T. C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TaN İNCE FİLMLERDE KALINTI GERİLME VE TERCİHLİ YÖNELİM ANALİZİ

Fırat ANĞAY

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Ocak 2018

T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Fırat ANĞAY tarafından yapılan "TaN İnce Filmlerde Kalıntı Gerilme ve Tercihli Yönelim Analizi" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından FİZİK Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan : Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK

Üye : Doç. Dr. Ömer ÇELİK

Üye : Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR

Üye : Doç. Dr. Muharram ZARBALİYEV

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa Fatih GENİŞEL

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 15/01/2018

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../ /2018

Doç. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince akademik bilgi ve deneyiminden yararlandığım doktora tez danışmanım sayın Doç. Dr. Ömer Çelik'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan ince filmlerin hazırlanması konusunda sundukları laboratuvar imkanlarından, ince film üretim sürecinde boyunca bu konudaki bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez izleme komitemde bulunan sayın Doç. Dr. Yusuf Selim Ocak ve sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Fatih Genişel'e çok teşekkür ederim.

Üretilen ince filmlerin karekterizasyonuyla ilgili verdikleri desteklerden dolayı Sayın Prof. Dr. Cevat Sarıoğlu, sayın Dr. Cinzia Giannini, sayın Dr. Davide Altamura ve sayın Dr. Christoph Kirchlechner'e çok teşekkür ederim.

Bu tez Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü DÜBAP tarafından "Metal-Nitür İnce Filmlerde Residual Stress ve Texture Analizi" isimli ZGEF.15.009 no'lu proje desteği ile desteklenmiştir. İlgili kuruma teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili anneme, babama ve her zaman yanımda olan kardeşlerime içtenlikle teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR.....		I
İÇİNDEKİLER.....		II
ÖZET.....		III
ABSTRACT.....		IV
ÇİZELGE LİSTESİ.....		V
ŞEKİL LİSTESİ.....		VI
KISALTMALAR VE SİMGELER.....		X
1.	**GİRİŞ**.....	1
2.	**KAYNAK ÖZETLERİ**.....	5
3.	**MATERYAL VE METOT**.....	11
3.1.	Gerilme ve Kalıntı Gerilme Nedir.....	11
3.2.	İnce Filmlerde Kalıntı Gerilme.....	12
3.3.	Tercihli Yönelim (Texture).....	14
3.4.	Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD).....	15
3.4.1	Magnetron Saçtırma Tekniği.....	16
3.4.2	Doğru Akım (DC) Magnetron Saçtırma.....	16
3.4.3.	Radyo Frekansı (RF) Magnetron Saçtırma Tekniği.....	17
3.5.	Karakterizyon Teknikleri.....	18
3.5.1.	X-Işınları.....	18
3.5.2.	X-Işınları Kırınımı (XRD).....	19
3.5.3.	Kristalit Boyut.....	21
3.5.4.	XRD θ-2θ Taraması.....	21
3.5.5.	Grazing Incidence X-ray Scattering (GIWAXS) İle Tercihli Yönelim Analizi.....	22
3.5.6.	XRD İle Tercihli Yönelim Analizi.....	25
3.5.7.	XRD İle Kalıntı Gerilme Analizi.....	27
3.5.8.	$Sin^2\psi$ Tekniği.....	29
3.6.	Deneysel Basamaklar.....	34
3.6.1.	TaN İnce Filmlerin Üretilmesi.....	34
3.6.1.1.	Farklı Alttaş Sıcaklıklarında Üretilen TaN İnce Filmler (T Serisi).....	35
3.6.1.2.	Farklı N_2 Akış Oranında Üretilen TaN İnce Filmler (N Serisi).....	35
3.6.1.3.	Farklı Film Biriktirme Sürelerinde Üretilen TaN İnce Filmler (M Serisi).....	36

3.6.1.4. %20 N_2 Akış Oranında Alttaş Bias Gerilimi Değiştirilerek Üretilen TaN İnce Filmler (BN20 Serisi)……... 37
3.6.1.5. %10 N_2 Akış Oranında Alttaş Bias Gerilimi Değiştirilerek Üretilen TaN İnce Filmler (BN10 Serisi)……..... 37
3.6.2. Analiz Yöntem ve Parametreleri…….. 38
3.6.2.1. XRD *θ-2θ* Ölçümleri…… 38
3.6.2.2. XRD İle Kalıntı Gerilme Ölçümleri……. 39
3.6.2.3. XRD İle Pole Figure Ölçümleri……..…… 40
3.6.2.4. GIWAXS İle Tercihli Yönelim Ölçümleri……... 40
4. BULGULARI VE TARTIŞMA……...…….. 41
4.1. Cam Alttaş Üzerinde Biriktirilen TaN İnce Filmlerin XRD Sonuçları…… 41
4.1.1. XRD *θ-2θ* Sonuçları……..……..…… 41
4.1.2. TaN İnce Filmlerin GIWAXS İle Tercihli Yönelim Sonuçları.……... 47
4.1.2.1. GIWAXS Ölçümlerinden Elde Edilen *I* – *q* Grafikleri…… 47
4.1.2.2. GIWAXS Ölçümlerinden Elde Edilen *I* - *2θ* Grafikleri…….…….. 50
4.1.2.3. GIWAXS İki Boyutlu Detektör Görüntüleri…….……... 53
4.1.3. XRD Kalıntı Gerilme Ölçümleri……...…….. 60
4.2. Paslanmaz Çelik Alttaş Üzerinde Biriktirilen TaN İnce Filmlerin Sonuçları.. 64
4.2.1. XRD *θ-2θ* Sonuçları.…… 64
4.2.2. XRD Pole Figure Sonuçları..…… 70
4.2.3. XRD Kalıntı Gerilme Sonuçları.……...……..... 77
5. SONUÇ VE ÖNERİLER ……..…..... 83
6. KAYNAKLAR……..... 87
ÖZGEÇMİŞ……..... 91

ÖZET

TaN İNCE FİLMLERDE KALINTI GERİLME VE TERCİHLİ YÖNELİM ANALİZİ

DOKTORA TEZİ

Fırat ANĞAY

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİMDALI

2018

Bu çalışmada radyo frekansı (RF) reaktif magnetron saçtırma tekniğiyle farklı film üretim parametrelerinde biriktirilen tantalum nitrür (TaN) ince filmlerde biriken kalıntı gerilmelerin film üretim koşullarına göre değişimi, içerdikleri kalıntı gerilme türleri ve üretilen ince filmlerin sahip oldukları kristaloğrafik yönelimlerinin dağılımını veren tercihli yönelim (texture) özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla, X-ışınları kırınımı (XRD) θ-2θ taraması, X-ışınları kalıntı gerilme analizi (XRSA), X-Işınları pole figure ölçümü, Grazing Incidince X-ray Scattering (GIWAXS) teknikleri kullanıldı. X-Işınları kalıntı gerilme analizi sonucunda üretilen ince filmlerin üretim koşullarına bağlı olarak 9 GPa ile 0,2 GPa değerleri arasında değişen büyüklükte kompresif gerilme içerdikleri tespit edildi. Üretilen ince filmlerin bir kısmının düzlemsel olmayan tercihli yönelim durumlarına sahip oldukları gözlendi.

Anahtar Kelimeler: Tantalum Nitrür, İnce Film, XRD, Kalıntı Gerilme, Tercihli Yönelim, GIWAXS

ABSTRACT

RESIDUAL STRESS AND TEXTURE ANALYSIS ON TaN THIN FILMS

PhD THESIS

Fırat ANĞAY

DICLE UNIVERSITY
DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

2018

In this study, in order to investigate film deposition parameters effect on residual stress and texture properties of radio frequency (RF) reactive magnetron sputtered tantalum nitride (TaN) thin films X-ray diffraction (XRD) θ-2θ scan, residual stress analysis (XRSA), pole figure, grazing incidince wide angle scattering (GIWAXS) techniques were employed. XRSA results revealed that deposited thin films have compressive stresses ranging from 9 GPa to 0,2 GPa depending on deposition conditions. It was observed that some of the films have out-of-plane (non-planar) preferred orientations.

Key Words: Tantalum Nitride, Thin Film, XRD, Residual Stress, Texture, GIWAXS

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 3.1.	Alttaş sıcaklıkları değiştirilerek üretilen TaN ince filmler	35
Çizelge 3.2.	N_2 akış oranı değiştirilerek üretilen TaN ince filmler	36
Çizelge 3.3.	Film biriktirme süresi değiştirilerek üretilen TaN ince filmler	36
Çizelge 3.4.	%20 azot akış oranında alttaş bias gerilimi değiştirilerek üretilen TaN ince filmler	37
Çizelge 3.5.	%10 azot akış oranında alttaş bias gerilimi değiştirilerek üretilen TaN ince filmler	38
Çizelge 4.1	Cam alttaşlar üzerine biriktirilen TaN ince filmlerin XRD θ-2θ analiz sonuçları	46
Çizelge 4.2.	Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri	60
Çizelge 4.3.	Farklı N_2 akış oranında biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri	61
Çizelge 4.4.	Farklı film biriktirme sürelerinde üretilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri	62
Çizelge 4.5.	Alttaş farklı bias geriliminde biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri	63
Çizelge 4.6.	Paslanmaz çelik alttaşlar üzerine biriktirilen TaN ince filmlerin XRD θ-2θ sonuçları	68
Çizelge 4.7.	Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri	77
Çizelge 4.8.	Farklı N_2 akış oranlarında biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri	78
Çizelge 4.9.	Farklı film biriktirme sürelerinde üretilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri	79
Çizelge 4.10.	Alttaş farklı bias gerilimlerinde biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri	80
Çizelge 4.11.	Alttaş farklı bias gerilimlerinde biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri	81

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	(a) Kompresif gerilme, (b) çekme gerilmesi durumlarının şematik gösterimi	3
Şekil 3.1.	Katı bir malzemedeki σ-ε arasındaki ilişki	12
Şekil 3.2.	Kalıntı gerilmeye bağlı olarak atomik düzlemler d_{hkl} mesafelerinde meydana gelen değişme ve 2θ kırınım piklerindeki kayma	13
Şekil 3.3.	Kristalik bir ince filmdeki (a) rasgele (b) tercihli yönelim durumlarının şematik gösterimi	15
Şekil 3.4.	Magnetron saçtırma tekniğinin şematik gösterimi	16
Şekil 3.5.	Bragg kırınımı gösterimi	20
Şekil 3.6.	XRD θ-2θ taramasının şematik gösterimi	22
Şekil 3.7.	GIWAXS tekniğinin şematik gösterimi ve tercihli yönelim ölçümleri için elde edilebilecek 2-boyutlu detektör görüntüleri ($\overrightarrow{k_0}$ ve $\vec{k}$ sırasıyla gelen ve saçılan X- ışınlarının dalga vektörleri)	24
Şekil 3.8.	Pole Figure ölçümü için XRD difraktometre konfigürasyonun şematik gösterimi	26
Şekil 3.9.	XRSA ölçümü için XRD difraktometre konfigürasyonun şematik gösterimi	29
Şekil 3.10.	Sabitlenen bir 2θ açısı etrafında farklı ψ açılarında XRSA ölçümünün şematik gösterimi	29
Şekil 3.11.	Herhangi kristalik bir malzeme için elde edilen $d(hkl) - sin^2\psi$ grafiği	32
Şekil 3.12.	(a) çekme gerilmesi, (b) kompresif gerilme için d-$sin^2\psi$ grafikleri	33
Şekil 3.13.	(a) ψ-ayrışması (ψ- splitting), (b) Osilatör (Salınım) için d-$sin^2\psi$ grafikleri	33
Şekil 3.14.	Smart Laboratuvar bünyesinde bulunan Nanovak marka magnetron saçtırma cihazı	34
Şekil 4.1.	TG serisi için XRD sonuçları	41
Şekil 4.2.	NG serisi için XRD sonuçları	42

Şekil 4.3. MG serisi için XRD sonuçları 43

Şekil 4.4. BN20G serisi için XRD sonuçları 43

Şekil 4.5. BN10G serisi için XRD sonuçları 44

Şekil 4.6. TG serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği 47

Şekil 4.7. NG serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği 47

Şekil 4.8. MG serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği 48

Şekil 4.9. BN20G serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği 48

Şekil 4.10. BN10G serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği 49

Şekil 4.11. TG serisi için GIWAXS *I* – *2θ* grafiği 50

Şekil 4.12. NG serisi için GIWAXS *I* – *2θ* grafiği 50

Şekil 4.13. MG serisi için GIWAXS *I* – *2θ* grafiği 51

Şekil 4.14. BN20G serisi için GIWAXS *I* – *2θ* grafiği 51

Şekil 4.15. BN10G serisi için GIWAXS *I* – *2θ* grafiği 52

Şekil 4.16. 100 ^{o}C alttaş sıcaklığında üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü 53

Şekil 4.17 400 ^{o}C alttaş sıcaklığında üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü 54

Şekil 4.18. %5 N_2 akış oranında üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü 54

Şekil 4.19. %10 N_2 akış oranında üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü 55

Şekil 4.20. 40 dakika film biriktirme süresinde üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü 55

Şekil 4.21. 80 dakika film biriktirme süresinde üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü 56

Şekil 4.22. %20 N_2 akış oranı ve -200 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü 56

Şekil 4.23. %20 N_2 akış oranı ve -100 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü 57

Şekil 4.24. %20 N_2 akış oranı ve -50 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü 57

Şekil 4.25.	%20 N_2 akış oranında ve -25 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü	58
Şekil 4.26.	%10 N_2 akış oranı ve -200 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü	58
Şekil 4.27.	TG serisi için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri	60
Şekil 4.28.	NG serisi için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri	61
Şekil 4.29.	MG serisi için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri	62
Şekil 4.30.	BN20G serisi için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri	63
Şekil 4.31.	TS serisi için XRD sonuçları	64
Şekil 4.32.	NS serisi için XRD sonuçları	65
Şekil 4.33.	MS serisi için XRD sonuçları	66
Şekil 4.34.	BN20S serisi için XRD sonuçları	66
Şekil 4.35.	BN10S serisi için XRD sonuçları	67
Şekil 4.36.	TS serisi için üretilen pole figure gösterimleri	70
Şekil 4.37	NS serisi için üretilen pole figure gösterimleri	71
Şekil 4.38.	MS serisi için pole figure gösterimleri	73
Şekil 4.39.	BN20S serisi için pole figure gösterimleri	74
Şekil 4.40.	BN10S serisi için pole figure gösterimleri	75
Şekil 4.41.	TS serisi için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri	77
Şekil 4.42.	NS serisi için için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri	78
Şekil 4.43.	MS serisi için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri	79
Şekil 4.44.	BN20S serisi için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri	80
Şekil 4.45.	BN10S serisi için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri	81

KISALTMALAR VE SİMGELER

ε	:	Gerinim (Strain)
σ	:	Gerilme (Stress)
ψ	:	Tilt açısı
θ	:	Yansıma açısı
Φ	:	Phi (Döndürme) açısı
2θ	:	Kırınım açısı
χ	:	Chi (Tilt) açısı
N	:	Frekans
E	:	Enerji
λ	:	Dalgaboyu
ν	:	Poisson oranı
c	:	Işık hızı
q	:	Saçılma vektörü
I	:	Şiddet
I_{max}	:	Maksimum şiddet
E	:	Young modülü veya elastik modül
Ta	:	Tantalum
TaN	:	Tantalum Nitrür
Ar	:	Argon
N_2	:	Azot
n	:	Yansıma mertebesi
Å	:	Angström
nm	:	Nanometre
L	:	Uzunluk
ΔL	:	Uzunluk değişimi
d(hkl)	:	Atomik düzlemler arası mesafe
$\Delta d(hkl)$	:	Atomik düzlemler arası mesafe değişimi
F	:	Kuvvet
A	:	Alan

MPa	:	Mega Pascal
GPa	:	Giga Pascal
XRD	:	X-Işınları Kırınımı
XRSA	:	X-Işınları kalıntı gerilme analizi
GIWAXS	:	Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering
GIXRD	:	Grazing Incidence X-ray Diffraction
FWHM	:	Maksimum pik yarı genişlik
RF	:	Radyo frekansı
DC	:	Doğru akım
V	:	Volt
W	:	Watt
mA	:	Mili Amper
I	:	Akım
$\overrightarrow{k_0}$, $\vec{k}$	:	Gelen ve Saçılan X-Işınlarının dalge vektörleri
$\vec{q}$	:	Saçılma vektörü

1. GİRİŞ

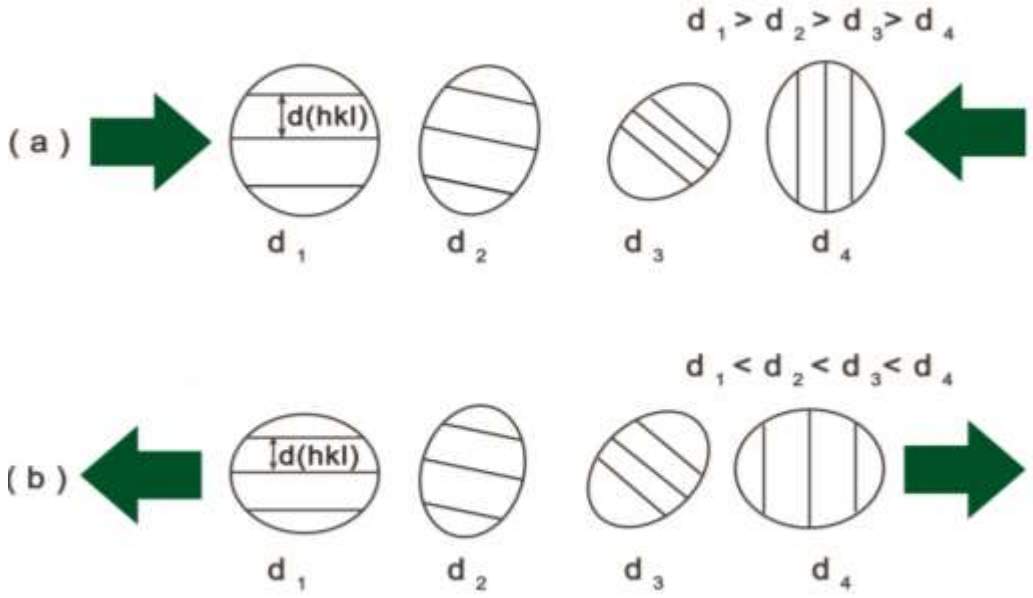
Periyodik tabloda IVB-VIB grubunda bulunan geçiş elementi (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) içeren metal nitrür ince filmler; sert, aşınmaya dirençli, yüksek erime sıcaklığına sahip olmaları ve kimyasal olarak etkisiz olmaları gibi çok sayıda dikkate değer özelliğe sahip malzemelerdir. İkili geçiş metal nitrürler (TiN, CrN gibi) yüksek sertlik, kimyasal kararlılık ve termal kararlılık gibi özellikler sergilerler. Bu tür kaplamalar; aşınmaya dirençli kaplamalar, fonksiyonel optik özelliklere sahip koruyucu kaplamalar (Abadias ve Guerin, 2008) gibi uygulamalar için yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Geçiş metal nitrür temelli sertliğe ve aşınmaya dirençli kaplamalar ve çok bileşenli nanoyapılı ince filmler, gelişmiş mekaniksel özellikler ve termal kararlılık gösterirler (Abadias ve ark. 2014, Abadias ve ark. 2014). Bu tür kaplamalar; kesme ve şekil verme endüstrisinde, motor bileşenlerinde, makine uygulamalarında dekoratif ve koruyucu üst tabaka olarak kullanılmaktadır (Uglov ve ark. 2014). Koruyucu üst tabaka olarak kullanılan metal nitrür temelli ince filmler, sert kaplama teknolojilerinde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Kesme ve şekil verme ekipmanlarının performanslarını ve etkileyen en önemli faktörler, bu ekipmanlarda koruyucu üst tabaka olarak kullanılan kaplamaların sertliğe, aşınmaya ve ısıya karşı gösterdikleri dirençtir.

Geçiş elementi temelli metal nitrürler içerisinde tantalum nitrür (TaN) ince filmler, kimyasal olarak kararlı yüksek erime sıcaklığına sahip, korozyona dirençli, mekaniksel olarak sert, kendi kendini pasifleştirme, şok ve ısı direnci gibi özelliklere sahip bir materyaldir. Bu özelliklerinden dolayı TaN ince filmler, araştırmacılar arasında büyük ilgi uyandırmakta ve aynı zamanda endüstri ve teknolojide çok geniş bir kullanım ve uygulama yelpazesine sahip olmasını sağlamaktadır, bu da onu üzerinde çalışmaya değer bir materyal haline getirmektedir.

İnce filmlerdeki kalıntı gerilme çok sayıda gelişmiş teknolojik cihazın aktif veya pasif bileşenlerinin performans ve güvenirliği üzerine çok büyük bir etkiye sahiptir. Fiziksel buhar biriktirme sürecinde meydana gelen kalıntı gerilmelerin izlenmesi, aşırı gerilme nedeniyle ortaya çıkan mekaniksel hasar ve yapışma kusurlarından kaçınmak için hayati önem taşımaktadır (Abadias ve ark. 2014). İnce film sert kaplamalar, film büyütme koşullarına bağlı olarak birkaç giga Pascal (GPa) seviyesine ulaşan bir kalıntı gerilme durumuna sahip olurlar. İnce film kaplamaların mega Pascal (MPa) veya giga

Pascal (GPa) seviyesine ulaşabilecek kadar sahip oldukları çok yüksek mekanik gerilme değerleri yeryüzünün yüzeyinde olmamızdan dolayı maruz kaldığımız 100 kilo Pascal (kPa) olan atmosfer basıncı ile kıyaslandığında, bu derece çok yüksek basınç değerleri okyanusların birkaç kilometre derinliğinde ölçülebilir. Bu tür sert kaplamalardaki gerilmelerin orjinini, film büyütme koşullarının gerilme gelişimi üzerine etkisini ve film büyüme dinamiği ile kalıntı gerilme gelişimi arasındaki ilişkiyi anlamak, bu tür kaplamalardaki kalıntı gerilme durumu üzerinde kontrol mekanizması kurulmasını sağlayıp, uygun film büyütme koşullarını tespit ederek, filmdeki gerilme durumunun istenilen seviyelerde tutulmasına olanak sağlamakta ve bu ince filmlerin film üretim koşullarına bağlı olarak içerdikleri kalıntı gerilme türü ve seviyesi hakkında bilgi edinilir. Bunun sonucu olarak; sertlik, aşınma ve ısıya karşı dayanıklılığı olan ve bu nedenle de dekoratif ve koruyucu yüzey tabakaları olarak kullanılan metal nitrür temelli yeni ve daha fonksiyonel sert kaplamalarının üretilmesi sağlanmaktadır.

Kalıntı gerilme herhangi bir dış kuvvetin varlığından bağımsız olarak materyal ve yapılarda ortaya çıkan gerilmelerdir (Totten ve ark. 2002). Kalıntı gerilme, ince filmlerin özellikleri ve mikro-yapısal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Polikristalik ince filmlerin mikro-yapısal özellikleri, sıklıkla çok sayıda yapı kusuru tarafından karakterize edilir ve bunun sonucu olarak ince film içerisinde geniş mikro-gerinim (micro-strain) ve aynı zamanda çok yüksek kalıntı gerilme meydana getirirler (Hoffman ve Thornton, 1977; Windischmann, 1992). Bir ince filmin içerdiği kalıntı gerilme ile ilgili ince filmin mekaniksel özellikleri üzerinde; ince filmin sertliğini artırabilecek şekilde yararlı bir etkiye sahip olabileceği gibi ince filmin yapısını çatlaklara neden olabilecek çekme gerilmesi durumu ya da yığılma/burulmalara neden olabilecek kompresif gerilme durumu gibi zararlı etkiler meydana etkiler meydana getirebilir. Kompresif gerilme durumunda, polikristalik ince film içerisindeki atomik düzlemler arasındaki *d(hkl)* mesafeleri azalmakta bu durumda ince film içerisinde yığılma/burulmalara neden olabilecek bir etki yaratmaktadır. Çekme gerilmesi durumunda ise, atomik düzlemler arasındaki *d(hkl)* mesafeleri artmakta bu durumda ince film içerisinde çatlaklara neden olabilecek bir etki meydana getirmektedir. Şekil 1.1'de kristalik bir materyal için kompresif gerilme ve çekme gerilmesi durumlarında atomik düzlemler arası mesafelerin değişimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. (a) Kompresif gerilme, (b) çekme gerilmesi durumlarının şematik gösterimi

İnce filmlerde gerilmeler iki kategoriye ayrılmaktadır. Bunlardan ilki alttaşlıklar ve sınırdaş tabakalar üzerinde büyütülen ince filmlerde gerinim (strain) dağılımlarından dolayı mevcut olan biriktirme gerilmesidir. Biriktirme gerilmesi, ince filmin biriktirildiği materyale bağlı olmanın yanında film büyütme sırasındaki alttaş sıcaklığı, film biriktirme süresi, gaz akışı ve odacığının şartlarına da bağlıdır. Biriktirme gerilmesi yaygın olarak içsel gerilme (intrinsic stress) olarak adlandırılmaktadır. İkincisi ise, film büyütme aşamasındaki süreçten sonra ince film materyalinin fiziksel çevresinin değiştirilmesinden meydana gelen gerilme koşullarının temsil edildiği, diğer bir deyişle bir dış etkinin varlığından dolayı malzeme içerisinde meydana gelen ve yaygın olarak dışsal gerilme (extrinsic stress) olarak adlandırılan gerilmelerdir (Freund ve Suresh, 2004). Bir ince filmdeki içsel gerilme, dislokasyon gibi yapı kusurlarından dolayı meydana gelmekte iken, dışsal gerilme ise genellikle ince film kaplamanın alttaşa yapışma durumuyla da alakalıdır.

Bu tez çalışmasında; radyo frekansı (RF) reaktif magnetron saçtırma tekniği kullanılarak, cam ve paslanmaz çelik alttaşlar üzerine film üretim koşulları (film biriktirme süresi, alttaş sıcaklığı, alttaş bias gerilimi, N_2 akış oranı) değiştirilerek TaN ince filmler üretildi. Üretilen TaN ince film kaplamalarda biriken kalıntı gerilme ve tercihli yönelim özelliklerinin film üretim koşullarına bağlılığını incelemek üzere, öncelikle XRD θ-2θ taraması yapıldı, daha sonra en şiddetli Bragg kırınım piki üzerinde

farklı ψ (Tilt açısı) açılarında $sin^2\psi$ tekniği kullanılarak, XRD kalıntı gerilme ölçümleri gerçekleştirildi ve elde edilen $d\text{-}sin^2\psi$ grafiklerinin eğimlerinden yararlanarak üretilen ince film kaplamaların kalıntı gerilme türü ve değerleri hakkında bilgi elde edildi. XRD pole figure ve Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering (GIWAXS) tekniği kullanılarak, üretilen filmlerin tercihli yönelim özellikleri ile ilgili GIWAXS görüntüleri, pole figure gösterimleri elde edilip, ilgili analizler yapıldı. Daha sonra bu ince film kaplamalardaki kalıntı gerilme gelişiminin film büyütme koşullarına bağlı değişimi ve film üretim koşullarının üretilen ince film kaplamaların tercihli yönelim özellikleri üzerindeki etkisi incelendi ve tüm sonuçlar karşılaştırıldı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çok geniş bir kullanım yelpazesine sahip olan metal nitrür ince film sert kaplamaların film biriktirme koşullarından dolayı meydana gelen kalıntı gerilmelerin bu sert kaplamaların alttaşa yapışma, sertlik ve aşınma gibi mekaniksel özelliklerini etkilediği bilinmektedir ve kalıntı gerilmelerin metal nitrür sert kaplamaların mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisine yönelik çalışmalar yapılmıştır (Bendavid ve ark. 1994, Karlsson ve ark. 2005). Bir ince film içerisindeki kalıntı gerilmeler, film üretim aşamasından sonra alttaş ve biriktirilen filmin termal genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanan termal gerilme ve film biriktirme aşamasında meydana gelen biriktirme ya da içsel gerilmelerdir. Film üretim koşullarından kaynaklanan ve yapılan çalışmalarda hesaplanan kalıntı gerilmelerin şiddetinin alttaş sıcaklığı, bias gerilimi, gaz basıncı, alttaş türü, film biriktirme süresi ve film kalınlığı gibi üretim parametreleriyle ilişkili olduğu bilinmektedir (Bendavid ve ark., 1994, Oettel ve ark., 1995). TiN, CrN ve TaN gibi metal nitrür temelli sert kaplamalarda biriken kalıntı gerilmeleri hesaplamak, bu kaplamaların alttaşa yapışma, aşınma ve sertlik gibi mekaniksel özellikleri hakkında tahmin ve yorumda bulunulması için çok önemli bir parametredir. Metal nitrür ince filmler ısıya, çizilmeye, aşınma, paslanma ve oksitlenmeye karşı korumak amacıyla kesme takımlarının ve motor bileşenlerinin üzerine kaplanır. Bu tür ince filmlerde film üretim sürecinde film biriktirme koşullarından dolayı kalıntı gerilmeler meydana gelmekte ve meydana gelen bu kalıntı gerilmeler, kaplamanın kullanım süresi ve performansı üzerinde çok büyük bir etkiye neden olmaktadır.

TaN ince filmler; mikroelektronik endüstrisinde difüsyon bariyeri (Oku ve ark. 1996, Takeyama ve ark. 1996, Lin ve ark. 1999, Fréty ve ark. 2006, Nazon ve ark. 2008, Grosser ve ark. 2010, Jin ve ark. 2011) ve ince film resistörleri (Eda ve ark. 1990, Lee ve Lee 2009), aşınma ve korozyona karşı dirençli materyaller (Sorimachi ve ark. 1984, Aryasomayajula ve ark. 2006), yüksek hızlı termal baskı uçları (Shibata ve ark. 1976, Kang ve ark. 2008) ve basınç sensörleri gibi cihazlar için minyatürize edilmiş materyaller (Ayerdi ve ark. 1994, Chung 2006, Grosser ve ark. 2010) ve Josephson eklemlerinde bariyer tabaka olarak (Stampfl ve Freeman 2005) kullanılanılmaktadır.

Oksitlenmiş (SiO_2) ve oksitlenmeden arındırılmış silisyum (Si) alttaşlar üzerine

tantalum hedef kullanılarak dc magnetron saçtırma tekniğiyle biriktirilen tantalum nitrür ince filmlerin biriktirme koşullarının ve tavlama sıcaklıklarının filmlerin mikro-yapı ve mekaniksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir ve üretilen TaN ince filmlerin farklı gerilme gelişim durumları gösterdikleri tespit edilmiştir (Grosser ve ark. 2017).

Film biriktirme koşullarının tantalum ince filmlerdeki kalıntı gerilme üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, DC magnetron saçtırma tekniğiyle üzerinde 0.5 μm oksit tabakası büyütülmüş olan silisyum alttaşlar üzerine 300 W, 400 W ve 500 W farklı saçtırma hedefi güçlerinde ve farklı saçtırma basınçlarında 50 nm kalınlığındaki tantalum ince filmler büyütülmüştür, üretilen ince filmlerin bir kısmı farklı tavlama sıcaklıklarında tavlanmıştır. Eğim (Curvature) tekniği kullanılarak, üretilen tantalum ince filmlerdeki kalıntı gerilme değerleri hesaplanmıştır. Üretilen ince filmlerin düşük saçtırma basınçlarında kompresif gerilme içerdikleri, saçtırma basıncının artmasıyla çekme gerilmesine dönüştüğü ve çok daha yüksek basınçlarda ise çekme gerilmesinin kompresif gerilmeye dönüştüğü tespit edilmiştir. 300 ^{o}C tavlama sıcaklığının düşük saçtırma basıncında üretilen filmler arasında en çok kompresif gerilme kayması meydana getirdiği tespit edilmiştir. Yüksek saçtırma basıncında üretilen ve daha sonra tavlama işlemine maruz bırakılmayan filmlerin, atmosferik ortamla temas etme sürelerine bağlı olarak, kalıntı gerilme değişimlerinin olduğu gözlenmiştir (Al-masha'al ve ark. 2016).

Plasma yardımlı bias saçtırma tekniğiyle, farklı iki Ar/N_2 akış oranında Ti-6Al-4V alttaşlar üzerine tantalum nitrür ince filmler biriktirilmiş, XRD, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli (transmisyon) elektron mikroskobu (TEM) ve nano-indentasyon yöntemleriyle mikroyapısal ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Üretilen tantalum nitrür ince filmlerin düşük N_2 kısmi basıncında (101) düzleminde tercihli yönelime sahip hekzagonal Ta_2N fazında iken yüksek N_2 kısmi basıncında (200) düzleminde çok güçlü bir tercihli yönelim sahip kübik (fcc) TaN fazında olduğu gözlenmiştir (Xu ve ark. 2016).

Reaktif RF magneton saçtırma tekniğiyle, AISI 420 çelik se silisyum (111) alttaşlıklar üzerine hedef gücü sırasıyla 75 W ve 150 W olacak şekilde 20 nm ve 50 nm katman kalınlıkları biriktirilen iki farklı çok katmanlı (50 katman ve 20 katman) tantalum nitrür filmlerin mikroyapıları ve tabaka kalınlıkları incelenmiştir. Biriktirme

sürecinin başlangıç aşamasında 50 nm katman kalınlığına sahip çok katmanlı TaN kaplamanın mikroyapısının amorf ve kristalik yapı bölgesinde olduğu, daha sonraki aşamada ise kristalik yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir ve 50 katmanlı TaN kaplamanın üretilen kaplamalar içerisinde en sert ve en yüksek Young modülüne sahip olduğu tespit edilmiştir (Yang ve Wu 2016).

TaN hedef kullanılarak, reaktif RF magnetron saçtırma tekniğiyle SiO_2 alttaşlıklar üzerine farklı saçtırma güçlerinde (100, 150, 200, 250 ve 300 W) biriktirilen TaN ince filmlerin saçtırma gücünün üretilen filmlerin birikme oranı, yapısı ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisi araştırılmıştır. 100 W saçtırma gücünde büyütülen TaN filmin amorf yapıda olduğu, saçtırma gücünün artmasıyla beraber (111) doğrultusundaki TaN pik şiddetinin arttığı, yüzey pürüzlülüğünün saçtırma gücünün 200 W altındaki ve üzerindeki değerlerde saçtırma gücünün arttırılmasıyla beraber arttığı gözlenmiştir (Lu ve ark. 2016).

