

Reaktif RF Saçtırma Yöntemi ile TiN İnce Filmlerin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel  
Özelliklerinin İncelenmesi

Murat Nebi

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2013

Producing of TiN Thin Films by Reactive RF Sputtering and Investigating of Some  
Physical Properties

Murat Nebi

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Physics

January 2013

Reaktif RF Saçtırma Yöntemi ile TiN İnce Filmlerin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel  
Özelliklerinin İncelenmesi

Murat Nebi

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Suat Pat

Ocak 2013

## ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Murat Nebi'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Reaktif RF Saçırma Yöntemi ile TiN İnce Filmlerin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Suat Pat

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Doç. Dr. Suat Pat

**Üye** : Prof. M. Selami Kılıçkaya

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Şadan Korkmaz

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. M. Zafer Balbağ

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Özkan

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

$TiN_x$  ( $0 < x < 1$ ), titanyum (Ti) ve nitrojen (N) elementlerinin çeşitli oranlarda bir araya gelerek oluşturdukları bileşiklerin genel ismidir. Yüksek ısıl dayanıklılık, yüksek erime noktası, düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik, korozyona karşı direnç, yüzeye sağlam tutunma ve altın sarısı renge sahip olma gibi özelliklere sahip olan titanyum nitrit bileşiği son otuz yılda kendisine geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Günümüzde TiN, mikro elektrikte difüzyon bariyeri olarak, metal ergitmede pota olarak, kesici ve delici aletlerde koruyucu kaplama olarak, optikte, kuyumculukta, tıp ve sanayinin pek çok alanında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada üretilen  $TiN_x$  ince film üretiminde reaktif RF saçtırma yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde titanyum metali hedef metaryal olarak kullanılmıştır. Çalışma gazı olarak ise  $\%xAr + \%(100-x)N_2$  gaz karışımı farklı yüzdelerde kullanılmıştır. Bu plazma ortamında alt taş üzerine TiN ince filmleri oluşturulmuştur.

Farklı konsantrasyonlardaki gaz karışımlarına göre üretilen  $TiN_x$  ince filmler SEM, EDS, AFM ve XRD cihazları ile incelenmiştir. Üretilen ince filmlerin optik özellikleri spektroskopik elipsometre, Uv-Vis spektrofotometre ve interferometre cihazları kullanılarak incelenmiştir. Bu analizler sayesinde ince filmlerin kırılma indisi, geçirgenlik, absorbans, yasak enerji aralıkları gibi optiksel, kalınlık ve pürüzlülük gibi fiziksel parametreleri belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kullanılan gaz karışımı plazması içerisindeki Ar ve  $N_2$  gazı konsantrasyonuna bağlı olarak  $TiN_x$  ince filmlerin özelliklerinin değiştiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Plazma, Reaktif RF Saçtırma, TiN

## SUMMARY

$TiN_x$  ( $0 < x < 1$ ) is a common name of compounds formed by different ratios of titanium (Ti) and nitrogen (N) elements. TiN compounds which have some superior specialties such as high heat resistance, high melting point, low coefficient of friction, high hardness, corrosion resistance, strong adhesion to the surface and having gold color, have found wide application area in the last three decades. Today TiN, is used as diffusion barriers in microelectronics, as crucibles in metal smelting, protective coating for cutting tools, in optics, in jewelry and in many areas of industry.

In this study,  $TiN_x$  thin films were produced by using RF sputtering technique. The metallic titanium was used as target material in this technique. For working gas,  $\%xAr + \%(100-x)N_2$  gas mixture was used at different percentages. Argon gas was used for generating plasma and nitrogen gas was used for reactive sputtering. TiN thin films were formed on the substrate in plasma atmosphere.

TiN thin films produced at different concentrations of gas mixtures, were investigated by SEM, EDS, AFM and XRD devices. Spectroscopic ellipsometer, Uv-Vis spectrophotometer and interferometry were used for characterization of optical properties. Thanks to these researches, optical parameters like refractive index, transmittance, absorbance, band gap energies and physical parameters like thickness and roughness of produced thin films were determined.

