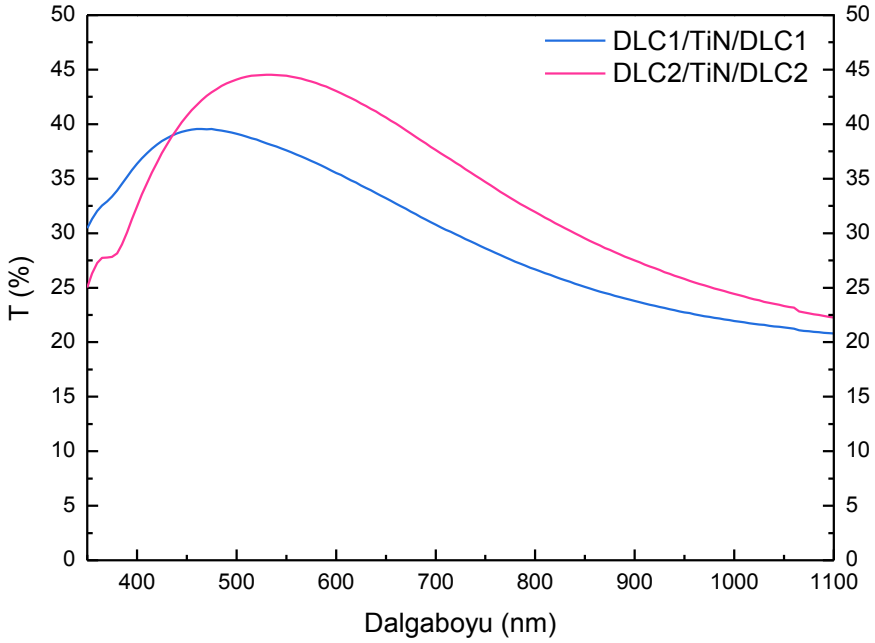
kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 73 ve 74 sırasıyla farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerin üzerinde büyütülen TiN filmlerin 350 - 1100 nm dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumlarını göstermektedir. Şekil 75 ve 76 ise sırasıyla farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların yine 350 - 1100 nm dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumlarını göstermektedir. Şekil 77 ve 78 ise, sırasıyla farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların 350 - 2100 nm dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumlarını göstermektedir.



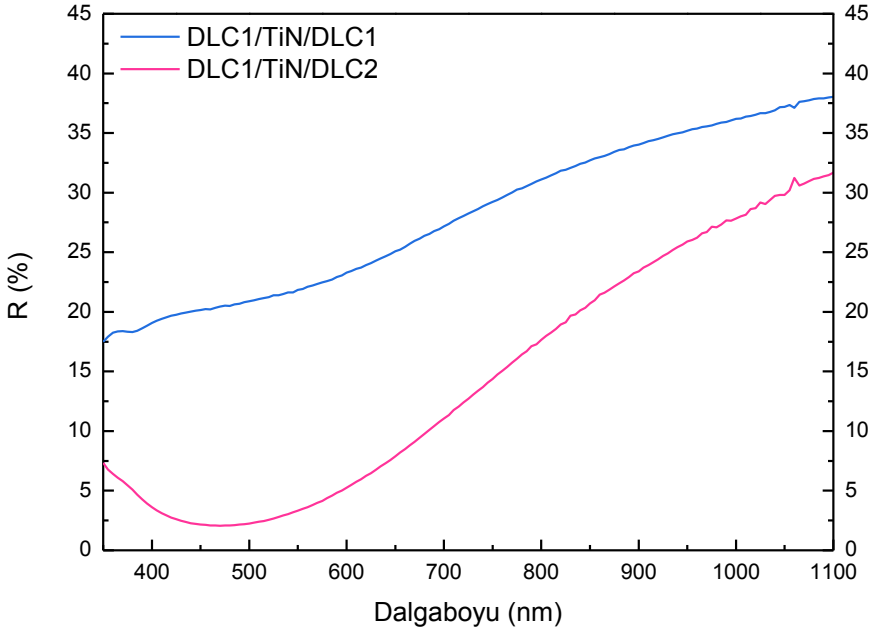
Şekil 73. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerin üzerinde büyütülen TiN filmlerin 350-1100 nm dalgaboyu aralığı optik geçirgenlik spektrumları



Şekil 74. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerin üzerinde büyütülen TiN filmlerin 350-1100 nm dalgaboyu aralığı optik yansıtma spektrumları

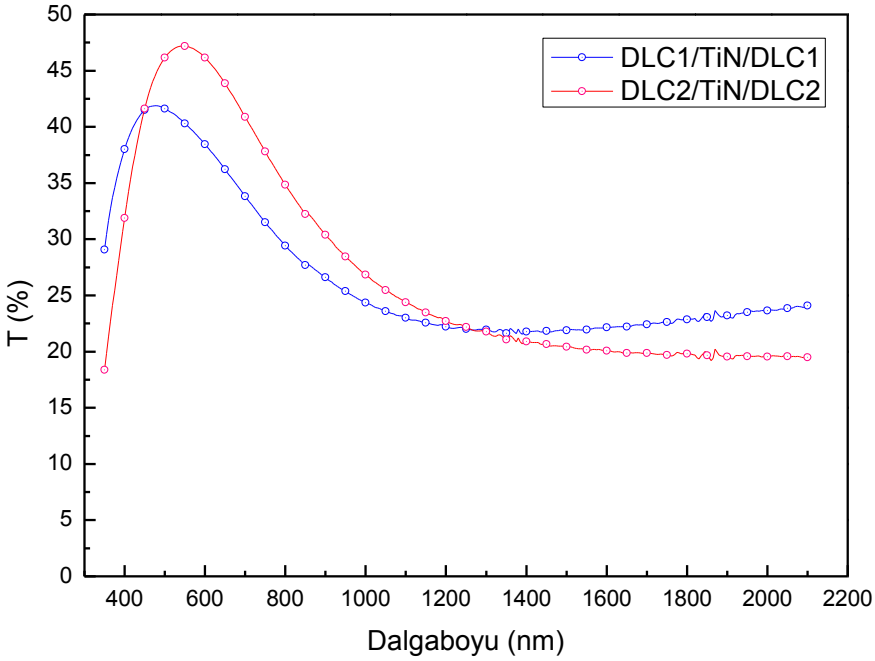


Şekil 75. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların 350-1100 nm dalgaboyu aralığı optik geçirgenlik spektrumları

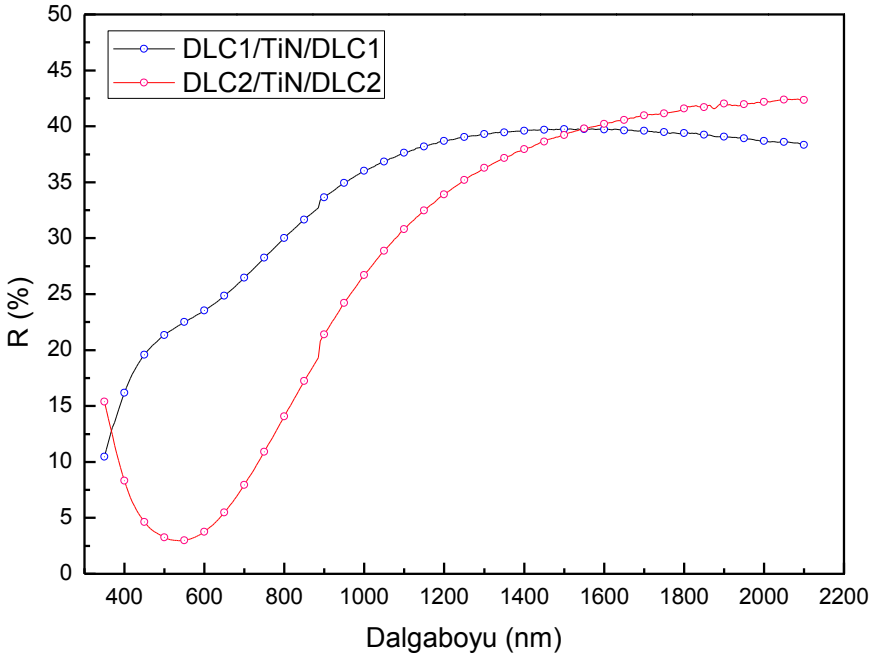


Şekil 76. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların 350-1100 nm dalgaboyu aralığı optik yansıtma spektrumları

DLC1/TiN/DLC1 konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamanın ortalama görünür bölge geçirgenliği (380-780 nm) yaklaşık % 35 iken, DLC2/TiN/DLC2 konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamanın ortalama görünür bölge geçirgenliği ise yaklaşık % 40' dır.



Şekil 77. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların 350-2100 nm dalgaboyu aralığı optik geçirgenlik spektrumları

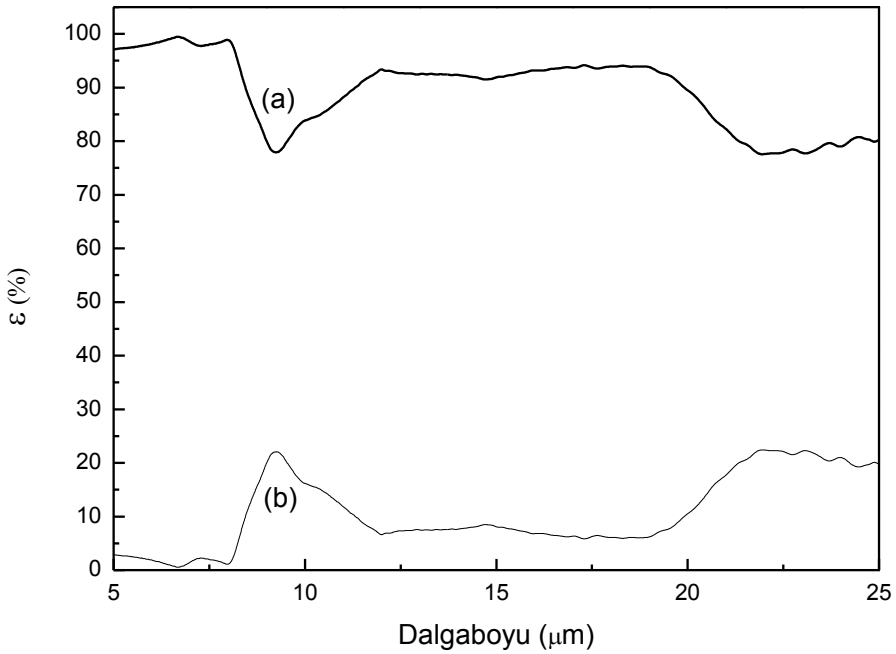


Şekil 78. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan D/M/D konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamaların 350-2100 nm dalgaboyu aralığı optik yansıtma spektrumları

DLC1/TiN/DLC1 konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamanın 780 - 2100 nm dalgaboyu aralığındaki ortalama optik geçirgenliği yaklaşık % 37.5 iken ortalama yansıtması ise yaklaşık % 38'dir. DLC2/TiN/DLC2 konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamanın 780-2100 nm dalgaboyu aralığındaki ortalama optik geçirgenliği yaklaşık % 42 iken ortalama yansıtması yaklaşık ise % 35' dir. DLC1/TiN/DLC1 konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamanın optik geçirgenliği 475 nm' de maksimum % 42 iken, DLC2/TiN/DLC2 konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamanın optik geçirgenliği 550 nm' de maksimum % 47' dir.