DC magnetron eş-saçtırma yöntemi kullanılarak biriktirilen titanyum tantalum nitride ($Ti_xTa_{1-x}N$) ince filmlerde titanyum katkısının ($0.15<x<0.51$) tantalum nitrür (TaN) ince filmin mekaniksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı titanyum atomik konsantrasyonlarına sahip NaCl yapısındaki $Ti_xTa_{1-x}N$ ince filmlerin (111) ve (002) yönelimleri gösterdikleri, üretilen filmlerin kimyasal yapısı ve mekaniksel özelliklerinin titanyum katkı oranına bağlı olarak değişim gösterdikleri gözlemlenmiştir (Liu ve ark. 2012)

Reaktif DC magnetron saçtırma tekniğiyle, farklı N_2 akış oranları ve farklı alttaş sıcaklıklarında silisyum (100) alttaşlar üzerine biriktirilen tantalum nitrür filmlerin N_2 olmaksızın sadece Ar ortamında üretilen ince filmlerin α-Ta ve β-Ta fazlarını içeriyorken 2 sccm N_2 akış oranında ise, β-TaN ve fcc-TaN fazlarını içerdiği ve 5-25 sccm N_2 akış oranlarında ise, kübik TaN fazını içerdiği gözlenmiştir. 873 K üstündeki sıcaklıklarda TaN ince filmlerdeki tercihli yönelimin (111) yöneliminden (200) yönelimine doğru değiştiği tespit edilmiştir (Elangovan ve ark. 2011).

Kompresif gerilme ya da çekme gerilmesine (1500 MPa ile 1000 MPa) arasında kompresif gerilme değerlerine sahip olan bir materyal üretmek amacıyla DC magnetron saçtırma tekniğiyle, oda sıcaklığı, 0.3 Pa – 1.4 Pa değerleri arasında değişen saçtırma

basınçları ve 100 watt hedef gücüyle 250 μm kalınlığında silisyum (100) alttaşlar üzerine biriktirilen nanoyapılı α-Ta ince filmlerdeki kalıntı gerilme alttaş eğrilik ölçüm (wafer curvature measurement) tekniğiyle hesaplanmıştır. Gerilme değerlerinin, saçtırma basıncının artmasıyla beraber arttığı gözlenmiş, düşük saçtırma basıncında yaklaşık -1500 MPa değerine sahip yüksek kompresif gerilmenin meydana geldiği, 1 Pa saçtırma basıncın civarında kompresif gerilme durumundan çekme gerilmesi durumuna geçişin meydana gelmeye başladığı ve 1.4 Pa saçtırma basıncı seviyesine doğru bir artış meydana gelmesiyle beraber yaklaşık 1000 MPa yüksek çekme gerilmesi durumunun oluştuğu gözlenmiştir (Navid ve Hodge, 2010).

DC magnetron saçtırma tekniğiyle, parlatılmış polikristalik alüminyum nitrür alttaşlar üzerine farklı kalınlıklarda (160, 440 ve 500 nm) biriktirilen tantalum nitrür ince filmlerin yapıları, özellikler ve çatlamaya karşı dirençleri arasındaki ilişkiyi, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile kombine edilmiş nanoindentasyon ve nano-çizik test etme yöntemleriyle incelenmiştir. Sertlik değerlerinin film kalınlığının artmasıyla beraber arttığı, elastik modülün film kalınlığından bağımsız olduğu ve alimünyum nitrür alttaşın 350 GPa değerindeki elastik modülünün değerine eşit olduğu tespit edilmiştir, film kalınlığının artmasıyla beraber üretilen tantalum nitrür ince filmlerde bir kompresif kalıntı gerilme durumunun olduğu gözlenmiştir (Moody ve ark. 1998).

DC magnetron saçtırma tekniğiyle, oksitlendirilmiş tek kristal silisyum (111) alttaşlıklar üzerine biriktirilen yaklaşık olarak 250, 350 ve 500 nm kalınlıklarındakki nanokristalik Ta ve TaN ince filmlerin sertlik ve Young modülü üzerine N(azot) içeriğinin, tanecik boyutunun ve büyütme tercihli yönelim özelliklerinin etkisi incelenmiştir. (200) büyütme tercihli yönelim özelliğine sahip Ta ince filmin, (202) büyütme tercihli yönelim özelliğine sahip Ta ince filminden daha sert olduğu, tantalum nitrür ince filmlerin (110) ve (220) yönelimlerine sahip $TaN_{0.1}$ fazını içerdiği gözlenmiştir (Saha ve Barnard, 1997).

İnce filmlerdeki kalıntı gerilmeler, Raman ve X-Işınları kırınımı (XRD) gibi tahripsiz analiz yöntemleridir yani incelenen malzemeye kalıcı hazar vermeyen teknikler ve de defleksiyon, uzatma, eğim ve indentasyon teknikleri gibi tahrip edici yani incelenen malzemede kalıcı hasar meydana getiren teknikler yardımıyla ölçülebilir.

RF reaktif magnetron saçtırma tekniği kullanılarak, farklı film üretim koşullarında biriktirilen TaN ince filmlerin, film üretim koşullarından dolayı meydana gelen kalıntı gerilme ve kalıntı gerilme türü hakkında X-ışınları kalıntı gerilme analizi (XRSA) ve farklı film üretim koşullarında biriktirilen TaN ince filmlerde meydana gelen kristaloğrafik yönelimlerin tercihli yönelim durumları hakkında XRD Pole figure analizi ile ilgili şu ana kadar yapılmış detaylı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında, TaN ince filmlerin film üretim koşullarından kaynaklanan kalıntı gerilme türü, içerdikleri kalıntı gerilme değerleri ve kristaloğrafik yönelimlerin tercihli yönelim durumlarıyla ilgili XRD θ-2θ taraması, XRD kalıntı gerilme, XRD pole figure teknikleri ve literatürde ilk defa TaN ince filmlerin tercihli yönelim durumları için Grazing Incidence X-ray Scattering (GIWAXS) tekniği kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelendi. Üretilen TaN ince filmler için hesaplanan kalıntı gerilme değerleri, TaN ince filmlerin mekaniksel özellikleri bakımından izotropik olduğu varsayılarak, XRD kalıntı gerilme ölçümleri sonucunda elde edilen d-$sin^2\psi$ grafikleri kullanılarak ve TaN için teorik olarak hesaplanmış elastik sabitler kullanılarak hesaplandı.

3. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında cam ve paslanmaz çelik altlıklar üzerine reaktif radyofrekansı (RF) magnetron saçtırma tekniği yardımıyla Tantalum (Ta) metal hedef kullanılarak, argon plazma gazı ve reaktif gaz olarak azot (N_2) ortamında farklı film biriktirme parametrelerinde (azot akış oranı, alttaş sıcaklığı, alttaş negatif bias gerilimi ve film biriktirme süresi) Tantalum Nitrür (TaN) ince filmler üretildi.

3.1. Gerilme ve Kalıntı Gerilme Nedir

Bir katı malzemedeki gerilme, bu malzemedeki birim kesit alanı üzerine uygulanan dış kuvvet olarak tanımlanmaktadır ve σ (gerilme), F (kuvvet), A (alan) olmak üzere;

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{3.1}$$

olarak ifade edilmektedir.

ε (gerinim) ise, katı bir malzeme için bir dış kuvvet uygulandıktan sonraki uzunluk L_s son durumdaki uzunluk, ve kuvvet uygulanmadan önceki uzunluk L_i ilk durumdaki uzunluk olmak üzere;

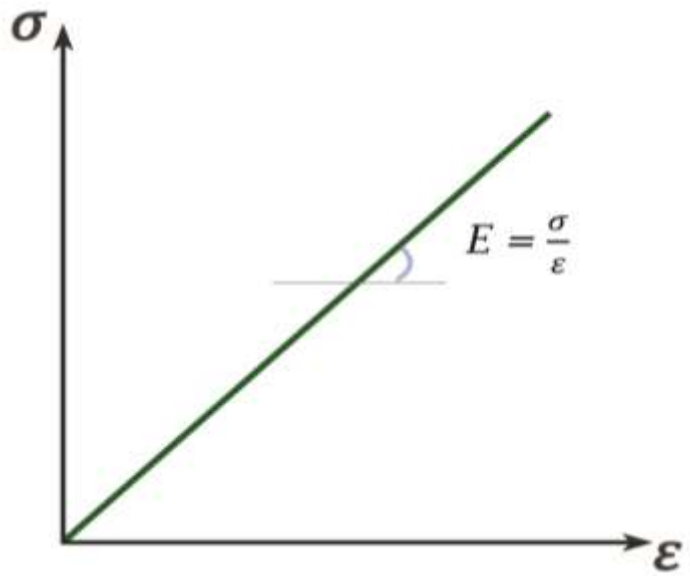
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{L_s - L_i}{L_i} \tag{3.2}$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Bir malzeme, bir gerilmeye (stress) maruz kaldığında ilgili malzeme meydana gelen gerilmenin türüne bağlı olarak uzar veya büzülür. Bir malzemedeki gerilme, bu malzemede meydana gelen gerinimden (strain), E Young modülü ve ε gerinim olmak üzere Hooke Kanunu yardımıyla hesaplanır:

$$\sigma = E\varepsilon \tag{3.3}$$

Eşitlik 3.1 gerilme-gerinim (stress-strain) arasındaki ilişkiyi veren ifadedir ve katı bir malzemedeki σ-ε ilişkisini gösteren grafik Şekil 3.1'deki gibidir.



Şekil 3.1. Katı bir malzemedeki σ-ε arasındaki ilişki

Bir malzeme içerisinde meydana gelen gerilmeler, uygulanan bir dış kuvvetin etkisiyle meydana gelen ve dışsal gerilme olarak adlandırılan gerilmeler ve herhangi bir dış kuvvet uygulanmaksızın yani bir dış kuvvetin uygulanmasından bağımsız olarak malzemenin üretim sürecindeki koşullardan kaynaklı olarak malzeme içerisinde meydana gelen içsel gerilme ya da kalıntı gerilme olarak adlandırılan gerilmeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

3.2. İnce Filmlerde Kalıntı Gerilme

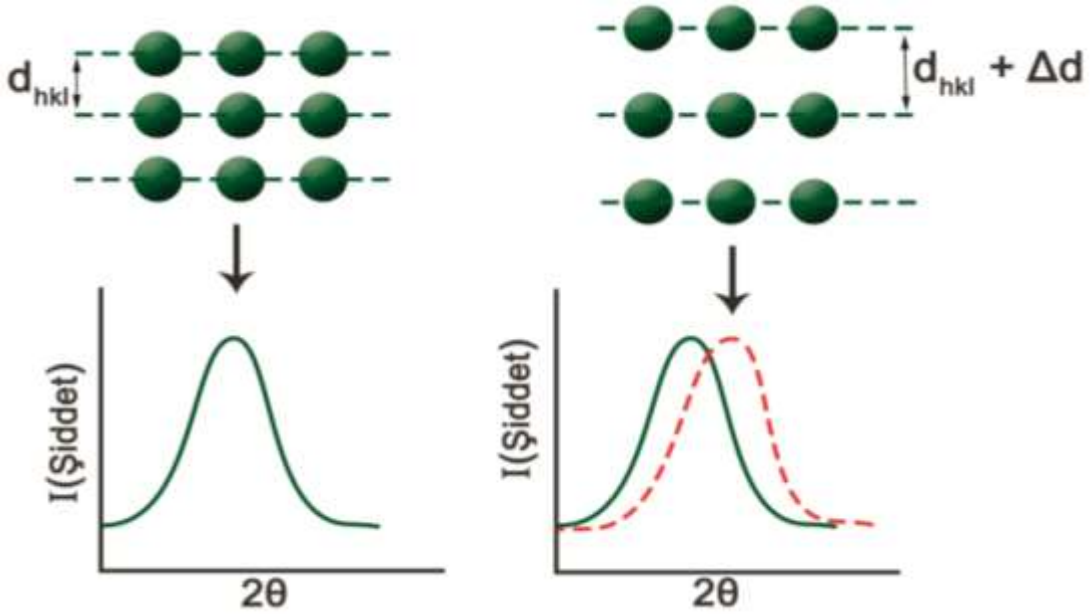
İstenilsin veya istenilmesin ince filmlerde, içsel gerilme veya kalıntı gerilme daima varolmaktadır. İnce filmlerde meydana gelen gerilme, ya uygulanan dış bir kuvvetin etkisinde ya da film biriktirme süreci boyunca çok farklı nedenlerden dolayı meydana gelebilmektedir. Bu nedenler; alttaş ve biriktirilen filmin termal genleşme katsayıları arasındaki fark, alttaş ve biriktirilen filmin örgü parametreleri arasındaki uyumsuzluk, atomik yüzey işlemesi (atomic peening), yabancı atomların biriktirilen filme girmesi, mikroskobik boşluklar (microscopic voids), kristal boyutuyla (crystal size) beraber atomik düzlemler arasındaki mesafelerin değişmesi, yeniden kristalleşme süreçleri, tanecik (grain) sınırlarında kristalitlerin birleşmesi ve faz dönüşümleridir.

Magnetron saçtırma tekniğiyle üretilen ince filmlerde, üretim koşullarından kaynaklı kalıntı gerilmeler meydana gelebilmektedir. Üretim koşullarına bağlı olarak,

magnetron saçtırma ince filmlerde meydana gelen kalıntı gerilme kompresif gerilme ve çekme gerilmesi olabilmektedir. Kompresif kalıntı gerilme içeren ince filmlere kıyasla, çekme kalıntı gerilmesi içeren ince filmler, daha dirençli ve daha düşük optik reflektivitiye sahiptirler.

Kalıntı gerilme, kristalik yapıdaki ince filmlerde atomik düzlemler arasındaki *d(hkl)* mesafelerini değiştirir ve böylelikle X-Işınları kırınımı tekniğiyle ele edilen *2θ* kırınım açılarında kaymalarına neden olur (Şekil 3.2). Bu kırınım açılarındaki kaymalardan dolayı meydana gelen ($\Delta 2\theta$) değişimleri ölçülerek, kristal örgüdeki gerinim olan *ε*, Eşitli 3.4'deki gibi yazılır.

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \tag{3.4}$$



Şekil 3.2. Kalıntı gerilmeye bağlı olarak atomik düzlemler d_{hkl} mesafelerinde meydana gelen değişme ve *2θ* kırınım piklerindeki kayma

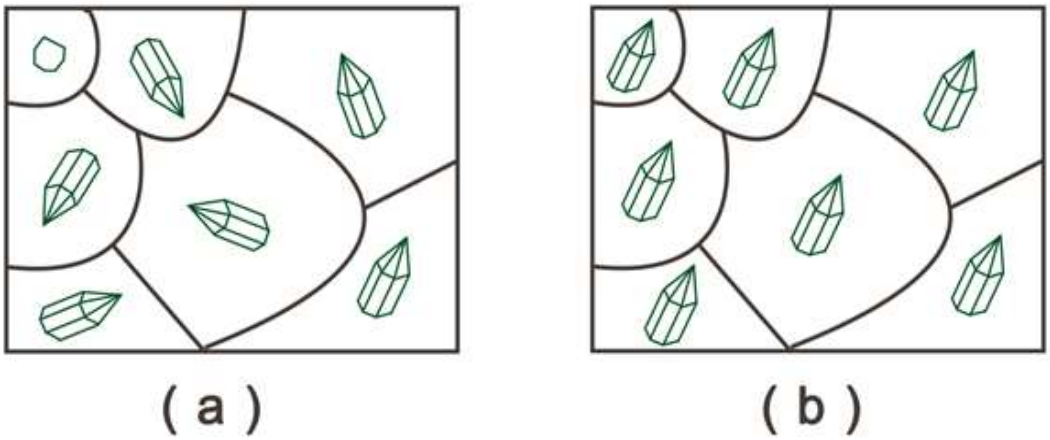
Bu tez çalışması kapsamında, RF reaktif magnetron saçtırma tekniğiyle üretilen TaN ince filmlerde üretim koşullarından kaynaklı meydana gelen kalıntı gerilmelerin türü ve kalıntı gerilme değerleri, XRD kalıntı gerilim ölçümleri yardımıyla elde edilen gerinimlerden hesaplanmıştır.

3.3. Tercihli Yönelim (Texture)

Polikristalik ince filmler, şekil ve boyut olarak değişen çok sayıda kristalik yapıdan meydana gelmektedir. Kristalik ince filmlerdeki yönelimler, ideal bir toz numunedeki gibi rasgele değildir ve kristalik malzemelerde texture olarak adlandırılan tercihli yönelimler ortaya çıkmaktadır. Bu tercihli yönelimler, atomik düzlemler arasındaki *d(hkl)* mesafeleri ile bağlantılıdır. Kristalloğrafik tercihli yönelim, malzemelerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin tanımlanması üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir.

İki tür tercihli yönelim, ince film teknolojisinde çok önemli bir rol oynar. Bunlardan ilki fiber tercihli yönelim (fibre texture) olarak adlandırılmaktadır. Fiber tercihli yönelim durumunda bir materyaldeki kristalitlerin çoğunluğu, fiber eksene olarak adlandırılan eksene göre yani ilgili materyaldeki referans çerçevedeki belli bir yöne göre tercihli olarak yönelmişlerdir. İkinci tür tercihli yönelim ise, materyaldeki kristalitlerin dağılımının ilgili materyalin referans çerçevesindeki iki doğrultu boyunca sabitlendiği çift eksenli tercihli yönelimdir (biaxial texture) (Birkholz, 2006).

Tercihli yönelim, ince film veya ince film kaplamadaki kristalloğrafik yönelimlerin dağılımı olarak da ifade edilir. Eğer bir ince filmdeki veya ince film kaplamadaki bu kristalloğrafik yönelimler rasgele yönelimler şeklindeyse bu malzemede rasgele tercihli yönelim olduğu ifade edilir. Eğer ki ilgili malzemedeki kristalloğrafik yönelimler rasgele değil ve bazı dominant yönelimlere sahipse, bu numunelerde zayıf, orta veya güçlü derecede tercihli yönelim olduğu söylenebilinir. Şekil 3.3'de bir materyaldeki kristalloğrafik yönelimlerinin rasgele ve tercihli yönelim dağılımları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Kristalik bir ince filmdeki (a) rasgele (b) tercihli yönelim durumlarının şematik gösterimi

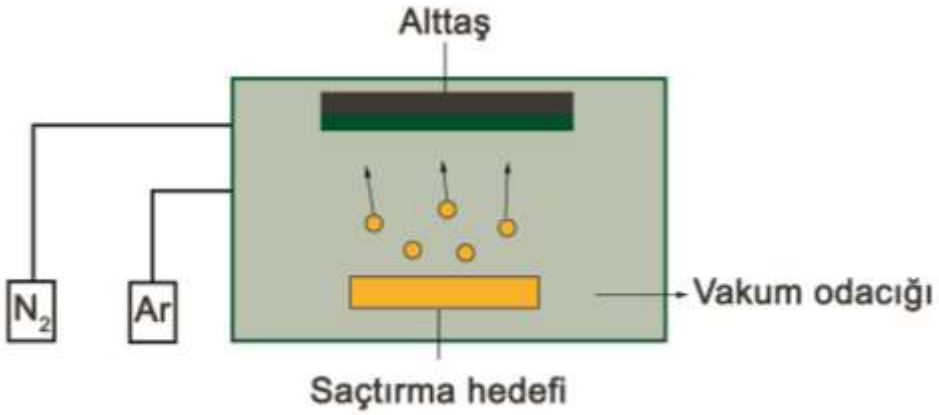
3.4. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme, bir saçtırma hedefi olarak kullanılan kaynağın vakum altında atomizasyonu veya buharlaştırılması ve bu maddenin kaplama oluşturmak için bir altlık üzerine biriktirilmesi sürecidir. PVD tekniklerinde, ince filmler hedef metalin buharından biriktirilir. Fiziksel buhar biriktirme**;** saçtırma materyalinin yüksek enerji ile plazma haline getirilerek, kontrollü olarak, kaplanacak malzemenin üzerine momentum transferi ile biriktirilmesi işlemi olarak özetlenebilir. Bilimsel anlamda ilk olarak 19. yüzyıl sonlarında fiziksel buhar biriktirme tekniğiyle ilgili çalışmalara başlanmış ve vakum teknolojisindeki gelişmeler ile bu çalışmalar hız kazanmıştır. Fiziksel buhar biriktirme tekniğinde**;** kaplanacak malzeme yüksek vakumlu bir odacığa yerleştirilir ve yüksek enerji ile iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla oluşturulmuş plazma ile kaplanır. Kaplamanın homojen olabilmesi için kaplanacak malzemeye hareket kazandırılır yani üzerine film biriktirilecek olan alttaşın tutturulduğu örnek tutucu film biriktirme süreci boyunca döndürülür.

PVD; bir metal hedeften buharlaştırma, süblimleştirme ve iyon çarptırması gibi fiziksel yöntemlerle eriyik ya da katı haldeki bir metal hedeften koparılan atomların bir alttaş üzerine taşınması işlemidir (Freund ve Suresh, 2004). PVD, saçtırma ve buharlaştırma olmak üzere iki temel kategoriye ayrılmaktadır. PVD teknikleri, dekoratif filmlerden yüksek sıcaklık süper iletken film uygulamalarında kadar çok sayıda uygulamada kullanılmaktadır (Bunshah, 2001).

3.4.1. Magnetron Saçtırma Tekniği

Şekil 3.4'de şematik gösterimi verilen magnetron saçtırma tekniği, vakum temelli bir teknik olan fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniklerindendir. Film biriktirme süreci boyunca, hedef metal olarak adlandırılan saçtırma hedefi, iyon bombardımanıyla buharlaştırılır. Buradaki iyonlar plazma ortamında oluşturulur ve oluşturulan iyonlara elektrik alan yardımıyla kinetik enerji kazandırılır ve hedef metal üzerine yönlendirilir. Elektrik alan yardımıyla kinetik enerji kazandırılmış enerjik iyonlar heder metalin yüzeyine çarptırılır. Kinetik enerji-ısı değişimine ek olarak, iyon ve hedef metal atomlarının kütlesinin birbirine benzer olmasından dolayı bir momentum transferi meydana gelmektedir. Bu süreç hedef metalin yüzeyinden koparılan elektronlar oluşturmaktadır. Ayrıca plazma ortamı reaktif bir gaz içerdiği durumda ise, biriktirilen film hedef metalle beraber, reaktif gazında atomlarını içermektedir ki bu tür magnetron saçtırma tekniği reaktif magnetron saçtırma tekniği olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3.4. Magnetron saçtırma tekniğinin şematik gösterimi

3.4.2. Doğru Akım (DC) Magnetron Saçtırma

Magnetron saçtırma sisteminde, katot olarak adlandırılan hedef metale yakın bölgedeki hedef bölgesinde düşük basınçta çok yoğun bir plazma ortamı oluşturan elektronların hedef bölgesinden uzaklaşmalarını engellemek için magnetik alan uygulanır. Düşük basınç, iyonların plazma ortamından katota yani hedef metaline, fiziksel ve yük değişim çarpışmalarından kaynaklanan enerji kaybı olmaksızın hızlandırılmasına olanak sağlamaktadır. Elektronları hedef metaline yakın bölgede

tutarak, daha az elektronun alttaş yüzeyine çarpmasının önüne geçilerek alttaş sıcaklığının oda sıcaklığına yakın bir değerde tutulması sağlanmaktadır.

DC magnetron saçtırma tekniğinde, anottan katota yani alttaştan hedef metal arasında meydana gelen elektrik alanına dik olarak bir magnetik alan uygulanır. DC magnetron saçtırma tekniğinde, hedef metalin atomları alttaş yüzeyine hedef metalden koparıldıktan sonra sahip oldukları başlangıç enerjisiyle ulaşır.

3.4.3. Radyo Frekansı (RF) Magnetron Saçtırma

DC magnetron saçtırma tekniği, elektriksel olarak iletken metal hedeflerin yardımıyla ince film biriktirilmesi için kullanılan çok verimli bir teknik olmasına rağmen yalıtkan hedef metaryallerin kullanıldığı durumda kullanılması sınırlıdır. DC magnetron saçtırma tekniğinde olduğu gibi RF magnetron tekniğinde de hedef metalin vakum ortamında iyonize olmuş plazma gazının enerjik iyonları tarafından bombardıman edilmesiyle hedef metalden kopan atomların alttaş yüzeyine biriktirilmesiyle ince film elde edilir. DC magnetron saçtırma tekniğinde, zaman içerisinde hedef metalin yüzeyinde pozitif yüklerin birikmesine neden olmaktadır. Bir süre sonra hedef metalin yüzeyinin pozitif yüklerle kaplanmasından dolayı

RF magnetron saçtırma tekniğinde ise, zamanla değişen alternatif akımın uygulanmasıyla hedef metalin yüzeyine biriken pozitif yükler uygulanan alternatif akımın her döngüsünde yüzeyin temizlenmesini sağlamaktadır. Uygulanan alternatif akımın pozitif döngüsünde elektronlar hedef metale doğru çekilir ya da katota negatif bias olarak verilir. Alternatif akımın negatif döngüsünde ise, hedef metalin iyonlar tarafından bombardıman edilmesi devam eder. Ayrıca RF saçtırma, vakum odacığı içerisindeki plazma ortamının düşük basınçlarda (1-15 mTorr) devam etmesini sağlamaktadır.

3.5. Karekterizasyon Teknikleri

Bu tez çalışmasında üretilen ince film kaplamaların karakterizasyonu için, X-Işınları kırınımı temelli XRD θ-2θ taraması, XRD Pole Figure, XRD kalıntı gerilme ve GIWAXS teknikleriyle ölçümler gerçekleştirildi.

3.5.1. X-ışınları

X-ışınları, 1895 yılında Alman Fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedildi ve keşfedildiğinde bilinmeyen doğasından dolayı X-ışınları olarak isimlendirildi. Görünen ışıktan faklı olarak, X-ışınları gözle görülemezler fakat düz bir çizgi boyunca hareket ederler ve görünen ışık gibi fotoğrafik film üzerine etki ederler. Bunun yanısıra, görüne ışığa göre daha fazla nüfuz etme kabiliyetine sahiptirler ve insan vücudu, odun, oldukça kalın bir metal parçası ve diğer opak objelerin içerisinde kolay bir Şekilde geçebilmektedir (Cullity 1956).

X-ışınları, elektromagnetik dalga spektrumunda mor ötesi (UV) ve gama ışınları arasındaki bölgede olup, elektromagnetik spektrumda kendinden önce gelen elektromagnetik ışınlara göre nispeten kısa dalga boylu (0,1-100 Å) ve yüksek enerjili elektromagnetik radyasyondur ve bütün elektromagnetik dalgalar gibi enerji E, dalgaboyu λ ya da frekans ν ile karakterize edilir ve c , ışık hızı ve h , Planck sabiti olmak üzere;

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \tag{3.5}$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \tag{3.6}$$

şeklinde ifade edilir.

X-ışınları, vakumlanmış bir ortam içerisinde ısıtılan katottan kopan elektronların yüksek gerilim altında hızlandırılarak anot metaline çarptırılması sonucunda meydana gelir. Katottan kopan elektronlar yüksek gerilim altında kinetik enerji kazanır ve anot metaline çarpar. Anot metaline çarpan elektronların enerjilerinin %98-99 gibi büyük bir kısmını ısı enerjisine dönüşürken, %1-2'lik kısmı X-ışınlarına dönüşür.

3.5.2. X-Işınları Kırınımı (XRD)

X-Işınları kırınımı (XRD), materyallerin veya malzemelerin kristaloğrafik yapılarını araştırmak için yaygın bir Şekilde kullanılmaktadır. X-ışınları kırınımı, uyumlu saçılma ve girişim olgularının bir kombinasyonudur.

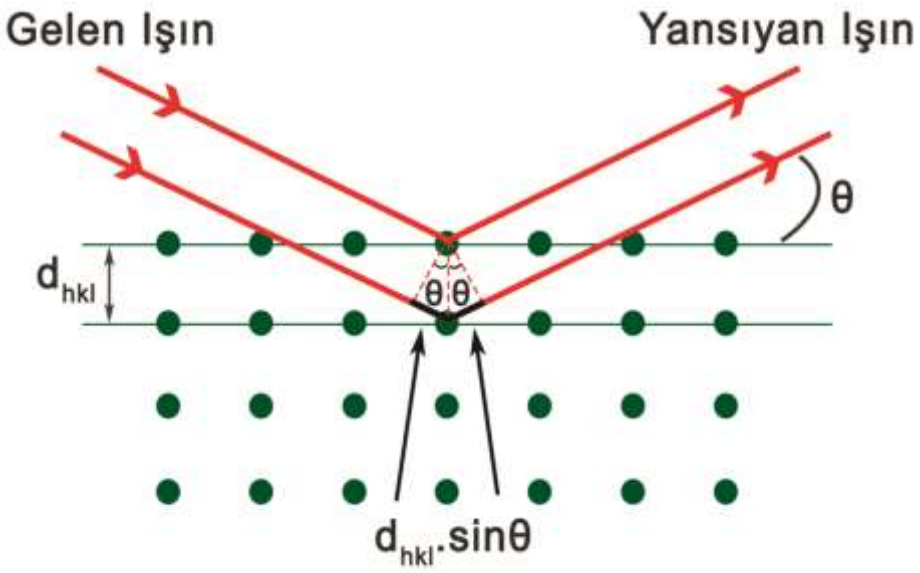
X-ışınlarının kristallerden kırınıma uğrayabileceği 1912 yılında Max von Laue bulundu. Laue'nin bu çalışması uzun yıllardan beri parçacık olduğu düşünülen X-ışınlarının dalga özelliği olduğunu gösterdi. Deneysel çalışmalar devam ederken 1914 yılında William Lawrence Bragg, kırınımın sıradan yansımayla olan benzerliğini fark etti ve kırınımı örgü düzlemlerinden yansıma olarak ele alan basit bir denklem türetti. Bu denklem Eşitlik 3.7'de ifade edilmiştir.

Kırınım, çok sayıda atomun meydana getirdiği bir olaydır. Kristal örgüsünde atomlar periyodik olarak düzenlendikleri için bu atomlardan saçılan ışınlar arasında bazı faz bağıntıları vardır. Bu faz bağıntılarıyla ilişkili olarak atomlardan bazı doğrultularda saçılan ışınlar birbirini kuvvetlendirirken bazı doğrultularda saçılanlar birbirini söndürür. Bunun sonucu olarak kırınım deseni oluşur. Bragg'ın türettiği denklemle, saçılan ışınların doğrultusu belirlenebilir. Bu denklem Bragg kanunu olarak adlandırılır. Bu kanun; farklı düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı, kullanılan ışığın dalgaboyunun tam katları olduğu zaman, saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturmasıydı.

Bragg Kanunu,

$$n\,\lambda = 2\,d_{hkl}\,\sin\theta \tag{3.7}$$

formülüyle elde edilir. Burada; gelen ışının dalga boyu λ, atomik düzlemler arası mesafe d_{hkl} ve yansıma açısı θ'dır (Şekil 3.6)



Şekil 3.5. Bragg kırınımı gösterimi

Şekil 3.5'de görüldüğü gibi düzlemlerden yansıyan ışınları incelediğimiz zaman alttaki ışının daha fazla yol aldığını görülüyor. Bu yol farkı hesabından;

$$Yol\ Farkı\ = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{3.8}$$

eşitliği elde edilir. Yol farkı dalgaboyunun tam katlarına eşit olması gerekmektedir. Bu durumda;

$$Yol\ Farkı\ = n\lambda\ = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{3.9}$$

olacaktır. Burada; λ, dalgaboyu, d_{hkl}, düzlemler arası mesafe ve n, yansıma derecesidir. Sinθ'nın değeri, 1'den büyük olamayacağından;

$$\frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \sin\theta \leq 1 \tag{3.10}$$

şeklinde yazılabilinir. Buradan anlaşılacağı gibi dalgaboyu, λ'nın değeri $2d_{hkl}$ mesafesinden küçük veya eşit olmalıdır. Eşitlik 3.10'da n=1 için $\sin\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$ olur ve $\sin\theta$'nın sınır değerinden Bragg yansımasının gerçekleşmesi için $\lambda \leq 2d_{hkl}$ olması gerektiği sonucuna ulaşılır. Bu koşul, görünür ışığın kırınım olayında niye kullanılmadığına çok açık bir şekilde açıklamaktadır.

3.5.3. Kristalit Boyut

XRD tekniği yardımıyla bir malzemenin yapısı hakkında çok sayıda bilgi elde edilebilinir. Bu bilgilerden bir tanesi bir malzeme içerisindeki kristalitlerin grain sizelarının dağılımı hakkında elde edilen bilgidir. Kristalit boyut, bir malzemenin özellikleri ve işlevselliği için çok önemlidir. Kristalit boyut bir malzemenin üretim koşullarına bağlıdır ve onu kontrol edebilmek çok faydalıdır. Bragg kırınım pikleri yardımıyla, kristalit boyut hakkında bilgi edinebilmek için çok sayıda metod kullanılmaktadır, bu metodlardan bir tanesi ise bu tez çalışması kapsamında üretilen ince filmler için XRD *θ-2θ* taramasıyla elde edilen Bragg kırınım piklerinin meydana geldiği *(hkl)* düzlemleri için grain size hesaplaması için kullanılan Scherer formülüdür:

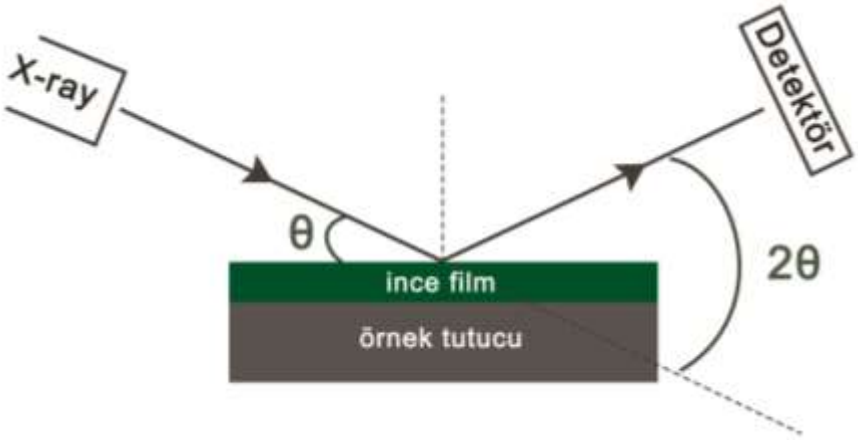
$$D = \frac{K\,\lambda}{\beta\,cos\theta} \tag{3.11}$$

Burada *D* kristalit boyut, *K* Scherer sabiti, λ kullanılan X-ışınlarının dalgaboyu, β maksimum pik yarı genişliktir (FWHM).