When the results are considered, the properties of  $TiN_x$  thin films were changed as a result of the concentration of Ar and  $N_2$  gases.

Key Words: Plasma, Reactive RF Sputtering, TiN

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince, gerek derslerimde ve gerekse deneysel çalışmalarında, bana danışmanlık ederek beni yönlendiren, ulusal ve uluslararası bilimsel aktivitelerde yer almamız için her türlü imkânı sağlayıp, ilgisini esirgemeyen danışmanım, çok değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Suat PAT ' a teşekkür ederim.

“Alüminyum Nitrit ince filmlerin RF saçtırma yöntemiyle üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi” isimli ve 201021043 numaralı, bilimsel araştırma projesi kapsamında alınan Spectroquest Unico UV 4802 cihazı ile geçirgenlik ve absorpsiyon değerlerinin ölçülmesini sağlayan değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Zafer BALBAĞ' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında her zaman bana yardımcı olan ve destekleyen, iyi ve kötü günleri birlikte paylaştığımız değerli arkadaşlarım Sayın Niyazi Emre ÇETİN, Sayın Murat ÖZMUMCU, Sayın Sami PEKDEMİR, Sayın Tuna AYDOĞMUŞ ve Sayın Saliha ELMAS' a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, zor günlerimde beni destekleyen, yardım eden, moral veren, benim için çok değerli iki insana, çok değerli dostum Sayın Sinan TEMEL ve çok sevdiğim Sayın Demet GENÇOSMAN' a teşekkür ederim.

Her zaman bana destek olan, beni büyütüp yetiştiren Sevgili Annem ve Babama; bana her zaman destek ve yardımcı olan canımdan çok sevdiğim Sevgili Kardeşim Tuğçe NEBİ' ye sonsuz teşekkür ederim.

Murat NEBİ

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
TEŞEKKÜR .....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIV
<b>1. BÖLÜM: GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. BÖLÜM: İNCE FİLM BİRİKTİRME İŞLEMİ.....</b>	<b>3</b>
<b>3. BÖLÜM: TİTANYUM NİTRİT KAPLAMALAR.....</b>	<b>8</b>
<b>4. BÖLÜM: REAKTİF RADYO FREKANSI (RF) SAÇTIRMA YÖNTEMİ</b>	<b>11</b>
4.1. Radyo Frekansı (RF) Saçtırma Yöntemi.....	11
4.2. Reaktif RF Saçtırma Yöntemi.....	14
<b>5. BÖLÜM: KULLANILAN CİHAZ ve HESAPLAMA MODELİ.....</b>	<b>17</b>
5.1. UV-Vis Spektrometre Cihazı .....	17
5.2. İnterferometrik Ölçüm Cihazı .....	18
5.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	21
5.4. X-ışınları difraksiyonu(XRD).....	23
5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM).....	25
5.6. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi.....	26