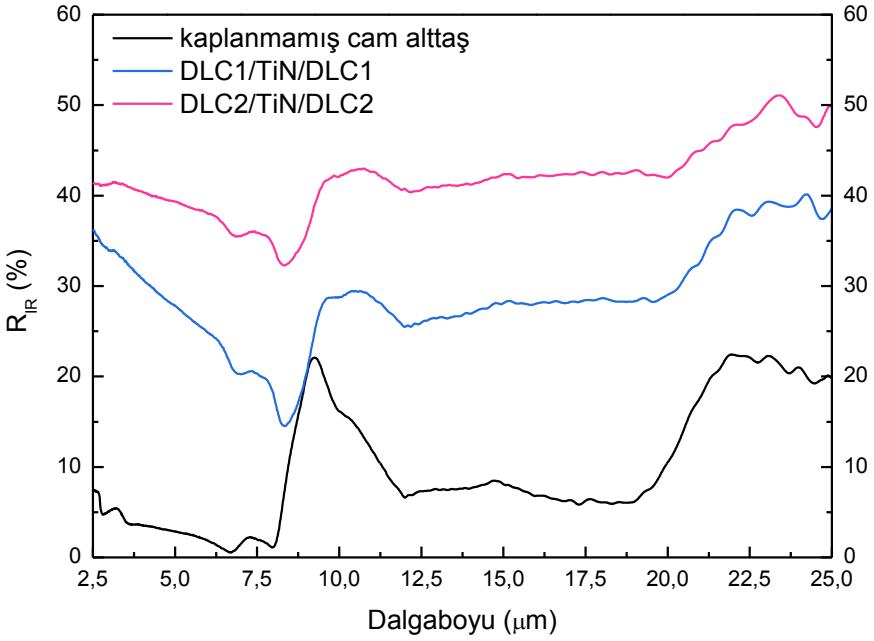
2.3.2 Düşük Yayıcı Kaplamaların Fourier Dönüşüm Kızılaltı Spektroskopi (FTIR) Ölçümleri

Hazırlanan düşük yayıcı kaplamaların FTIR ölçümleri Bruker marka Alpha FTIR spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. Örneklerin yansıtma ölçümleri alınmıştır (Şekil 80) ve bu ölçümlerde referans olarak altın ayna kullanılmıştır. Şekil 79' da kaplanmamış cam alttaşın yansıtma ve yayıcılık spektrumları verilmiştir. 4 μm' den büyük dalgaboylarında camın geçirgenliği yaklaşık 0 olduğu için kaplanmamış cam alttaşın yayıcılığı $\varepsilon = 1 - R_{IR}$ bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır [88]. Bu metod yayıcılığın direkt olmayan hesaplanmasıdır [89].



Şekil 79. Kaplanmamış cam alttaşın (a) yayıcılık spektrumu, (b) yansıtma spektrumu

Şekil 80' de kaplanmamış cam alttaş ve farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerin üzerinde büyütülen TiN filmlerin 2.5 - 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 80. Farklı sürelerde büyütülen DLC filmlerle hazırlanan düşük yayıcı kaplamaların 2,5 – 25 μm dalgaboyu aralığındaki yansıtma spektrumları

DLC1/TiN/DLC1 konfigürasyonundaki düşük yayıcı kaplamanın 2.5 - 25 μm dalgaboyu aralığındaki ortalama yansıtması yaklaşık % 30 iken, DLC2/TiN/DLC2 konfigürasyonundaki

düşük yayıcı kaplamanın 2.5 - 25 μm dalgaboyu aralığındaki ortalama yansıtması yaklaşık % 42’ dir.

Opak bir malzemenin yansıtması ve yayma oranı arasındaki ilişki daha önce Eşitlik 5 ile verilmiştir. Hazırlanan örneklerin yayma oranları Eşitlik 5 kullanılarak 8 μm dalgaboyu için hesaplanmıştır (Çizelge 20). Örneklerin yayma oranlarının 8 μm dalgaboyu için hesaplanmasının sebebi, bu dalgaboyunda kaplanmamış bir camın optik yansıtmasının minimum ve yayma oranının maksimum olmasıdır [59, 61].

Örnek adı	**Optik geçirgenlik (600 nm), %**	**Yayma oranı (8 μm)**
Kaplanmamış cam	92.0	1.0
DLC1/TiN/DLC1	38.5	0.82
DLC2/TiN/DLC2	46.2	0.66

Çizelge 20. Düşük yayıcı kaplamaların geçirgenlik ve yayma oranları

DLC2 örneği kullanılarak büyütülmüş olan düşük yayıcı kaplamanın görünür bölge optik geçirgenliği güçlü solar radyasyona maruz kalan bölgeler için yeterli olmakla birlikte, uzun dalgaboylu termal radyasyonun da yaklaşık % 40’ dan fazlasını yansıtmaktadır.

3 SONUÇLAR

113F318 nolu proje kapsamında yapılan çalışmalar, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı' nda gerçekleştirilmiştir.

Proje planlanmış olan proje takvimine uygun bir şekilde ilerletilmiştir. Literatüre katkı sağlayacak çok değerli bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Yapılmış olan çalışmalar kapsamında şimdiye değin bir makale yayınlanmıştır. Elde edilen sonuçlar pek çok ulusal ve uluslararası kongrede gerek sözlü, gerek poster sunumları şeklinde paydaşlarla paylaşılmıştır. Proje kapsamında bir doktora öğrencisi tez çalışmalarını sürdürmektedir.

Günümüzün ivedilikle çözülmesi gereken ana problemlerinden birisi, enerji kullanımı ve verimliliğidir. Düşük yayıcı kaplamalar, son yıllarda özellikle mimari camlar ve solar toplayıcılar üzerinde enerji tasarrufu sağlayan uygulamalar için yüksek performans sağladıklarından dolayı dikkat çekmektedirler. Cam yüzeyin düşük yayıcı bir malzeme ile kaplanması ile yapıdan dışarıya olan ısı transferinin önemli bir bölümü bloklanabilmektedir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, endüstriyelleşmiş ülkelerde toplam enerjinin % 40' ını yapı sektörü harcamaktadır. Bu enerji kullanımını düşürmek için var olan yapılardaki enerji tüketim kaynaklarını belirlemek ve bütün yapıların sadece küçük bir kısmını oluşturan yeni yapılar için de aynı şekilde çalışmaları genişletmek gereklidir. Pencereler enerji verimliliğinin artırılması için, yapı sektörü içerisindeki en önemli elemanlar olarak tanımlanmış olmakla birlikte, birim alan için pencerelerden kaynaklı geçirgenlik kayıpları komşu duvarlardan kaynaklı kayıplara göre yaklaşık 10 kat daha fazladır. Anlaşılmıştır ki, pencereler binaların termal boşluklarıdır. Bu nedenle binaların ısı gereksinimleri ve enerji tüketimlerinin azaltılmasında en büyük paya sahip olan camların termal performanslarının arttırılması konusunda gereken bilimsel çalışmaların yapılması, dünyada enerji tüketiminin azalması ve dolayısıyla enerji verimliliğinin artması yönünde çok etkili sonuçlar doğuracaktır.

Bu projede TiN ve DLC filmlerin düşük yayıcı kaplamalarda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Proje kapsamında TiN ve DLC ince filmler DC magnetron kopartma tekniği kullanılarak büyütülmüş, optik, yapısal, elektriksel ve düşük yayıcı özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Optimum koşullar altında hazırlanan TiN örneğin tabaka direnci 115 Ω/□ olarak ölçülmüştür. $R_{IR} = (1 + 0.0053R_{\square})^{-2}$ formülüne göre, uzak kızılaltı bölgede R_{IR}' nin teorik değeri yaklaşık % 40' tır. Bu değer FTIR ölçümleriyle uyumludur. Örneğin 8 μm' deki yayma oranı $\varepsilon(\lambda) = 1 - R_{IR}(\lambda)$ formülüne göre 0.68' tir. Örneğin 600 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliği ise % 31' dir. Yayma oranı ve görünür bölge geçirgenliği için bulunan değerler literatür ile uyumludur. Yuste ve arkadaşları, TiN ince filmlerin düşük yayıcı kaplamalarda kullanılabilirliği ile ilgili yaptığı çalışmalardan birinde, 26 nm' lik TiN ince filmin 600 nm' deki optik geçirgenliğini % 33

olarak ölçmüş ve 8 μm' deki yayma oranını 0,72 olarak hesaplamıştır [61]. Bizim çalışmamızda büyütülen 22 nm kalınlığındaki TiN filmin 8 μm' deki yayma oranını 0,68 olarak hesaplanmış olmakla birlikte, 600 nm' deki optik geçirgenliği ise % 31 olarak ölçülmüştür.

Optimum koşullar altında hazırlanan TiN filmlerin yine optimum koşullar altında hazırlanan DLC filmlerle D/M/D konfigürasyonunda birleştirilmesi sonucunda hazırlanan düşük yayıcı kaplamaların 600 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliği, metalik TiN filmlere göre % 15 artarak yaklaşık % 46 olmuştur. Bu kaplamanın 8 μm' deki yayma oranı ise 0,66' dır. Literatüre göre, özellikle güçlü güneş ışığına maruz kalan bölgelerde, enerji tasarrufu için kızılaltı bölgede % 70 yansıtma ve görünür bölgede % 40 geçirgenlik yeterlidir [62]. Projede elde edilen sonuçlar D/M/D konfigürasyonunda bir düşük yayıcı kaplamada DLC ince filmler ile TiN ince filmlerin beraber kullanımının uygun olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda projede tipik bir düşük yayıcı kaplamada dielektrik katman olarak kullanılan metal oksit ince filmler yerine daha üstün mekanik özellikleri nedeniyle tercih nedeni olabilecek DLC ince filmlerin kullanımı ile birlikte, metal katman olarak kullanılan Ag ince filmler yerine maliyetleri oldukça düşürecek olan TiN ince filmlerin kullanımının projede öngörüldüğü gibi mümkün olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bu projede fabrikasyonu yapılan prototip düşük yayıcı kaplamalarda kullanılmış ince filmlerin endüstriyel manada üretim tezgahlarına entegre olmuş bir ince film büyütme tekniği olan magnetron kopartma yöntemi ile büyütülmüştür. Üretim tezgahlarında imal edilmek istenen bir düşük yayıcı kaplamadaki film bileşenlerinin noktasal kusurları minimuma indirilmiş, çok homojen olarak büyütülmüş olması gereklidir. Magnetron kopartma yöntemi ile yüksek büyütme oranlarında, geniş alanlı yüzeylerde homojen film büyütülebildiği için bu manada projede elde edilmiş olan sonuçların uygulanabilirliği oldukça yüksektir.

Bu projenin takibinde, TiN ince filmlerin kalınlıkları arttırılarak hazırlanan düşük yayıcı kaplamaların kızılaltı bölge yansıtmasının yükseltilmesi, artan kalınlık sebebiyle azalan görünür bölge optik geçirgenliğinin DLC filmlerin indis ve kalınlık optimizasyonu yapılarak yükseltilmesi hedeflenmektedir. Daha sonra üç katlı D/M/D yığın sayısı artırılarak görünür bölge ve kızılaltı bölge optik performansları incelenecektir.

KAYNAKLAR

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

[2] Ebisawa J., Ando E., 1998, Solar control coating on glass, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 3, 386-390

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

[4] Liu X., Tyler T., Starr T., Starr A. F., Jokerst N. M., Padilla1W. J., 2011, Taming the Blackbody with Infrared Metamaterials as Selective Thermal Emitters, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 107, 045901

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

[6] Ding G., Le M., Low emissivity (low-e) coating technologies for energy saving window applications, Intermolecular Company

[7] He X., Li Y., Wang L., Sun Y., Zhang S., 2009, High emissivity coatings for high temperature application: Progress and prospect, *Thin Solid Films*, 517, 5120–5129

[8] Bergman T. L., Lavine A. S., Incropera F. P., Dewitt D. P., 2011, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 7. Baskı, Vice President & Publisher

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

[10] Jelle B. P., 2013, Solar radiation glazing factors for window panes, glass structures and electrochromic windows in buildings—Measurement and calculation, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 116, 291–323

[11] Arbab M., 1997, Sputter-Deposited Low-Emissivity Coatings on Glass, MRS BULTEIN

[12] Schaefer C., Brauer G., Szczyrbowski J., 1997, Low emissivity coatings on architectural glass, *Surface and Coatings Technology*, 93, 37-45

[13] Ando E., Miyazaki M., 2001, Moisture resistance of the low-emissivity coatings with a layer structure of Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO, *Thin Solid Films*, 392, 289–293

[14] Lee C. C., Chen S. H., Jaing C. C., 1996, Optical monitoring of silver-based transparent heat mirrors, *Appl. Opt.*, 35, 5698–5703

[15] Martın-Palma R. J., Vazquez L., Martnez-Duart J. M., Malats-Riera A., 1997, Silver-based low-emissivity coatings for architectural windows: optical and structural properties, *Sol. Energy Mater., Sol. Cells*, 53, 55–66

[16] Glaser H. J., 2005, Large Area Glass Coating, Von Ardenne Anlagentechnik GMBH

[17] Robertson J., 2002, Diamond-like amorphous carbon, *Material Science And Engineering R.*, 37, 129-281

[18] McKenzie D.R., 1996, Tetrahedral bonding in amorphous carbon, *Reports On Progress In Physics*, 59, 1611.