3.5.4. XRD *θ-2θ* Taraması

İnce filmlerde Bragg yansıma piklerini ölçmek için sıklıkla XRD *θ-2θ* kırınımmetre konfigürasyonu kullanılır (Şekil 3.6). *θ-2θ* taramasında elde edilen kırınım piklerinin konumu, şekli ve şiddeti gibi özelliklerinden ilgili malzemenin mikro-yapısı hakkında bilgilerin türetilmesine olanak sağlamaktadır.

θ-2θ taraması, polikristalik materyallerin incelenmesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. *θ-2θ* taramasında, X-ışınları kaynağı ve detektör eşzamanlı ve simetrik olarak hareket eder ve ölçümler bu şekilde gerçekleştirilir. Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda incelenen örneğin Bragg kırınım pikleri, fazı, kristalik yapısı, kristalit boyut, mikro-gerinim ve kristaloğrafik yönelimleri hakkında bilgiler elde edilir. *θ-2θ* taramasında elde edilen bilgiler, incelenen örneğin yüzeyine göre paralel olarak yönelmiş düzlemlere sahip kristalitlerden meydana gelen yansımalardan elde edilmektedir.



Şekil 3.6. XRD *θ-2θ* taramasının şematik gösterimi

3.5.5. Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering (GIWAXS) İle Tercihli Yönelim Analizi

Bir polikristalik ince filmde, kristalik yönelimlerinin dağılımı çok nadiren izotropiktir. Bir polikristalik toz numune veya ince film kaplama için, tanecik yönelimlerinin aynı olasılıkla gerçekleştiği kabul edilebilir bu durumda tanecik yönelimlerinin dağılımının izotropik olduğu düşünülebilinir. Fakat polikristalik ince filmler için, karakteristik bir özellik olarak kristaloğrafik örgü düzlemlerinden biri diğerlerine göre daha yüksek bir olasılıkla meydana gelir. Bu olgu tercihli yönelim yada texture olarak adlandırılmaktadır. Tercihli yönelim, XRD *θ-2θ* taramasında yapılan ölçümlerinde, daha yüksek olasılıkla meydana gelen kristaloğrafik örgü düzleminlerinden meydana gelen kırınım piklerinden dolayı daha şiddetli Bragg kırınım deseni elde edileceği için rahatlıkla fark edilir. Fakat XRD *θ-2θ* ölçümlerinde incelenen ince filmin yüzeyine paralel olarak yönlenmiş düzlemlerden meydana gelen yansımalardan dolayı Bragg kırınım desenleri elde edilir. Dolayısıyla incelenen ince filmin yüzeyine dik veya diğer farklı yönlerde yönlenmiş düzlemler hakkında herhangi bir bilgi edinilemez. GIWAXS ölçümleriyle, incelenen ince filmin kristalloğrafik yönelimlerin dağılımı hakkında bilgi edinilir. XRD *θ-2θ* ölçümlerinden farklı olarak, incelenen örneğin yüzeyine paralel olarak yönlenmiş düzlemlerle beraber örneğin yüzeyine dik olarak yönlenmiş düzlemlerden gelen şiddet pikleri hakkında da bilgi içermektedir.

GIWAXS, kristalik veya yarı kristalik malzemelerin kristalik yapıları hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir ölçüm tekniğidir. Elde edilen verilerden kristaloğrafik

yönelim, kristalik boyut, kristalik dağılım ve düzensizlik hakkında bilgiler elde edilebilir. Bu teknikte, incelenen örnek içindeki elektron yoğunluklarının bir olarak, incelenen örnekten dolayı meydana gelen elastik saçılmalar dikkate alınmaktadır. Saçılma verileri aynı zamanda XRD kırınım bilgilerini de içerir. 2-boyutlu detektör, saçılma şiddetini saçılma açısına bağlı olarak kaydeder. Saçılma açılarının fonksiyonu olan saçılma şiddetinin analiz edilmesiyle, incelenen örnek hakkında bilgi elde edilir. Ayrıca kaydedilen 2-boyutlu detektör görüntüleri yardımıyla, incelenen örneğin izotropik (rasgele), tercihli yönelim ve şiddetli tercihli yönelim gibi incelenen örneğin kristaloğrafik yönelimleriyle ilgili olası 3 durum hakkında bilgi elde edilir (Şekil 3.7).

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi $\vec{q}$ saçılma vektörü, $\overrightarrow{k_0}$ ve $\vec{k}$ sırasıyla gelen ve saçılan X-ışınlarının dalga vektörleri olmak üzere;

$$\overrightarrow{q} = \vec{k} - \overrightarrow{k_0} \tag{3.12}$$

$$q = |\vec{q}| = 2\left|\vec{k}\right| \sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \tag{3.13}$$

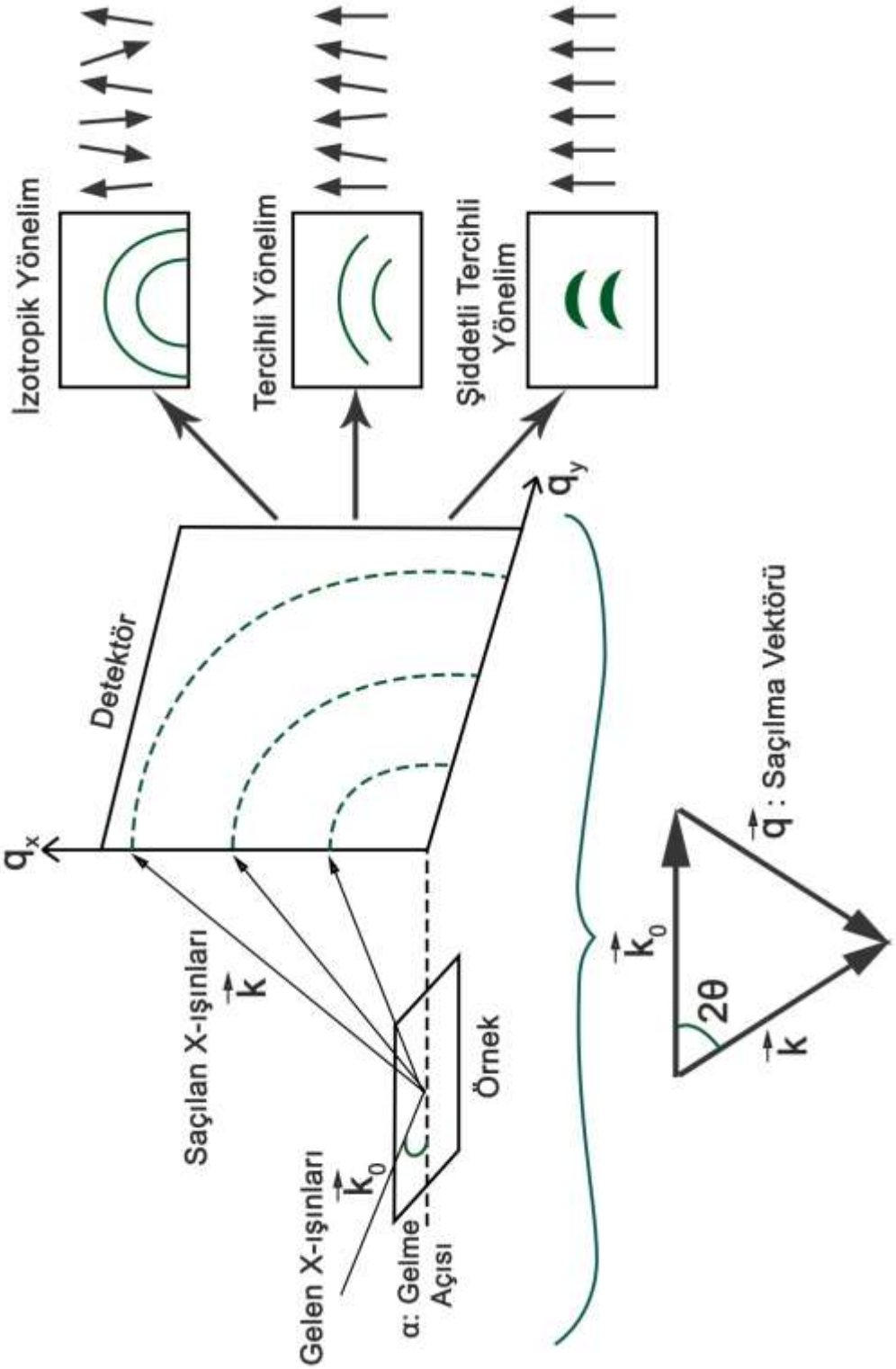
Eşitlik 3.7'de verilen Bragg Kırınım denkleminden yararlanarak saçılma vektörünün büyüklüğü,

$$|\vec{q}| = 2\left|\vec{k}\right| \sin\theta \tag{3.14}$$

şeklinde elde edilir ve koherent saçılmalar için $\left|\vec{k}\right| = \left|\overrightarrow{k_0}\right|$ şartı ve $\left|\vec{k}\right| = \frac{2\pi}{\lambda}$ kullanılarak Eşitlik 3.14'de yerine yazılırsa,

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \tag{3.15}$$

şeklinde ifade edilir. Saçılma deneylerinde *I-q* ve *I-2θ* grafikleri kaydedilip çizilir ve incelenen örnek hakkındaki bütün analizler bu saçılma desenleri kullanılarak yapılır.



Şekil 3.7. GIWAXS tekniğinin şematik gösterimi ve tercihli yönelim ölçümleri için elde edilebilecek 2-boyutlu detektör görüntüleri ($\overrightarrow{k_0}$ ve $\vec{k}$ sırasıyla gelen ve saçılan X- ışınlarının dalga vektörleri)

3.5.6. XRD İle Tercihli Yönelim Analizi

Tercihli yönelim analizi, kristalik materyallerin ve mikro-yapısal özellikleri bakımından çok önemli bir parametredir. Bir kristalik materyalin mikro-yapısal parametreleri hem birbirleriyle hemde ilgili kristalik materyalin fiziksel özellikleriyle ilişkilidir. Bir materyaldeki texture (tercihli yönelim), ince filmlerin çok sayıda özelliği üzerinde çok geniş bir etkiye sahiptir ve geleneksel olarak nötron kırınımı ya da X-ışınları kırınımı (XRD) teknikleriyle pole figure (kutup şekilleri) ölçümleri yapılarak ve elde edilen yönelim dağılım fonksiyonunun (ODF) analiziyle tespit edilir (Randle ve Engler, 2000). Yönelim dağılım fonksiyonu (ODF), bir kristalik materyaldeki yönelimlerin yoğunluklarını ifade eder.

Tercihli yönelim içeren kristalik materyalleri meydana getiren bireysel kristalitler yani bireysel kristalit yönelimler, tercihli yönelimler gösterirler. Bu nedenle kristalik materyaller bu özellikleri bakımından, tercihli yönelim gösteren ve rasgele yönelim olarak iki kategoride sınıflandırılmaktadır.

XRD, kristalik ince film materyallerin tercihli yönelim analizi için çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve pole figure (kutup şekli) ölçümünü dayanmaktadır. Bir pole figure, kristalik bir materyalde seçilen spesifik bir kristalloğrafik örgü düzlemi için yönelim dağılımının resmedilmesidir, diğer bir ifadeyle bir malzeme içerisindeki kristalitlerin yönelimlerinin bir düzlemler yüzey üzerindeki 3-boyutlu grafiksel gösterimidir. Basit bir şekilde ifade edece olursak, seçilen Bragg kırınım piklerinin diğer bir şekilde ifade edecek olursak Bragg kırınım pikinin elde edildiği bir *(hkl)* yansıması için farklı ψ (tilt açısı) ve Φ (döndürme açısı) kombinasyonlarında ölçüm yapılarak, pole figure verileri elde edilir.

İnce film kaplama materyallerin tercihli yönelim ölçüm ve analizleri yapılırken aşağıdaki işlem basamakları takip edilir:

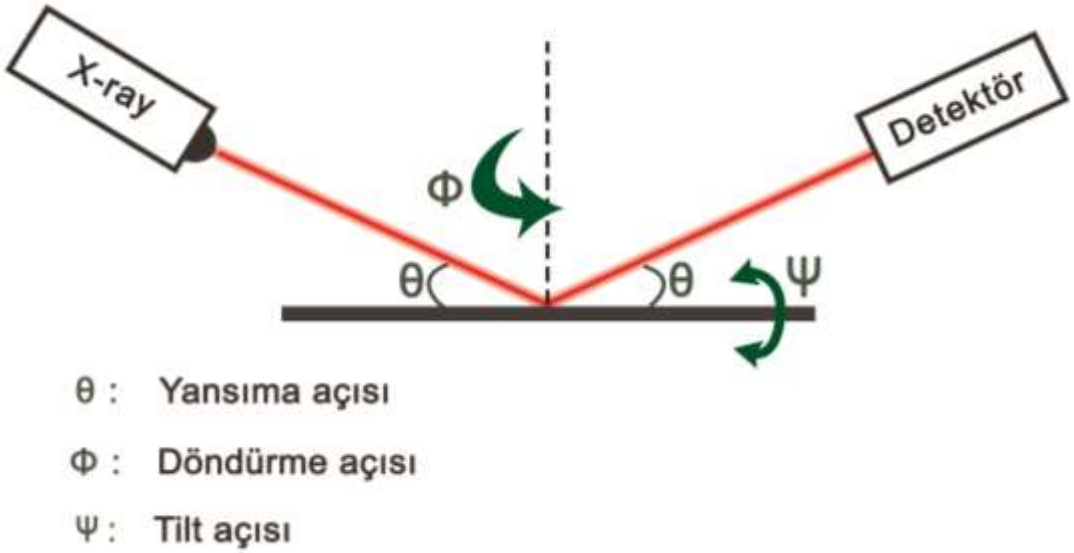
- Alttaş için 2θ=20^0-160^0 aralığında θ-2θ XRD taraması gerçekleştirilir. Bundaki amaç alttaştan dolayı meydana gelecek Bragg kırınımı piklerinin ince film kaplamanın Bragg kırınım piklerinden ayırt etmektir. Fakat kullanılan alttaş

amorf bir materyalden meydana geliyorsa yani kristalik yapıda bir materyal değilse eğer bu işlem yapılmadan bir sonraki basamağa geçilebilinir.

- İnce film kaplamanın XRD *θ-2θ* taraması veya grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) modunda *2θ* taraması yapılarak, ilgili ince film kaplamanın Bragg kırınımı pikleri belirlenir, *(hkl)* yansımaları ve biriktirilen ince film kaplamanın kristalik yapıda olduğu tespit edilir.

- İlgili materyal için en şiddetli *(hkl)* yansımaları tespit edildikten sonra, mümkün olduğunda birden fazla *(hkl)* yansıması üzerinden ölçümler yapılır. İlk olarak ilgili (hkl) için *θ*-2*θ* taramasından elde edilen 2*θ* kırınım piki sabitlenerek, bu pik etrafında farklı ψ (tilt açısı) ve Φ (döndürme açısı) kombinasyonlarında ölçüm setleri oluşturarak, ölçümler gerçekleştirilir. Şekil 3.8'de tercihli yönelim ölçümleri için XRD difraktometre konfigürasyonu şematik olarak gösterilmekte, ψ (til açısı), Φ (döndürme açısı) ve θ (yansıma açısı) açıları görülmektedir.

- Birden fazla *(hkl)* yansıması için veri toplayarak ve bunları çok sayıda pole figure (kutup şekilleriyle) bir araya getirerek, analizler yapıldıktan sonra incelediğimiz ince film kaplama için yönelim dağılım fonksiyonu elde edilir ve ilgili ince filmin tercihli yönelim özellikleri hakkında bilgi elde etmiş olunur.



Şekil 3.8. Pole Figure ölçümü için XRD difraktometre konfigürasyonun şematik gösterimi

3.5.7. XRD İle Kalıntı Gerilme Analizi (XRSA)

X-ışınları kırınımı tekniği, kalıntı gerilme analizi yapmak için kullanılan ve yıkıcı olmayan çok önemli bir tekniktir. XRD ile gerinim (strain) ölçümleri, ince filmlerdeki kalıntı gerilme durumlarının belirlenmesi için sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Özetlenecek olursa, $sin^2\psi$ tekniği olarak adlandırılan ve spesifik bir (hkl) yansıması için, farklı ψ (Tilt) açılarında ölçümlerin yapılması temeline dayanmaktadır (Noyan ve Cohen, 1987).

Bir kristalik malzemedeki kalıntı gerilmeler, bu malzemedeki elastik gerinimler (elastic strain) ile ilişkilidir, elastik gerinimler ise bu kristalik materyal içindeki atomik düzlemler arası *d(hkl)* mesafelerindeki çok küçük değişimlerdir, bu amaçla ölçüm sırasında ölçümü yapılan materyale zarar vermeyen yani yıkıcı bir teknik olmayan X-ışınları kırınımı, farklı yönlerdeki atomik düzlemler arasındaki *d(hkl)* mesafelerini ölçerek, elastik gerinimler elde edilir ve bunlardan bu materyal içerisindeki kalıntı gerilme hakkındaki bilgiler türetilir.

Gerinim/kalıntı gerilme ölçümleri için kullanılan bütün kırınım teknikleri, atomların üç boyutlu periyodik dizilimlerinden yansıyan ışınlarından meydana gelen yapıcı girişimler yani kırınım desenlerinden faydalanarak atomik düzlemler arası *d(hkl)* mesafeleri ölçmeye dayanan aynı temel çerçeveden faydalanır.

İnce film kaplama materyallerin kalıntı gerilme analizleri yapılırken aşağıdaki işlem basamakları takip edilir:

- Alttaş için $2\theta = 20^0$-160^0 aralığında XRD θ-2θ taraması gerçekleştirilir. Bundaki amaç alttaştan dolayı meydana gelecek Bragg kırınımı piklerinin ince film kaplamanın Bragg kırınım piklerinden ayırt etmektir. Fakat kullanılan alttaş amorf bir materyalden meydana geliyorsa yani kristalik yapıda bir materyal değilse eğer bu işlem yapılmadan bir sonraki basamağa geçilebilir.

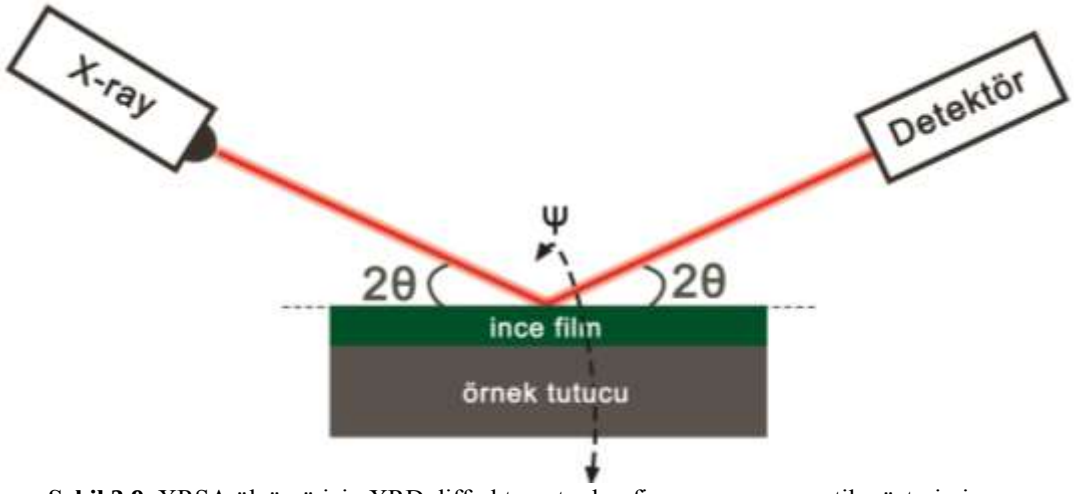
- İnce film kaplamanın XRD θ-2θ taraması veya grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) modunda 2θ taraması yapılarak, ilgili ince film kaplamanın Bragg kırınımı pikleri belirlenir, *(hkl)* yansımaları ve biriktirilen ince film kaplamanın kristalik yapıda olduğu tespit edilir.

- Bir önceki basamakta ince film kaplamanın Bragg kırınım piklerini belirlemek için yapılan taramadan faydalanarak, en yüksek açıdaki 2θ açısındaki kırınım piki belirlenir, en yüksek açıdaki 2θ pikinin kullanılmasının tercih edilmesini sebebi, daha yüksek açıdaki 2θ pikinde atomik düzlemler arasındaki çok küçük *d(hkl)* değişimlerinin daha iyi bir şekilde gözlenebiliyor olmasıdır. Bu pikin diğer piklere göre daha şiddetli olması durumunda X-ışınları kalıntı gerilme analizine geçilir. Fakat en yüksek açıdaki 2θ pikinin elde edilen diğer piklere göre daha şiddetli olmaması durumunda elde edilen Bragg kırınım piklerinden en şiddetli olanı kullanılarak kalıntı gerilme ölçümlerine geçilir. XRD kalıntı gerilme analizi ölçümü için, X-ışınları diffraktometresi konfigürasyonunu gösteren şematik gösterim şekil 3.9'da gösterilmektedir.

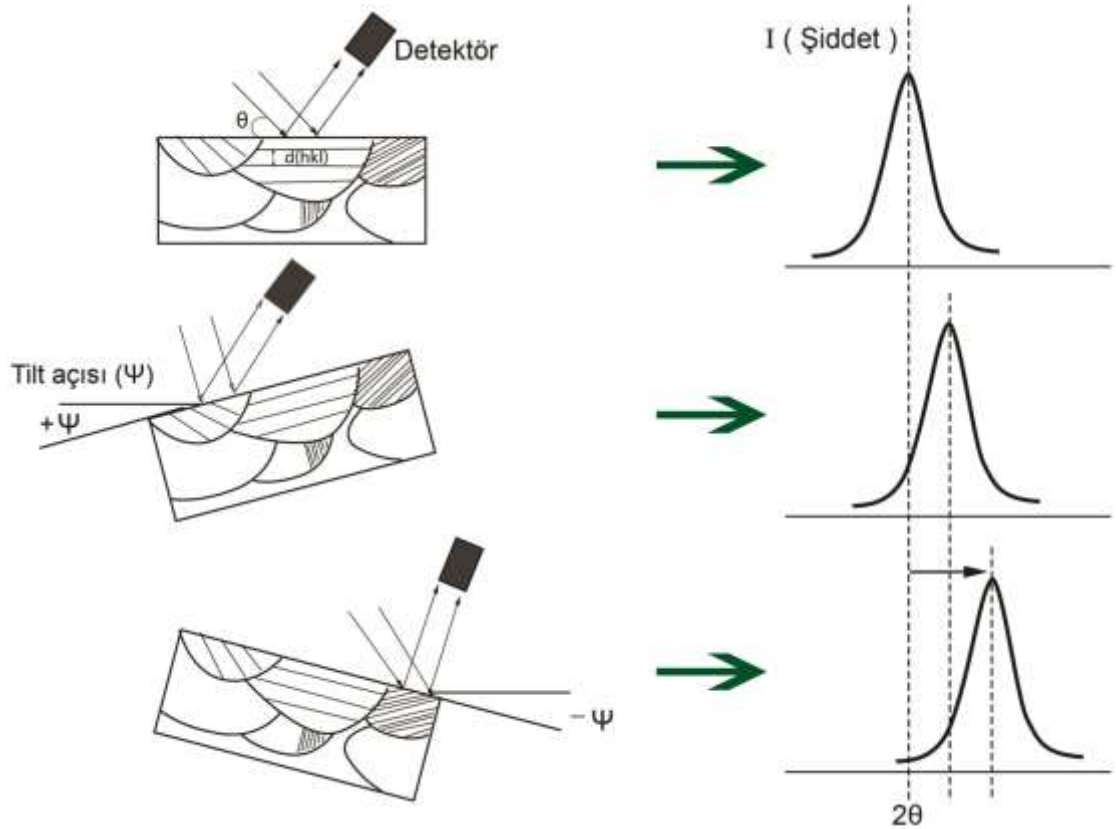
- X-ışınları kalıntı gerilme ölçümlerine başlamadan önce stress-free olarak adlandıralan yani neredeyse sıfır kalıntı gerilme değerlerine sahip bir referans numune kullanılarak, ölçümlerin yapılacağı X-ışınları cihazı kalıntı gerilme modunda kalibre edilir. Özetle stress-free numune kullanılarak, cihazımızın ilgili ölçümler için doğru bir şekilde kalibre edildiği tayin edilir.

- En şiddetli Bragg kırınım piki belirlendikten sonra, bu pik pik açısı olarak sabitlenir, daha sabitlenen bu pik açısı 2θ açısı aralığı belirlenir ve faklı ψ açıları set edilir. Her bir ψ açısı için sırasıyla sabitlenen bu pik açısı etrafında belirlenen 2θ açısı aralığında X-ışınları kalıntı gerilme ölçümleri gerçekleştirilir ve her bir ψ açısına karşılık atomik düzlemler arası mesafe *d(hkl)* değerleri belirlenir (Şekil 3.10).

- Her bir ψ açısının $sin^2\psi$ değerlerine karşılık gelen *d(hkl)* mesafeleri kullanılarak, *d*-$sin^2\psi$ grafikleri çizilir. Elde edilen grafiğin eğimi kullanılarak, kalıntı gerilme değerleri hesaplanır.



Şekil 3.9. XRSA ölçümü için XRD diffraktometre konfigurasyonun şematik gösterimi



Şekil 3.10. Sabitlenen bir *2θ* açısı etrafında farklı *ψ* açılarında XRSA ölçümünün şematik gösterimi

3.5.8. $Sin^2\psi$ Tekniği

XRD kalıntı gerilme ölçümleri, atomik düzlemler arası *d(hkl)* mesafeleri ölçülmesi aracılığıyla bir katı malzeme içerisindeki gerinim değerlerinin hesaplanması temeline dayanmaktadır. Polikristalik ince filmler ve kaplamalar için kalıntı gerilme

hesaplamaları, $Sin^2\psi$ tekniği yardımıyla ölçülen X-ray elastik gerinimlerinden hesaplanır (Noyan ve Cohen, 1987; Hauk, 1997; Birkholz, 2006).

Eşitlik 3.4'ü y-düzleminde bir gerinim olduğunu varsayarak ve *d(hkl)* atomik düzlemler arasındaki mesafe cinsinden ifade edersek eğer,

$$\varepsilon_y = \frac{d - d_0}{d_0} \tag{3.16}$$

yazılabilinmektedir ve bu da XRD kalıntı gerilme ölçümleri için daha uygun bir ifadedir. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi, XRD kalıntı gerilme ölçümünü atomik düzlemler arası *d(hkl)* mesafelerinin ölçümü temeline dayanmaktadır.

Daha sonra Eşitlik 3.16'da y-yönünde ifade edilen gerinim ve gerilme Hooke yasasına bağlı olarak,

$$\sigma_y = E\,\varepsilon_y \tag{3.17}$$

olarak yazılmaktadır. X- ve z-yönlerindeki strainler (gerinimler),

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{d - d_0}{d_0} \tag{3.18}$$

olarak verilir. Eğer incelenen malzeme izotropik ise, bu malzemedeki gerinimler arasındaki ilişki,

$$\varepsilon_x = \varepsilon_z = -\upsilon\varepsilon_y \tag{3.19}$$

olarak yazılır. Burada *v*, Poisson oranıdır.

X-ışınları kırınımıyla ε_y yani y-yönündeki gerinimi hesaplamak için, y-yönüne dik yönlerdeki düzlemlerden kırınımların elde edilmesi gerekmektedir. Böylelikle z-yönündeki gerinim ölçülmüş olunur ve Eşitlik 3.20'deki gibi ifade edilir.

$$\varepsilon_z = \frac{d_n - d_0}{d_0} \tag{3.20}$$

Eşitlik 3.17, Eşitlik 3.18 ve Eşitlik 3.20 birleştirilirse eğer,

$$\sigma_y = -\frac{E}{\nu}\left(\frac{d_n - d_0}{d_0}\right) \tag{3.21}$$

eşitliği elde edilir.

Z-yönündeki gerinim Eşitlik 3.22'deki gibi yazılabilir, Eşitlik 3.21 ve Eşitlik 3.22 birbirlerine eşitlenirse Eşitlik 3.23 elde edilir.

$$\varepsilon_z = -\frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y) \tag{3.22}$$

$$\frac{d_n - d_0}{d_0} = -\frac{\upsilon}{E}(\sigma_x + \sigma_y) \tag{3.23}$$

Daha önce bahsedildiği gibi, bu tez çalışması için X-ışınları kalıntı gerilme ölçümleri yapılırken, tilting tekniği kullanılarak farklı ψ açılarında ölçümler gerçekleştirildi. Herhangi bir ψ açısı için elde edilen gerinim ε_ψ olmak üzere, elastik teoriye göre ε_z ve ε_ψ gerinimler arasındaki fark, Eşitlik 3.24'deki gibi verilir ve ε_ψ Eşitkik 3.25'deki gibi ifade edilir.

$$\varepsilon_\psi - \varepsilon_z = \frac{\sigma_\phi}{E}(1+\nu)sin^2\psi \tag{3.24}$$

$$\varepsilon_\psi = \frac{d_i - d_0}{d_0} \tag{3.25}$$

Burada, d_i eğimli ψ açısıyla eğimli hale getirilerek yansımaların elde edildiği düzlemlerin atomik düzlemler arasındaki mesafesi ve d_0 ise stress-free mesafedir.

(3.20), (3.24) ve (3.25) eşitlikleri birleştirilirse,

$$\frac{d_i - d_0}{d_0} - \frac{d_n - d_0}{d_0} = \frac{d_i - d_n}{d_0} = \frac{\sigma_\phi}{E}(1+\upsilon)\ sin^2\psi \tag{3.26}$$

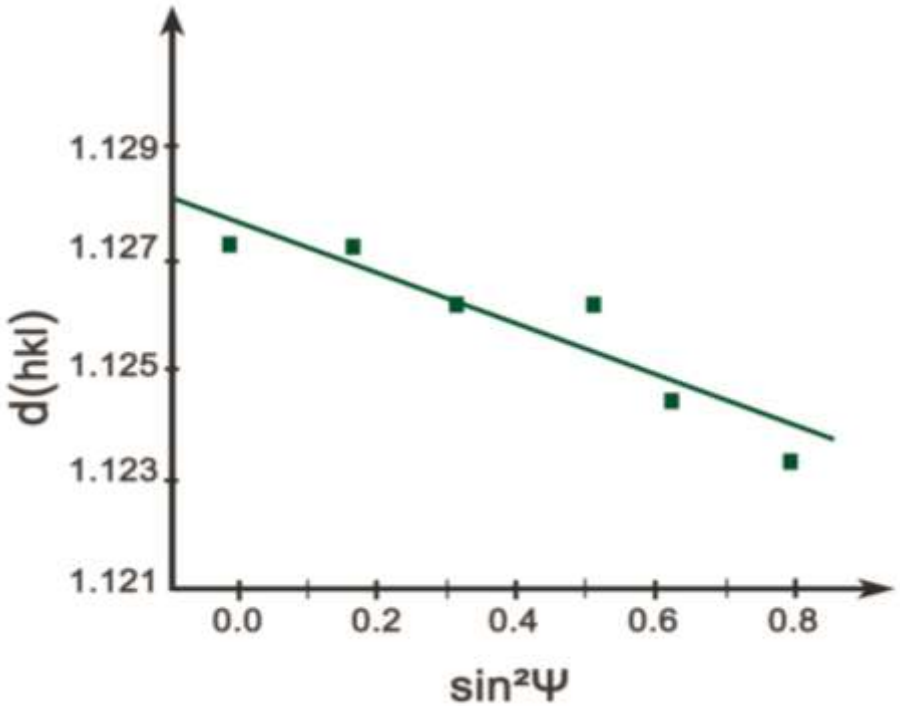
Daha sonra Eşitlik 3.26, Eşitlik 3.27'deki gibi düzenlenir.

$$\sigma_\phi = \frac{E}{(1+\upsilon)sin^2\psi}\left(\frac{d_i - d_n}{d_n}\right) \tag{3.27}$$

Eşitlik 3.27'deki $\frac{1}{sin^2\psi}\left(\frac{d_i - d_n}{d_n}\right)$ ifadesi m olarak isimlendirilirse, incelenen bir malzemedeki gerilme ifadesi aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\sigma_{\phi} = \left(\frac{E}{1+\upsilon}\right) m \qquad (3.28)$$

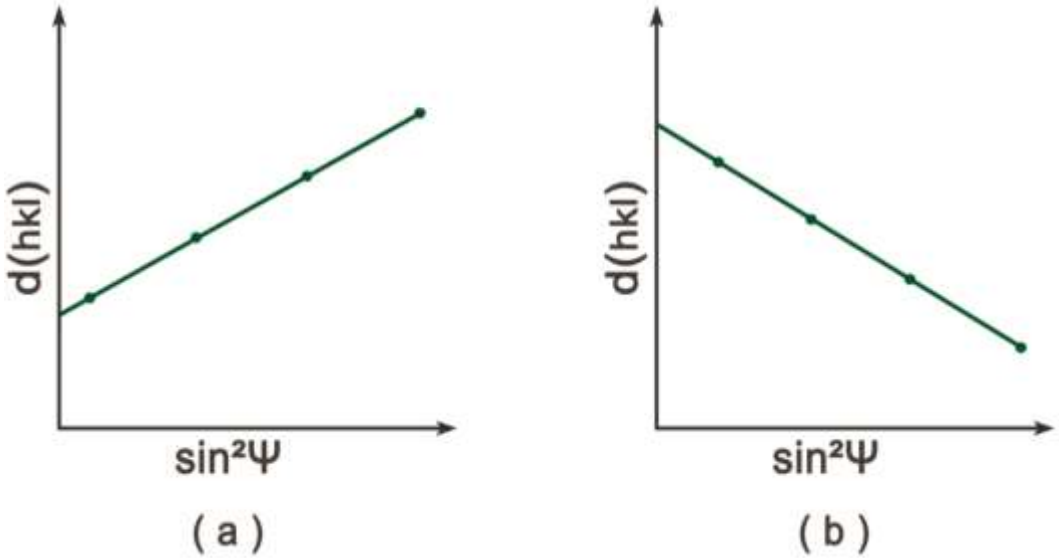
Eşitlik 3.28, XRD tekniğiyle kalıntı gerilme analizinin temelini oluşturmaktadır. Bu eşitlik yardımıyla, XRD kalıntı gerilme ölçümlerinden faydalanarak ölçümü yapılan bir malzeme için kalıntı gerilme değerleri hesaplanır. Daha önce değinildiği gibi XRD kalıntı gerilme ölçümleri yapılırken, farklı ψ açılarında *d(hkl)* atomik düzlemler arasındaki mesafelerindeki değişimler hesaplanır ve her bir ψ açısına karşılık gelen atomik düzlemler arasındaki mesafe olan *d(hkl)* değerleri belirlenir ve daha sonra her bir *d(hkl)* değerininin ölçümlerin yapıldığı her bir ψ açısının $sin^2\psi$ değerine karşılık grafiği çizilir. Bu grafik şekil 3.11'de görüldüğü gibi bir *d(hkl)* - $sin^2\psi$ grafiğidir. Bu grafiğin eğimi bize Eşitlik 3.24'deki m değerini vermektedir. Bu nedenle kalıntı gerilme analizinin yapıldığın bu teknik $sin^2\psi$ tekniği olarak isimlendirilmektedir.