## İÇİNDEKİLER (devam)

5.7. Spektroskopik Elipsometre.....	27
5.8. Optiksel Metod.....	28
5.9. Tauc Metodu.....	28
5.10. Cauchy Modeli.....	30
<b>6. BÖLÜM: DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve ANALİZLERİ .....</b>	<b>31</b>
6.1. Giriş .....	31
6.2. Deneysel Sistem .....	32
6.3. TiN İnce Film Üretim Parametreleri .....	36
6.4. XRD analizleri .....	37
6.5. SEM ve EDS analizi .....	40
6.6. AFM Analizleri .....	46
6.7. Yüzey Pürüzlükleri Ölçümleri .....	49
6.8. İnterferometrik metot ile kalınlık ölçümleri.....	50
6.9. UV-ViS geçirgenlik sonuçları.....	52
6.10. UV- Vis absorbans sonuçları.....	57
5.11. TiN ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının hesaplamaları.....	61
5.12. Spektroskopik elipsometre ölçümleri.....	65
5.13. TiN İnce Filmlerin Analiz Sonuçları.....	72
<b>6. BÖLÜM: TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>	<b>73</b>
<b>7. BÖLÜM: KAYNAKLAR .....</b>	<b>76</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 İnce film büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tip.....	8
3.1 TiN yapılarının yönelim örnekleri a) (001) 7 katmanlı kesit b) (110) 11 katmanlı kesit c) (111) 13 katmanlı kesit d) (111) 11 katmanlı kesit.	10
4.1 RF saçtırma sisteminin şematik gösterimi.....	11
4.2 RF saçtırma sistemiyle film oluşumunun şematik gösterimi.....	13
4.3 Reaktif RF saçtırma sisteminin şematik gösterimi.....	14
4.4 Reaktif RF saçtırma sistemiyle film oluşumunun şematik gösterimi.....	15
5.1 Kullanılan UV-Vis spektrometresi .....	17
5.2 Spektrofotometrenin şematik gösterimi.....	18
5.3 İnterferometre cihazın şematik gösterimi .....	19
5.4 Dalgalanma ile kırılma spektrumunun örneği .....	20
5.5 Kullanılan atomik kuvvet mikroskobu .....	21
5.6 Kantilever'e ait fotoğraf .....	22
5.7 AFM mikroskobuna ait şematik gösterimi.....	22
5.8 XRD saçılma geometrisi .....	24
5.9 XRD cihazının şematik resmi .....	25
5.10 Elektron mikroskobunda görüntü oluşumunun şematik gösterimi ve görüntü oluşumu için kullanılan optik kolon.....	26
5.11 Tauc metodu ile yasak enerji aralığı hesabı .....	29
5.12 SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> için Cauchy dispersiyon modeli .....	30
6.1 Vakum odasının fotoğrafı.....	33
6.2 Saçtırma kaynağı.....	33
6.3 Hedef Malzeme olarak Titanyum metali.....	34
6.4 Cam alttaş üzerine biriktirilen TiN ince film örneği .....	34

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.5 RF kaynağı ve eşleştirme ünitesi .....	35
6.6 TiN ince film üretilirken çekilen bir fotoğraf .....	35
6.9 M numunesine ait XRD analizi .....	37
6.10 N numunesine ait XRD analizi .....	38
6.11 O numunesine ait XRD analizi .....	38
6.12 P numunesine ait XRD analizi .....	39
6.13 R numunesine ait XRD analizi.....	39
6.16 M numunesi ait SEM görüntüsü .....	41
6.17 N numunesi ait SEM görüntüsü .....	42
6.18 O numunesi ait SEM görüntüsü.....	43
6.19 P numunesi ait SEM görüntüsü .....	44
6.20 R numunesine ait SEM görüntüsü .....	45
6.23 M numunesine ait AFM görüntüsü .....	46
6.24 N numunesine ait AFM görüntüsü .....	47
6.25 O numunesine ait AFM görüntüsü .....	47
6.26 P numunesine ait AFM görüntüsü .....	48
6.27 R numunesine ait AFM görüntüsü.....	48
6.28 Depolama oranı grafiği .....	51
6.31 M numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği .....	52
6.32 N numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği .....	53
6.33 O numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği .....	54
6.34 P numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği .....	55
6.35 R numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği.....	56
6.38 M numunesinin absorbans grafiği .....	58
6.39 N numunesinin absorbans grafiği .....	58
6.40 O numunesinin absorbans grafiği .....	59
6.41 P numunesinin absorbans grafiği .....	59