[19] Lifshitz Y., 1996, Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties, *Diamond And Related Materials*, 3, 388

[20] Lifshitz Y., Kasi S.R., Rabalais J.W., 1990, Carbon (sp^3) film growth from mass selected ion beams: Parametric investigations and subplantation model, *Materials Science Forum*, 52, 237.

[21] Roca C.C., 2005, Thin Film Structures of Diamond-like Carbon Prepared by Pulsed Plasma Techniques, Doctoral Thesis, University of Barcelona, Department of Applied Phsyics and Optics, Barcelona.

[22] Voevodin A.A., Phelps A.W., Zabinski J.S., Donley M.S., 1996, Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon, *Diamond And Related Materials*, 5, 1264-1269

[23] Robertson J., 1986, Amorphous carbon, *Journal Of Advanced Physics*, 35, 317- 374

[24] Pharr G.M., Callahan D.L., McAdams S.D., Tsui T.Y., Anders S., Anders A., Ager III J.W., Brown I.G., Bhatia C.S., Silva S.R.P., Robertson J., 1996, Hardness, elastic modulus, and structure of very hard carbon films produced by cathodic-arc deposition with substrate pulse biasing, *Applied Physics Letters*, 68, 779-781

[25] Spencer E.G., Schmidt P.H., Joy D.C., Sansalone F.J., 1976, Ion-beam-deposited polycrystalline diamondlike films, *Applied Physics Letters*, 29, 118-120

[26] Lifshitz Y., Kasi S.R., Rabalais J.W., Eckstein W., 1990, Subplantation model for film growth from hyperthermal species, *Phyical Review B*, 41, 10468-10480

[27] Seitz F., Koehler J.S., 1956, Solid State Physics, Vol. 2, (eds: Seitz F., Turnbull D.), Academic Press, New York

[28] Staryga E., Bak G.W., 2005, Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films, *Diamond And Related Materials*, 14, 23-34.

[29] Cao, C., Zhu, H., Wang, H., 2000, Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids, *Thin Solid Films*, 368, 203-207

[30] Baranauskas, V., Peterlevitz, A.C., Ceragioli, H.J., Souto, A.L.S., Durrant, S.F., 2001, Structural properties of diamond and diamond-like carbon grown on stainlesssteel blades, *Thin Solid Films*, 398 –399, 255–259

[31] Yan, X.B., Xu, T., Chen, G., Liu, H.W., Yang, S.R., 2004, Effect of deposition voltage on the microstructure of electrochemically deposited hydrogenated amorphous carbon films, *Carbon*, 42, 3103-3108

[32] Franta, D., Ohlidal, I., Bursikova, V., Zajickova, L., 2003, Optical properties of diamond-like carbon films containing SiOx, *Diamond and Related Materials*, 12, 1532-1528

[33] Gupta, S., Chowdhury, M.P., Pal, A.K., 2004, Synthesis of DLC films by electrodeposition technique using formic acid as electrolyte, *Diamond & Related Materials*, 13, 1680– 1689.

[34] Robertson J., O'Reilly E.P., 1987, Electronic and atomic structure of amorphous carbon, *Phys. Rev*. B, 35, 2946–2957.

[35] Dischler B., Bubenzer A., and Koidl P., 1983, Hard carbon layers for wear protection and antireflection purposes of infrared devices, *Solid State Community*, 48, 105

[36] Clin M., Benlahsen M., Zeinert A., Zellama K., and Naud C., 2000, Effect of annealing on the structural and electrical properties of d.c. multipolar plasma deposited a-C:H films, *Thin Solid Films*, 372, 60

[37] Mirtich M.J., 1989, Jon Beam Deposited Diamondlike Carbon Films, *Materials Science Forum*, 52-53, 217-236

[38] Miyoshi, K., Pouch, J.J., Alterovitz, S.A., 1989, Plasma-Deposited Amorphous Hydrogenated Carbon Films And Their Tribological Properties. *Materials Science Forum*, 52-53, 645-656

[39] Tsai, H., 1989, Structure And Physical Properties Of Amorphous Hydrogenated Carbon (a-C:H) Films. *Materials Science Forum*, 52-53, 71-102

[40] Ohana T., Goto A., Yamamoto K., Nakamura T., Tanaka A., Osawa Y., Yoda H., Sahashi M., and Koga Y., 2001, Comparison of Film Properties between Hydrogenated and Unhydrogenated Diamond-Like Carbon Films Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering, *Diamond Relat. Mater*., 10, 1093

[41] Nakazawa H., Mikami T., Enta Y., Suemitsu M., and Mashita M., 2003, Structure, Chemical Bonding and These Thermal Stabilities of Diamond-Like Carbon (DLC) Films by RF Magnetron Sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys*, 42, 676

[42] Bellido-Gonzalez V., Hampshire J., Jones A. H. S., Allen T. J., Witts J., Teer D. G. and Pierret B., 1998, Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS2-based coatings, *Surf. Coat. Technol*, 98, 1272

[43] Kudoyarova V. Kh., Chernyshov A. V., Zvonareva T. K., Dzhelepova N. B. and Tsolov M. B., 1998, Study of diamond-like carbon films for protective coatings, *Surf. Coat. Technol*, 100–101, 192

[44] Kakiuchi H., Kobayashi T., and Terai T., 2000, Property change of diamond-like carbon thin films due to ionİmplantation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect*. *B*, 166, 415

[45] Nakazawa H., Kudo M., Mashita M., 2007, Comparison of film properties between hydrogenated and unhydrogenated diamond-like carbon films prepared by radio-frequency magnetron sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46-12, 7816-7823

[46] Zerrin T., 2014, Elmas benzeri karbon ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara

[47] Schuh C. A., 2006, Nanoindentation studies of materials, *Materials Today*, 9, 32-40

[48] Minor, A. M., et al., 2001, A new view of the onset of plasticity during the nanoindentation of aluminium, *Appl. Phys. Lett*., 79, 1625

[49] Minor, A. M., et al., 2004, Direct observations of incipient plasticity during nanoindentation of Al, *J. Mater. Res*., 19, 176

[50] Merel P., Tabbal M., Chaker M., Moisa S., Margot J., 1998, Direct evaluation of the sp^3 content in diamondlike- carbon films by XPS, *Applied Surface Science,* 136, 105–110

[51] Ferrari A. C. and Robertson J., 2000, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *PHYSICAL REVIEW B*, Volume 61, Number 20

[52] Casiraghi C., PiazzaF., Ferrari A.C., Grambole D., Robertson J., 2005, Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diamond & Related Materials*, 14, 1098– 1102

[53] Cancado L. G., Jorio A., Martins Ferreira E. H., Stavale F., Achete C. A., Capaz R. B., Moutinho M. V. O., Lombardo A., Kulmala T. S., and Ferrari A. C., 2011, Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies, *Nano Letters*, 11, 3190–3196

[54] Ferrari A. C. and Basko D. M., 2013, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature Nanotechnology*, 8, 235–246

[55] Filik J., 2005, Raman spectroscopy: a simple, non-destructive way to characterise diamond and diamond-like materials, *SPECTROSCOPYEUROPE*, Vol. 17, No. 5

[56] Ferrari A. C. and Robertson J., 2004, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362, 2477–2512

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

[58] Akepati S. R., Loka C., Yu H. T. and Lee K., 2013, Effect of TaNx on electrical and optical properties of annealed TaNx/Ag/TaNx films, *Surf. Interface Anal.*, 45, 1419–1423

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

[60] Jeyachandran Y.L., Narayandass Sa. K., Mangalaraj D., Areva Sami, Mielczarski J.A., 2007, Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering A*, 445-446, 223-236

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

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

[63] Durusoy H. Z., Duyar O., Aydınlı A., Ay F., 2003, Influence of substrate temperature and bias voltage on the optical transmittance of TiN films, *Vacuum*, 70, 21–28

[64] Ribbing C. G. and Roos A., Transition Metal Nitride Films for Optical Applications, 1997, *Proc. SPIE 3133, Optical Thin Films V*: New Developments, 148, doi:10.1117/12.290190

[65] Canillasa A., Poloa M.C., And´ujara J.L., Sanchoa J., Boscha S., Robertson J., Milneb W.I., 2001, Spectroscopic ellipsometric study of tetrahedral amorphous carbon films: optical properties and modelling, Diamond And Related Materials, 10, 1132-1136, 2001

[66] Angus J.C., Koidl P., Domitz S., 1986, Plasma deposited thin films, CRC, Boca Raton, 89

[67] Cody G.D., Tiedje T., Abeles B., Brooks B., Goldstein Y., 1981, Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon, *Physical Review Letters*, 47, 1480

[68] Conway N.M.J., Milne W.I., Robertson J., 1998, Electronic properties and doping of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon films, Diamond And Related Materials, 7, 477

[69] Mahtani P., 2010, Optical and Structural Characterization of Amorphous Carbon Films, Master Thesis, Department of Electrical and Computer Engineering, University of Toronto, Toronto

[70] Coşkun Ö.D., Zerrin T., 2015, Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering, *Diamond & Related Materials*, 56, 29–35

[71] Broitman E., Lindquist O.P.A., Hellgren N., Hultman L., Holloway B.C., 2003, Structural, electrical, and optical properties of diamondlike carbon films deposited by dc magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21(L23), 23–27

[72] Peng X.L., Barber Z.H., Clyne T.W., 2001, Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques, *Surf. Coat. Technol.*, 138, 23–32

[73] Deng X.R., Leng Y.X., Dong X., Sun H., Huang N., 2011, Effect of hydrogen flow on the properties ofhydrogenated amorphous carbon films fabricated by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 206, 1007–1010

[74] Koidl P., Wild C., Locher R., Sah R.E., Amorphous, hydrogenated carbon films and related materials:plasma deposition and film properties, Diamond and Diamond-like Films and Coatings, Plenum Press, New York 1991, pp. 243–265

[75] Lee J.K., Smallen M., Enguero J., Lee H.J., Chao A., 1993, The effect of chemical and surface properties of hydrogenated carbon over-coats on the tribological performance of rigid magnetic disks, *IEEE Trans. Magn.*, 29, 276–281

[76] Marchon B., Vo P.N., Khan M.R., Ager III J.W., 1991, Structure and mechanical properties of hydrogenated carbon films prepared by magnetron sputtering, *IEEE Trans. Magn.*, 27, 5160–5162

[77] Ager III J.W., 1993, Optical characterization of sputtered carbon films, *IEEE Trans.Magn.*, 29, 259–263

[78] Grill A., Patel V., 1992, Characterization of diamondlike carbon by infrared spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 2089–2091

[77] Mahtani P., Leong K.R., Xiao I., Chutinan A., KheranN.P. i, Zukotynski S., 2011, Diamond-like carbon basedlow-emissive coatings, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95, 1630–1637

[80] Alterovitz S. A., Savvides N., Smith F. W., Woollam J. A., Amorphous hydrogenated diamondlike carbonfilms and arc-evaporated carbon films, in: E.D. Palik (Ed.), Handbook of Optical Constants of Solids II,Academic Press, New York 1991, pp. 837–852

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

[82] Jacobsohn L.G., Freire F.L., 1999, Influence of the plasma pressure on the microstructure and on the optical and mechanical properties of amorphous carbon films deposited by direct currentmagnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17, 2841–2849

[83] Seo S., Ingram D. C., Richardson H. H., 1995, Effect of substrate bias on the properties of diamondlike carbon films deposited using unbalanced magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13, 2856–2862

[84] Broitman E., Hellgren N., Czigány Z.S., Twesten R.D., Luning J., Petrov I., Hultman L., Holloway B.C., 2003, Structural and mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by direct current magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21, 851–859

[85] Deng X.R., Leng Y.X., Dong X., Sun H., Huang N., 2011, Effect of hydrogen flow on the properties of hydrogenated amorphous carbon films fabricated by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition, *Surface And Coatings Technology*, 206, 1007-1010

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

[87] Jeyachandran Y.L., Narayandass Sa. K., Mangalaraj D., Areva Sami, Mielczarski J.A., 2007, Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering A*, 445-446, 223-236

[88] http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/tips/letter13/emissivity.html

[89] Rozenbaum O., De Sousa Meneses D., Auger Y., Chermanne S., and Echegut P., 1999, A spectroscopic method to measure the spectral emissivity of semi-transparent materials up to high temperature, *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, 70, 10

EKLER:

Yayınlar ve Bildiriler:

Ek 1: International Conference on Diamond and Carbon Materials, Taner Zerrin, **Özlem Duyar Coşkun**, 'Investigation of relation between bonding and optical properties of diamond-like carbon (dlc) thin films prepared by dc magnetron sputtering', Madrid, 7-11/09/2014, Poster Presentation.