Şekil 3.11. Herhangi kristalik bir malzeme için elde edilen *d(hkl)* - $sin^2\psi$ grafiği

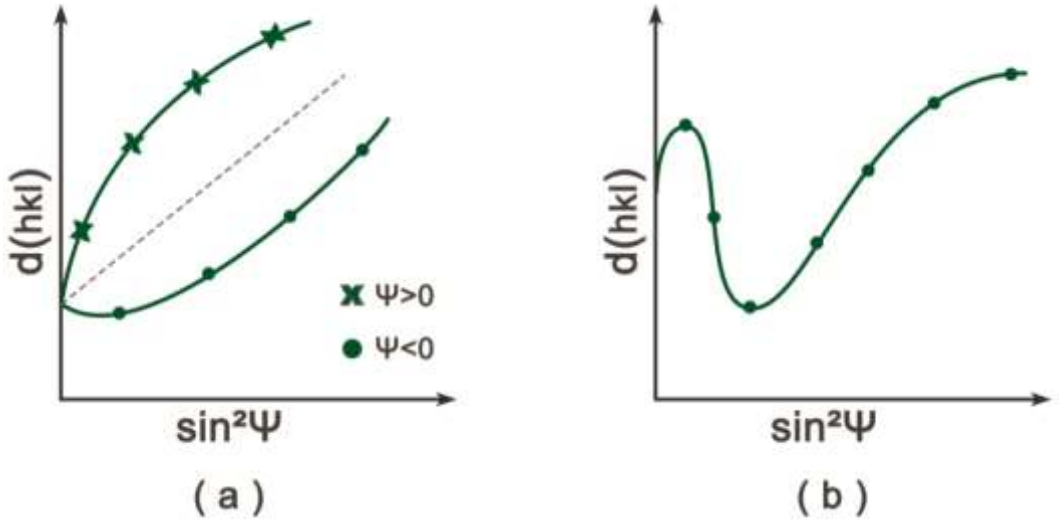
Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'de XRD kalıntı gerilme ölçümleri için elde edilebilecek, *d(hkl)*-$sin^2\psi$ grafikleri görülmektedir. Elde edilecek bu grafiklerden faydalanarak, incelenen bir malzeme içerisinde varolan kalıntı gerilme türü hakkında bilgi elde edilinir. Şekil 3.12a'ya baktığımızda buradaki d(hkl) değerlerinin ψ açısı değerlerine bağlı olarak arttığı gözlenmektedir, dolayısıyla bu grafik ilgili malzeme içerisinde

çekme gerilmesi varolduğunu göstermektedir. Buna karşın Şekil 3.12b'de ise, *d(hkl)* mesafelerinin ψ açısı değerlerine bağlı olarak azaldığı gözlenmektedir ve bu nedenle ilgili malzeme içerisinde kompresif gerilme olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.12. (a) çekme gerilmesi, (b) kompresif gerilme için *d-sin*$^2\psi$ grafikleri

Şekil 3.13a'daki gibi elde edilen bir grafik pozitif ve negatif ψ açısı değerlerinin ayrıştığını göstermektedir, bu şekilde elde edilen *bir d(hkl) - sin*$^2\psi$ grafiği makaslama gerilmesi (shear stress) olduğunu göstermektedir. Şekil 3.13b'deki elde edilen osilatör (salınım) görüntülü grafik ise, tercihli yönelim nedeniyle incelenen materyal içerisinde homojen olmayan kalıntı gerilme/gerinim durumunun mevcut olduğunu belirtmektedir.



Şekil 3.13. (a) ψ-ayrışması (ψ-splitting), (b) Osilatör (Salınım) için *d-sin*$^2\psi$ grafikleri

3.6. Deneysel Basamaklar

3.6.1. TaN İnce Filmlerin Üretilmesi

Bu tez çalışması kapsamında üretilen ince film kaplamalar, Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesinde bulunan SMART Laboratuvarında bulunan NANOVAK marka bilgisayar kontrollü magnetron saçtırma cihazı (Şekil 3.14) kullanılarak üretildi.



Şekil. 3.14. Smart Laboratuvar bünyesinde bulunan Nanovak marka magnetron saçtırma cihazı

TaN İnce film kaplamaları biriktirmek amacıyla, 2 inch çap ve 0.25 inch kalınlığa sahip tantalum metal hedef kullanılarak, RF reaktif saçtırma tekniğiyle farklı

film büyütme koşullarında dört farklı parametre (alttaş sıcaklığı, azot akış oranı, film biriktirme süresi, alttaş bias gerilimi) değiştirilerek beş farklı seri olmak üzere cam ve paslanmaz çelik alttaişar üzerine toplam 40 adet Tantalum Nitrür ince filmler büyütülmüştür. İnce film kaplamaların nitrürleme işlemi, plazma ortamına reaktif gaz olarak N_2 verilerek, RF reaktif saçtırma tekniğiyle gerçekleştirilmiştir.

3.6.1.1. Farklı Alttaş Sıcaklıklarında Üretilen TaN İnce Filmler (T Serisi)

Alttaşa uygulanan sıcaklığın üretilen TaN ince filmlerin kalıntı gerilme ve tercihli yönelim özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, her bir ince film için RF gücü 200 W, vakum odacığına verilen plazma gazı argon oranı (Ar) %80 ve reaktif gaz olarak vakum odacığına verilen azot (N_2) oranı %20, film biriktirme süresi 30 dakika olacak şekilde ayarlanarak, alttaş sıcaklığı değiştirilerek cam (TG serisi) ve paslanmaz çelik (TS serisi) alttaşlar üzerine 8 farklı TaN ince film üretildi (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Alttaş sıcaklıkları değiştirilerek üretilen TaN ince filmler

Örnek Kodu	Alttaş Türü	RF Gücü (Watt)	Azot Akış Oranı (%)	Alttaş Sıcaklığı (^oC)
TS100 **TG100**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	100
TS200 **TG200**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	200
TS300 **TG300**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	300
TS400 **TG400**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	400

3.6.1.2. Farklı N_2 Akış Oranında Üretilen TaN İnce Filmler (N Serisi)

Vakum odacığına reaktif gaz olarak verilen N_2 akış oranının üretilen TaN ince filmlerin kalıntı gerilme ve tercihli yönelim özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, her bir ince film için RF gücü 200 W, oda sıcaklığında, film biriktirme süresi 30 dakika olacak şekilde ayarlanarak, vakum odacığına reaktif gaz olarak verilen azot (N_2) oranı değiştirilerek, cam ve paslanmaz çelik alttaşlar üzerine 8 farklı TaN ince film üretildi (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. N_2 akış oranı değiştirilerek üretilen TaN ince filmler

Numune Kodu	Alttaş Türü	RF Gücü (Watt)	Ar Akış Oranı (%)	N_2 Akış Oranı (%)
NS3 **NG3**	Paslanmaz Çelik Cam	200	97	3
NS5 **NG5**	Paslanmaz Çelik Cam	200	95	5
NS10 **NG10**	Paslanmaz Çelik Cam	200	90	10
NS20 **NG20**	Paslanmaz Çelik Cam	200	80	20

3.6.1.3. Farklı Film Biriktirme Sürelerinde Üretilen TaN İnce Filmler (M Serisi)

Film biriktirme süresinin üretilen TaN ince filmlerin kalıntı gerilme ve tercihli yönelim özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, her bir ince film için RF gücü 200 W, vakum odacığına verilen plazma gazı argon oranı %80 ve reaktif gaz olarak vakum odacığına verilen azot (N_2) oranı %20 olacak şekilde ayarlanarak, film biriktirme süresi değiştirilerek cam ve paslanmaz çelik alttaşlar üzerine 8 farklı TaN ince film üretildi (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Film biriktirme süresi değiştirilerek üretilen TaN ince filmler

Numune Kodu	Alttaş Türü	RF Gücü (Watt)	N_2 Akış Oranı (%)	Film Biriktirme Süresi (dakika)
MS10 **MG10**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	10
MS20 **MG20**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	20
MS40 **MG40**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	40
MS80 **MS80**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	80

3.6.1.4. %20 N_2 Akış Oranında Alttaş Bias Gerilimi Değiştirilerek Üretilen TaN İnce Filmler (BN20 Serisi)

Alttaş DC bias geriliminde üretilen TaN ince filmlerin kalıntı gerilme ve tercihli yönelim özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, her bir ince film için RF gücü 200 W, vakum odacığına verilen plazma gazı argon oranı %80 ve reaktif gaz olarak vakum odacığına verilen azot (N_2) oranı %10, film biriktirme süresi 30 dakika olacak şekilde ayarlanarak, alttaş DC bias gerilimi değiştirilerek cam ve paslanmaz çelik alttaşlar üzerine 8 farklı TaN ince film üretildi (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. %20 azot akış oranında alttaş bias gerilimi değiştirilerek üretilen TaN ince filmler

Numune Kodu	Alttaş Türü	RF Gücü (Watt)	N_2 Akış Oranı (%)	Alttaş Bias Gerilimi (Volt)
BN20S200 **BN20G200**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	-200
BN20S100 **BN20G100**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	-100
BN20S50 **BN20G50**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	-50
BN20S25 **BN20G25**	Paslanmaz Çelik Cam	200	20	-25

3.6.1.5. %10 N_2 Akış Oranında Alttaş Bias Gerilimi Değiştirilerek Üretilen TaN İnce Filmler (BN10 Serisi)

Alttaş DC bias geriliminde üretilen TaN ince filmlerin kalıntı gerilme ve tercihli yönelim özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla, her bir ince film için RF gücü 200 W, vakum odacığına verilen plazma gazı argon oranı %80 ve reaktif gaz olarak vakum odacığına verilen azot (N_2) oranı %10, film biriktirme süresi 30 dakika olacak şekilde ayarlanarak, alttaş DC bias gerilimi değiştirilerek cam ve paslanmaz çelik alttaşlar üzerine 8 farklı TaN ince film üretildi (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. %10 azot akış oranında alttaş bias gerilimi değiştirilerek üretilen TaN ince filmler

Numune Kodu	Alttaş Türü	RF Gücü (Watt)	N_2 Akış Oranı (%)	Alttaş Bias Gerilimi (Volt)
BN10S200 **BN10G200**	Paslanmaz Çelik Cam	200	10	-200
BN10S100 **BN10G100**	Paslanmaz Çelik Cam	200	10	-100
BN10S50 **BN10G50**	Paslanmaz Çelik Cam	200	10	-50
BN10S25 **BN10G25**	Paslanmaz Çelik Cam	200	10	-25

3.6.2. Analiz Yöntem ve Parametreleri

3.6.2.1. XRD *θ-2θ* Ölçümleri

Bu tez çalışması kapsamında, cam alttaşlar üzerinde biriktirilen TaN ince filmlerin Bragg kırınım piklerini ele etmek, kristalik yapıda olduklarını tespit etmek ve faz analizlerini yapmak amacıyla Marmara Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan Rigaku Ultima (Cu K_α, λ = 1.54 Å, V = 40 kV, I = 30 mA) model XRD difraktometresi kullanılarak, XRD *θ-2θ* taraması ölçümleri gerçekleştirildi. Bütün örnekler için ölçümler, $2\theta = 30^o–90^o$ aralığında, $\Delta 2\theta = 1^o$ ve 1 dakika/basamak olacak şekilde gerçekleştirildi.

Bu tez çalışması kapsamında, paslanmaz çelik alttaşlar üzerinde biriktirile TaN ince filmlerin Bragg kırınım piklerini ele etmek ve kristalik yapıda olduklarını tespit etmek amacıyla, Almanya'nın Düsseldorf şehrinde bulunan, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH bünyesinde bulunan Bruker D8 (Co K_α, λ=1.79 Å, V= 40 kV, I= 30 mA) model XRD difraktometresi kullanılarak, XRD *θ-2θ* taraması ölçümleri gerçekleştirildi. Bütün örnekler için ölçümler, $2\theta = 20^o – 130^o$ aralığında, $\Delta 2\theta = 0.03^o$ ve veri toplama hızı 3 saniye/basamak olacak şekilde gerçekleştirildi. Ölçümlere başlamadan önce üzerine TaN ince film biriktirilmeyen paslanmaz çelik alttaş için XRD ölçümleri gerçekleştirildi, böylece kristalik yapıda olan paslanmaz çelik alttaştan dolayı meydana gelen kırınım pikleri tespit edildi.

3.6.2.2. XRD İle Kalıntı Gerilme Ölçümleri

Bu tez çalışması kapsamında, üretim sürecinde film biriktirme parametreleri değiştirilerek üretilen ince film kaplamaların üretim koşulları ve biriktirme sürecinden kaynaklanan kalıntı gerilmelerin film üretim koşullarına bağlı değişimi ve film üretim koşullarının kalıntı gerilmelerin türü ve değerleri hakkında bilgi edebilmek aracılığıyla XRD kalıntı gerilme ölçümleri $sin^2\psi$ tekniği kullanılarak yapıldı.

Cam alttaşlar üzerinde biriktirilen TaN ince filmlerin kalıntı gerilme analizlerini yapmak için, XRD θ-2θ taraması sonuçlarından elde edilen d(111) düzlemi üzerinden ve bu düzlemin elde edildiği $2\theta = 35{,}8773^o$ piki etrafında farklı ψ (tilt) açılarında tilting tekniği kullanılarak gerinim ölçümleri gerçekleştirildi. İlgili ölçümler Marmara Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan Rigaku Ultima model XRD difraktometresi kullanılarak, kalıntı gerilme modunda $\Phi = 0^o$ ve $\psi = 0^o$, 10^o, 18^o, 30^o, -10^o, -18^o, -30^o, -45^o ve -60^o açılarında gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak, $\psi = 0^o$, -10, -18^o, -30^o, -45^o ve -60^o açıları için elde edilen d(111) değerleri kullanılarak, TaN ince filmler için $d(111) - sin^2\psi$ grafikleri çizildi.

Paslanmaz çelik alttaşlar üzerinde biriktirilen TaN ince filmlerin kalıntı gerilme analizlerini yapmak için, XRD θ-2θ taraması sonuçlarından elde edilen TaN fazında olan örnekler için d(111) düzlemi üzerinden ve bu düzlemin elde edildiği $2\theta = 41{,}650^o$ piki ve $TaN_{0.1}$ fazında olan örnekler için $d(110)$ üzerinden ve bu düzlemin elde edildiği $2\theta = 44{,}114^o$ piki etrafında farklı ψ (tilt) açılarında tilting tekniği kullanılarak gerinim ölçümleri gerçekleştirildi. İlgili ölçümler Seifert marka (Co K_α, 40 kV, 30 mA, 1.79 Å) XRD difraktometresi kullanılarak, kalıntı gerilme modunda $\Phi = 0^o$ ve $\psi = -60^0 - 60^o$ arasında dokuz farklı ψ açısında ayarlanarak gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen veriler yardımıyla, TaN (111) fazında olan örnekler için elde edilen $d(111)$ değerleri kullanılarak, beş farklı ψ açısına karşılık $d(111) - sin^2\psi$ ve $TaN_{0.1}$ (110) fazında olan örnekler için elde edilen $d(110)$ değerleri kullanılarak, beş farklı ψ açısına karşılık $d(110) - sin^2\psi$ grafikleri çizildi.

3.6.2.3. XRD İle Pole Figure Ölçümleri

Bu tez çalışması kapsamında, paslanmaz çelik alttaşlar üzerinde biriktirilen TaN ince filmlerin tercihli yönelim analizlerini yapmak için, XRD θ-2θ taraması sonuçlarından elde edilen TaN fazında olan örnekler için (111), (200) ve (222) düzlemleri ve $TaN_{0.1}$ fazında olan örnekler için (110), (200) ve (211) düzlemleri etrafında Seifert marka (Co K_α, 40 kV, 30 mA, 1.79 Å) model XRD difraktometresi kullanılarak, Pole Figure modunda $\Phi = 0^o - 360^o$ (72 basamak) ve $\chi/\psi = 0^0 - 85^o$ (18 basamak) şekilde ayarlanarak toplam 1296 Φ ve ψ kombinasyonlarında, 2 saniye/basamak olacak şekilde gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde TaN ince filmler için pole figure görüntüleri elde edildi.

3.6.2.4. GIWAXS İle Tercihli Yönelim Ölçümleri

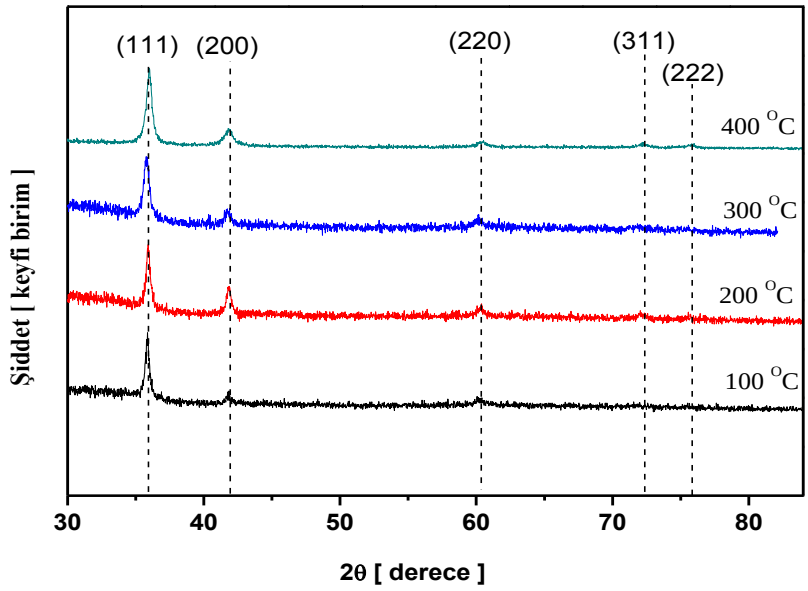
Bu tez çalışması kapsamında, cam alttaşlar üzerine farklı film büyütme koşullarında üretilen TaN ince filmlerin tercihli yönelim analizlerini yapmak için, İtalya'nın Bari şehrinde bulunan Istituto di Cristallografia (IC-CNR) X-ray microimaging laboratory (XM-LAB) bünyesindeki GIWAXS (Cu K_α, λ = 1.54 Å, V = 45 kV, I = 55 mA) cihazıyla ölçümler yapıldı (Altamura ve ark., 2012). Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen verilerden yararlanarak, TaN ince filmler için $I - q$ ve I - 2θ grafikleri elde edildi ve GIWAXS cihazına bağlı 2-boyutlu detektörden ilgili TaN ince filmlerin kristaloğrafik yönelimleri hakkında bilgi edinmek için GIWAXS görüntüleri elde edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında farklı film biriktirme koşullarında ve farklı alttaşlar üzerine biriktirilen TaN ince filmlerin sonuçları verilmiştir. Farklı film biriktirme koşullarında üretilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ,* GIWAXS ve XRD kalıntı gerilme sonuçları ve paslanmaz çelik üzerinde biriktirilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ,* XRD pole figure ve XRD kalıntı gerilme sonuçları verilmiştir.

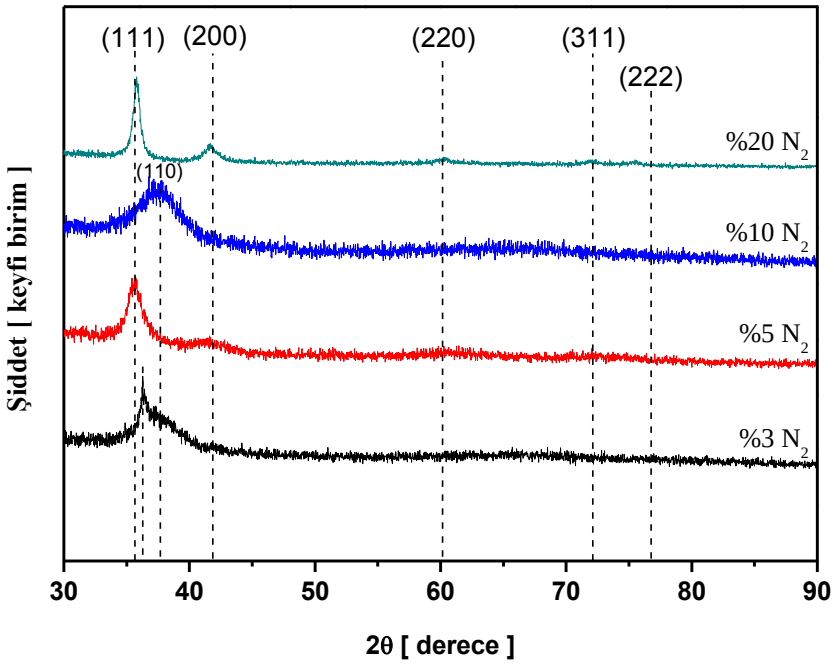
4.1. Cam Alttaş Üzerinde Biriktirilen TaN İnce Filmlerin Sonuçları

4.1.1. XRD *θ-2θ* Sonuçları



Şekil 4.1. TG serisi için XRD sonuçları

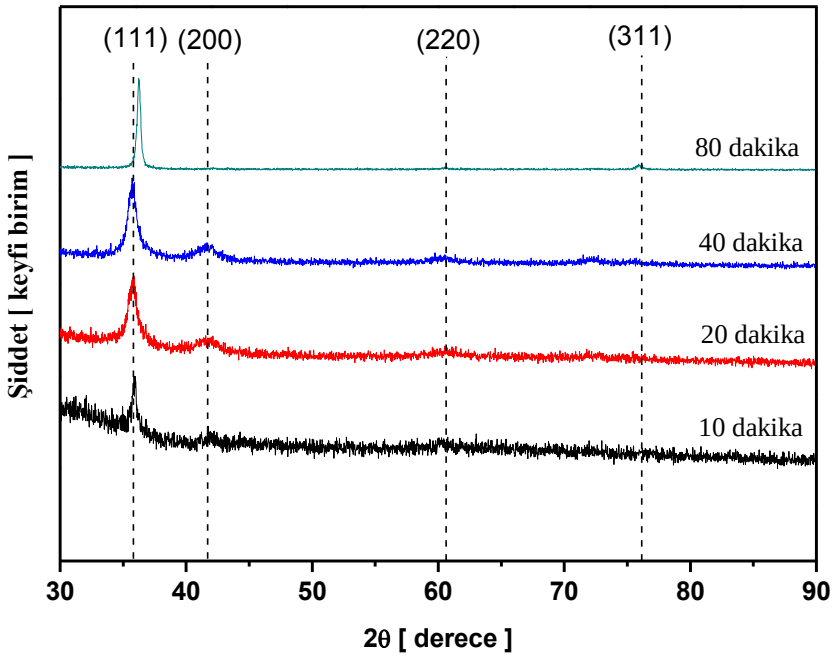
Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, bu serideki bütün örneklerin hepsinin kübik TaN fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu elde edilen piklerin tamamı kübik TaN fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-032-1283). Bu serideki diğer alttaş sıcaklığına bağlı ince filmlerden elde edilen piklerden farklı olarak, 200 °C alttaş sıcaklığında üretilen ince film için 2θ = 72,025° açısında TaN (311) piki, 400 °C alttaş sıcaklığında üretilen ince film için 2θ = 72,025° ve 75,961° açılarında sırasıyla TaN (311) ve TaN (222) pikleri gözlendi (Şekil 4.1).



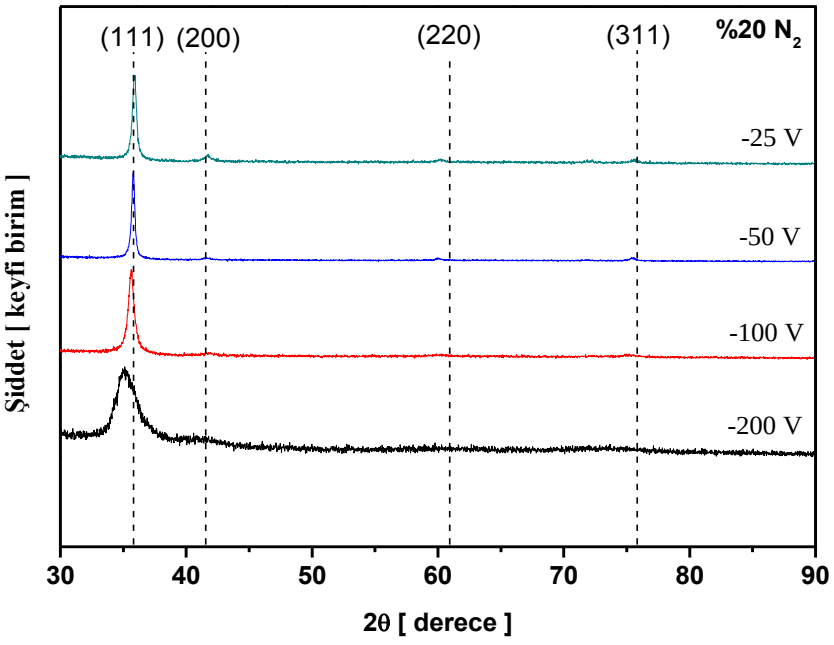
Şekil 4.2. NG serisi için XRD sonuçları

Farklı N_2 akış oranlarında biriktirilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, %20 N_2 akış oranında üretilen ince filmin kübik TaN fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu bu örnek için elde edilen piklerin tamamının kübik TaN fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-032-1283). Bu serideki %3 ve %5 N_2 akış oranlarında üretilen ince filmlerin sadece TaN (111) piklerine sahip oldukları görülmüştür. %10 N_2 akış oranında üretilen ince filmde kübik $TaN_{0.1}$ (110) piki gözlendi (PDF kart no: 00-25-1278) (Şekil 4.2).

Farklı film biriktirme sürelerinde üretilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, bu serideki bütün örneklerin hepsinin kübik TaN fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu elde edilen piklerin tamamı kübik TaN fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-032-1283). Bu serideki diğer ince filmlerden elde edilen piklerden farklı, 20 dakika film biriktirme süresinde üretilen ince film için 2θ = 42,117^o açısında TaN (200) piki, 40 dakika film biriktirme süresinde ince film için 2θ = 59,732^o ve 59,732^o açılarında sırasıyla TaN (200) ve TaN (220) pikleri gözlendi (Şekil 4.3).



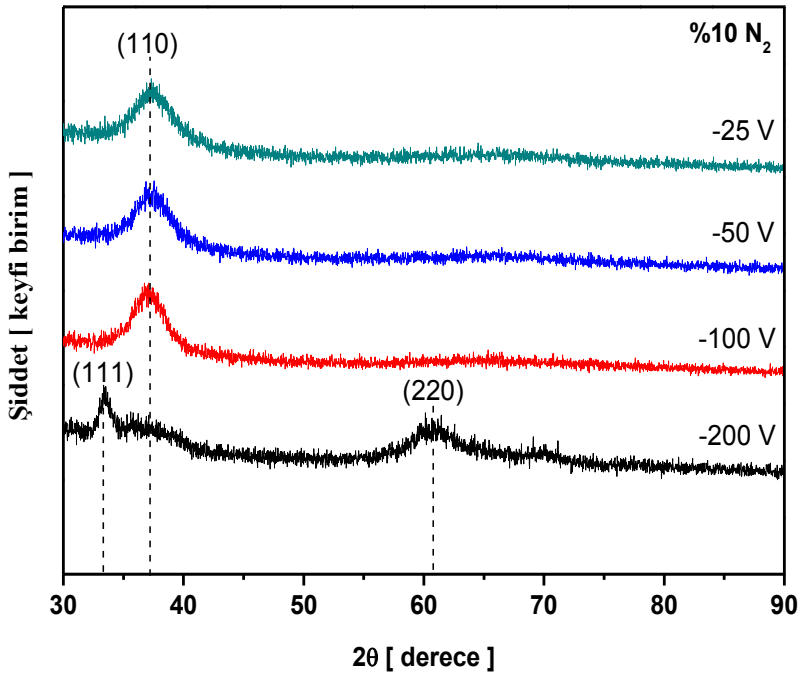
Şekil 4.3. MG serisi için XRD sonuçları



Şekil 4.4. BN20G serisi için XRD sonuçları

%20 N_2 akış oranında ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, bu

serideki bütün örneklerin hepsinin kübik TaN fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu elde edilen piklerin tamamı kübik TaN fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-032-1283). -200 V alttaş bias geriliminde üretilen ince film için sadece TaN (111) piki, -100 V alttaş bias geriliminde üretilen ince film için TaN (111) ve TaN (200) pikleri tespit edildi. -50 ve -25 V alttaş bias geriliminde üretilen ince filmler için TaN (111) ve TaN (200) piklerinin yanı sıra TaN (311) ve TaN (222) pikleri tespit edildi (Şekil 4.4).



Şekil 4.5. BN10G serisi için XRD sonuçları

%10 N_2 akış oranında ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, -100, -50 ve -25 V alttaş bias gerilimlerinde üretilen ince filmlerin kübik $TaN_{0.1}$ fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu elde edilen piklerin $TaN_{0.1}$ fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-025-1278). -200 V alttaş bias geriliminde üretilen ince filmin ise kübik TaN (111) ve TaN (220) piklerine sahip olduğu tespit edilmiştir (PDF kart no: 00-032-1283) (Şekil 4.5).

Cam alttaş üzerine farklı film üretim parametrelerinde biriktirilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçlarına bakılarak, -10 N_2 akış oranında ve farklı alttaş bias gerilimlerinde üretilen ince film serisi dışındaki diğer serilerdeki ince filmlerin kübik TaN fazında kristallendikleri ve en şiddetli pik olarak *2θ* = 35,87^o TaN (111) pikine sahip oldukları tespit edilmiştir. TaN fazında kristallenen örneklerin tümü için (111) yönelimindeki pikin dominant pik olduğu, bununla beraber örneklerde minör (200), (220), (311) ve (222) yönelimleri olduğu tespit edilmiştir. $TaN_{0.1}$ fazında kristallenen örnekler ise sadece (110) yönelimine sahip piki içerdikleri tespit edilmiştir. XRD *θ-2θ* ölçümlerinden elde edilen sonuçlara bakılarak, (111) yönelimine sahip grainlerin (taneciklerin) alttaş yüzeyine paralel olarak tercihli yönelime sahip olduğu görülmektedir. TaN fazında kristallenen örnekler için X-Işınları kalıntı gerilme ölçümleri (111) piki üzerinden yapıldı.