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
6.42	R numunesinin absorbands grafiği .....	60
6.45	M numunesinin yasak enerji aralığı grafiği .....	61
6.46	N numunesinin yasak enerji aralığı grafiği .....	62
6.47	O numunesinin yasak enerji aralığı grafiği .....	62
6.48	P numunesinin yasak enerji aralığı grafiği .....	63
6.49	R numunesinin yasak enerji aralığı grafiği .....	63
6.54	M numunesinin dalgaboyuna karşılık $\psi$ değişimi.....	66
6.55	M numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği.....	66
6.56	N numunesinin dalgaboyuna karşılık $\psi$ değişimi.....	67
6.57	N numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği .....	67
6.58	O numunesinin dalgaboyuna karşılık $\psi$ değişimi .....	68
6.59	O numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği.....	68
6.60	P numunesinin dalgaboyuna karşılık $\psi$ değişimi .....	69
6.61	P numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği.....	69
6.62	R numunesinin dalgaboyuna karşılık $\psi$ değişimi.....	70
6.63	R numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği.....	70

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 İnce film biriktirme yöntemleri .....	3
3.1 Kübik yapıdaki bulk TiN'e ait bazı özellikler.....	9
6.1 Deneysel parametreler .....	36
6.4 M numunesine ait EDS sonucu.....	40
6.5 N numunesine ait EDS sonucu .....	41
6.6 O numunesine ait EDS sonucu .....	42
6.7 P numunesine ait EDS sonucu .....	43
6.8 R numunesine ait EDS sonucu.....	44
6.9 TiN ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri.....	49
6.10 Filmetrics F20 İnterferometrik ölçüm cihazıyla ölçülen kalınlık değerleri.....	50
6.11 Elde edilen TiN ince filmin gaz konsantrasyonuna göre hesaplanan üretim oranı .....	51
6.12 TiN ince filmlerin farklı Ar ve N <sub>2</sub> konsantrasyonlarındaki yasak enerji aralıkları.....	64
6.13 TiN ince filmlerin ( $\lambda=550\text{nm}$ ve $\lambda=625\text{nm}$ ) kırılma indisi değerleri.....	71
6.14 Cauchy modeli parametreleri ve OHO değerleri.....	71
6.15 TiN ince filmlerin üretim parametreleri ve ölçüm sonuçları.....	72

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklamalar</u></b>
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ar	Argon
DC	Doğru Akım
Dk	Dakika
EDS	Enerji Dağılım Ölçüm Spektrometresi
$E_g$	Yasak enerji aralığı
et al	Diğerleri
eV	Elektron Volt
h	Planck sabiti
KBD	Kimyasal Buhar Depolama
N	Azot atomu
$N_2$	Azot molekülü
nm	Nanometre
OHO	Ortalama Hata Oranı
RF	Radyo Frekansı
SEM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
T	Geçirgenlik
Ti	Titanyum

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (Devamı)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklamalar</u></b>
TiN	Titanyum nitrit
TiN <sub>x</sub>	Titanyum nitrit bileşiklerinin temel formülasyonu
UV-Vis	Mor ötesi ve görünür bölge
vd	Diğerleri
V <sub>p</sub>	Plazma Voltajı
XRD	X-Işını kırınımı
λ	Dalga boyu
α	Absorbans
°C	Santigrad Derece
μm	Mikron metre
v	frekans

## 1. GİRİŞ

TiN ince filmler gelişen kaplama teknolojisi ile birlikte, günlük yaşamın her alanında sıklıkla kullanılmaktadır. TiN'in benzersiz özellikleri, onu kaplama teknolojisinin gözde malzemelerinden biri kılmaktadır.

Yüksek ısı dayanıklılık, mükemmel korozyon ve aşınma mukavemeti, yüksek ergime sıcaklığı, olağanüstü sertlik, yüksek kimyasal ve ısıl dayanıklılık ve altın rengi gibi pek çok mükemmel özelliğe sahip olması sebebiyle titanyum nitrit (TiN) çok önemli bir malzemedir (Ma J., et al, 2009).

Bu özellikleri TiN'i kesme ve delme aletlerinde koruyucu kaplama olarak, mikro elektronikte difüzyon bariyeri olarak, metal eritme işleminde pota olarak, optikte kaplama olarak ve kuyumculukta objelere altın rengi vermekte kullanılır (Meining Wu, 2009). TiN kaplamalar korozyona karşı dayanıklılığı ve sertliği sayesinde, kesici ve delici aletlerin kenarlarını koruyarak kullanım ömürlerini üç katına kadar uzatabilmektedirler.