Ek 2: 20. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Taner Zerrin, Gamze Atak, **Özlem Duyar Coşkun**, 'Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Elektrokromik Özellikleri', Poster Sunum, Ankara, 26/12/2014.

Ek 3: Turkish Physical Society 31th International Physics Congress, Taner Zerrin, **Özlem Duyar Coşkun**, 'Hidrojen miktarının ve çalışma basıncının elmas benzeri karbon ince filmlerin optik ve bağ özellikleri üzerindeki etkisi', Sözlü sunum, Bodrum, 21-24 Temmuz 2014

Ek 4: Turkish Physical Society 31th International Physics Congress, Taner Zerrin, Meltem Babayiğit, **Özlem Duyar Coşkun**, **'**Alttaş sıcaklığı ve negatif alttaş besleme geriliminin elmas benzeri karbon ince filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkisi', Poster sunum, Bodrum, 21-24 Temmuz 2014

Ek 5: Ö.D. Coşkun, T. Zerrin, Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering, Diamond and Related Materials, 56, 29-35, 2015.

Ek 6: Meltem Babayiğit, **Özlem Duyar Coşkun**, “Sputtered Titanium Nitride: Metal Layer for Low-emissivity Coatings”, WITAM 2016 2nd International Congress on the World of Technology and Advanced Materials, Oral Presentation, 28 September – 2 October 2016.

Ek 7: Meltem Babayiğit, **Özlem Duyar Coşkun**, "Düşük Yayıcı Kaplama Tasarımı ve Karakterizasyonu", ASELSAN 2. Malzeme Teknolojileri Çalıştayı, Sözlü Sunum, 7 – 8 Kasım 2016.

Ek 8: Meltem Babayiğit, **Özlem Duyar Coşkun**, “Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özellikleri”, 22. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Poster Sunumu, 16 Aralık 2016.

Ek 1:

Title:

Investigation of relation between bonding and optical properties of diamond-like carbon (dlc) thin films prepared by dc magnetron sputtering

Authors & affiliations:

T. Zerrin[1], O. Duyar Coşkun[1]*
[1]Hacettepe University, Turkey
**tanerzerrin@hacettepe.edu.tr*

Abstract:

Diamond-like carbon (DLC) films were prepared by dc magnetron sputtering on glass substrates using a graphite target at room temperature with different sputtering Ar gas pressures. By controlling the deposition parameters, both sp^3 (diamond) and sp^2 (graphite) bondings in DLC films could be controlled and the properties of the films could be tailored for different applications. The optical, structural and bonding properties of the films were investigated for the purpose of improving diamond-like properties of DLC films deposited with different Ar pressures changed within the range of 2-50 mTorr.

Optical transmission (fig. 1), reflection and absorption of the films were obtained. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used for the evaluation of sp^3/sp^2 ratio and bonding types (Fig.2). XPS data were collected after sequential etching processes to observe the variations of bonding states through interior regions of the films.

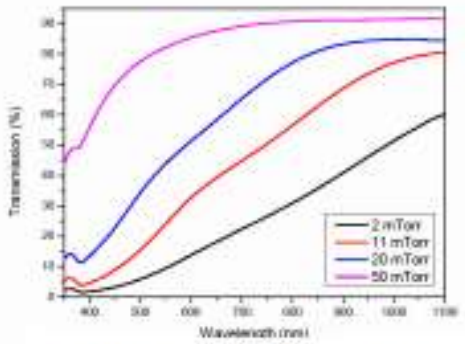


Fig.1. The optical transmission spectrum of DLC films deposited with different Ar pressures

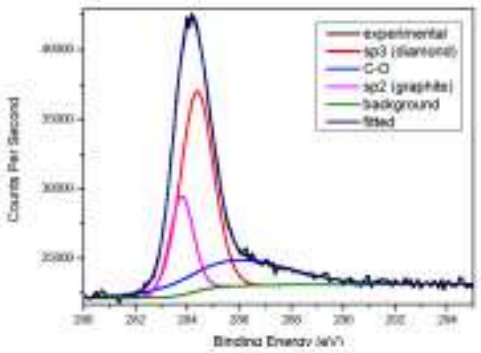


Fig.2. Fitted C 1s spectra of DLC film deposited at 50 mTorr Ar pressure. Data were collected after the etching of the film surface by Ar^+ for 120 s

Optical constants of the films were determined using Tauc-Lorentz model. Absorption spectrum and Tauc plots were used to calculate the optical band gap (E_g) of the films. Film thicknesses, the optical constants (n,k) and optical band gap of the films are given in Table 1. The variation in E_g and sp^3/sp^2 ratio with Ar pressure is shown in fig. 3.

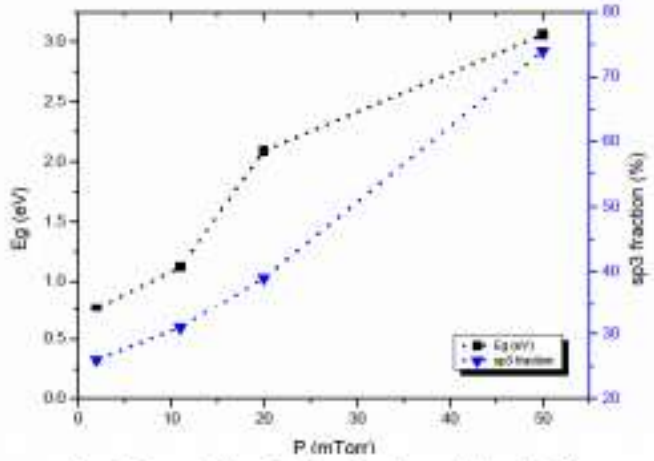


Fig. 3. The variation of optical band gap (E_g) and sp^3 fraction of DLC films with increasing Ar pressure

sample	P_{AR} (mTorr)	d (nm)	$n_{(650nm)}$	$k_{(650nm)}$	Eg (eV)
DLC 1	2.0	244.7	2.34	0.3832	0.77
DLC 2	11	265.7	2.06	0.2039	1.12
DLC 3	20	245.5	1.89	0.1131	2.09
DLC 4	50	281.2	1.58	0.0134	3.06

Table 1. The refractive index (n), extinction coefficient (k), thickness (d) and E_g of DLC films deposited with different Ar pressures

The optical transmission of the films increased up-to 85-90% in visible and near-IR region with increased Ar pressure indicating larger sp^3 fraction and increased diamond-like properties. This is supported with calculated sp^3/sp^2 ratio and E_g of the films. Since E_g is related with clustering of the sp^2 states close to Fermi level, decrease of sp^2 fraction results in larger E_g. Sub-plantation growth and sp^3 bonding are assisted with increased pressure. This approach was presented to fulfil the missing points on the correlation between bonding and optical properties of DLC. DLC films rich in diamond-like properties were produced at 50 mTorr Ar pressure.

Acknowledgement

This work is supported by the research grant of the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK) under the project number 113F318.

Investigation of Relation Between Bonding and Optical Properties of Diamond-Like Carbon (DLC) Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering

HACETTEPE UNIVERSITY

Taner Zerrin*[1], Özlem Duyar Coşkun[1]

[1]*Hacettepe University, Phsyics Engineering Department, 06800, Ankara, Turkey*

HACETTEPE UNIVERSITY Physics Engineering Department

INTERNATIONAL DIAMOND CONFERENCE AND CARBON MATERIALS 7-11 SEPTEMBER 2014 MELIA CASTILLA, MADRID, SPAIN

1. Introduction

Diamond-like carbon (DLC) or hard amorphous carbon films have outstanding properties, such as high hardness, chemical inertness, high wear resistance, high optical transmittance, smoothness of surface, etc [1,2]. All of these properties make these films as a promising alternative material for various applications such as optical coatings, hard coatings, cutting tools, biomedical components, low-k dielectrics and microelectromechanical systems (MEMS) devices [1-5]. The relative amounts of sp^2 and sp^3 bonded carbons or namely the sp^2/sp^3 ratio of DLC films determine the film properties [6,7]. Ar pressure, namely the working pressure is an important experimental parameter in magnetron sputtering technique which has a significant effect on controlling sp^2/sp^3 ratio of the films. In this work, the relationships between optical, bonding and surface properties of DLC films deposited with different Ar pressures were investigated in detail. The correlation between the microstructure and physical properties provides information to understand the potential applications of DLC films in a wide range of applications.

2. Experimental

2.1 DLC Film Deposition

- Technique : Direct current (DC) magnetron sputtering
- Base pressure: 2.0×10^{-6} Torr
- Substrate: 1737F glass

Sputtering gas pressure : 2 - 50 mTorr
Target : pure (99.995 %) graphite
Thickness of the films : 250 - 280 nm.

2.2. Characterization

•Optical Characterization:

Optical transmission and reflection measurements were performed using an Aquila nkd8000e spectrophotometer. The wavelength dependancy of refractive index n(λ) (Fig.1.a), extinction coefficient k(λ) (Fig.1.b) and thickness of the films were determined by fitting of photospectroscopic measurements using Forouhi-Bloomer Model.

Optical absorption measurements were made using a Hitachi U-0080D spectrophotometer. The energy dependancy of absorption coefficient α(E) (Fig.2), E_{04} gap (Fig.2) and Tauc gaps (E_g) (Fig.3) of the films were determined.

• X-Ray Diffraction (XRD): The films were in amorphous structure.

• X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Surface chemistry and bonding properties of the films were investigated. C 1s and O 1s peaks are shown in survey spectrum as a function of etching time for the sample prepared at 2 mTorr (Fig. 4). sp^2/sp^3 ratio of the films were determined using C 1s spectra. Deconvoluted C 1s XPS spectra of the same sample is shown in Fig.5.

• Atomic Force Microscopy (AFM): Surface topographies of the films were studied. RMS roughness values were deduced.

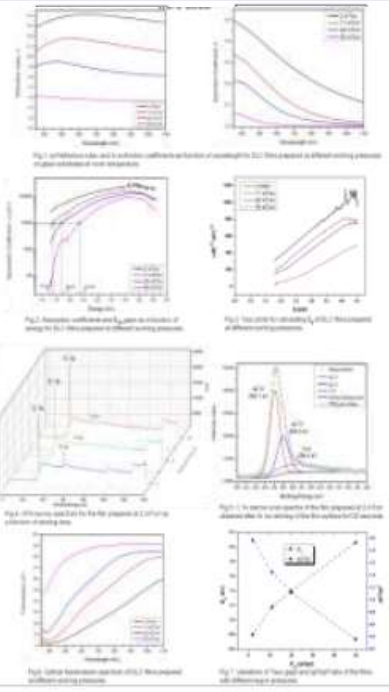
3. Results

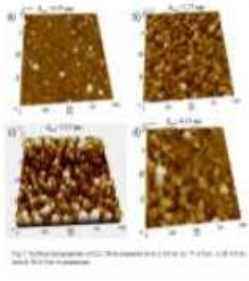
- With increasing working pressure, argon atoms could interact with the residual water vapour in the chamber more frequently and increase the activity of the hydrogen reaching to the substrate. Thus, we suppose that hydrogen content in the films increased with increasing working pressure, forming a more loosely connected network resulting in decreased film density. That is consistent with increased transmission of the samples with increasing working pressure as shown in Fig.5.

- Decrease of refractive index (Fig. 1.a) and extinction coefficients (Fig.1.b) of the films with increasing pressure also supports that films are less dense due to the increasing hydrogen content in the film structure.

- sp^3/sp^2 ratio decreased with increasing argon pressure (Fig.6) which indicates improved diamond-like properties of the films. Increase of sp^3 bondings with increasing working pressure originates mainly from increased hydrogen content (C-H bonds) in the films.

- Optical gaps of the films increased with working pressure as the sp^2/sp^3 ratio decreases (Fig. 6). sp^3 fraction in the films gets larger with increasing working pressure due to a more saturated diamond-like structure owing to higher hydrogen content resulting in smaller fraction of graphitic phase thereby increasing the optical transmission in the visible region. Decrease of the band gap indicates a graphitization in the film structure as reported previously [8].





- RMS roughness (d_{rms}) of the films increased from 0.95 nm to 4.69 nm with increasing argon pressure as seen in Fig. 7. The surface of the film deposited at 2 mTorr is much smoother than those prepared at higher pressures.

- At high pressures low energy carbon atoms will not be able to penetrate the film surface and a diffusion mechanism in the surface layers of DLC will tend to generate ordered clusters with high sp^2 contents. Because sp^2 fraction mainly consists of sp^3 C-H bonds at higher argon pressures, number of sp^2 C-C bonds will be smaller. Thus sp^2 clusters form preferentially on the surface and lead to roughening of the surface.