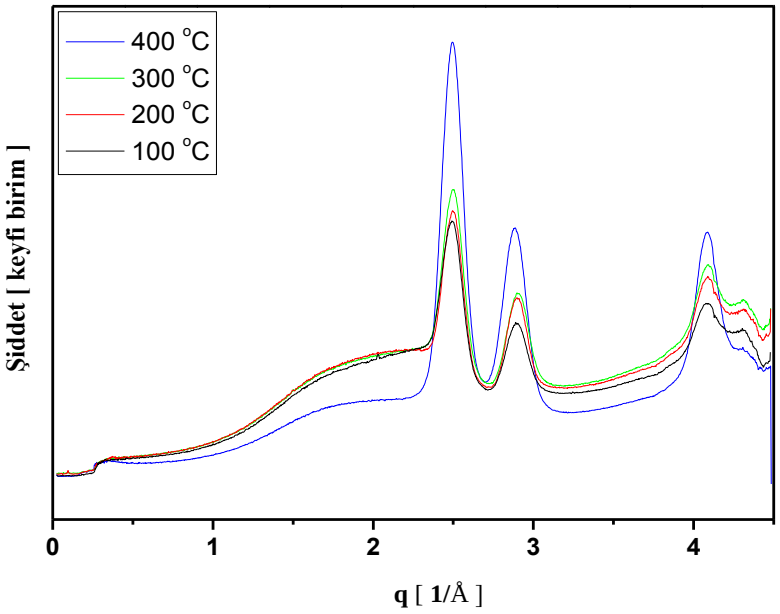
XRD *θ-2θ* taraması ölçümleri sonucunda Bragg kırınım pikinin elde edildiği düzlem *(hkl)*, bu düzlem için elde edilen maksimum şiddet (I_{max}), Bragg kırınım pikinin elde edildiği *2θ* açı değeri, elde edilen atomik düzlemler *arası d(hkl),* maksimum pik yarı genişlik (FWHM) ve kristalit boyut parametrelerine ait elde edilen veriler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Cam alttaşlar üzerine biriktirilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* analiz sonuçları

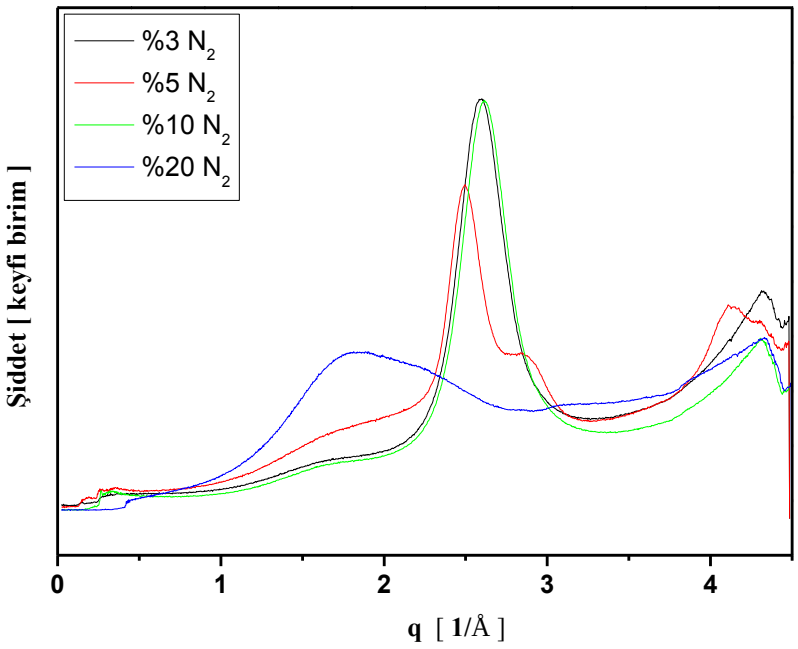
Örnek Kodu	hkl	I_{max} (cps)	2θ (°)	d(hkl) (Å)	FWHM (°)	Kristalit Boyut (Å)
TG100	TaN (111)	345	35,860	2,50217	0,335	267,7
	TaN (200)	113	41,834	2,15763	0,167	566,1
	TaN (220)	90,1	60,047	1,53949	0,209	486,6
TG200	TaN (111)	300	35,909	2,49887	0,313	296,8
	TaN (200)	155	41,836	2,15751	0,364	259,8
	TaN (220)	98	60,355	1,53238	0,248	411,5
	TaN (311)	72	72,025	1,31011	0,360	303,1
TG300	TaN (111)	281	35,786	2,50712	0,447	207,3
	TaN (200)	117	41,878	2,15544	0,340	278,0
	TaN (220)	96,1	60,167	1,53671	0,318	321,2
TG400	TaN (111)	788	35,955	2,49308	0,407	227,9
	TaN (200)	221	41,855	2,15658	0,587	161,0
	TaN (220)	110	60,526	1,52859	0,459	222,7
	TaN (311)	97,3	72,160	1,30801	0,163	671,5
	TaN (222)	85,3	75,961	1,25172	0,237	473,1
NG3	TaN (111)	300	36,227	2,47436	0,480	193,5
NG5	TaN (111)	296	35,747	2,50980	1,025	90,5
NG10	$TaN_{0.1}$ (110)	213	36,777	2,44184	1,866	49,8
NG20	TaN (111)	605	35,794	2,50663	0,579	160,1
	TaN (200)	180	41,677	2,16539	0,896	105,4
	TaN (220)	100	60,252	1,53477	0,622	164,2
	TaN (220)	81,1	72,328	1,30538	0,595	183,6
	TaN (311)	79,9	75,479	1,25850	0,332	336
MG10	TaN (111)	184	35,963	2,49520	0,034	278,2
MG20	TaN (111)	293	35,865	2,50182	0,622	149,1
	TaN (200)	114	42,117	2,14375	0,960	98,5
MG40	TaN (111)	314	35,710	2,51231	0,706	131,4
	TaN (200)	97,8	41,649	2,16677	0,780	121,0
	TaN (220)	63,2	59,732	1,54687	0,865	117,6
	TaN (311)	57,0	71,492	1,31858	0,807	134,7
MG80	TaN (111)	861	36,249	2,47617	0,297	313,0
BN20G200	TaN (111)	426	35,086	2,55558	1,6683	55,0
BN20G100	TaN (111)	1147	35,621	2,51842	0,527	176,0
	TaN (200)	107	41,932	2,15280	0,493	191,9
BN20G50	TaN (111)	2117	35,790	2,50690	0,291	319,1
	TaN (200)	127	41,620	2,16822	0,297	318,0
	TaN (220)	120	60,009	1,54039	0,239	426,1
	TaN (311)	135	75,364	1,26015	0,297	375,2
BN20G25	TaN (111)	1141	35,889	2,68158	0,364	254,6
	TaN (200)	155	41,732	1,53801	0,299	315,9
	TaN (220)	93,2	60,168	1,35848	0,529	192,9
	TaN (311)	94,0	75,725	2,42040	0,293	381,7
BN10G200	TaN (111)	190	33,387	2,68158	0,620	148,7
	TaN (220)	143	60,111	1,53801	1,301	78,4
BN10G100	$TaN_{0.1}$ (110)	253	37,115	2,42040	2,259	41,2
BN10G50	$TaN_{0.1}$ (110)	240	37,493	2,39681	2,39681	49,0
BN50G25	$TaN_{0.1}$ (110)	240	37,319	2,40764	2,40764	47,4

4.1.2. TaN İnce Filmlerin GIWAXS İle Tercihli Yönelim Sonuçları

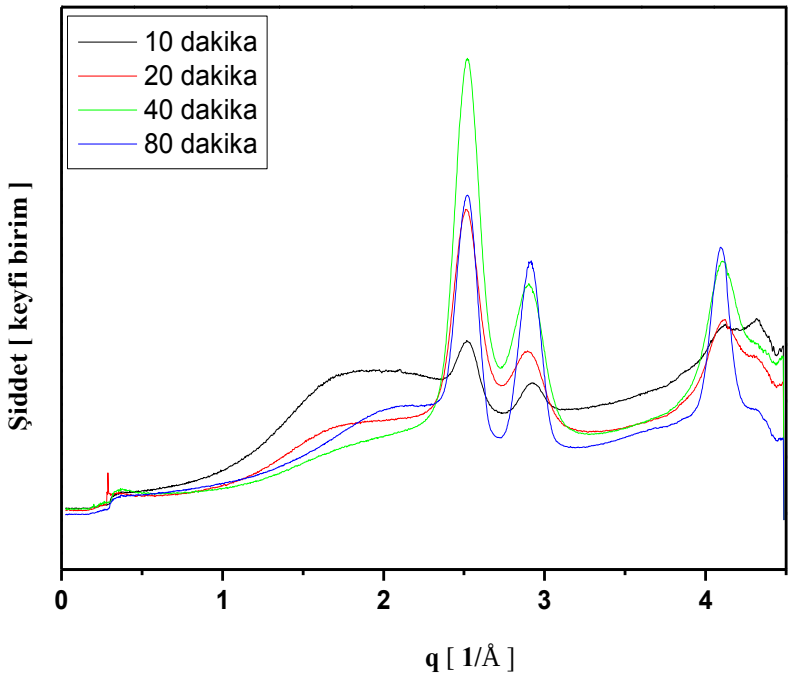
4.1.2.1. GIWAXS Ölçümlerinden Elde Edilen *I* – *q* Grafikleri



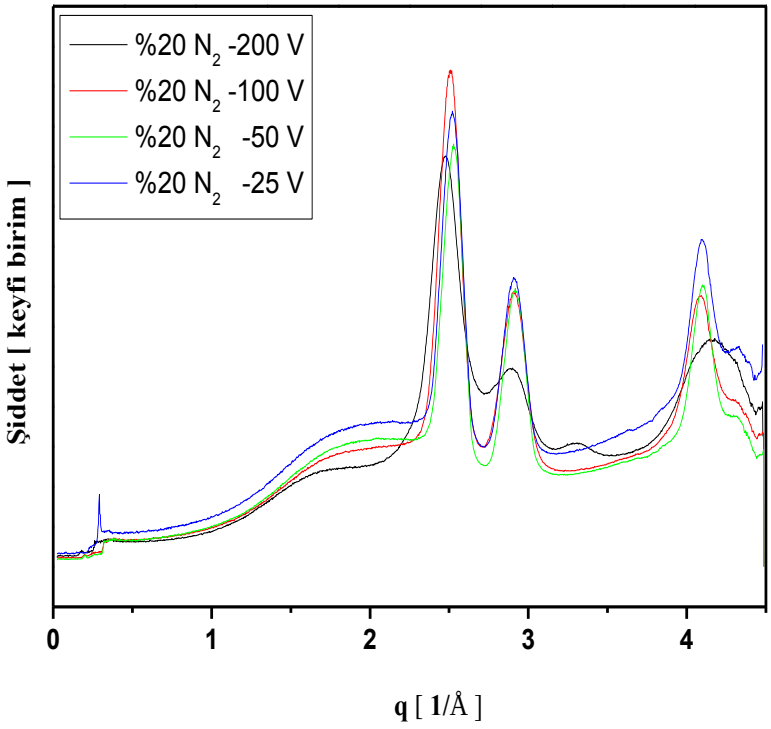
Şekil 4.6. TG serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği



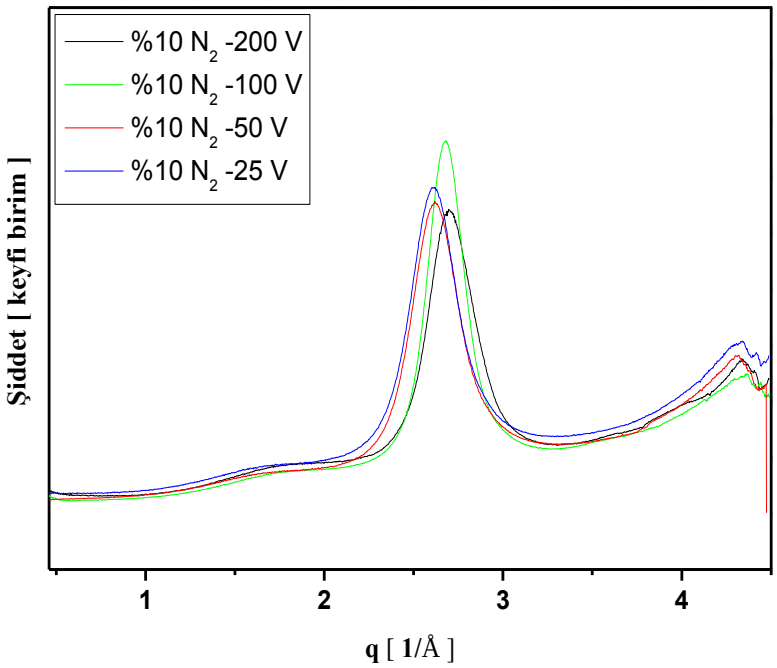
Şekil 4.7. NG serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği



Şekil 4.8. MG serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği

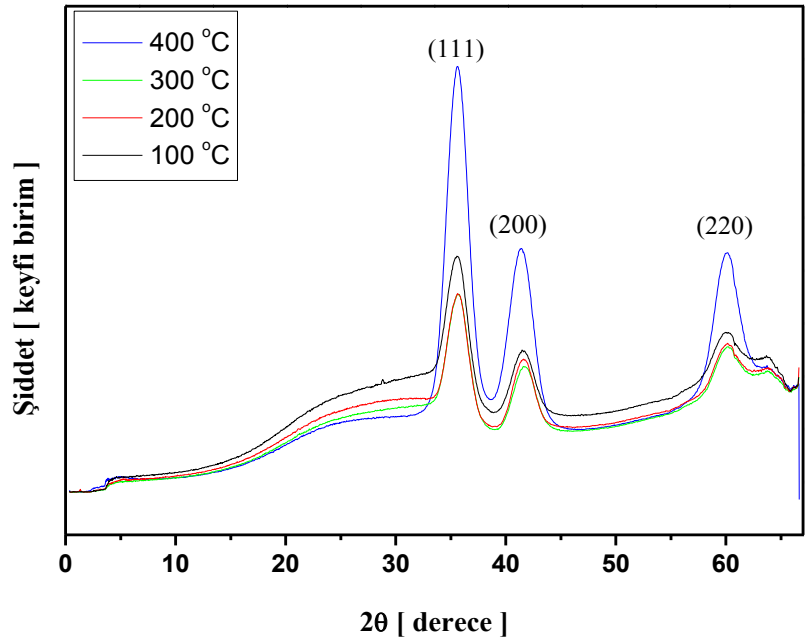


Şekil 4.9. BN20G serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği

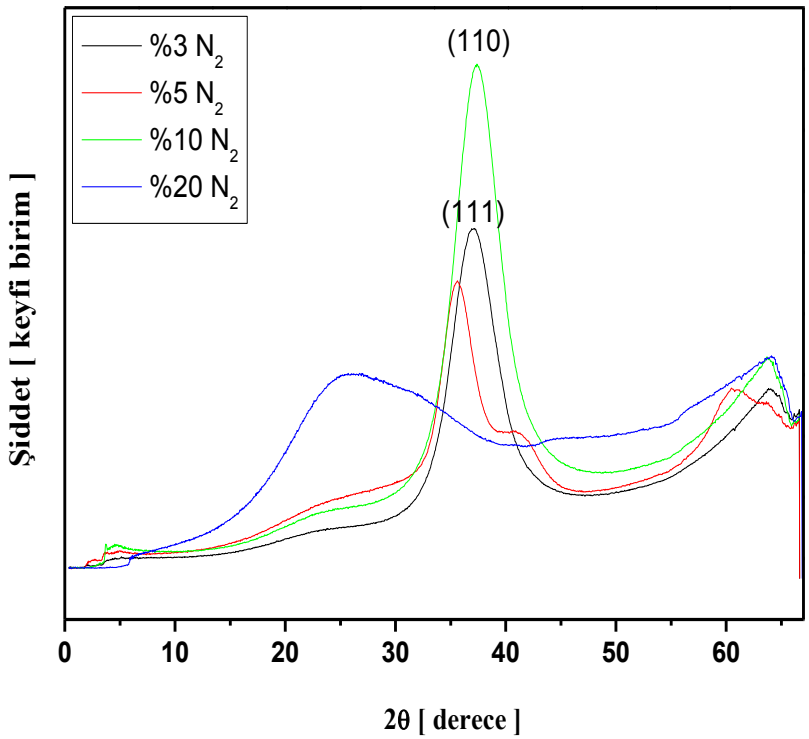


Şekil 4.10. BN10G serisi için GIWAXS *I* – *q* grafiği

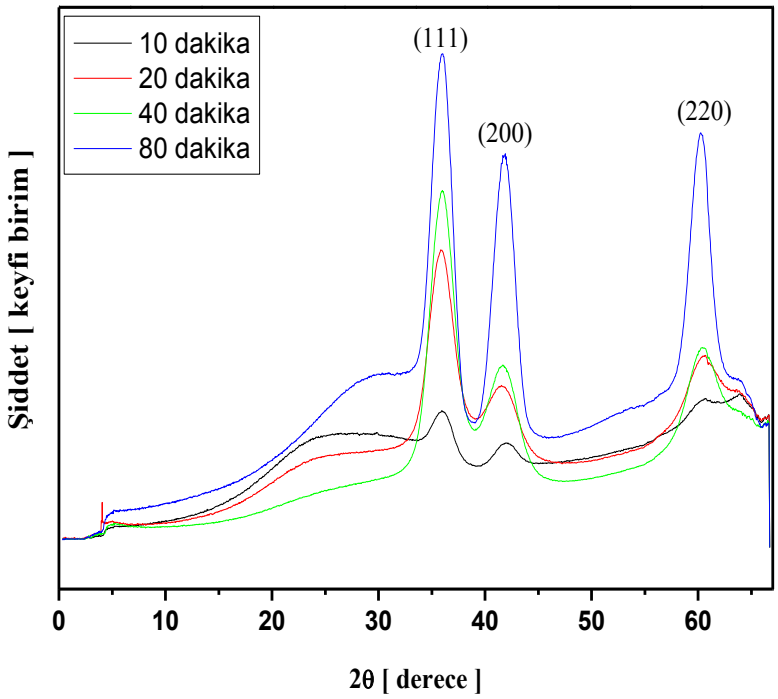
4.1.2.2. GIWAXS Ölçümlerinden Elde Edilen *I - 2θ* Grafikleri



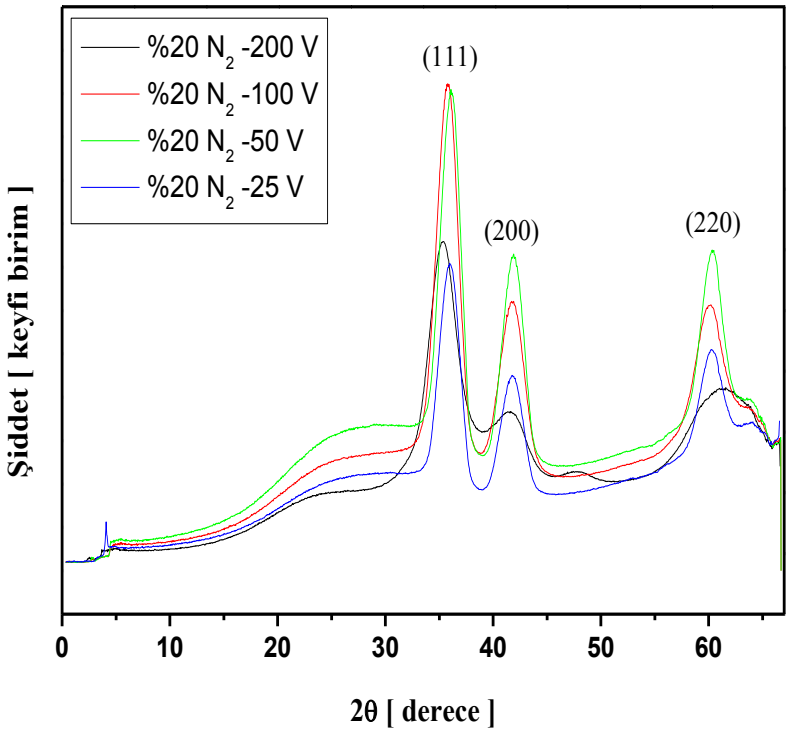
Şekil 4.11. TG serisi için GIWAXS *I – 2θ* grafiği



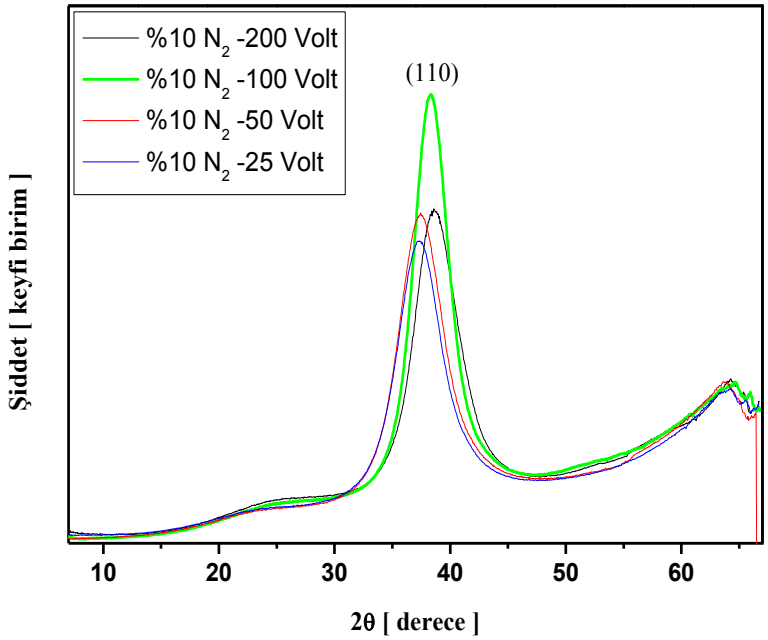
Şekil 4.12. NG serisi için GIWAXS *I – 2θ* grafiği



Şekil 4.13. MG serisi için GIWAXS *I – 2θ* grafiği



Şekil 4.14. BN20G serisi için GIWAXS *I – 2θ* grafiği



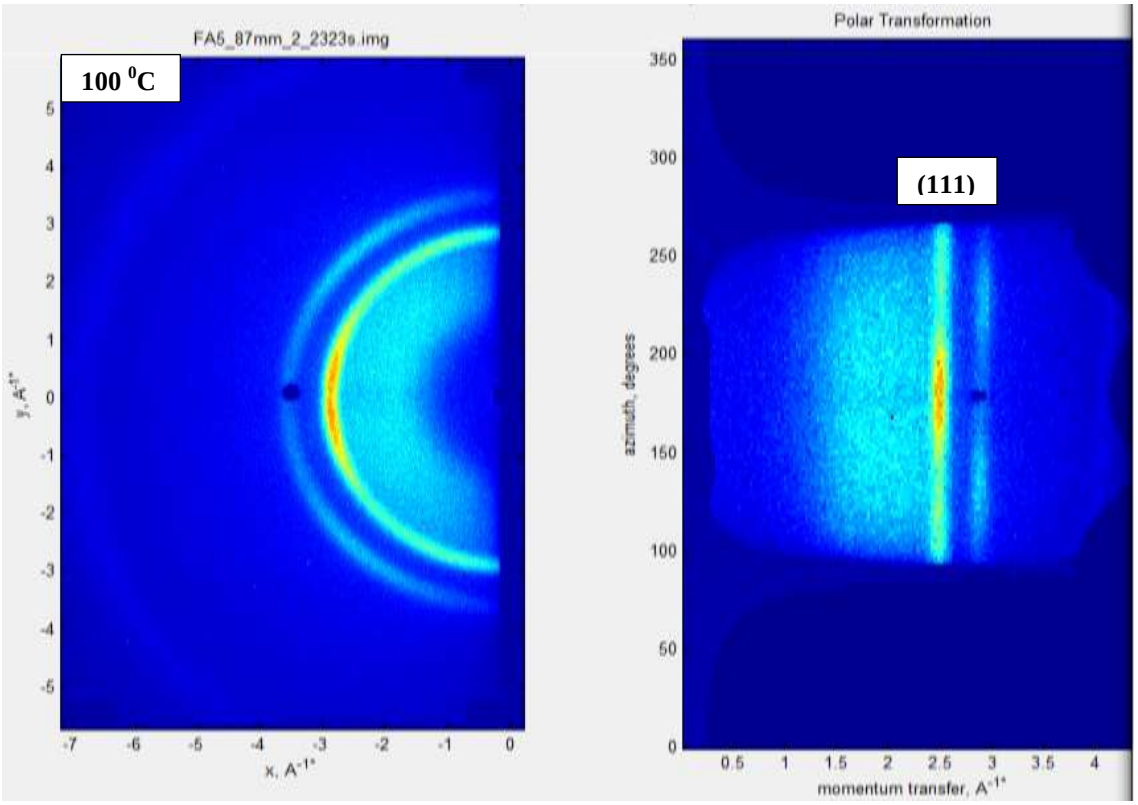
Şekil 4.15. BN10G serisi için GIWAXS *I – 2θ* grafiği

Bilindiği gibi XRD *θ-2θ* ölçümlerinde X-ışınları kaynağı ve detektör eşzamanlı ve simetrik olarak hareket etmektedir. Böylelikle bu şekilde yapılan ölçümlerde incelenen örneğin yüzeyine paralel olarak yönelmiş düzlemlerden meydana gelen yansımalardan elde edilen kırınım pikleri elde edilmektedir. Alttaş yüzeyine paralel olarak yani diğer bir ifadeyle düzlemsel olmayan (out-of-plane) olarak adlandırılan kırınım pikleri elde edilmektedir. Dolayısıyla bu ölçümler sadece incelenen örneğin alttaş yüzeyine paralel olarak yönlenmiş düzlemlerin tercihli yönelim durumlarıyla ilgili bilgi vermektedir yani bu ölçümlerde alttaş yüzeyine dik olarak yönlenmiş yani düzlemsel (in-plane) olarak yönelmiş düzlemlerden dolayı meydana gelebilecek yansımalar detekte edilemediğinden, alttaş yüzeyine dik olarak yönlenmiş düzlemlerin yönelim durumlarıyla ilgili bilgi elde edilememektedir. Bu nedenle de incelenen örneğin içerisindeki kristaloğrafik düzlemlerden hangisinin baskın olduğu ve bu baskın yönelimlerin bir tercihli yönelim durumunda olup olmadığıyla ilgili kesin bir bilgi elde edilememektedir. Bu nedenle de, XRD pole figure ölçümleriyle incelenen örnek içerisindeki kristaloğrafik yönelimlerin iki boyutlu pole figure gösterimleri ortaya çıkarılmakta veya GIWAXS tekniğiyle elde edilen iki boyutlu detektör görüntüleri aracığıyla incelenen örnek içerisindeki kristaloğrafik yönelimlerle ilgili veri elde

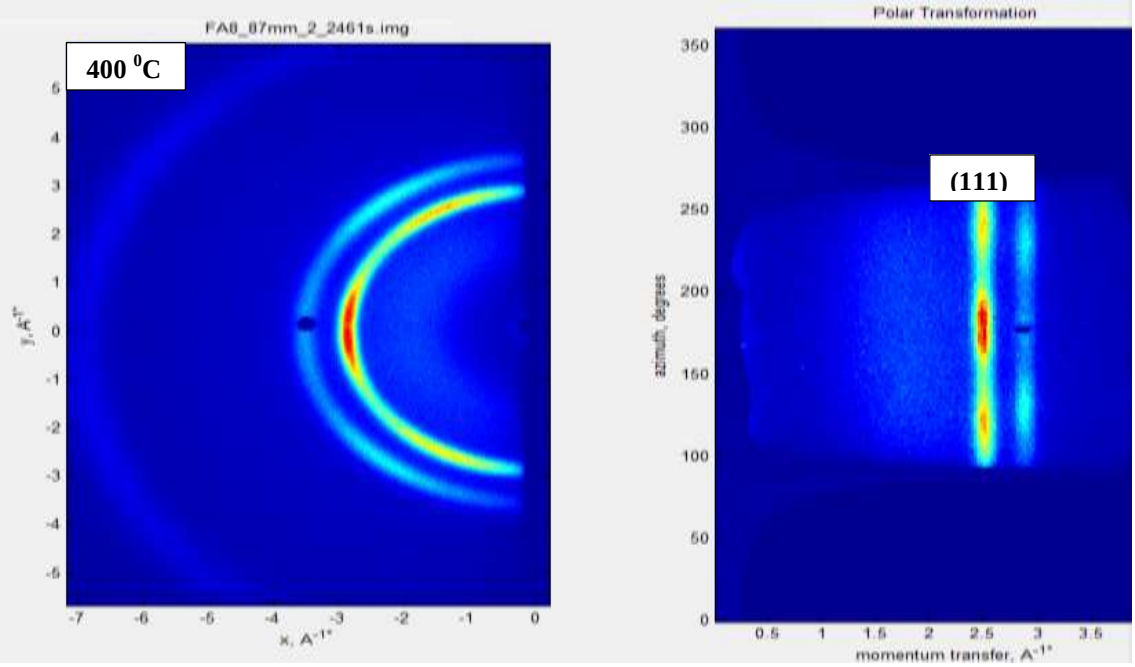
edilmektedir. Yapılan GIWAXS ölçümleri sonrasında elde edilen *I - q* ve *I - 2θ*, XRD *θ-2θ* sonuçlarıyla uyumlu olduğu görüldü. Yani XRD *θ-2θ* ölçümlerinden elde edilen kırınım piklerinden farklı olarak, GIWAXS ölçümlerinden herhangi farklı bir kırınım piki elde edilmedi.

4.1.2.3. GIWAXS İki Boyutlu Detektör Görüntüleri

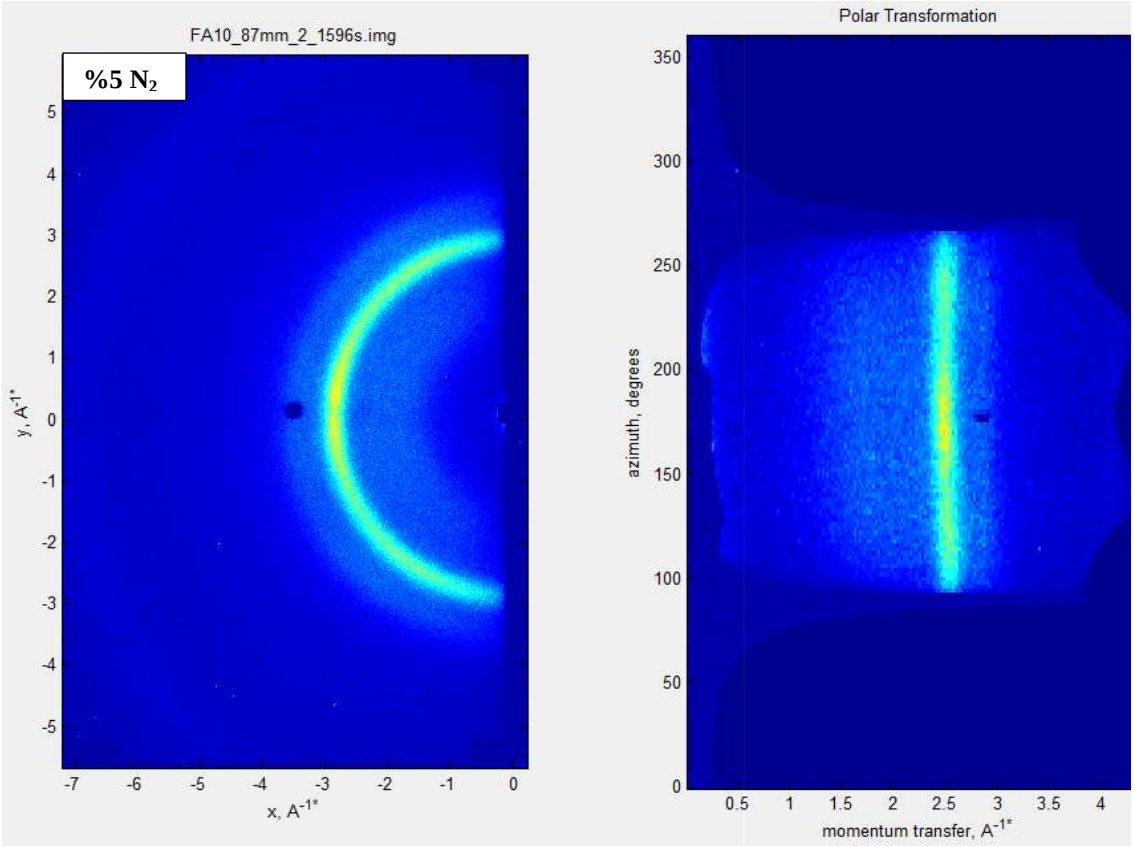
2-boyutlu detektör yardımıyla elde edilen GIWAXS görüntülerinde, y ile gösterilen dikey eksen incelenen ince filmin yüzeyine paralel olan ekseni, x ile gösterilen yatay eksen ise, incelenen ince filmin yüzeyine dik olan ekseni temsil etmektedir.



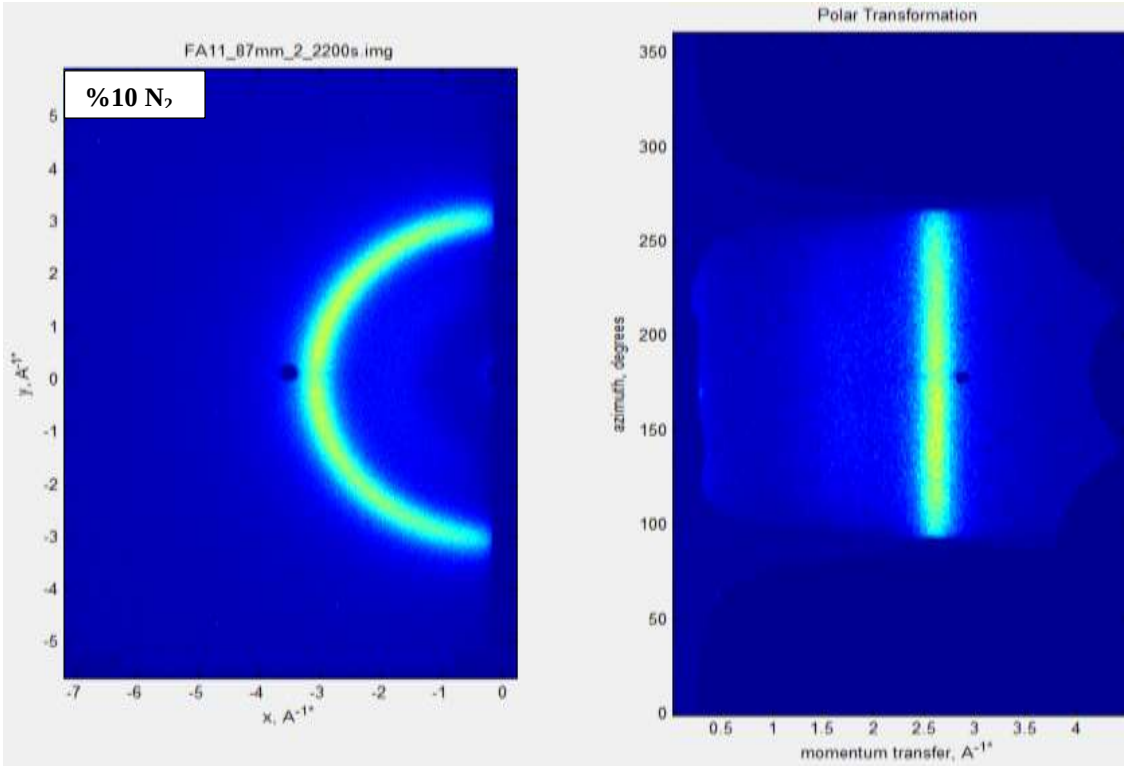
Şekil 4.16. 100 °C alttaş sıcaklığında üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü



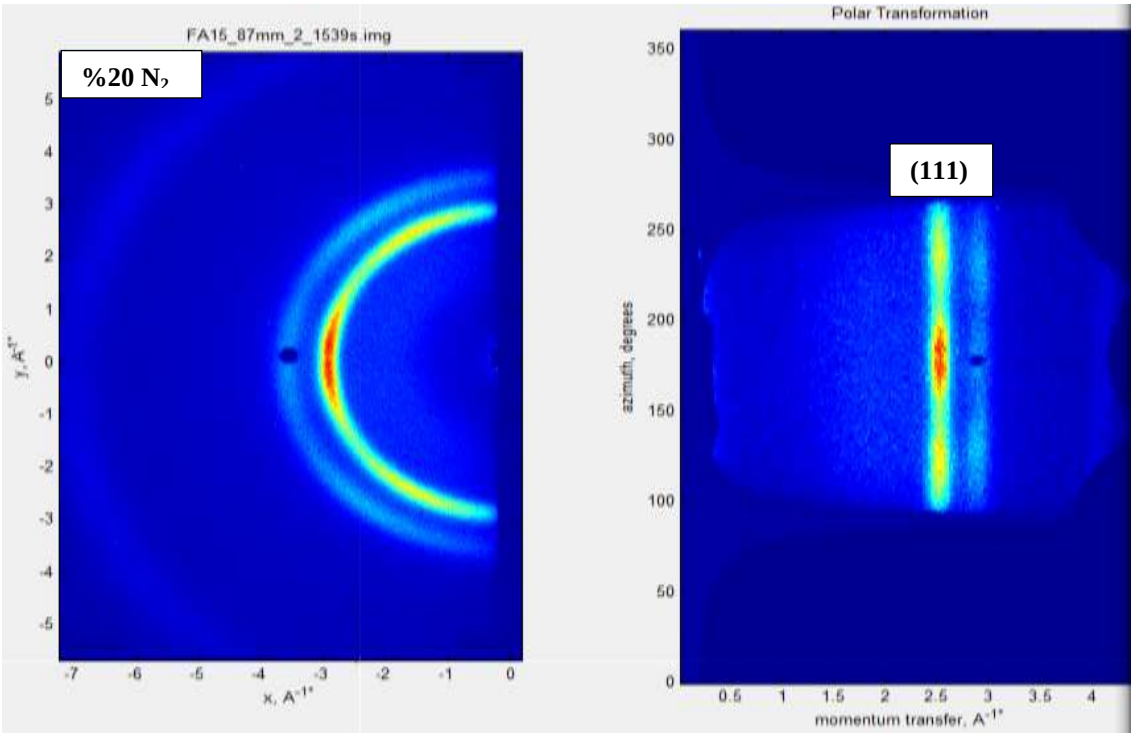
Şekil 4.17. 400 ^{o}C alttaş sıcaklığında üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü



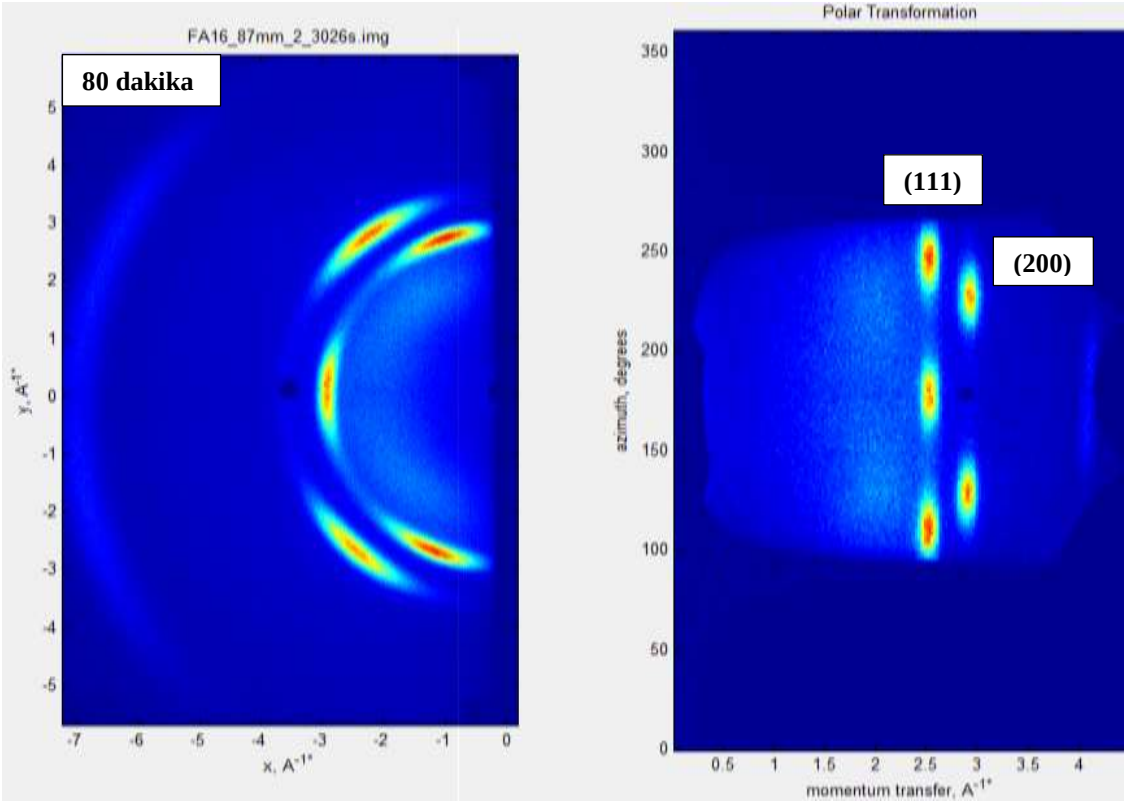
Şekil 4.18. %5 N_2 akış oranında üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü



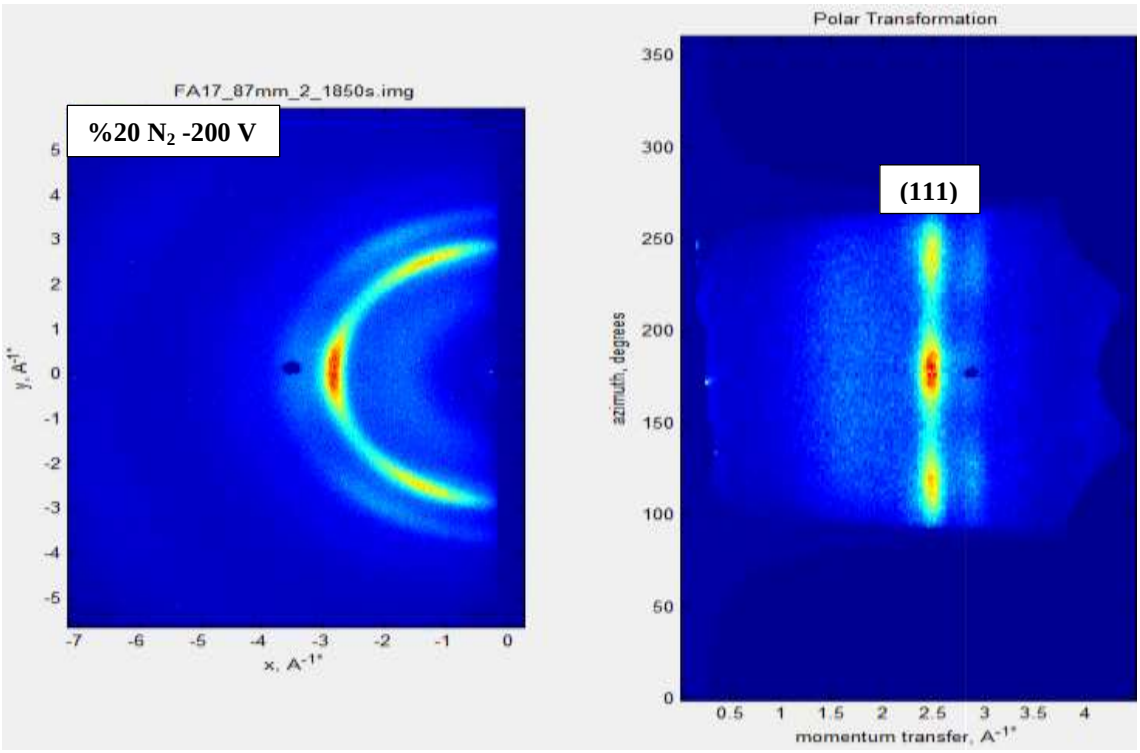
Şekil 4.19. %10 N_2 akış oranında üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü



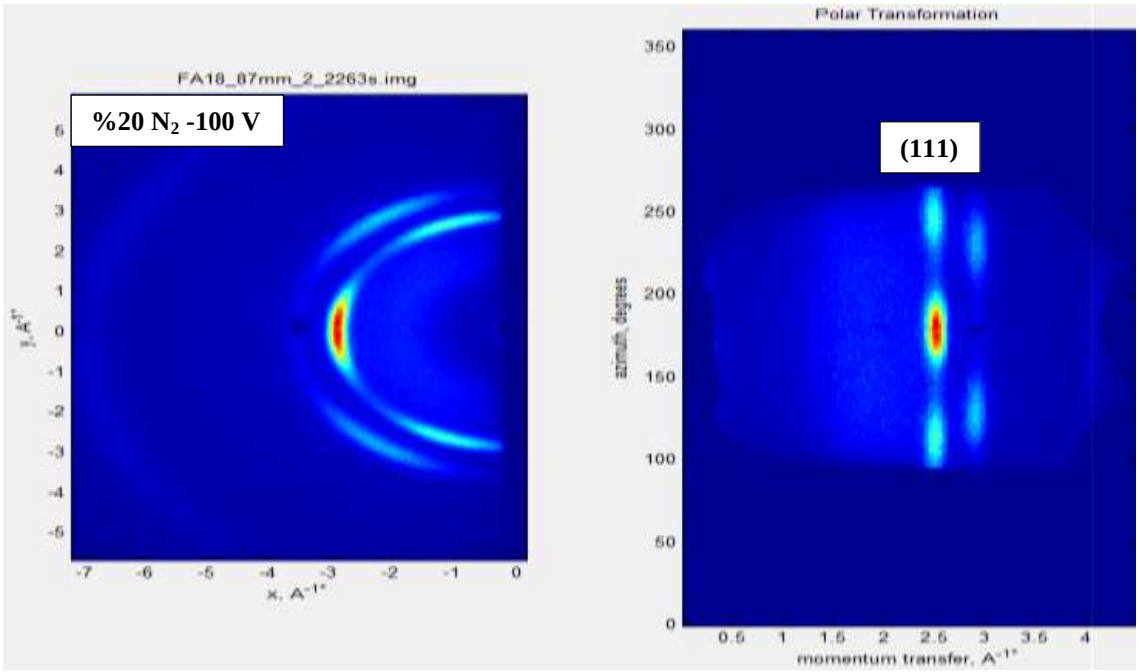
Şekil 4.20. 40 dakika film biriktirme süresinde üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü



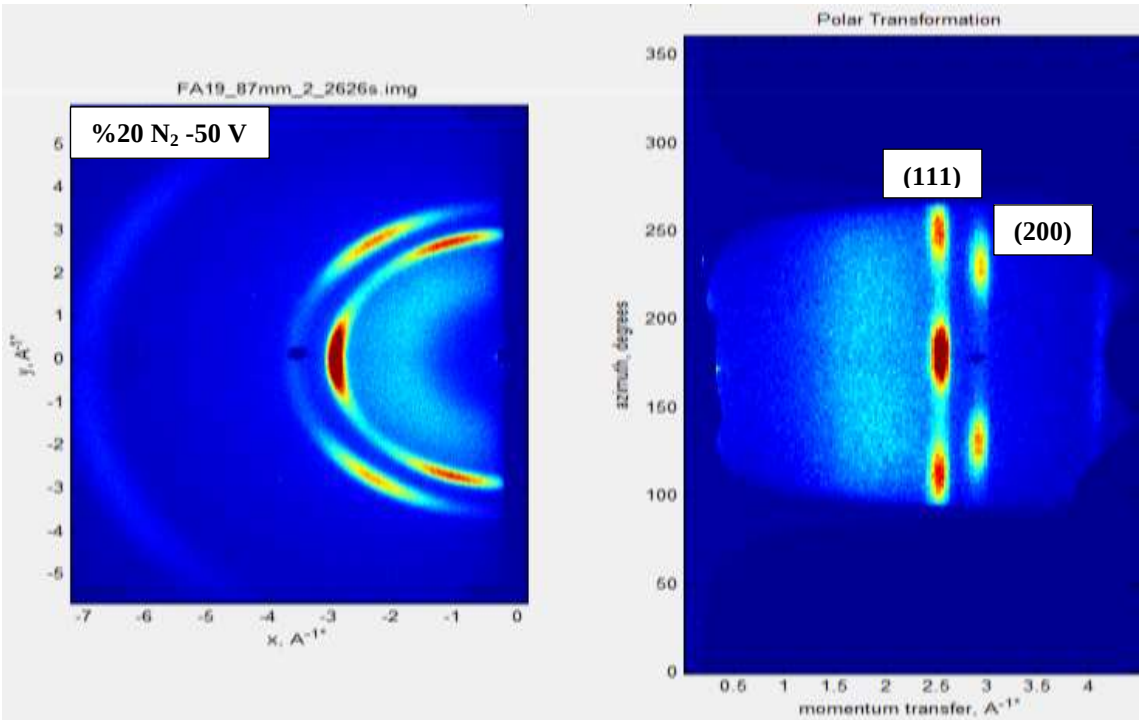
Şekil 4.21. 80 dakika film biriktirme süresinde üretilen TaN ince film için GIWAXS görüntüsü



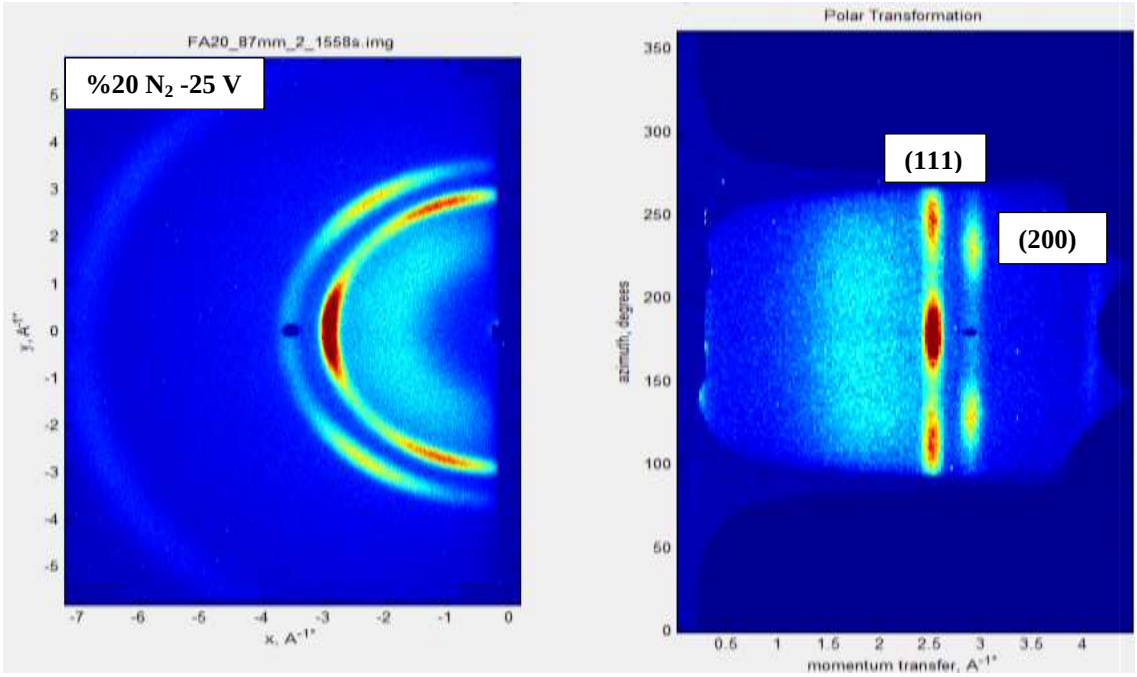
Şekil 4.22. %20 N_2 akış oranı ve -200 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü



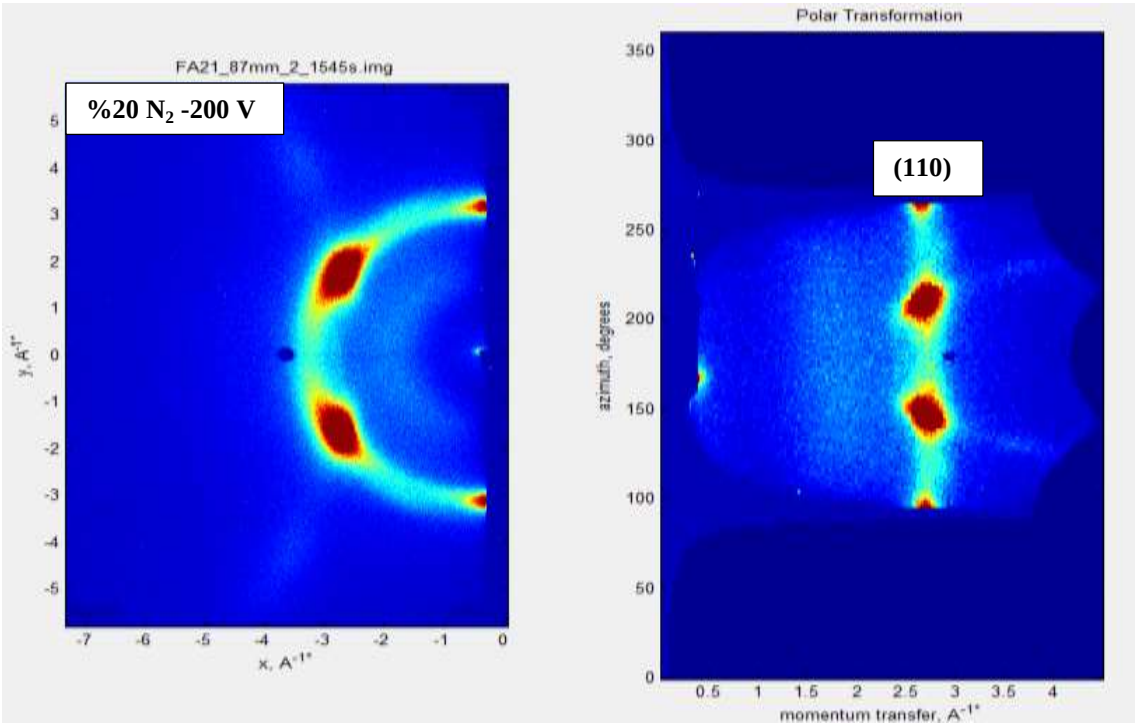
Şekil 4.23. %20 N_2 akış oranı ve -100 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü



Şekil 4.24. %20 N_2 akış oranı ve -50 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü



Şekil 4.25. %20 N_2 akış oranı ve -25 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü



Şekil 4.26. %10 N_2 akış oranı ve -200 V alttaş bias geriliminde üretilen TaN ince filmin GIWAXS görüntüsü

Elde edilen GIWAXS görüntüleri incelendiğinde, 100 ^oC ve 400 ^oC alttaş sıcaklıklarında üretilen ince filmlerde (111) düzlemlerine sahip taneciklerin film yüzeyine paralel olan yönde tercihli olarak yönlendiği görülmektedir. Alttaş sıcaklığı

100 ^{o}C'den 400 ^{o}C'ye çıkartıldığında, tercihli yönelimin arttığı görülmektedir (Şekil 4.16 ve Şekil 4.17).

%5 ve %10 N_2 akış oranında üretilen ince filmleri oluşturan grainlerin rastgele yönelimlere sahip oldukları görülmüştür (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19).

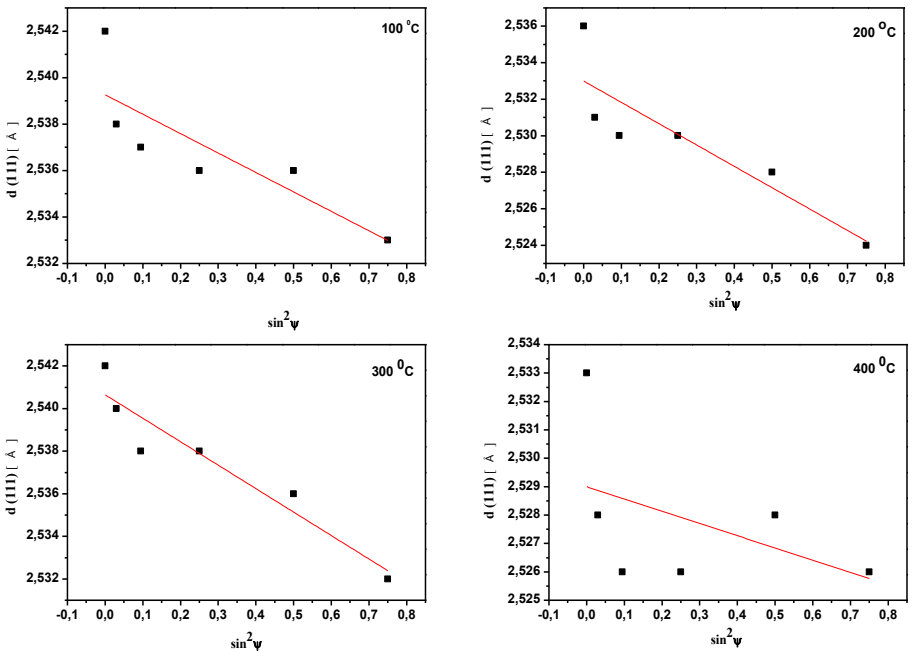
40 dakika ve 80 dakika film biriktirme sürelerinde üretilen ince filmlerde (111) yönelimine sahip grainlerin film yüzeyine paralel olan yönde tercihli olarak yönlendiği görülmektedir (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21).

%20 N_2 akış oranında ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen ince filmlerin tümünün (111) düzlemlerine sahip sahip taneciklerin film yüzeyine paralel olan yönde tercihli yönelime sahip olduğu tespit edilmiştir. Alttaş bias geriliminin -25 V'den -200 V'a kadar artırıldığında, tercihli yönelimin şiddetinde azalma meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25).

%10 N_2 akış oranında ve -200 V alttaş bias geriliminde üretilen ince film için çok şiddetli GIWAXS deseni elde edilmiştir, fakat elde edilen bu desen rastgele olarak yönlenmiş taneciklerden elde edilmiştir (Şekil 4.26).

4.1.3. Kalıntı Gerilme Sonuçları

Farklı film üretim koşullarında cam alttaş üzerine biriktirilen TaN ince filmlerin gerinim değerleri yani atomik düzlemler arası *d(hkl)* mesafelerinde ψ açısına bağlı oalrak meydana gelen küçük değişimler, XRD kalıntı gerilme ölçümleri yardımıyla elde edildi ve elde edilen sonuçlar kullanılarak $d - sin^2\psi$ grafikleri çizildi. Kalıntı gerilme hesaplamaları, üretilen TaN ince filmlerin mekaniksel olarak izotropik oldukları varsayılarak, izotropik varsayım kullanılarak hesaplanmıştır. İzotropik varsayıma göre, üretilen TaN ince fillerin mekaniksel olarak izotropik varsayılmış yani elastik sabitler (*E, v)* herhangi bir *[hkl]* doğrultularının tümünde aynı olduğu kabul edilmiştir. Kalıntı gerilme hesaplamaları, her örnek için ayrı ayrı elde edilen $d\text{-}sin^2\psi$ grafiğinin eğimi ve Yu ve ark. (2013) tarafından teorik olarak hesaplanan elastik sabitler kullanılarak hesaplandı.

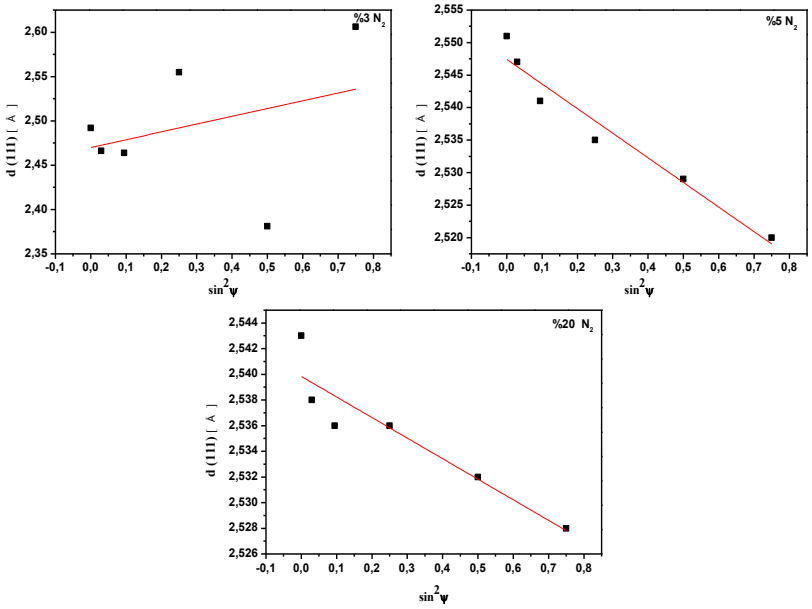


Şekil 4.27. TG serisi için $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri

Çizelge 4.2. Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri

Örnek Kodu	Alttaş Sıcaklığı (°C)	$d\text{-}sin^2\psi$ Eğimi	Gerilme Değeri (GPa)
TG100	100	-0,00836	-1,738
TG200	200	-0,01169	-2,436
TG300	300	-0,01101	-2,280
TG400	400	-0,00431	-0,899

Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilen ince filmlerin 1,7 GPa ile 0,8 GPa değerleri arasında değişen kompresif gerilme içerdikleri hesaplanmıştır. Alttaş sıcaklığı 100 ^{o}C'den 200 ^{o}C'ye artırıldığında gerilme değerinin arttığı, alttaş sıcaklığının 200 ^{o}C'den 300 ^{o}C'ye çıkartılırken gerilme değerinde bir miktar azalma olduğu ve 400 ^{o}C'ye çıkartıldıktan sonra ise çok büyük oranda azaldığı görülmüştür (Çizelge 4.2).



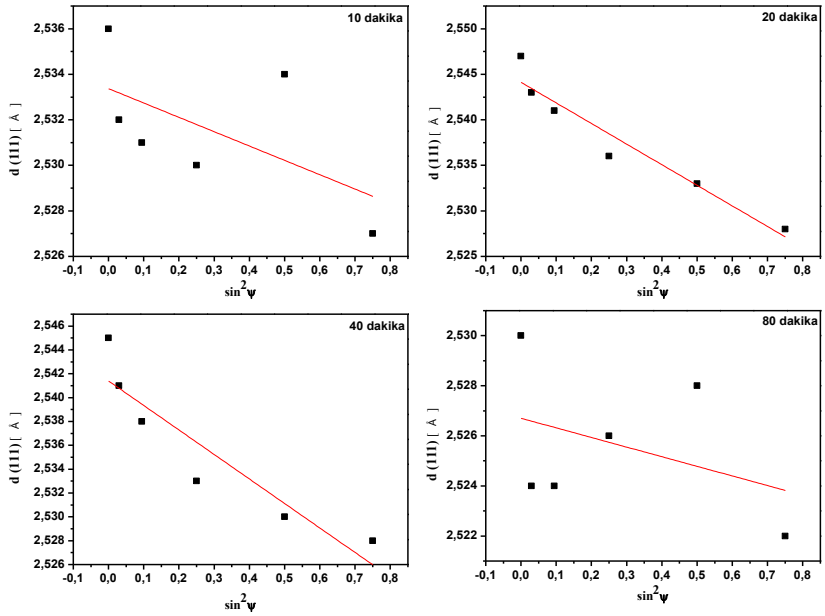
Şekil 4.28. NG serisi için d-sin$^2\psi$ grafikleri

Çizelge 4.3. Farklı N_2 akış oranında biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri

Örnek Kodu	N_2 Akış Oranı (%)	*d-sin$^2\psi$* Eğimi	Gerilme Değeri (GPa)
NG3	3	0,08781	18,72
NG5	5	-0,03786	-7,846
NG20	20	-0,01602	-3,330

Farklı N_2 akış oranında biriktirilen ince filmlerde N_2 akış oranı %5'den %20'ye çıkartıldığında kompresif gerilme değerinin çok büyük oranda azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.3). %3 N_2 akış oranında üretilen ince film için 18,72 GPa değerinde çekme gerilmesi (tensile stress) hesaplanmasına rağmen, elde edilen *d-sin$^2\psi$* bakılarak yapılan ölçüm sonuçlarının uygun olmadığı görülmüştür. Bunun nedeni XRD *θ-2θ* ölçümlerinden bu örnek için elde edilen (111) pik şiddetinin düşük olması ve bu pik etrafında farklı *ψ* açılarında düzlemler arası *d(hkl)* mesafelerini ölçmeye çalışırken (111)

piki için pik şiddetinin giderek azalması ve bu nedenle de *d(hkl)* mesafelerindeki çok küçük değişimlerin hesaplanamamasıdır.

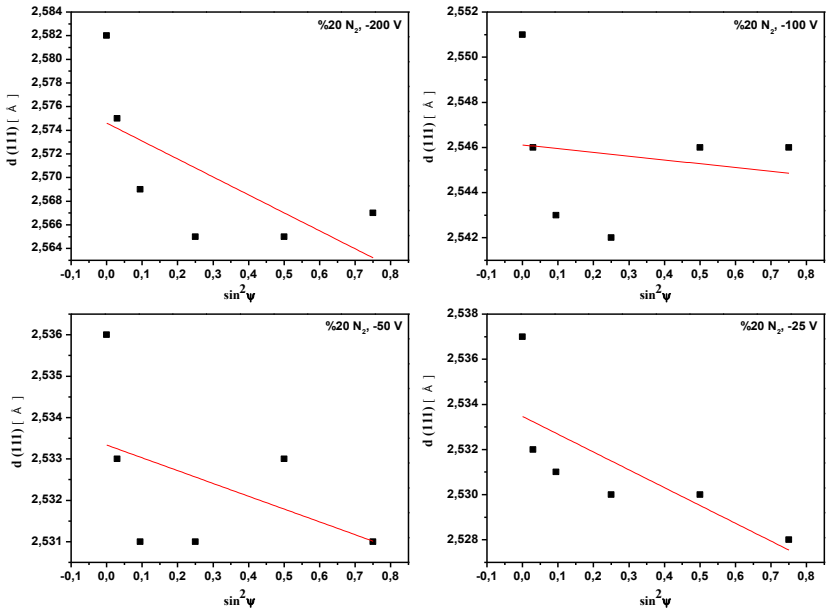


Şekil 4.29. MG serisi için *d-sin²ψ* grafikleri

Çizelge 4.4. Farklı film biriktirme sürelerinde üretilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri

Örnek Kodu	Film Biriktirme Süresi (dakika)	*d-sin²ψ* Eğimi	Gerilme Değeri (GPa)
MG10	10	-0,0063	-1,312
MG20	20	-0,02263	-8,894
MG40	40	-0,02055	-8,086
MG80	80	-0,00384	-0,802

Farklı film biriktirme sürelerinde biriktirilen ince filmlerin 8,9 ile 0,8 GPa değerleri arasında değişen kompresif gerilme içerdikleri hesaplanmıştır. Film biriktirme süresi 20 dakikadan 40 dakikaya çıkartıldığında gerilme değerinde yaklaşık 0,8 GPa kadar azalırken, film biriktirme süresi 80 dakikaya çıkartıldığında ise, gerilme değerinde yaklaşık 7,2 GPa kadar çok büyük bir azalma meydana geldiği görülmektedir (Çizelge 4.4).



Şekil 4.30. BN20G serisi için *d-sin²ψ* grafikleri

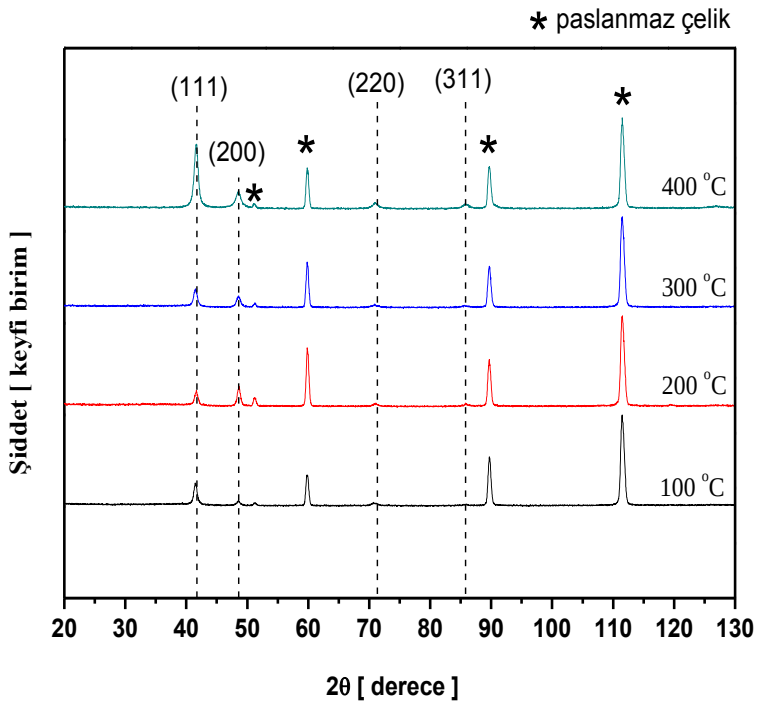
Çizelge 4.5. Alttaş farklı bias geriliminde biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri

Örnek Kodu	Alttaş Bias Gerilimi (Volt)	*d-sin²ψ* Eğimi	Gerilme Değeri (GPa)
BN20G200	-200	-0,01519	-3,115
BN20G100	-100	-0,00167	-0,346
BN20G50	-50	-0,0031	-0,696
BN20G25	-25	-0,00789	-1,644

%20 N_2 akış oranında ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen ince filmlerin 3,1 GPa ile 0,3 GPa değerleri arasında değişen kompresif gerilme içerdikleri hesaplanmıştır. Alttaş bias gerilimi -25 V'den -50 V'ye ve -50 V'den -100 V'a çıkartıldığında gerilme değerlerinde azalmanın meydana geldiği görülmüş ve -200 V'a çıkartıldığında ise gerilme değerinde çok büyük bir artışın meydana geldiği görülmüştür (Çizelge 4.5).