- At low argon pressures high energy atoms will penetrate into the interior of the structure and the surface morphology remains unaffected leading to denser films with improved mechanical properties. So the film prepared at 2 mTorr with the smallest d_{rms} of 0.95 nm should contain more sp^2 C-C bonds than those of prepared at higher argon pressures.

4. Conclusion

The film prepared at the lowest pressure of 2 mTorr which is much smoother should contain more sp^2 C-C bonds in number than those of prepared at higher argon pressures. However XPS analysis indicates the least sp^2 fraction for that film. Because least amount of hydrogen is incorporated into the film due to the lower pressure level in the chamber resulting in the lack of C-H bonds in the structure.

In addition, bombarding species can remove pre-deposited atoms from the surface layers if their energy is high. Besides argon ions or back-scattered argon atoms can efficiently remove material from a DLC deposit in magnetron sputtering. Sputter removal in these high energy (low pressure) processes leads to smoother surface topographies since outgrowth parts are usually sputtered preferentially. This could be another reason of low RMS roughness for the film prepared at the lowest working pressure.

The relationships between optical, bonding and surface properties of DLC films deposited with different Ar pressures were investigated. Correlation between microstructure and the physical properties provides information on the understanding of the potential of DLC films. It is proven that working pressure has an important influence on the bonding properties, thereby affects the performance of the deposited films. Films with diamond-like optical properties were obtained at 50 mTorr argon pressure at the expense of mechanical properties whereas opaque and denser films with better mechanical properties obtained at 2 mTorr argon pressure. Because XPS is not sensitive to hydrogen, further work on the role of hydrogen is needed to distinguish C-C sp^3 and C-H sp^3 bonds for a better understanding of the relationship between the microstructure and optical properties of DLC films.

References

[1] S. Chowdhury, M.T. Laugier, I.Z. Rahman, Journal of Materials Processing Technology, 153-154, (2004), 904-910.
[2] T. Mikami, H. Nakazawa, M. Kudo, M. Mashita, Thin Solid Films, 488, (2005), 87 - 92.
[3] S. Logothetidis, M. Gioti, S. Loukatsas, S. Fotiadou, Thin Solid Films, 482, (2005), 126-32.
[4] A. Grill, V. Patel, K.L. Saenger, C. Jahnes, S.A. Cohen, A.G. Schrott, D.C. Edelstein, J.R. Paraszczak, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 443, (1997), 155.
[5] A. Grill, Diamond Relat. Mater. 8, (1999), 428.
[6] B. Mednikarov, G. Spasov, Tz. Babeva, J. Pirov, M. Sahatchieva, C. Popov, W. Kulisch, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 7, No. 3, (2005), 1407-1413.
[7] J. Robertson, Diamond Relat. Mater., 4, (1995), 297.
[8] D.L. Bagtsis, F.C. Zawislak, Diamond and Related Materials, 13, (2004), 1761-1801.

Acknowledgement

This work is supported by the research grant of the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) under the project number 113F318.

Ek 2:

P74

Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Elektrokromik Özellikleri

Taner ZERRİN, Gamze ATAK, Özlem DUYAR COŞKUN

Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 06800, Ankara, Türkiye

Elmas benzeri karbon (DLC) filmler, oda sıcaklıklarında hazırlanabilmeleri ve film özelliklerinin büyütme koşullarına bağlı olarak geniş bir aralıkta kontrol edilebilmesi nedeniyle teknolojik uygulamalar için ilgi çeken malzemeler haline gelmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün düşük olması, kimyasal olarak kararlı olmaları, yüksek sertlikleri ve optik olarak geçirgen olmaları DLC filmlerin sert kaplamalarda ve optik uygulamalarda tercih edilme nedenlerinden sadece birkaçıdır. DLC filmler sp^3 (elmas) ve sp^2 (grafit) hibritleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşur ve bu iki fazın bir oranını (sp^2/sp^3) içerirler. DLC filmlerin özellikleri, sp^2/sp^3 oranına ve film yapısına katılan hidrojen miktarına bağlı olarak yumuşak polimer-benzeri yapılardan, tetrahedral geometriye sahip sert karbon filmlere kadar uzanan geniş bir aralıkta değişebilir. DLC filmler plazma destekli kimyasal buhar biriktirme, kopartma, iyon demeti yardımıyla büyütme gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme teknikleri kullanılarak hazırlanabilmektedir. Magnetron kopartma tekniği, hidrojenli ve hidrojensiz DLC filmlerin hazırlanabilmesine imkan veren çok kullanışlı bir tekniktir. Ayrıca, magnetron kopartma tekniği, yüksek büyütme oranları ile geniş yüzeyli alttaşlar üzerinde film büyütme imkanını sağladığı için endüstriyel uygulamalar açısından daha uygundur [1].

Bu çalışmada DLC filmler, DC magnetron kopartma tekniği kullanılarak, 80 mTorr Ar çalışma basıncında, 60W kopartma gücünde ve oda sıcaklığında büyütülmüştür. Filmler, grafit hedef kullanılarak ITO kaplı 1737F camların üzerinde büyütülmüştür. DLC ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları, s ve p polarize ışık için 350-1100 nm dalgaboyu aralığında Aquila nkd-8000e spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma spektrumları Hitachi U-0080D spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri Forouhi-Bloomer optik modeli ile uyuşum işlemine tabii tutulduktan sonra, filmlerin kalınlık değerleri ve dalgaboyuna bağlı kırma indisi ve sönüm sabiti değerleri elde edilmiştir.

Hazırlanan DLC filmin elektrokromik özelliklerini incelemek amacıyla üç elektrot sistemi kullanılmış, çevrimsel voltametri (CV), akım-zaman (CA) ve yük-zaman (CC) ölçümleri alınmıştır. Ölçümlerde 0,1 M $LiClO_4$/PC, 0,1M $HClO_4$ ve 0,1 M K_2SO_4 olmak üzere üç farklı elektrolit çözelti kullanılmıştır. Çözelti türüne bağlı olarak renklenme verimi ve optik modülasyon değerleri hesaplanmıştır. En yüksek renklenme verimi ve optik modülasyon değerleri 0,1 M K_2SO_4 elektrolit çözeltisi ile yapılan ölçümlerle elde edilmiş olup, değerleri sırası ile 9,01 cm^2/C ve % 4,5'tur.

Kaynakça

1. Robertson, J., *Diamond-like amorphous carbon.*, Mater. Sci. Eng. R., 37, (2002), 129-281.

Teşekkür

Bu proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (Proje No:113F318).

Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Elektrokromik Özellikleri

Taner ZERRİN[1] , Gamze ATAK[1] , Özlem DUYAR COŞKUN[1]

[1]Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 06800, Ankara

Hacettepe Üniversitesi
Fizik Mühendisliği Bölümü

MOTİVASYON

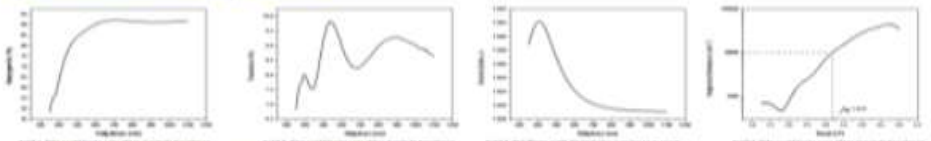
Elmas benzeri karbon (DLC) filmler, oda sıcaklıklarında hazırlanabilmeleri ve film özelliklerinin büyütme koşullarına bağlı olarak geniş bir aralıkta kontrol edilebilmesi nedeniyle teknolojik uygulamalar için ilgi çeken malzemeler haline gelmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün düşük olması, kimyasal olarak kararlı olmaları, yüksek sertlikleri ve optik olarak geçirgen olmaları DLC filmlerin sert kaplamalarda ve optik uygulamalarda tercih edilme nedenlerinden sadece birkaçıdır. DLC filmler sp^3 (elmas) ve sp^2 (grafit) hibritleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşur ve bu iki fazın bir oranını (sp^2/sp^3) içerirler. DLC filmlerin özellikleri, sp^2/sp^3 oranına ve film yapısına katılan hidrojen miktarına bağlı olarak yumuşak polimer benzeri yapılardan, tetrahedral geometriye sahip sert karbon filmlere kadar uzanan geniş bir aralıkta değişebilir. DLC filmler plazma destekli kimyasal buhar biriktirme, kaynatma, iyon demeti yardımıyla büyütme gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme teknikleri kullanılarak hazırlanabilmektedir. Mağnetron kaynatma tekniği, hidrojenli ve hidrojensiz DLC filmlerin hazırlanabilmesine imkan veren çok kullanışlı bir tekniktir. Ayrıca, mağnetron kaynatma tekniği, yüksek büyütme oranları ile geniş yüzeyli alttaşlar üzerinde film büyütme imkanını sağladığı için endüstriyel uygulamalar açısından daha uygundur [1].

YÖNTEM

Bu çalışmada DLC filmler, DC magnetron kaynatma tekniği kullanılarak, 80 mTorr Ar çalışma basıncında, 60 W kaynatma gücünde ve oda sıcaklığında büyütülmüştür. Filmler, grafit hedef kullanılarak ITO kaplı 1737F camların üzerinde büyütülmüştür. DLC ince filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları, s ve p polarize ışık için 350-1100 nm dalgaboyu aralığında Aquila nkd-8000a spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma spektrumları Hitachi U-0880 spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri Konoplo-Bloomer [2] optik modeli ile uyuşum işlemine tabi tutulduktan sonra, filmlerin kalınlık değerleri ve dalgaboyuna bağlı kırma indisi ve sönüm sabiti değerleri elde edilmiştir.
Hazırlanan DLC filmin elektrokromik özelliklerini incelemek amacıyla üç elektrot sistemi kullanılmış, çevrimsel voltametri (CV), akım-zaman (CA) ve yük-zaman (CC) ölçümleri alınmıştır. Ölçümlerde 0,1 M $LiClO_4$/PC, 0,1 M $HClO_4$ ve 0,1 M K_2SO_4 sıvısı üzere üç farklı elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti türüne bağlı olarak renklenme verimi ve optik modülasyon değerleri hesaplanmıştır. En yüksek renklenme verimi ve optik modülasyon değerleri 0,1 M K_2SO_4 elektrolit çözeltisi ile yapılan ölçümlerde elde edilmiş olup, değerleri sırası ile 0,01 cm^2/C ve % 4,3'tür.

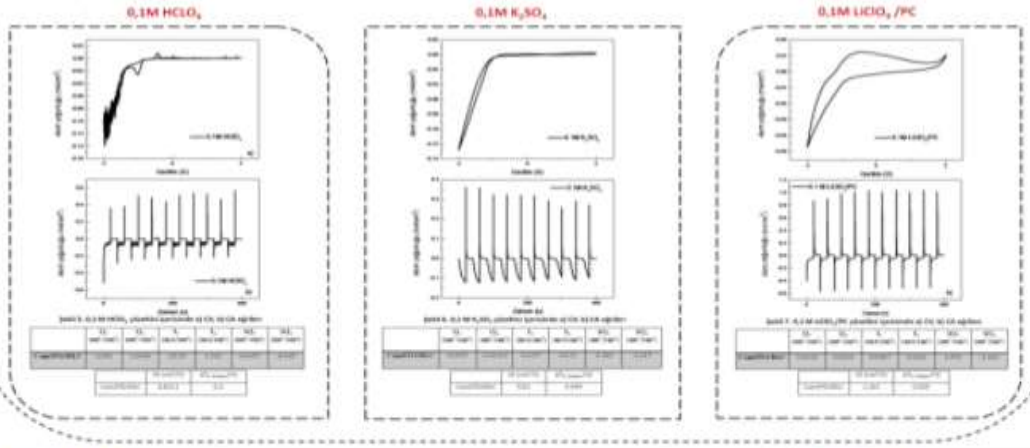
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

1) Hazırlanan DLC Filmlerin Optik Özellikleri



2) Hazırlanan DLC Filmlerin Elektrokromik Özellikleri

0,1M $HClO_4$ | 0,1M K_2SO_4 | 0,1M $LiClO_4$ /PC



SONUÇLAR

Oda sıcaklığında, 80 mTorr çalışma basıncında, cam alttaşı üzerinde hazırlanan DLC filmin optik geçirgenlik ve optik yansıtma ölçümleri sırası ile Şekil 1 ve Şekil 2 'de gösterilmiştir. Filmin görünür bölgedeki optik geçirgenlik ve yansıtma değerleri, 550 nm dalgaboyundaki ışık için sırası ile % 87 ve %10 civarındadır. Spektrofotometrik ölçümlerin Forouhi-Bloomer modeli ile uyuşum işlemine tabi tutulmasından sonra elde edilen dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri Şekil 3 'te gösterilmiştir. Optik uyuşum işlemleri sonucunda DLC filmin kalınlığı 446 nm olarak hesaplanmıştır. DLC film için elde edilen optik soğurmayı ölçümleri kullanılarak filmin enerjiye bağlı soğurma katsayısı elde edilmiştir (Şekil 4). Filmin optik band aralığı için soğurma katsayısının 10^4 cm^{-1} değerine düştüğü enerji olarak bilinen E_{04} enerjisi 3,38 eV olarak belirlenmiş ve Şekil 4 'te gösterilmiştir. Hazırlanan DLC filmin yüksek optik geçirgenlik ve band aralığı değerlerine sahip olması elmas benzeri optik özelliklerinin kanıtı olduğunu göstermektedir.
Birçok araştırma grubu elektrodi üzerine daldırdan DLC filmlerin yarıiletken/elektrolit arayüzeyindeki kapasitif etkiden ötürü elektrokimyasal reaksiyonlara tepki verdiğini incelemiştirdir [3-6]. Bu çalışmada aynı malzemelerde farklı tür elektrotlar kullanılarak renklenme verimi ve optik modülasyon değerleri hesaplanmıştır. 0,1 M K_2SO_4 çözeltisinde belirgin anodik ve katodik pik akımları gözlenmesine, en yüksek renklenme verimi (0,01cm^2/C) ve optik modülasyon değeri (~%4,3) hesaplanmıştır. Karbon elektrot kullanılarak yapılan elektrokimyasal empedans spektroskopisinde, Nyquist çizimleri bu çözeltilerde iyon yarıçapları arasındaki ilişki $K^+<Li^+<H^+$ olmasına rağmen, filmlerin içerisine giriş/çıkış hızlarının $K^+<Li^+<H^+$ olduğunu göstermiştir [7]. Bu çalışmada da en yüksek yük transfer kinetiği gösteren elektrolitin K_2SO_4 olduğu desteklenmiştir.

REFERANSLAR

1. Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon, Mater. Sci. Eng. R., 37, (2002) 129-281.
2. A.R. Forouhi, I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous, Physical Review B 34, (1986) 7018-7026.
3. Yin Phadnis, Ali Soleimanian, Mark Huisman, Uri Alkoy, Arik Berman, A.Dominic Yu, Electrochemical behavior of amorphous carbon films: Double layer and hydrogen evolution reaction on a-C:H thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition, Carbon 48 (2010) 3653-3670.
4. A. Erdoğ, M.M.M. Bilgin, A.O. Bilgiçlioğlu, H.H. Eroğ, M.L. Kaplan, U.I. Bilgiç, Electrochemical performance of nitrogen-containing amorphous carbon thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition, Appl. Surface Sci. 263 (2012) 6048.
5. Y. Gacitua, M. Fuentes, R. Fernandez, R. Arancibia, S. Valenzuela, J. Lamperti, A. Gacitua, Electrochemical properties of N-doped hydrogenated amorphous carbon films fabricated by pulsed-DC PECVD, Diamond and related materials 19 (2010) 1141-1145.
6. Ş.Ç. Ak, M.M. Bilgin, Electrochemical characterization of DLC thin films deposited by DC magnetron sputtering, Surface and Coating Technology 206 (2012) 4409-4415.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. (Proje no: 11874)

Ek 3:

TÜRK FIZIK DERNEĞI 31. ULUSLARARASI FIZIK KONGRESI, 21-24 TEMMUZ 2014 BODRUM/TÜRKIYE
TURKISH PHYSICAL SOCIETY 31st INTERNATIONAL PHYSICS CONGRESS, 21-24 JULY 2014 BODRUM/TURKEY

HİDROJEN MİKTARININ VE ÇALIŞMA BASINCININ ELMAS BENZERİ KARBON İNCE FİLMLERİN OPTİK VE BAĞ ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

*T. ZERRİN, Ö. DUYAR COŞKUN**

Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, tanerzerrin@hacettepe.edu.tr
** Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, duyar@hacettepe.edu.tr*

Elmas benzeri karbon (DLC) olarak da bilinen amorf karbon (a-C) ve hidrojenlendirilmiş amorf karbon (a-C:H) filmler elmas benzeri özelliklere sahip olmakla birlikte, büyütülmesi için gerekli yüksek alttaş sıcaklığı gibi ~800°C sınırlamaların üstesinden gelinmesini de sağlamaktadır.

DLC ince filmler, DC magnetron kopartma tekniği ile grafit hedef kullanılarak, cam alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. Çalışma basıncının ve ortama sızdırılan hidrojen gazı miktarının, filmlerin bağ ve optik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Filmlerin optik ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır. Elmas benzeri özellikler ile ilgili bilgi veren sp^2/sp^3 oranlarının belirlenebilmesi için XPS tekniği kullanılarak filmlerin bağ yapıları incelenmiştir.

Çalışma basıncının artırılması ile film içerisindeki sp^3 fazı artmış, elmas benzeri optik özellikler iyileşmiştir. Ortama sızdırılan hidrojenin kısmi basınç oranının kritik bir değeri (%2) için, filmlerin elmas benzeri optik özellikleri iyileşmiştir. Çalışma basıncının ve ortama sızdırılan hidrojenin kontrol edilmesiyle, çeşitli optik uygulamalarda kullanılabilecek, elmas benzeri optik özellikleri yüksek filmler elde edilmiştir.

Teşekkür

Bu proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (Proje No:113F318).

Ek 4:

TÜRK FIZIK DERNEĞI 31. ULUSLARARASI FIZIK KONGRESI, 21-24 TEMMUZ 2014 BODRUM/TÜRKIYE
TURKISH PHYSICAL SOCIETY 31th INTERNATIONAL PHYSICS CONGRESS, 21-24 JULY 2014 BODRUM/TURKEY

ALTTAŞ SICAKLIĞI VE NEGATİF ALTTAŞ BESLEME GERİLİMİNİN ELMAS BENZERİ KARBON İNCE FİLMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

T. ZERRİN, M. BABAYİĞİT, Ö. DUYAR COŞKUN***

Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, tanerzerrin@hacettepe.edu.tr
**Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, mbabayigit@hacettepe.edu.tr*
*** Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, duyar@hacettepe.edu.tr*

DLC ince filmler, DC magnetron kopartma tekniği ile grafit hedef kullanılarak, cam alttaşlar üzerinde hazırlanmıştır. Alttaş sıcaklığı ve negatif alttaş besleme gerilimi gibi film büyütme parametrelerinin filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Filmlerin optik ve yapısal karakterizasyonları yapılmıştır.

Alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile filmlerin Tauc aralığı daralmıştır. Yükselen sıcaklık ile filmlerdeki sp^2 küme büyüklükleri, dolayısıyla grafitleşme artmıştır. Yapı içerisinde düzenli sp^2 bölgelerinin oluşması, film içerisine giren ışığın daha çok soğurulmasına ve optik geçirgenliklerin % 40 oranında azalmasına neden olmuştur. Bu durum alttaş sıcaklığının yükselmesi ile filmin elmas benzeri özelliklerden uzaklaştığını göstermektedir. Oda sıcaklığında hazırlanan filmin elmas benzeri özelliklerinin en iyi olduğu gözlenmiştir.

Negatif besleme geriliminin kritik bir değerinde (-40 V) hazırlanan filmin elmas benzeri optik özelliklerinin en iyi olduğu gözlenmiştir. Söz konusu film içerdiği sp^3 bağ sayısının artması nedeniyle en geniş Tauc aralığına sahip iken, negatif besleme geriliminin daha fazla yükseltilmesi ile elmas benzeri özelliklerin zayıfladığı görülmüştür.

Teşekkür

Bu proje TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir (Proje No:113F318).

ALTTAŞ SICAKLIĞI VE NEGATİF ALTTAŞ BESLEME GERİLİMİNİN ELMAS BENZERİ KARBON İNCE FİLMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Taner Zerrin[1], Meltem Babayiğit[1], Özlem Duyar Coşkun[1]

[1]Fizik Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara 06800, Türkiye

Giriş

Elmas benzeri karbon (DLC) ince filmler yüksek sertlik, kimyasal kararlılık, yüksek elektriksel direnç, çok iyi ısıl iletkenlik, yüksek optik geçirgenlik vb. gibi olağanüstü özelliklere sahip olan filmlerdir [1-3]. Bu özellikleri nedeniyle DLC filmler optik kaplamalar, sert kaplamalar, biyomedikal parçalar ve mikroelektromekanik sistem aygıtları gibi çeşitli uygulamalar için gelecek vaat eden alternatif bir malzeme olarak dikkat çekmektedir [4-6]. DLC filmler tetrahedral (sp^3) ve trigonal (sp^2) olarak birbirine bağlanmış karbon atomlarından oluşan iki ayrı fazın bir oranını içerirler (sp^2/sp^3). Bu oran film büyütme parametrelerine kuvvetli bir biçimde bağlıdır ve filmlerin optik, yapısal ve mekanik özelliklerini belirlemektedir [9].

Film büyütme işlemi sırasındaki alttaş sıcaklığı film özelliklerini belirleyen başlıca parametrelerden birisidir. Alttaş sıcaklığının 150 ° C 'den daha yüksek değerleri için sp^3 bağlarının sp^2 bağlarına dönüşmesi nedeniyle filmlerin elmas benzeri optik ve mekanik özelliklerinin zayıfladığı bilinmektedir [7-9]. Alttaş yüzeyine gelen iyonlar büyüyen filme enerjilerini aktararak yüzeydeki atomların mobilitesini artırır ve alt yüzeye enerjik iyonların girmesini sağlayarak elmas benzeri özellikleri artırabilir [10]. Dolayısıyla, DLC filmlerin optik, yapısal ve mekanik özellikleri film büyütme işlemi sırasında alttaşa uygulanan negatif besleme geriliminden de etkilenmektedir [10].

Bu çalışmada alttaş sıcaklığı (T_s) ve alttaşa uygulanan negatif besleme gerilimi (V_{sb}) gibi deneysel parametrelerin, DLC filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Deneysel

- DLC filmler, yarıçapı 2.5 cm ve kalınlığı 0.25 cm olan saf grafit (% 99.995) hedeften DC magnetron kopartma tekniği kullanılarak cam alttaşlar üzerinde hazırlanmıştır.
- Tüm deneyler 2.10^{-6} Torr temel basınç seviyesinde gerçekleştirilmiştir.
- Farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmler için deney parametreleri Tablo 1' de, farklı negatif alttaş besleme gerilimlerinde hazırlanan filmler için deney parametreleri Tablo 2' de verilmiştir.
- DLC filmlerin optik geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumları s ve p polarize ışık için UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. (Şekil 1-4). Diğer bir UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak filmlerin optik soğurganlık spektrumları elde edilmiştir (Şekil 5 ve Şekil 6).