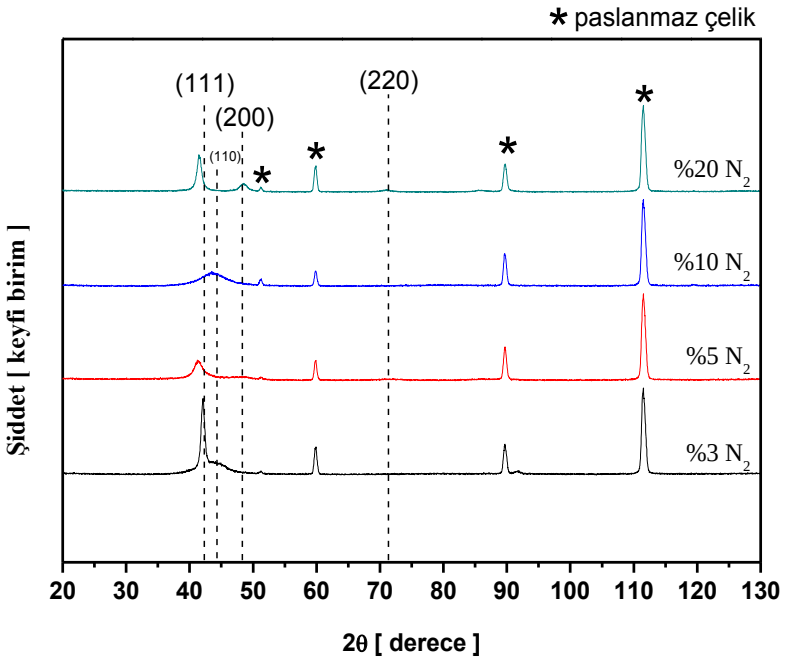
4.2. Paslanmaz Çelik Alttaş Üzerinde Biriktirilen TaN İnce Filmlerin Sonuçları

4.2.1. XRD *θ-2θ* Sonuçları



Şekil 4.31. TS serisi için XRD sonuçları

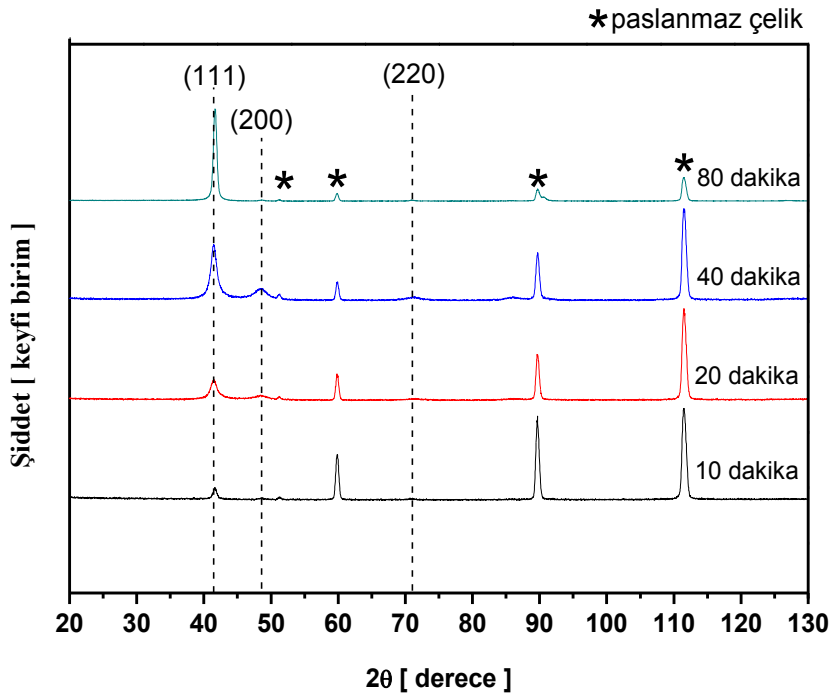
Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, bu serideki bütün örneklerin hepsinin kübik TaN fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu elde edilen piklerin büyük bir kısmı kübik TaN fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-065-9404). Bu serideki ince filmlerin hepsi için TaN (111), TaN (200) ve TaN (220) pikleri elde edildi. 100 ^{o}C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmden farklı olarak, farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen diğer ince filmler için sırasıyla 2θ = 85.819^{o}, 85.608^{o} ve 85.737^{o} açılarında TaN (311) pikleri tespit edildi (Şekil 4.31).



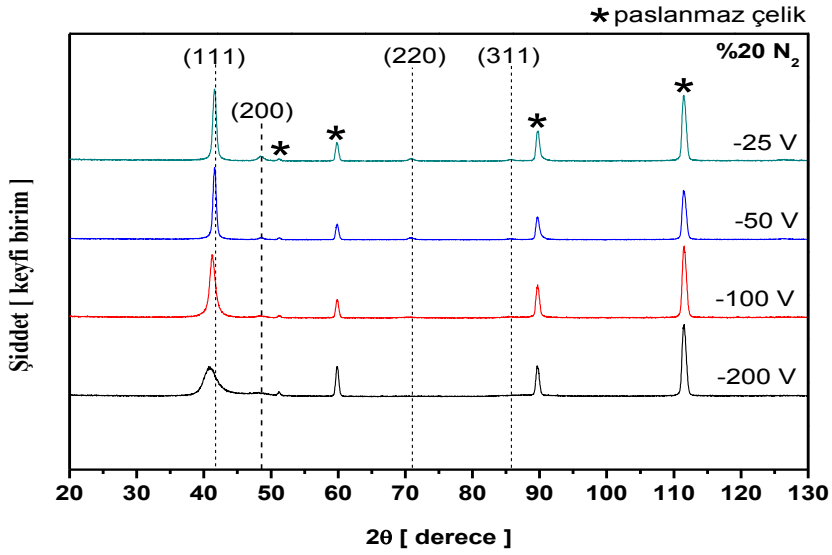
Şekil 4.32. NS serisi için XRD sonuçları

Farklı N_2 akış oranlarında biriktirilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, %20 N_2 akış oranında üretilen ince filmin kübik TaN fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu bu örnektekten elde edilen piklerin tamamı kübik TaN fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-065-9404). Bu serideki %3 ve %5 N_2 akış oranlarında üretilen ince filmlerin sadece TaN (111) piklerine sahip oldukları görülmüştür. %10 N_2 akış oranında üretilen ince filmde kübik TaN (110) piki gözlendi (PDF kart no: 00-025-1278) (Şekil 4.32).

Farklı film biriktirme sürelerinde üretilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, bu serideki bütün örneklerin hepsinin kübik TaN fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu elde edilen piklerin büyük bir kısmı kübik TaN fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-065-9404). 10 dakika ve 80 dakika film biriktirme sürelerinde üretilen ince filmler için sadece TaN (111) piki elde edildi. Bu iki ince filmden farklı olarak, 40 dakika film biriktirme süresinde üretilen ince film için TaN (111) pikiyle beraber TaN (200) ve TaN (220) pikleri tespit edildi. 20 dakika film biriktirme süresince üretilen ince film için TaN (111) pikiyle beraber TaN (200) piki tespit edildi (Şekil 4.33).

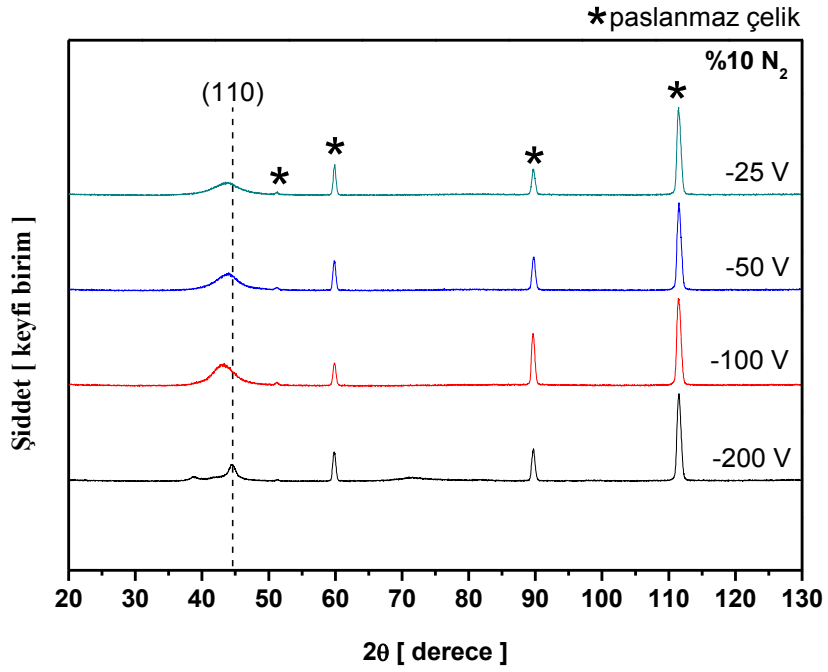


Şekil 4.33. MS serisi için XRD sonuçları



Şekil 4.34. BN20S serisi için XRD sonuçları

%20 N_2 akış oranında ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, bu serideki bütün örneklerin tümü kübik TaN fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu elde edilen piklerin büyük bir kısmı kübik TaN fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-065-9404) (Şekil 4.35).



Şekil 4.35. BN10S serisi için XRD sonuçları

%10 N_2 akış oranında ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* ölçümleri sonuçları kullanılarak yapılan analizler sonucunda, bu serideki bütün örneklerin tümü $TaN_{0.1}$ fazında kristallendiği görülmekte olup, ölçümler sonucu elde edilen piklerin büyük bir kısmı $TaN_{0.1}$ fazını temsil etmektedir (PDF kart no: 00-025-1278) (Şekil 4.35).

XRD *θ-2θ* taraması ölçümleri sonucunda Bragg kırınım pikinin elde edildiği düzlem *(hkl)*, bu düzlem için elde edilen maksimum şiddet (I_{max}), Bragg kırınım pikinin elde edildiği *2θ* açı değeri, elde edilen atomik düzlemler *arası d(hkl)*, maksimum pik yarı genişlik (FWHM) ve kristalit boyut parametrelerine ait elde edilen veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

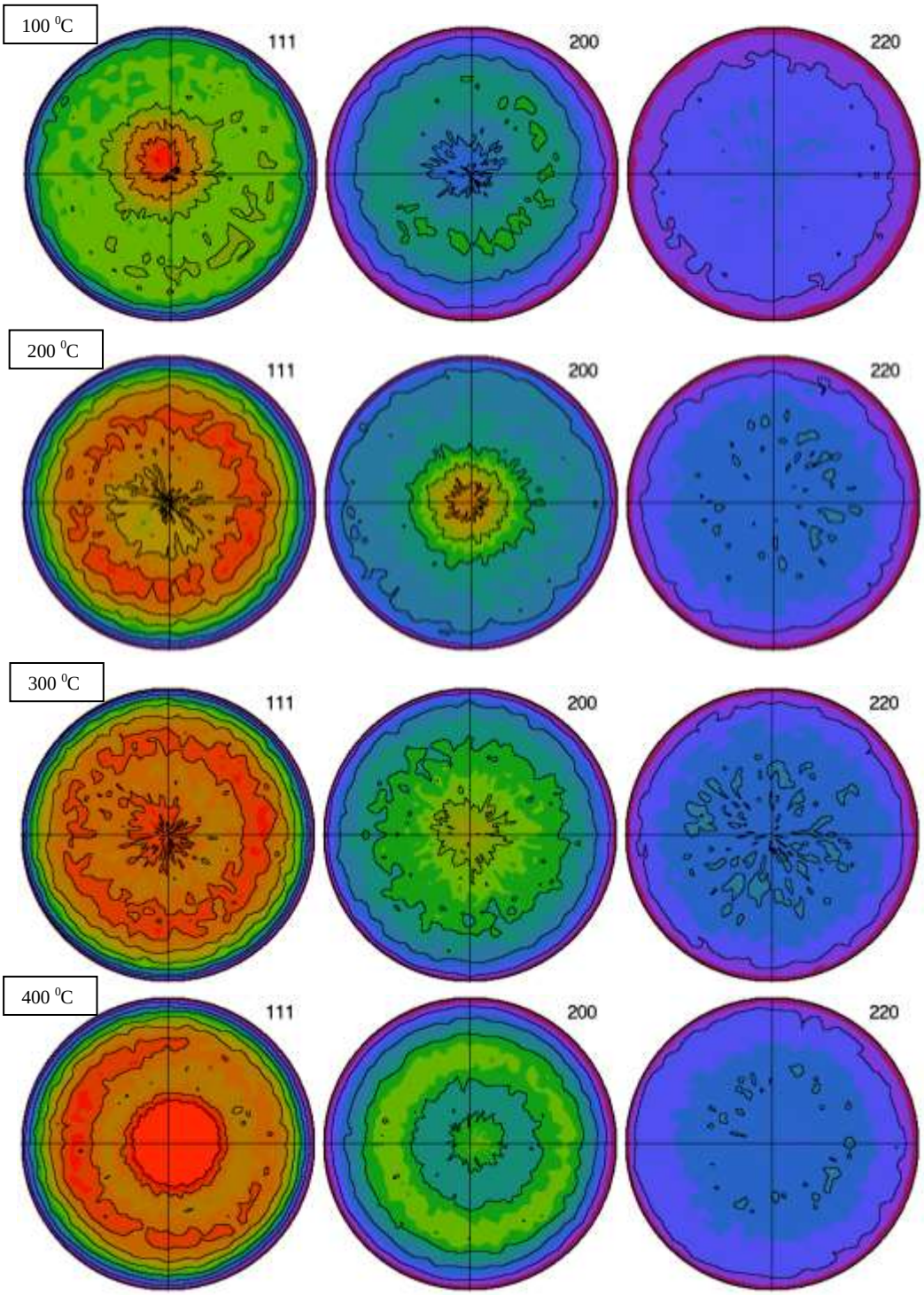
Çizelge 4.6. Paslanmaz çelik alttaşlar üzerine biriktirilen TaN ince filmlerin XRD *θ-2θ* sonuçları

Örnek Kodu	**hkl**	**I_{max} (cps)**	***2θ* (°)**	***d(hkl)* (Å)**	**FWHM (°)**	**Kristalit Boyut (Å)**
TS100	TaN (111)	1097	41,513	2,52382	0,646	169,7
	TaN (200)	352	48,544	2,17587	0,500	225,0
	TaN (220)	286	70,678	1,54635	0,763	164,6
TS200	TaN (111)	727	41,632	2,51690	0,599	183,1
	TaN (200)	885	48,624	2,17248	0,569	197,7
	TaN (220)	270	71,107	1,53825	0,443	284,2
	TaN (311)	274	85,819	1,31371	0,169	829,9
TS300	TaN (111)	895	41,493	2,52496	0,689	159,1
	TaN (200)	607	48,5942	2,17375	0,762	147,5
	TaN (220)	298	70,911	1,54194	0,192	654,0
	TaN (311)	244	85,608	1,31632	0,355	393,3
TS400	TaN (111)	2622	41,630	2,51704	0,747	146,7
	TaN (200)	813	48,544	2,17588	0,840	133,8
	TaN (220)	359	70,991	1,54042	0,779	161,5
	TaN (311)	315	85,737	1,31473	1,081	129,3
NS3	TaN (111)	3246	42,095	2,49045	0,633	173,5
	$TaN_{0.1}$ (110)	3245	42,097	2,49038	0,666	165,5
NS5	TaN (111)	1005	41,360	2,53271	1,291	84,9
NS10	$TaN_{0.1}$ (110)	758	43,344	2,42200	3,179	34,7
NS20	TaN (111)	2296	41,530	2,522820	0,793	138,2
	TaN (200)	616	48,524	2,17672	1,211	92,8
	TaN (220)	268	71,362	1,53909	0,528	238,8
	TaN (311)	254	85,458	1,31818	0,704	186,6
MS10	TaN (111)	605	41,658	2,511539	0,570	192,3
MS20	TaN (111)	1052	41,470	2,52632	1,016	107,9
	TaN (200)	366	48,462	2,17933	0,901	124,7
MS40	TaN (111)	2326	41,468	2,52844	1,002	109,3
	TaN (200)	600	48,470	2,17901	1,645	68,3
	TaN (220)	282	71,124	1,5372	0,766	164,6
MS80	TaN (111)	13896	41,667	2,51487	0,603	182,0
BN20S200	TaN (111)	1673	40,905	2,55967	2,098	52,1
BN20S100	TaN (111)	3494	41,269	2,53809	0,931	117,7
	TaN (200)	277	48,454	2,179661	0,732	153,6
BN20S50	TaN (111)	5747	41,599	2,51883	0,573	191,3
	TaN (200)	312	48,628	2,17233	0,737	152,7
	TaN (220)	328	70,969	1,54084	0,638	200,3
BN20S25	Ta (111)	4139	41,598	2,51886	0,626	175,1
	TaN (200)	417	48,488	2,17824	0,844	133,1
	TaN (220)	304	70,972	1,540078	0,573	219,8
	TaN (311)	235	85,370	1,31928	0,500	278,8
BN10S200	TaN (111)	359	38,649	2,70288	0,469	231,5
	$TaN_{0.1}$ (110)	629	44,515	2,36940	1,153	96,0
BN10S100	$TaN_{0.1}$ (110)	1067	43,091	2,43553	2,909	37,9
BN10S50	$TaN_{0.1}$ (110)	891	43,858	2,395	2,641	41,8
BN10S25	$TaN_{0.1}$ (110)	726	43,432	2,41733	3,162	34,9

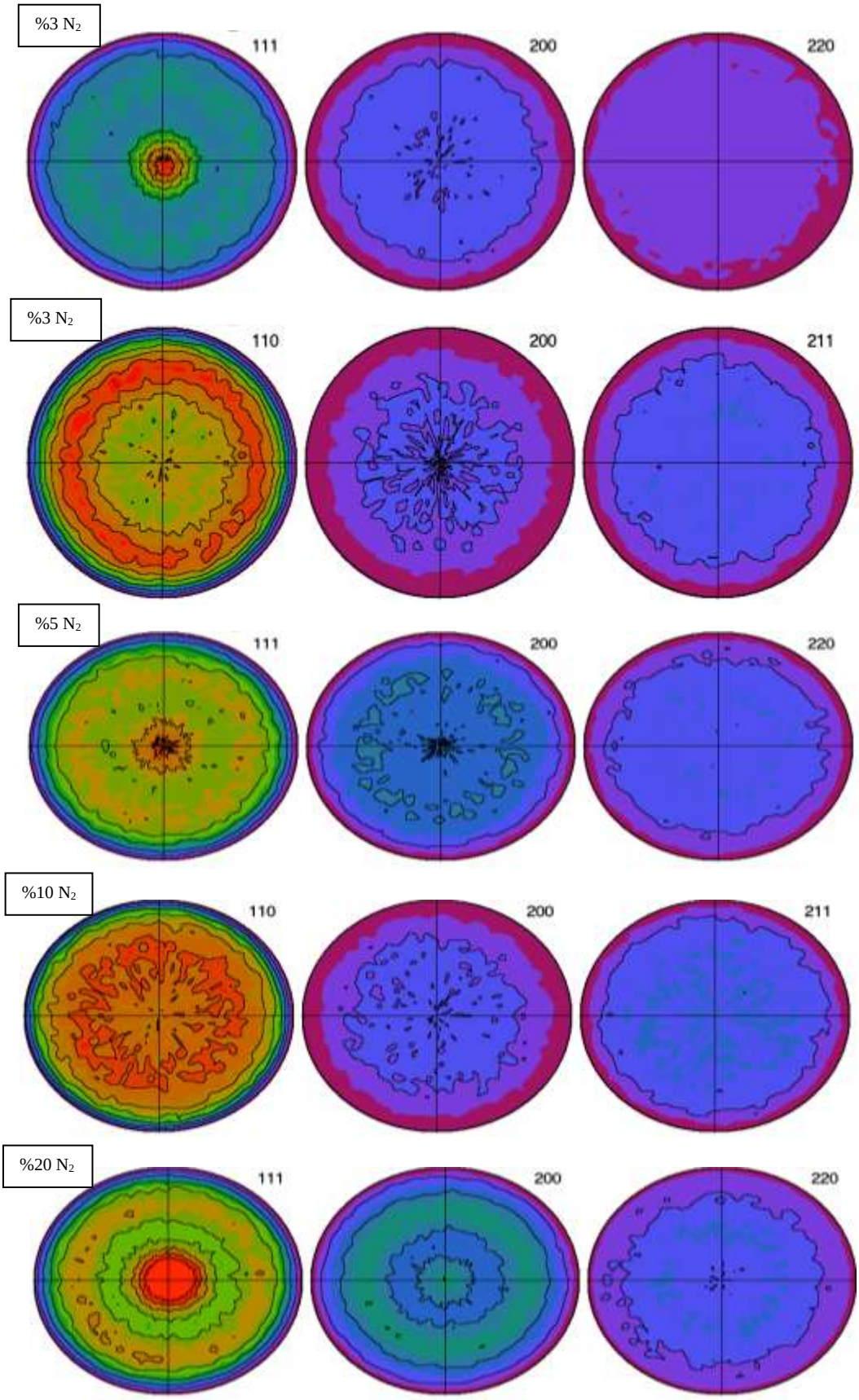
Paslanmaz çelik alttaş üzerine farklı film üretim parametrelerinde biriktirilen TaN nitrür ince filmlerin XRD θ-2θ ölçümleri sonuçlarına bakılarak, -10 N_2 akış oranında ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen ince film serisi dışındaki diğer serilerdeki ince filmlerin kübik TaN fazında kristallendikleri ve en şiddetli pik olarak 2θ = 41,650^o TaN (111) pikine sahip oldukları tespit edilmiştir. TaN (111) fazına sahip olan ince filmler için X-Işınları kalıntı gerilim ölçümleri bu pik üzerinden yapıldı. $TaN_{0.1}$ fazında kristallenen ince filmler için 2θ = 44,114^o piki üzerinden X-Işınları kalıntı gerilme ölçümleri gerçekleştirildi.

XRD θ-2θ ölçümlerine göre, kübik TaN fazında kristallenen örneklerde (111) yönelimine sahip ve yüzey normaline paralel tercihli yönelimin olduğu tespit edilmiştir. $TaN_{0.1}$ fazındaki örnekler içinse (110) yönelimine sahip ve yüzey normaline paralel tercihli yönelimin olduğu görülmüştür. XRD θ-2θ ölçümleri yardımıyla elde edilen yüzey normaline paralel olan tercihli yönelim durumu düzlemsel olmayan yönelim olarak adlandırılır.

4.2.2. XRD Pole Figure Sonuçları



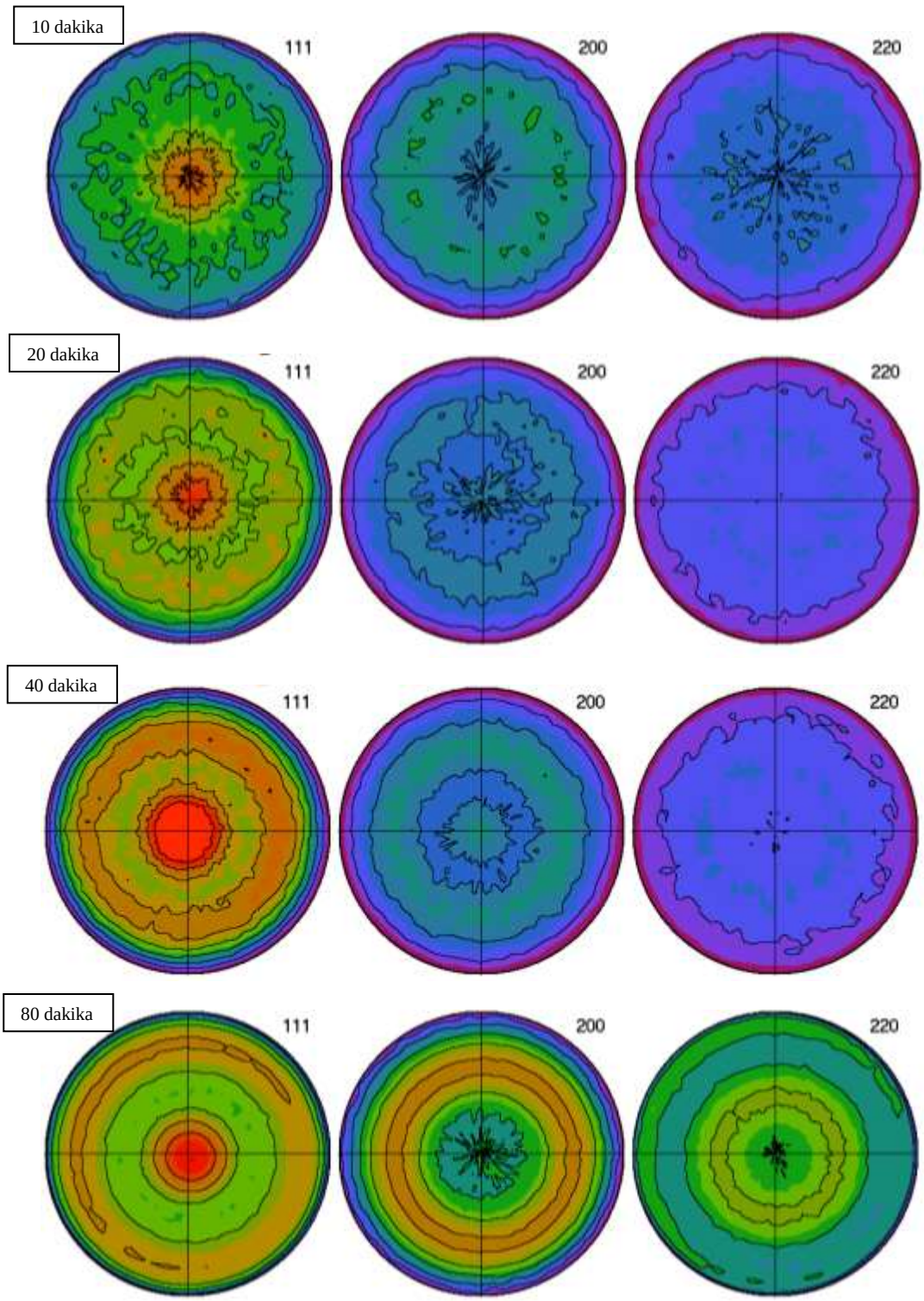
Şekil 4.36. TS serisi için pole figure gösterimleri



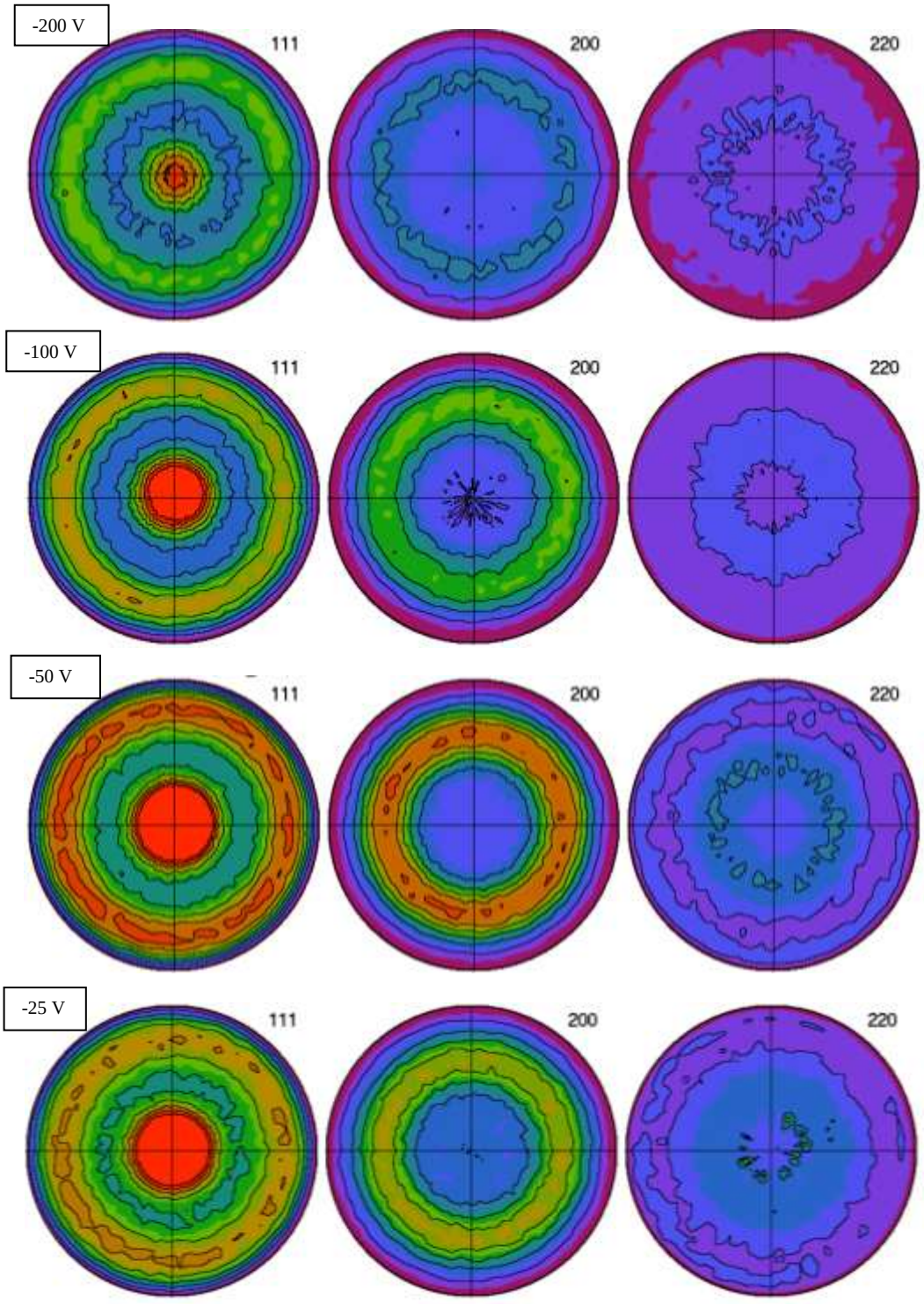
Şekil.4.37. NS serisi için pole figure gösterimleri

Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen ince filmler için elde edilen pole figure gösterimlerine bakılarak, 400 ^{o}C alttaş sıcaklığında üretilen ince filmin (111) düzlemlerine sahip kristalitlerden elde edilen figure gösterimlerinde (111) düzlemine sahip kristalitlerin tam merkezde (ψ=0^{o}) ve film yüzeyine paralel olarak tercihli yönelime sahip oldukları görülmüş ve bu tercihli yönelimin Φ açısından (döndürme açısı) bağımsız olduğu tespit edilmiştir. (200) ve (220) düzlemlerine sahip kristalitlerin ise, rastgele yönelimlere sahip oldukları görülmektedir (Şekil 4.36).

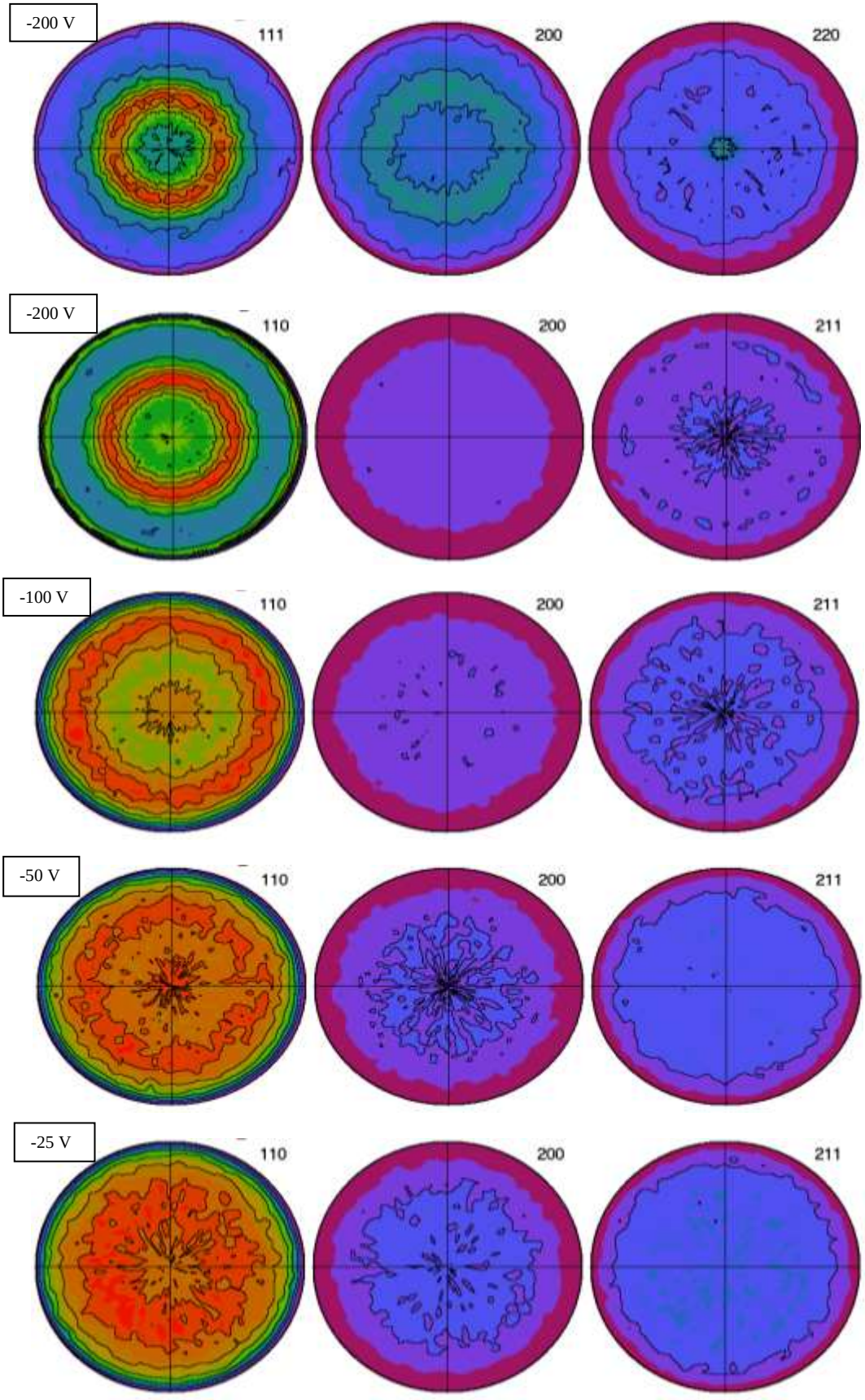
Farklı N_2 akış oranlarında üretilen ince filmler için elde edilen pole figure gösterimlerine bakılarak, %20 N_2 akış oranında üretilen ince filmin (111) düzlemlerine sahip kristalitlerden elde edilen pole figure gösterimlerinde (111) düzlemine sahip kristalitlerin tam merkezde (ψ=0^{o}) ve film yüzeyine paralel olarak tercihli yönelime sahip oldukları görülmüş ve bu tercihli yönelimin Φ açısından (döndürme açısı) bağımsız olduğu tespit edilmiştir. (110), (211), (200) ve (220) düzlemlerine sahip kristalitlerin ise, rastgele yönelimlere sahip oldukları görülmektedir (Şekil 4.37).