Tablo 1. Farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri

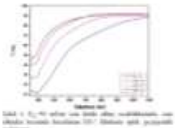
Örnek Adı	$T_{alttaş}$ (°C)	P (W)	V_{sb} (V)	P_{bf} (mTorr)	Büyütme Oranı (Å/s)	Süre (dk)
DLC_T1	25	62	0	50	1.6	30
DLC_T2	100	62	0	50	1.2	45
DLC_T3	200	63	0	50	1.4	35
DLC_T4	300	62	0	50	1.2	45

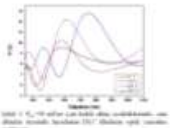
Tablo 2. Farklı negatif alttaş besleme gerilimlerinde hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri

Örnek Adı	$T_{alttaş}$ (°C)	P (W)	V_{sb} (V)	P_{bf} (mTorr)	Büyütme Oranı (Å/s)	Süre (dk)
DLC_B1	25	63	0	50	0.9	60
DLC_B2	25	63	-20	50	1.5	42
DLC_B3	25	62	-40	50	1.5	43
DLC_B4	25	62	-60	50	1.7	40
DLC_B5	25	62	-75	50	1.8	42

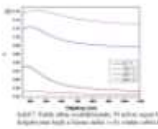
Sonuçlar

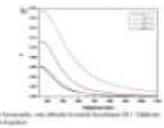
Optik Ölçümler

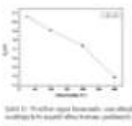


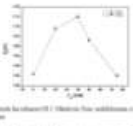


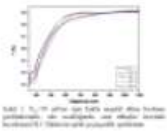
Optik Sabitler

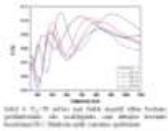


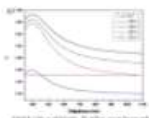


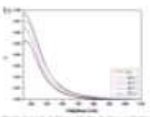


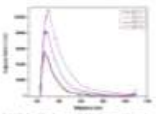


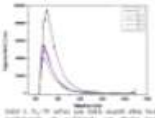




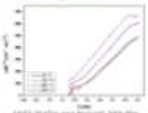


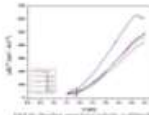






Tauc Çizimleri





- Optik ölçümler Forouhi-Bloomer modeli kullanılarak uyuşum işlemine tabi tutulduktan sonra hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi (n) ve sönüm sabiti (k) değerleri (Şekil 7 ve Şekil 8) ve film kalınlıkları elde edilmiştir.
- Filmlerin optik soğurma spektrumları elde edildikten sonra Tauc aralıklarının hesaplanabilmesi için, (1) eşitliği kullanılarak $f(E)=(\alpha E)^{1/2}$ grafikleri çizdirilmiştir (Şekil 9 ve Şekil 10).

$$\alpha E = B(E - E_g)^2 \qquad (1)$$

- Tauc çizimleri kullanılarak filmlerin Tauc aralıkları belirlenmiştir.

Kaynaklar

[1] Dervishzangi I., Mayo R. M., Bendiam M.A., Narayan J., Drucker G., 2007.J. Appl. Phys. 91, 3227.

[2] David Cotter, J., Tatum J. R., 2007, Diamond Relat. Mater. 16, 1782

[3] Mominuzzaman A.Faisal Hossainm K.D.2007 Appl. Surf. Sci. 256, 160

[4] Bano M., Suga T., Ambo T. and Ukuta M., 2007, Surf. Rev. Lett. 12, 695

[5] Hanley, N. J., Casey J. D., Silva S. R. P., 2004 Appl. Phys. Lett. 85, 6216

[6] Martin N., Sibarani C. Nikand F., 2004, Thin Solid Films, 731, 1795

[7] Y. Lifshitz, Diamond Relat. Mater. 7, (1996) 388–468.

[8] Y. Lifshitz, G.D. Lempert, S. Rotter, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, Diamond Relat. Mater. 2, (1993) 285–290.

[9] Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kulik, D. Marton, J.W. Rabalais, Diamond Relat. Mater. 4, (1995) 318–323.

[10] M. Ganci, V. Logothetidis, Diamond and Related Materials, 7, (1998), 444-449

Teşekkür

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 113F338 nolu araştırmacıyı başlangıcında desteklenmektedir.

Ek 5:

Diamond & Related Materials 56 (2015) 29–35

Contents lists available at ScienceDirect

Diamond & Related Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/diamond

Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering

Özlem Duyar Coşkun *, Taner Zerrin

Hacettepe University, Department of Physics Engineering, Thin Film Preparation and Characterization Laboratory, Ankara, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:
Received 7 November 2014
Received in revised form 16 April 2015
Accepted 21 April 2015
Available online 23 April 2015

Keywords:
Diamond-like amorphous carbon
Magnetron sputtering
Optical properties
Surface topography
Bonding properties
Band gap

ABSTRACT

In the present study effects of working pressure on the optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon (DLC) thin films prepared by direct current (DC) magnetron sputtering technique were investigated. XPS analysis is used to determine the bonding properties and optical spectroscopy to determine optical constants. Increasing the working pressure from 2 to 50 mTorr is shown to strongly influence the optical and structural properties due to a large increase in the sp^3/sp^2 ratio from 0.51 to 2.81. With increasing pressure, the real part of the refractive index decreases from 2.4 to 1.6 at 550 nm, while the imaginary part also decreases from 0.38 to 0.02 at 550 nm, leading to a large increase in optical transmission in the visible region from 10% to 80% for films of approximately equal thickness, while the Tauc gap of the films increases from 0.80 eV to 2.06 eV. RMS surface roughnesses of the films increased from 0.95 nm to 4.69 nm with increasing working pressure. These results indicate that the sp^3 sites mainly consist of C–H bonds at higher working pressures and the optical and structural properties are consistent with a change from graphitic to a more polymer-like DLC. The resulting strong increase of transparency in the visible range extends the optically useful range for DLC films into the visible part of the spectrum, for applications such as low-e coatings for windows.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Diamond-like amorphous carbon (DLC) or hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films have outstanding properties such as hardness, chemical inertness, high wear resistance, high optical transmittance, and smoothness of surface [1,2]. All of these properties make these films as a promising alternative material for optical coatings, hard coatings, cutting tools, biomedical components, low-k dielectrics and microelectromechanical system (MEMS) devices [1–5]. DLC films consist of a mixed phase of tetrahedrally bonded (sp^3) and trigonally bonded (sp^2) carbon atoms. Relative amounts of these two phases and also the hydrogen content in the films strongly depend on the deposition parameters. The optical and electrical properties of the films are determined by the fraction and orientation of sp^2 states which form the conduction and valence band edges close to the Fermi level. These sp^2 sites form clusters consisting of several atoms which are embedded in the sp^3 bonded matrix. The relative amounts of sp^2 and sp^3 bonded carbons or namely the sp^3/sp^2 ratio determine the film properties [6,7]. DLC is not one material, but rather a family of used carbon or amorphous hydrogenated carbon films ranging from mechanically soft films with a diamond-like optical gap to low optical gap films with diamond-like mechanical properties [8]. Thus the properties of the films can be tailored for different applications. The increase of sp^2 cluster in the film reduces the diamond-like properties. It was found that small amounts of hydrogen help to stabilize the diamond-like character of the films, while large hydrogen content leads to more polymeric character [9–14]. DLC films can be prepared by physical or chemical deposition methods including filtered arc, laser ablation, direct ion beam, sputtering and plasma assisted chemical vapor deposition techniques [15–27]. Magnetron sputtering is an extremely versatile technique that has been widely used for the preparation of both hydrogenated and hydrogen-free DLC films [28–37]. The superiority of this technique lies in its easier adaptability to industrial applications, as homogenous films on large-area substrates can be grown with high deposition rates. In magnetron sputtering, a noble gas, usually Ar, is introduced as the sputtering gas. Ar pressure is an important experimental parameter in the technique and influences the energy of the incident particles on the substrate surface, affecting film properties [38]. In magnetron sputtering chamber pressures of a few mTorr are typical. In this work the influence of Ar deposition pressure on the optical, bonding and surface properties of DLC films is investigated over a wide range of pressure (2–50 mTorr). The correlation between microstructure and the physical properties provides information on the understanding of the potential of DLC films in optical coating applications. It is shown that working pressure has an important influence on the bonding properties, strongly influencing the optical properties of the deposited films. The change of the optical and structural properties is correlated with the change of the microstructure of DLC films characterized by XPS analysis. DLC

* Corresponding author at: Hacettepe University, Physics Engineering Department, 06800 Beytepe, Ankara, Turkey.
E-mail address: duyar@hacettepe.edu.tr (Ö.D. Coşkun).

http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2015.04.004
0925-9635/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Ek 6:

Sputtered Titanium Nitride: Metal Layer for Low-emissivity Coatings

Meltem Babaviğit[a], Özlem Duyar Coşkun[a]

*[a]Thin Film Preparation and Characterization Laboratory, Physics Engineering Department, Hacettepe University, TR-06800 Ankara, Turkey**

Abstract:
The applications of low-emissivity (low-e) coated glass in architectural windows and on solar thermal collectors have received much attention due to their good energy-saving performance. It is possible to block a significant amount of the radiant heat transfer to the exterior by coating the glass surface with a low-emittance material and, thus, lowering the total heat flow through the glass. Low-e coatings are transparent to visible light (Transmittance, T = 80–90%) and present high reflectance within the far infrared range reducing the emissivity coefficient, ε, of the glass (approximately 0.84) [1]. According to Kirchhoff's law and Drude theory, the low emissivity of the glass is closely related to its surface electrical resistivity [2]. The low-e films are commonly classified into two groups: i) multi-layer coatings, which use noble metals (i.e. silver, Ag) as functional layer deposited off-line and ii) monolayer coatings, which commonly use tin oxide (SnO_2) films as functional layer that can be directly prepared on the glass production line. In recent years, as an alternative to the noble metals in the multilayer type of coating, transition metal nitrides (TiN, ZrN and HfN) have been proposed. The primary advantage with this alternative would be improved stability, since the diffusion is much smaller for transition metal compounds than for the noble metals [3].
In this work the feasibility of TiN-based layers as low-e coatings have been studied. TiN films at different thickness were deposited by direct current (DC) magnetron sputtering and, in order to improve their optical properties (higher transmission in the visible range, T and smaller emissivity, ε), various samples were prepared by changing the deposition parameter. Sheet resistance measurement, optical transmittance spectroscopy and infrared reflectance spectroscopy were carried out to determine the relationships between the deposition parameters and the electrical and optical properties of the coatings. The results showed that when the sputtering power was increased, denser polycrystalline TiN thin films were obtained at room temperature (RT) with a conductivity higher than low-sputtering-power film. The sheet resistance of TiN films decreased when the film thickness increased. Also, the evolution of the RMS roughness as a function of film thickness showed the grain growth clearly.

* This work was supported by the Scientific And Technological Research Council Of Turkey (TÜBİTAK). (Project Number: 113F318).

References

1. M. Yuste, R. Galindo Escobar, S. Carvalho, J.M. Albella, O. Sanchez, Applied Surface Science, **2011**, *258 (5)*, 1784-1788.
2. G. Zhao, T. Zhang, T. Zhang, J. Wang, G. Han, Journal of Non-Crystalline Solids, **2008**, *354 (12-13)*, 1272-1275
3. M. Yuste, R. Escobar Galindo, O. Sanchez, D. Cano, R. Casasola, J.M. Albella, **2010**, Thin Solid Films, *518 (20)*, 5720-5723

Ek 7:

ASELSAN 2. Malzeme Teknolojileri Çalıştayı

Düşük-Yayıcı Kaplama Tasarımı ve Karakterizasyonu

Meltem Babayiğit[a], **Özlem Duyar Coşkun**[a]

[a]*İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı, Fizik Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, TR-06800 Ankara, Türkiye**

Araştırmalar ışığında elde edilen sonuçlar, binaların dünyanın toplam enerji tüketimi ve dolayısıyla sera gazı salınımı konusunda çok ciddi bir paya sahip olduğunu göstermiştir [1]. Birçok gelişmiş ülkede üretilen enerjinin yaklaşık % 40' ı binalar tarafından harcanmaktadır [2-7]. Bu nedenle, binalardan çevrelerine olan ısı transferinin azaltılabilmesi için yenilikçi çözümlerin geliştirilmesi, var olan enerji kaynaklarının verimli kullanımı açısından çok önemlidir.

Binalarda enerji kullanımının artmasının ana sebebi yaşam alanlarının içine giren kızılaltı radyasyondur. Bu radyasyon ortamın ısınmasına ve dolayısıyla ortam sıcaklığının artmasına neden olur. Bu durumda ortam sıcaklığının yaşanılabilir seviyelerde tutulabilmesi iklimlendirilmeyi gerektirir. Ayrıca yaşam alanlarını ısıtmak için kullanılan enerjinin çok büyük bir kısmı radyasyon yoluyla camlar tarafından kaybedilmektedir. Dolayısıyla, binalarda enerji tüketiminin azaltılması yani enerjinin verimli kullanılması camların kızılaltı radyasyon geçirgenliğinin ve yansıtmasının kontrol edilebilmesi ile mümkündür [2]. 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 maksimum, yakın kızılaltı ve mor ötesi bölgedeki geçirgenlikleri ise minimum olacak şekilde tasarlanır.

Laboratuvarımızda bir Tübitak Projesi ve bir doktora tezi kapsamında TiN bazlı elmas benzeri optik özellikleri iyileştirilmiş amorf karbon (a-C) filmler sandviç yapısında kullanılarak düşük yayıcı kaplama tasarımı, fabrikasyonu ve karakterizasyonu yapılmaktadır.

* Bu çalışma Türkiye Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmektedir (Proje numarası: 113F318).

Referanslar

[1] Cuce E., Young C., Riffat S. B., 2015, Thermal performance investigation of heat insulation solar glass: Acomparative experimental study, *Energy and Buildings*, 86, 595–600

[2] Jelle B. P., Kalnæs S. E., Gao T., 2015, Low-emissivity materials for building applications: A state-of-the-artreview and future research perspectives, *Energy and Buildings*, 96, 329–356

[3] Wen R. T., Arvizu M.A., Niklasson G.A., Granqvist C.G., 2015, Electrochromics for energy efficient buildings: Towards long-termdurability and materials rejuvenation, *Surface & Coatings Technology*, 278, 121–125

[4] Gorgolis G., Karamanis D., 2016, Solar energy materials for glazing Technologies, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 144, 559–578

[5] Cuce E., Mert Cuce P., 2016, Vacuum glazing for highly insulating windows: Recent developments and future prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 1345–1357

[6] Li Y., Ji S., Gao Y., Luo H., Kanehira M., 2013, Core-shell VO_2@TiO_2 nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings, *SCIENTIFIC REPORTS*, 3, 1370

[7] Kim D., Lee E., Lee H. S., Yoon J., 2015, Energy Efficient Glazing for Adaptive Solar Control Fabricated with Photothermotropic Hydrogels Containing Graphene Oxide, *SCIENTIFIC REPORTS*, 5, 7646

Ek 8:

Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özellikleri

Meltem Babayiğit[1], Özlem Duyar Coşkun[1]

[1]Fizik Mühendisliği Bölümü, İnce Film Hazırlama ve Karakterizasyon Laboratuvarı, Hacettepe Üniversitesi, Beytepe, 06800, Ankara

Hacettepe Üniversitesi

22. YOĞUN MADDE FİZİĞİ ANKARA TOPLANTISI

Giriş

Elmas benzeri karbon (DLC) düşük-yayıcı kaplamalar son zamanlarda geleneksel metal oksit bazlı düşük-yayıcı kaplamalara alternatif olarak önem arz etmektedir. DLC bazlı düşük-yayıcı kaplamalar üç tabakalı dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D; burada D dielektrik tabakaya, M metal tabakaya karşılık gelmektedir.) yığın konfigürasyonuna sahip olup, bu kaplamalarda geleneksel düşük-yayıcılarda dielektrik tabaka olarak kullanılan metal oksitler yerine DLC ince filmler kullanılır. Yüksek oranda sp^3 hibriti içeren DLC, amorf karbonun ara kararlı bir formudur. DLC filmlerin optik özelliklerini belirleyen kırma indisi ve sönüm sabiti büyütme metodu ve büyütme koşullarına oldukça sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu da, bu filmler kullanılarak tasarlanan düşük-yayıcı kaplamaların optik özelliklerinin optimize edilebilmesi açısından 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 anlamda ilgi çekicidir [1].

Yöntem

Dizaynı öngörülen düşük yayıcı kaplamalarda kullanılması planlanan DLC ince filmlerde, film kalınlığının filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için, diğer tüm deneysel parametreler (çalışma gazı basıncı ve plazma gücü) sabit tutularak farklı büyütme sürelerinde DLC filmler hazırlanmıştır. Bu filmler doğru akım (DC) magnetron kopartma tekniği kullanılarak % 99,999 saflıkta prolitik grafit hedeften, 80 mTorr Ar basıncında büyütülmüştür. Hazırlanan filmlerin optik özellikleri optik geçirgenlik ve yansıtma spektroskopisi kullanılarak, yüzey topografyaları ise atomik kuvvet mikroskopisi (AKM) ölçümleri kullanılarak incelenmiştir.

Sonuçlar

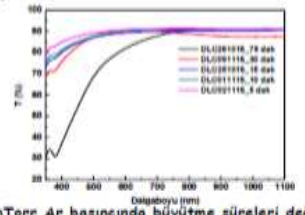
Farklı Büyütme Sürelerinde Hazırlanan DLC Filmlerin Optik ve Yapısal Özellikleri

Bir düşük-yayıcı kaplamanın kullanım amacı yaşam alanı içinden çevreye veya çevreden yaşam alanı içine olan ısı transferini azaltmaktır. Bu kaplamalar görünür bölgedeki geçirgenlikleri maksimum, yakın kızılaltı ve mor ötesi bölgedeki geçirgenlikleri ise minimum olacak şekilde tasarlanır. Yaşam alanı içindeki malzemelerden oda sıcaklığında yayılan uzun-dalgaboylu termal radyasyon ise düşük-yayıcı kaplama aracılığıyla yaşam alanına geri yansıtılır. Genel konfigürasyonu dielektrik/metal/dielektrik şeklinde sıralanmış metal bazlı çok katlı kaplamalarda ara tabaka olarak kullanılan metalik ince film kısa-dalgaboylu ve uzun-dalgaboylu termal radyasyon dalgaboyu aralığını yansıtırken, dielektrik tabakalar ise hem görünür bölge için yansıtmaz kaplama görevi görür hem de metal tabakayı kimyasal ve mekanik etkilere karşı korur [1-5]. Bu nedenle dizaynı öngörülen düşük yayıcı kaplamalarda kullanılması planlanan dielektrik tabakaların görünür bölge soğurganlıkları düşük ve optik geçirgenlikleri yüksek olmalıdır.

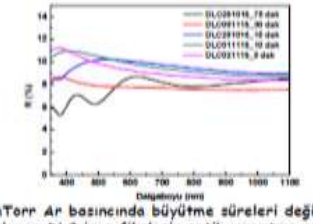
Örnek adı	$T_{sıcaklık}$ (°C)	P (W)	P_{Ar} (mTorr)	Büyütme süresi (dak)	R (Ω)
DLC261016	25	70	80	75	y
DLC091116	25	70	80	30	y
DLC281016	25	70	80	15	y
DLC011116	25	70	80	10	y
DLC021116	25	70	80	5	y

80 mTorr Ar basıncında büyütme süreleri değiştirilerek hazırlanan DLC ince filmlerin büyütme parametreleri (y: yüzey direnci R>10 MΩ olan yalıtkan filmler)

Bu çalışma sonucu büyütülen filmlerin optik geçirgenliği beklendiği gibi film büyütme süresi azaldıkça artmıştır. Filmlerin dalgaboyuna bağlı optik geçirgenlik spektrumundan görüldüğü gibi, film kalınlığı özellikle filmlerin görünür bölge dalgaboyu aralığı optik geçirgenliği üzerinde oldukça etkilidir. Bu deney setinde hazırlanan filmler içinde büyütme süresi 5 dak ve 10 dak olan filmlerin optik geçirgenliği, dizaynı öngörülen düşük yayıcı kaplamalar için oldukça yüksektir. Hazırlanan filmlerin optik ölçümlerinin seçilen uygun optik modellerle uyuşum işlemlerinin sonucunda, filmlerin kalınlıkları ve optik sabitleri (n, k) optimize edilecektir. Dizaynı öngörülen düşük yayıcı kaplamalarda kullanılması planlanan bu iki örneğin AKM görüntüleri alınmıştır. Örneklerin yüzey pürüzlülüklerinin ortalama karekök değerleri oldukça küçüktür.



80 mTorr Ar basıncında büyütme süreleri değiştirilerek hazırlanan DLC ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu



80 mTorr Ar basıncında büyütme süreleri değiştirilerek hazırlanan DLC ince filmlerin optik yansıtma spektrumu



80 mTorr Ar basıncında 10 dakikada büyütülen DLC filmin 3 boyutlu ve 2 boyutlu AKM görüntüsü. Örneğin yüzey pürüzlülüğünün ortalama karakök değeri 0,608 nm' dir.



80 mTorr Ar basıncında 5 dakikada büyütülen DLC filmin 3 boyutlu ve 2 boyutlu AKM görüntüsü. Örneğin yüzey pürüzlülüğünün ortalama karakök değeri 0,577 nm' dir.

Referanslar

(1)Mahrhofer P., Leong K.B., Hsu T., Chuchvaja A., Kharasi N. P., Zubchyshki S., Diamond-like carbon based low-emissive coatings, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95, 1630-1637.
(2)Alvarez R., Gonzalez J. C., Esparza J. P., Gonzalez-Elipe A. R., Cueva A., Villuendas Francisco, 2013, Growth of silver on ZnO and SnO2 thin films intended for low emissivity applications, *Applied Surface Science*, 264, 507- 515
(3)Kulczyk-Malecka J., Kelly P.J., West G., Clarke G.C.B., Ridealgh J.A., Almtoft K.P., Greer A.L., Barber Z.H., 2014, Investigation of silver diffusion in TiO2/Ag/TiO2 coatings, *Acta Materialia*, 66, 396-404
(4)Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Kovalevsky N.P., 2015, Polymer films with multilayer low-E coatings, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 38, 373-380
(5)Mazarino R., Maria S., Wild M., Isarel E., Rohan R., Wondraczek L., 2012, Effect of thermal annealing on the mechanical properties of low-emissivity physical vapor deposited multilayer-coatings for architectural applications, *Thin Solid Films*, 520, 7130-7135

* Bu çalışma Türkiye Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmektedir (Proje numarası: 113F310).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. ÖZLEM DUYAR COŞKUN
Proje No:	113F318
Proje Başlığı:	Düşük Yayıcı Kaplama Uygulamaları İçin Reaktif Magnetron Kopartma Tekniği Kullanılarak Hazırlanan Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	FRANCİS PLACİDO (Yurt Dışı)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	HACETTEPE Ü. MÜHENDİSLİK F. FİZİK MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/03/2014 - 01/03/2017
Onaylanan Bütçe:	430560.0
Harcanan Bütçe:	374827.37
Öz:	Projede fabrikasyonu ve karakterizasyonu yapılan düşük yayıcı kaplamalar dielektrik/metal/dielektrik (D/M/D) şeklinde sıralanmış üç katmanlı bir yığındır. Ara katman olarak kullanılan TiN metalik ince filmin amacı kızılaltı bölgede yüksek yansıtma elde edilmesinin sağlanması iken, dielektrik katman olarak kullanılan DLC ince filmler de tam yansıtmama görevini üstlenerek kaplamanın görünür bölge geçirgenliğini yükseltmektedir. Projede tipik bir düşük yayıcı kaplamada, dielektrik katman olarak kullanılan metal oksit ince filmler yerine daha üstün mekanik özellikleri nedeniyle tercih edilen DLC ince filmlerin kullanımı ile birlikte, metal katman olarak kullanılan Ag ince filmler yerine maliyetleri oldukça düşürecek olan TiN ince filmlerin kullanımının kaplama performansına etkileri incelenmiştir. Optimum koşullar altında hazırlanan TiN filmlerin yine optimum koşullar altında hazırlanan DLC filmlerle D/M/D konfigürasyonunda birleştirilmesi sonucunda hazırlanan düşük yayıcı kaplamanın 600 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliği yaklaşık % 46 elde edilmiştir. Bu kaplamanın 8 µm deki yayma oranı 0.66 dır. Projede elde edilen sonuçlar D/M/D konfigürasyonunda bir düşük yayıcı kaplamada DLC ince filmler ile TiN ince filmlerin beraber kullanımının uygun olduğunu göstermektedir. TiN ince filmlerin kalınlıklarının arttırılarak hazırlanan düşük yayıcı kaplamaların kızılaltı bölge yansıtmasının yükseltilmesi, artan kalınlık sebebiyle azalan görünür bölge optik geçirgenliğinin DLC filmlerin indis ve kalınlık optimizasyonu yapılarak yükseltilmesi öngörülmektedir.
Anahtar Kelimeler:	Düşük yayıcı kaplama, DLC film, enerji tasarrufu, kızılaltı bölge yansıtma, TiN film, yayma oranı.
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK

Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özellikleri (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 3- Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik ve Elektrokromik Özellikleri (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 4- Alttaş sıcaklığı ve negatif alttaş besleme geriliminin elmas benzeri karbon ince filmlerin optik özellikleri üzerindeki etkisi (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 5- Investigation of relation between bonding and optical properties of diamond-like carbon (dlc) thin films prepared by dc magnetron sputtering (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 6- Düşük Yayıcı Kaplama Tasarımı ve Karakterizasyonu (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum), 7- Sputtered Titanium Nitride: Metal Layer for Low-emissivity Coatings (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 8- Hidrojen miktarının ve çalışma basıncının elmas benzeri karbon ince filmlerin optik ve bağ özellikleri üzerindeki etkisi (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),

TÜBİTAK