Şekil 4.38. MS serisi için pole figure gösterimleri



Şekil 4.39. BN20S serisi için pole figure gösterimleri



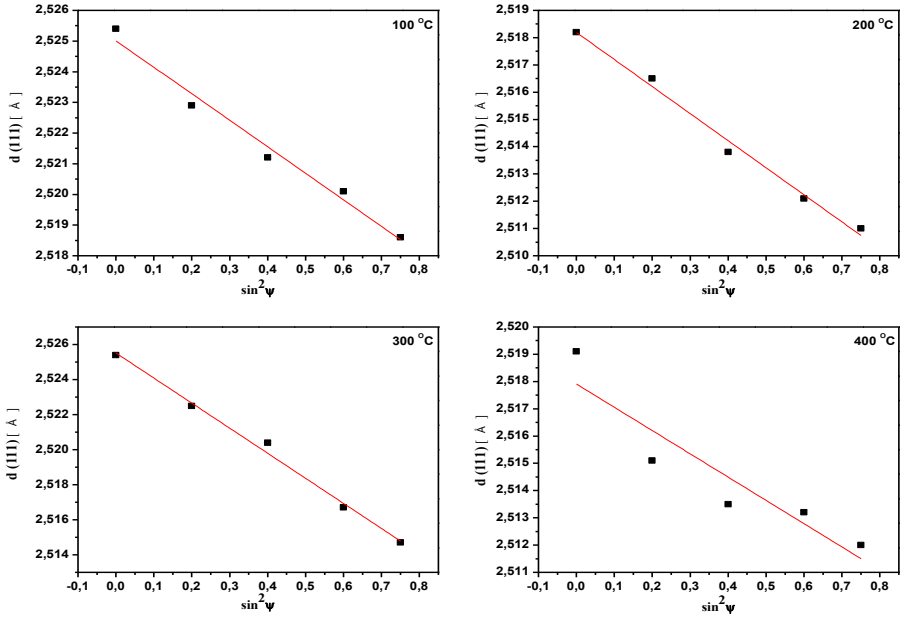
Şekil 4.40. BN10S serisi için pole figure gösterimleri

40 dakika ve 80 dakika film biriktirme sürelerinde üretilen ince filmlerin (111) düzlemlerine sahip kristalitlerin film yüzeyine paralel yönde tercihli olarak yöneldikleri tespit edilmiştir. (200) ve (220) düzlemlerine sahip kristalitlerin ise rastgele olarak yöneldikleri görülmüştür (Şekil 4.38).

%20 N_2 ve alttaş farklı bias geriliminde üretilen ince filmlerin, (111) düzlemlerine sahip kristalitler tanecikler için, merkezde (ψ=0^o) meydana gelen merkez halkanın şiddeti alttaş bias gerilimi arttıkça, azalmaktadır. (200) ve (220) düzlemlerine sahip kristalitlerin ise rastgele olarak yöneldikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.39).

%10 N_2 ve alttaş farklı bias geriliminde üretilen ince filmlerin, (110), (200) ve (211) düzlemleri için yapılan pole figure ölçümlerinde bu düzlemlere sahip kristalitler için tercihli yönelim tespit edilmemiştir (Şekil 4.40).

4.2.3. XRD Kalıntı Gerilme Sonuçları

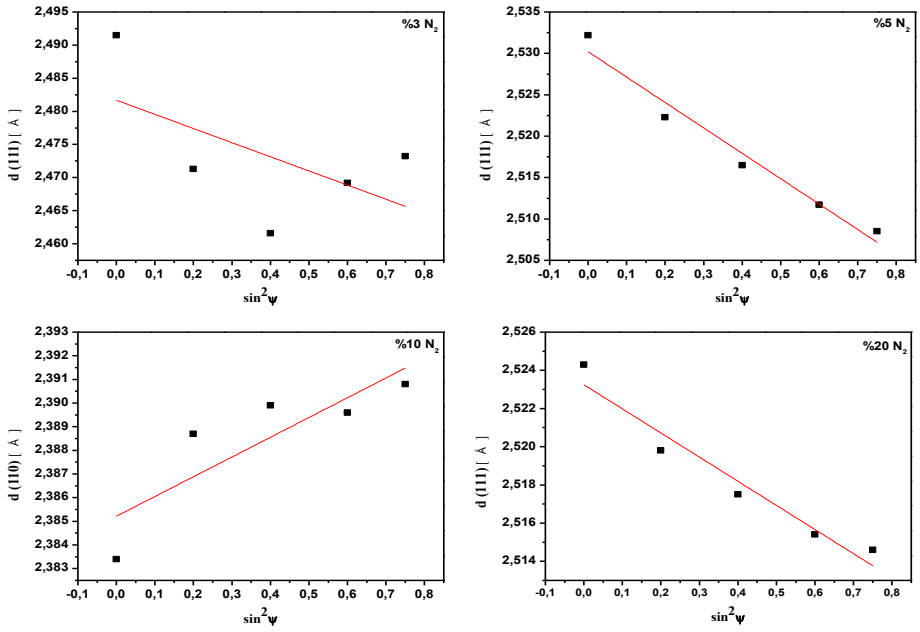


Şekil 4.41. TS serisi için *d-sin²ψ* grafikleri

Çizelge 4.7. Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri

Örnek Kodu	Alttaş Sıcaklığı (°C)	*d-sin²ψ* Eğimi	Gerilme Değeri (GPa)
TS100	100	-0,00864	-1,90
TS200	200	-0,00903	-2,08
TS300	300	-0,0143	-2,98
TS400	400	-0,00854	-1,80

Farklı alttaş sıcaklıklarında biriktirilen ince filmlerin 2,9 GPa ile 1,8 GPa değerleri arasında değişen kompresif gerilme içerdikleri hesaplanmıştır. Alttaş sıcaklığı 100 °C'den 200 °C'ye artırıldığında gerilme değerinin 0,18 GPa arttığı, alttaş sıcaklığının 200 °C'den 300 °C'ye çıkartılırken gerilme değerinin 0,9 GPa arttığı ve 400 °C'ye çıkartıldıktan sonra 1,18 GPa kadar azaldığı görülmüştür (Çizelge 4.7).

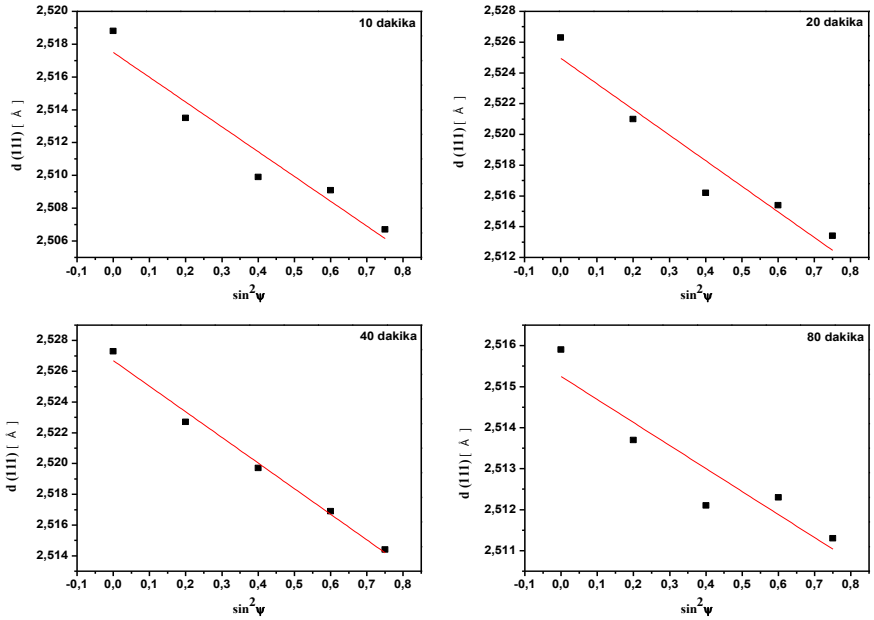


Şekil 4.42. NS serisi için için *d-sin²ψ* grafikleri

Çizelge 4.8. Farklı N_2 akış oranlarında biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri

Örnek Kodu	N_2 Akış Oranı (%)	*d-sin²ψ* Eğimi	Gerilme Değeri (GPa)
NS3	3	-0,02136	-4,54
NS5	5	-0,0307	-6,40
NS10	10	-0,00835	+1,84
NS20	20	-0,01264	-2,64

Farklı N_2 akış oranında biriktirilen ince filmlerde N_2 akış oranı %5'den %10'a çıkartıldığında kompresif gerilme durumunun çekme gerilmesi durumunda dönüştüğü görüldü. N_2 akış oranı %10'da %20'ye çıkartıldığında ise çekme gerilmesi durumunun kompresif gerilme durumuna döndüğü gözlendi ve gerilme değerinin çok büyük oranda azaldığı görüldü (Çizelge 4.8).

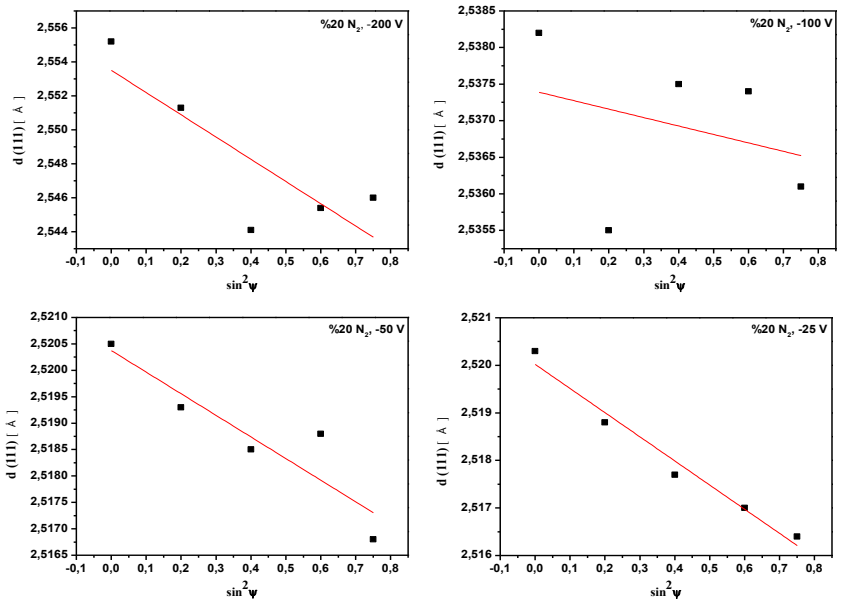


Şekil 4.43. MS serisi için *d-sin²ψ* grafikleri

Çizelge 4.9. Farklı film biriktirme sürelerinde üretilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri

Örnek Kodu	Film Biriktirme Süresi (dakika)	*d-sin²ψ* Eğimi	Gerilme Değeri (GPa)
MS10	10	-0,01512	-3,17
MS20	20	-0,01665	-3,48
MS40	40	-0,01666	-3,48
MS80	80	-0,00561	-1,17

Farklı film biriktirme sürelerinde biriktirilen ince filmlerin 3,48 GPa ile 1,17 GPa değerleri arasında değişen kompresif gerilme içerdikleri hesaplanmıştır. Film biriktirme süresi 10 dakikadan 20 dakikaya çıkartıldığında gerilme değerinde bir miktar artmanın olduğu, film biriktirme süresi 40 dakikaya çıkartıldığında ise, gerilme değerindeki değişimin meydana gelmediği ve film biriktirme süresi 80 dakikaya çıkartıldığında 2,3 GPa kadar çok büyük bir azalma meydana geldiği görülmektedir (Çizelge 4.9).

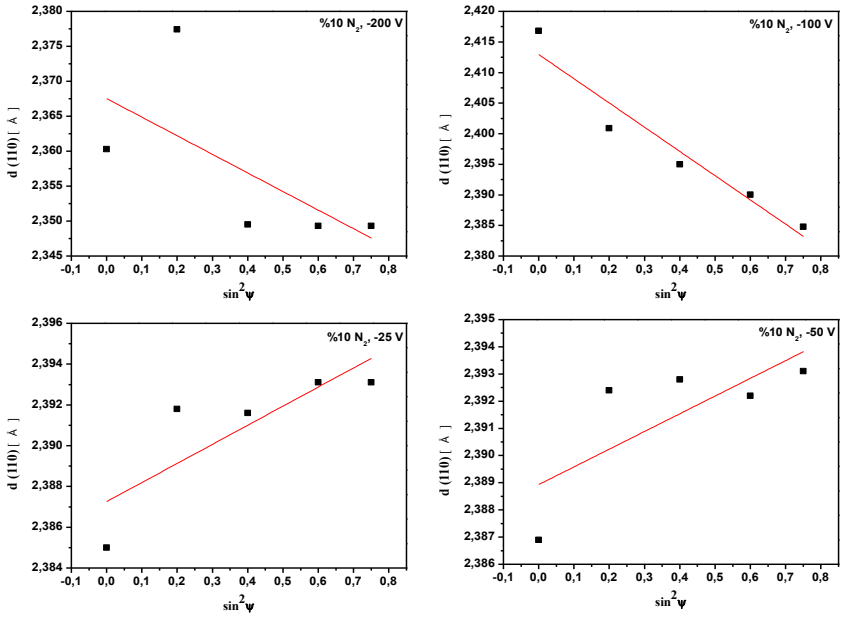


Şekil 4.44. BN20S serisi için *d-sin²ψ* grafikleri

Çizelge 4.10. Alttaş farklı bias gerilimlerinde biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri

Örnek Kodu	Alttaş Bias Gerilimi (Volt)	*d-sin²ψ* Eğimi	Gerilme Değeri (GPa)
BN20S200	-200	-0,01309	-2,70
BN20S100	-100	0,00115	-0,23
BN20S50	-50	-0,00409	-0,85
BN20S25	-25	-0,00508	-1,06

%20 N_2 akış oranında ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen ince filmlerin 2,7 GPa ile 0,23 GPa değerleri arasında değişen kompresif gerilme içerdikleri hesaplandı. Alttaş bias gerilimi -25 V'den -100 V'ye artırılırken gerilme değerlerinde azalmanın meydana geldiği, alttaş bias gerilimi 200 V'a çıkartıldığında ise gerilme değerinde 2,27 GPa'lık çok büyük bir artışın olduğu gözlendi (Çizelge 4.10).



Şekil 4.45. BN10S serisi için *d-sin²ψ* grafikleri

Çizelge 4.11. Alttaş farklı bias gerilimlerinde biriktirilen TaN ince filmlerin gerilme değerleri

Örnek Kodu	Alttaş Bias Gerilimi (Volt)	*d-sin²ψ* Eğimi	Gerilme Değeri (GPa)
BN10S200	-200	-0,03362	-7,47
BN10S100	-100	-0,03512	-7,68
BN10S50	-50	0,00538	1,18
BN10S25	-25	0,00858	1,89

%10 N_2 akış oranında ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen ince filmlerden -25 V ve -50 V alttaş bias geriliminde üretilen ince filmlerin 1,89 GPa ve 1,18 GPa değerlerinde çekme gerilmesi içerdikleri ve alttaş bias gerilimi -25 V'den -50 V'ye çıkartıldığında gerilme değerinde 0,71 GPa kadarlık bir azalmanın meydana geldiği tespit edildi. -100 ve -200 V alttaş bias geriliminde üretilen ince filmlerin 7,68 ve 7,47 GPa değerlerinde kompresif gerilme içerdikleri ve alttaş bias gerilimi -100 V'den -200 V'ye çıkartıldığında gerilme değerinde 0,21 GPa kadarlık bir azalmanın meydana geldiği tespit edildi (Çizelge 4.11).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

X-ışınları kırınımı tekniği, kalıntı gerilme analizi yapmak için geliştirilmiş olan en iyi, kullanışlı ve uygun tekniklerden biridir. Bu tekniğin en önemli avantajlarından biri hazarsız bir analiz tekniği olmasıdır yani ölçümün yapıldığı malzemeyi tahrip etmeyecek özellikte olmasıdır. Bu teknikte atomik düzlemler arasındaki *d(hkl)* mesafeleri birer gerinim ölçermiş gibi davranmaktadır ve bir materyaldeki kalıntı gerilme varlığı, X-ışınları kırınım piklerinin açısal konumlarında (pozisyonlarında) kaymalar meydana getirmektedir ve piklerin konumlarındaki bu değişim *d(hkl)* mesafelerindeki değişimin olduğu anlamına gelmektedir. XRD kalıntı gerilme analizi tekniği temel olarak, *d(hkl)* mesafelerindeki küçük Δd değişimlerinin ψ açılarına göre, belirlenmesi temeline dayandığından dolayı sadece kristalik ve polikristalik malzemelere uygulanabilmektedir. Ayrıca XRD kalıntı gerilme analizi incelenen materyalin kristalik veya polikristalik olması şartıyla, hem izotropik hemde anizotropik özellikteki materyallere uygulanabilir fakat daha önce bahsedildiği gibi $d(hkl)–sin^2\psi$ tekniğinin eğiminden faydalanarak, kalıntı değerlerinin hesaplanabilmesi için, analizi yapılacak malzemenin içerisinde homojen olarak dağılmış olan gerinim durumunun mevcut olması gerekmektedir. İncelenen malzeme bir çekme (tensil) gerilmesi durumunda olduğunda *d(hkl)* mesafeleri artar. Eğer bu malzeme bir kompresif gerilme olduğunda ise, *d(hkl)* mesafeleri azalır.

Bu tez çalışmasında üretilen ince filmlerin kalıntı gerilme hesaplamaları, XRD kalıntı gerilme ölçümleri sonucu elde edilen $d\text{-}sin^2\psi$ grafikleri kullanılarak ve Yu ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada TaN malzemeler için teorik yöntemlerle yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen elastik sabitler (Young modülü ve Poisson Oranı) kullanılarak hesaplanmıştır. Cam alttaşlar üzerine biriktirilen TaN ince filmlerin büyük çoğunluğunun kübik TaN fazında (111), (200) ve (220) düzlemleri için sırasıyla $2\theta = 35{,}87^o$, $41{,}64^o$ ve $60{,}47^o$ açılarında Bragg kırınım pikleri elde edildi, elde edilen en şiddetli (111) piki için, $2\theta = 35{,}87^o$ açısı etrafında yapılan kalıntı gerilme analizi sonucunda, örneklerin büyük çoğunluğunun yaklaşık 9 GPa ile 1,6 GPa (9000 ile 160 MPa) seviyesinde kompresif gerilme durumunlarına sahip oldukları hesaplanmıştır. Paslanmaz çelik alttaşlar üzerine biriktirilen TaN ince filmlerin büyük çoğunluğunun kübik TaN fazında (111), (200) ve (220) düzlemleri için sırasıyla $2\theta = 41{,}65^o$, $48{,}474^o$

ve 70,97^{o} açılarında Bragg kırınım pikleri verdiği, ve $TaN_{0.1}$ fazında olan örneklerin (110), (200) ve (211) düzlemleri için sırasıyla 2θ = 44,11^{o}, 64,170^{o} ve 80,16^{o} Bragg kırınım pikleri verdiği ölçüldü. TaN fazındaki örnekler için elde edilen en şiddetli (111) piki için, 2θ = 41,65^{o} açısı etrafında yapılan kalıntı gerilme analizi sonucunda, yaklaşık 6,1 GPa ile 1 GPa (610 ile 1000 MPa) seviyesinde kompresif gerilme durumlarına sahip oldukları hesaplanmıştır. $TaN_{0.1}$ fazındaki örnekler için, 2θ = 44,11^{o} etrafında yapılan kalıntı gerilme analizleri sonucunda ise, bu örneklerin kristalik oranlarının düşük olması nedeniyle, düzensiz gerinim durumlarına sahip oldukları tespit edilmiştir. Üretilen ince filmler büyük bir kısmının kompresif gerilme içerdiği tespit edilmiştir. Üretilen ince filmlerde meydana gelen gerilme durumlarının, alttaş ve biriktirilen filmin uyuşmazlığı, alttaş ve biriktirilen filmin termal genleşme katsayıları arasındaki fark, film üretim koşullarına bağlı olarak üretilen ince filmlerin tanecik boyutlarının büyümesi veya küçülmesi, üretilen ince filmdeki kristalleşme oranı ve üretilen ince filmlerde üretim koşullarından meydana gelen yapısal kusurlardan dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.

TG serisi için farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen ince filmlerde 400 ^{0}C üretilen filmin en düşük gerilme durumuna sahip olduğu görüldü. Gerilme değerinin azalmasının nedeni, alttaş sıcaklığının artırılmasıyla beraber kristalleşme oranının artması ve tanecik boyutlarının küçülmesinden dolayı atomik düzlemler arası mesafelerin küçülmesinden dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.

NG serisi için N_2 akış oranında üretile ince filmlerde, N_2 oranının artırılmasıyla beraber, vakum odacığında reaksiyona giren N_2 oranı artmakta ve bu nedenle kristalleşme oranı artmakta, gerinim dağılımı daha homojen hale gelmektedir. N_2 oranın arttıkça kompresif gerilme değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, tanecik boyutunun küçülmesiyle beraber atomik düzlemler arasındaki mesafenin küçülmesi olabilir.

MG serisi için farklı film biriktirme sürelerinde üretilen ince filmlerde film biriktirme süresi arttıkça tanecik boyutunun azaldığı bu nedenle de kompresif gerilme değerlerinin arttığı gözlendi.

BN20G serisi için %20 N_2 oranında ve alttaş farklı bias geriliminde üretilen ince filmlerde gerinim dağılımlarının homojen olmayan bir eğilim gösterdiği tespit edildi. -200 V bias geriliminde üretilen filmin gerinim dağılımının serideki diğer ince filmlere göre daha homojen olduğu ve yaklaşık 1,6 GPa (160 MPa) kompresif gerilme değeri içerdiği belirlendi.

NS serisi için farklı N_2 akış oranlarında üretilen ince filmlerde, %3 N_2 akış oranında üretilen ince filme, N_2 oranının düşük olması sebebiyle vakum odacığında reaksiyona giren N_2 oranı azalmakta ve bu nedenle biriktirilen filmin kristalleşme oranı düşmektedir. %5 ve %20 N_2 oranında üretilen filmlerde kristalleşme oranının arttığı ve gerinim dağılımının homojen olduğu görüldü. %10 N_2 oranında $TaN_{0.1}$ fazı elde edildi ve elde edilen gerinim dağılımının homojen olmadığı tespit edildi.

MS serisi için farklı film biriktirme sürelerinde üretilen filmlerin gerinim dağılımlarının homojen olduğu ve 80 dakika film biriktirme süresinde üretilen filmin en düşük gerilme sahip olduğu tespit edildi.

BN20S serisi için üretilen ince filmlerden -25 V bias geriliminde üretilen filmin serideki diğre filmlere göre çok daha homojen gerinim dağılımına sahip olduğu görüldü. BN10S serisi için %10 N_2 ve alttaş farklı bias gerilimlerinde üretilen ince filmlerden -100 V bias geriliminde üretilen filmin serideki diğer filmlere göre çok daha homojen gerinim dağılımına sahip olduğu tespit edildi.

Genel olarak, TS serisi için paslanmaz çelik alttaşlar üzerine üretilen ince filmlerdeki gerinim dağılımlarının, TG serisi için cam alttaşlıklar üzerine biriktirilen ince filmlere göre çok daha düzenli olduğu görülmektedir. Bunun nedeni kristalik yapıda olan paslanmaz alttaşın, amorf yapıda olan cam alttaşa göre biriktirilen filmle daha iyi uyuşmasıdır.

GIWAXS texture ölçümlerinde, elde edilen sonuçlar ve 2-boyutlu detektör görüntülerinden cam alttaşlar üzerinde biriktirilen TaN ince filmlerin, büyük kısmının izotropik yönelim durumlarına sahip oldukları, bazı örneklerin (111) ve (200) düzlemlerinde çok şiddetli olmayan tercihli yönelim durumlarında oldukları ve %10 N_2 akış oranında –200 V alttaş negatif gerilim koşullarında biriktirilen örneğin ise, (111) düzlemilerine sahip çok şiddetli GIWAXS desenine sahip olduğu fakat elde edilen

desenin alttaş yüzeyine paralel veya alttaş yüzeyine dik olan yönde olmaması sebebiyle düzlemsel veya düzlemsel olmayan tercihli yönelim durumunda olmadığı elde edilen desenin rasgele olarak yönelmiş (111) düzlemlerinden elde edildiği tespit edilmiştir.

XRD pole figure ölçümlerinden paslanmaz çelik alttaşlar üzerinde biriktirilen TaN ince filmlerde tercihli yönelim durumu yönelim durumu tespit edilmedi. İncelenen örneklerin büyük bir kısmının rasgele yönelmiş kristaloğrafik yönelimlere tespit olduğu tespit edildi. Örneklerden bir kısmının ise, XRD θ-2θ ölçümlerini destekleyecek şekilde alttaş yüzeyine paralel olarak yönlenmiş (111) düzlemlerine sahip düzlemsel olmayan fiber tercihli yönelim durumlarına sahip oldukları gözlenmiştir.

Üretilen ince filmlerde çok yüksek çekme gerilmesinden dolayı meydana gelen çatlak ve çok yüksek kompresif gerilmeden dolayı meydana gelen yığılma/burulmalar çok yüksek çözünürlüklü TEM veya SEM cihazları yardımıyla tespit edilebilir. Daha sonraki çalışmalar için nanoindentasyon tekniğiyle sertlik ölçümleri yapılarak, farklı film üretim koşullarında üretilen ince filmlerin XRD kalıntı gerilme analiziyle elde edilen gerilme değerleri ve sertlik değerleri arasındaki ilişki incelenebilir. Ayrıca in-situ gerilme ölçümleri yani film biriktirme aşamasında magnetron saçtırma cihazına monte edilmiş, multiple-beam optical stress sensor (MOSS) sistemi kullanılarak film biriktirme aşamasında film biriktirme koşullarına bağlı olarak meydana gelen gerilmelerin gelişimi hakkında bilgi elde edilebilir.

6. KAYNAKLAR

Abadias, G., Djema Ph., Belliard L. 2014. Alloying effects on the structure and elastic properties of hard coatings based on ternary transition metal (M = Ti, Zr or Ta) nitrides. ***Surface & Coating Technology***, 257: 129-137.

Abadias, G., Kanoun, M. B., Goumri-Said, S., Koutsokeras, L., Dub, S.N., Djemia Ph. 2014. Electronic structure and mechanical properties of ternary ZrTaN alloys studied by *ab initio* calculations and thin-film growth experiments. ***Physical Review B,*** 90: 144107.

Abadias, G., Guerin, Ph. 2008. In situ stress evolution during magnetron sputtering of transition metal nitride thin films. ***Applied Physics Letters***, 93: 111908.

Altamura, D., Lassandro, R., Vittoria, F. A., De Caro, L., Siliqi, D., Ladisa, M., Giannini, C. 2012. X-ray microimaging laboratory (XMI-LAB). ***Journal of Applied Crystallography,*** 45: 869-873.

Aryasomayajula, A., Valleti, K., Aryasomayajula, S., Bhat, D.G. 2006. Pulsed DC Magnetron Sputtered Tantalum Nitride Hard Coatings for Tribological Applications. ***Surface & Coatings Technology,*** 201: 4401-4405.

Ayerdi, I., Castafio, E., Garcia-Alonso, A., Graaa, F.J. 1994. Ceramic pressure sensor based on tantalum thin film. ***Sensors and Actuators A,*** 42: 435-438.

Al-masha'al, A., Bunting, A., Cheung, R. 2016. Evaluation of residual stress in sputtered tantalum thin-film. ***Applied Surface Science,*** 371: 571-575.

Bendavid, A., Martin, P.J., Netterfield, R.P., Kinder, T.J. 1994. The properties of TiN films deposited by filtered arc evaporation. ***Surface & Coating Technology,***70: 97-106.

Birkholz, M. 2006. Thin Fim Analysis by X-ray Scattering. Wiley-VCH, sayfa: 184, Weinheim.

Bunshah, R.F. 2001. Handbook of Hard Coatings. Noyes Publications, sayfa 8, Park Ridge, New Jersey.

Chung, Gwiy-Sang. 2007. Characteristics of tantalum nitride thin film strain gauges for harsh environments. ***Sensors and Actuators A,*** 135: 355-359.

Eda, K., Miwa, T., Taguchi, Y., Uwano, T. 1990. ***IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques***, 38 (12): 1949-1956.

Elangovan, T., Murugeshan, S., Mangalaraj, D., Kuppusami, P., Khan, S., Sudha, C., Ganesan, V., Divakar, R., Mohandas, E. 2011. Synthesis and high temperature XRD studies of tantalum nitride thin films prepared by reactive pulsed dc magnetron sputtering. ***Journal Alloys and Compounds,*** 509: 6400-6407.

Fréty, N. , Bernard, F., Nazon, J., Sarradin, J., Tedenac, J. 2006 Copper diffusion into silicon substrates through TaN and Ta/TaN multilayer barriers, ***J.Phase Equilib. Diffus.,*** 27 (6): 590–597.

Freund, L. B., Suresh, S. 2004. Thin Film Materals Stress, Defect Formation and Surface Evolution. Cambridge University Press, London.

Grosser, M., Siedel, H., Schmid, U. 2017. Microstructure and mechanical properties of sputter deposited tantalum nitride thin films after high temperature loading. ***Thin Solid Films,*** 629: 69-78.

Grosser, M., Münch M., Brenner, J. , Wilke, M., Seidel, H., Bienert, C., Roosen, A., Schmid, U. 2010. Study on microstructural, chemical and electrical properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering. ***Microsyst. Technol.,*** 16: 825-836.

Hauk, V. 1997. Structural and Residual Analysis by Nondestructşve Methods. Elsevier. Amsterdam

Hoffman, D.W., Thornton, J.A. 1977. Internal Stress in Sputtered Chromium. ***Thin Solid Films,*** 40: 355-363.

Jin, C., Delmas, M., Aubert, P., Alvarez, F., Minéa, T., Hugon, M., Bouchet-Fabre, B. 2011. Nanostructured tantalum nitride films as buffer-layer for carbon nanotube growth, ***Thin Solid Films.***, 519 (12): 4097–4100.

J.-C. Lin, C. Lee, Grain boundary diffusion of copper in tantalum nitride thin films, ***J. Electrochem. Soc.,*** 146 (9) (1999) 3466–3471.

Kang, S.M., Yoon, S.G., Suh, S.J., Yoon, D.H. 2008. Control of Electrical Resistivity of TaN Thin Films by Reactive puttering for Embedded Passive Resistors**.** ***Thin Solid Films,*** 516 : 3568-3571.

Karlsson, L., Hultman, L., Sundgren, J.E. 2000. Influence of residual stresses on the mechanical properties TiC_xN_{1-x} (x=0, 0.15, 0.45) thin films deposited by arc evaporation. ***Thin Solid Films,*** 371: 197-177.

Lee, K.B., Lee, K.H. 2009. Optical Properties and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Reactivesputtered Ta-N Thin Films. ***Journal of the Korean Physical Society,*** 55 (3): 966-970.

Lu, Q., Zhang, X., Gu, L., Xue, N. 2016. Effect of sputtering power on the properties of TaN thin films prepared by magnetron sputtering. 3rd International Conference on Smart Materials and Nanotechnologhy in Enginerring (SMNE 2016). ISBN: 978-1-60595-338-0.

Liu, X., Ma, G.J., Sun, G., Duan, Y.P., Liu, S.H. 2012. The influence of Ti doping on the mechanical properties of TaN film. ***Surface & Coating Technology,*** 212: 128-133.

Moody, N.R., Medlin, D., Boehme, D., Norwood, D.P. 1998. Film thickness effects on the fracture of tantalum nitride on aluminum nitride rhin film systens. ***Engineering Fracture Mechanics,*** 61: 107-118.

Nazon, J., Fraisse, B., Sarradin, J., Fries, S., Tedenac, J., Frety, N. 2008. Copper diffusion in TaN based thin layers, ***Appl. Surf. Sci.***, 254(18): 5670–5674.

Navid, A.A., Hodge, A.M. 2010. Controllable residual stresses in sputtered nanostructured alpha-tantalum. ***Scripta Materialia,*** 63: 867-870.

Noyan, I. C., Cohen, J. B. 1987. Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation. Springer, New York.

Oettel, H., Wiedemann, R., Preißler, S. 1995. Residual stresses in nitride hard coatings prepared by magnetron sputtering and arc evaporation. ***Surface & Coating Technology,***74-75: 273-278.

Oku, T., Kawakami, E., Uekubo, M., Takahiro, K., Yamaguchi, S., Mukarami, M. 1996. Diffusion barrier property of TaN between Si and Cu**. *Applied Surface Science.*** 99 (4): 265-272.

Saha, R., Barnard, J.A. 1997. Effect of structure on the mechanical properties of Ta and Ta(N) thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. ***Journal of Crystal Growth,*** 174: 495-500.

Sorimachi, H., Tarashima, M., Sato, K., Ikeda, T., Mohi. 1984. ***IEEE CHMT Symp. Proc.***, 110.

Shibata, S., Murasugi., K., Kaminishi, K. 1990. ***IEEE Transactions on Parts , Hybrids, and Packaging.*** PHP-12 (3) : 223-228.

Stampfl, C., Freeman, A.J. 2005. Stable and metastable structures of the multiphase tantalum nitride system. ***Physical Review B***, 71 (024111): 1-5.

Takeyama, M., Noya, A., Sase, T., Ohta, A., Sasaki., K. 1996. Properties of TaN_x films as diffusion barriers in the thermally stable Cu/Si contact systems. ***Journal of Vacuum Science and Technology B (JVSTB)***, 14 :674-678.

Totten, G., Howes, M., Inoue, T. (eds). 2002. Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel. ASM International, Materials Park, OH.

Uglov, V.V., Zlotski, S.V., Saladukhin, I.A., Rovbut, A.Y., Gaiduk, P.I., Abadias, G., Tolmachova, G.N. Dub S.N. 2014. Ion-induced phase transformations in nanostructural TiZrAlN films. ***Surface & Coating Technology***, 255: 112-117.

Windischmann, H. 1992. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. ***Criticul Reviews*** *in Solid* ***State und Materials Sciences,*** 17(6): 547-596.

Xu, S., Munroe, P., Xu, J., Xie, Z.H. 2016. The microstructure and mechanical properties of tantalum nitride coatings deposited by a plasma assisted bias sputtering. ***Surface & Coating Technology,*** 307: 470-475.

Yang, Y.H., Wu, F.B. 2016. Microstructure evolution and protective properties of TaN. ***Surface & Coating Technology,*** 308: 108-114.

Yu, R., Jiang, Y., Feng, J., Zhou, R., Zhang, Y., Zhou, R. 2013. The stability and properties of NaCl-type MN (M = Ti, V, Zr, Nb and Ta) compounds investigated by first principles. ***J. Mater. Sci.,*** 48: 3443-3447.

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Fırat ANĞAY
ÖĞRENCİ NO	12802504
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2017-2018
YARIYIL	☒ Güz ☐ Bahar
ANABİLİM DALI	Fizik
PROGRAM	DOKTORA
TEZ KONUSU	TaN İnce Filmlerde Kalıntı Gerilme ve Tercihli Yönelim Analizi
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	103
BENZERLİK ORANI	%8
RAPORLAMA TARİHİ	12/02/ 2018

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 103 sayfalık kısmına ilişkin, 12/02/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 8 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
☐ Kaynakça hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Fırat ANĞAY

12/ 02 / 2018	12/ 02 / 2018
Doç. Dr. Ömer ÇELİK	Prof. Dr. Hatice BUDAK GÜMGÜM
Tez Danışmanı	**Anabilim Dalı Başkanı**