TiN'in altın rengine sahip olması onu kuyumculuk sektöründe altın benzeri ürünlerin üretiminde kullanılabilir kılmıştır. Sanayinin pek çok dalında da TiN kaplamaların kullanımı yaygındır. Sağlık açısından zarar verici olmadığından, tıp sektöründe TiN kaplamalar vücut içi protezlerde ve tıbbi kesici aletlerde kullanılırlar.

TiN kaplamalar, yarı iletken endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, Bakır temelli çiplerin yapımında metalin, silikon içerisine difüzyonunu engeller. Film, bu görevini yerine getirirken aynı zamanda, iki taraf arasında yeterli miktarda iletkenlik sağlamaktadır (Meng L. 1997).

Günümüzde TiN kaplamalar kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli kaplama teknikleriyle uygulanır (Yazdani A., et al, 2011). Bu örnekler, termal plazma reaktörü (Ananthapadmanabhan P. V., et al, 1999), reaktif RF (radyo frekansı) saçtırma



(Konstantinidis S., et al, 2003), reaktif magnetron saçtırma (Ulrich S., et al, 1997), reaktif DC magnetron saçtırma (Subramanian B., et al, 2011), elektron demeti destekli ark iyon ekimi yöntemi (Xiao S., et al, 1998) ve reaktif plazma sprey (Galvanetto E., et al, 2001) gibi teknikler ile zenginleştirilebilir.

Bu çalışmada üretilen TiN ince filmler ise reaktif RF saçtırma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu yöntemde hedef materyal olarak saf titanyum (Ti) metali kullanılmıştır. Çalışma gazı olarak ise  $\%x\text{Ar} + \%(100-x)\text{N}_2$  gaz karışımının farklı yüzdelerinde ( $x=10, 30, 50, 70, 90$  oranlarında), plazma ortamında, Ti hedef malzemeden sökülen titanyum atomlarının nitrojen atomları ile reaksiyona girerek alttaş üzerine ince film oluşturulmuştur. Bu reaksiyon sırasında reaksiyondaki Ti ve N atomları miktarına bağlı olarak TiN ince filmlerin yapılarında bir takım değişiklikler oluşmuştur. Bu değişikliklerin yapısal, optik, interferometrik ve yüzey özelliklerini belirlemek için XRD cihazı, Uv-Vis spektrometresi, ince film kalınlık ölçüm cihazı, spektroskopik elipsometre cihazı ve atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kullanılan gaz karışımı plazması içerisindeki Ar ve  $\text{N}_2$  gazları konsantrasyonuna bağlı olarak TiN yapılarının değişiklik sergilediği gözlenmiştir.

Sonuç olarak elde ettiğimiz  $\text{TiN}_x$  ince filmlerin yapılarında meydana gelen değişikliklerin sebebi, farklı gaz karışım oranlarına göre oluşan yapıların Ti ve N katkılı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışma sonucunda farklı konsantrasyonlardaki gaz karışımlarına göre farklı yapısal özellikler incelenmiştir. Kalınlık, absorptans, geçirgenlik, kırılma indisi değerleri ölçülmüş ve yasak enerji aralığı değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca yüzey pürüzlülüğü ve yüzey görüntüleri de incelendiğinde TiN ince filmin yapısındaki nitrojen miktarına bağlı olarak değişimler gözlenmiştir.

Ayrıca bu çalışmada, ince filmleri karakterize etmek için kullanılan ölçüm cihazları da ayrı bir bölümde anlatılmıştır.

## 2. İNCE FİLM BİRİKTİRME İŞLEMİ

İnce film biriktirme işlemi, sanayi ve teknoloji alanları, malzemelerin yüzey zenginleştirme işlemleri, sağlık sektörü vb. gibi pek çok alanda kullanılan bir işlemdir. İnce film biriktirme yöntemleri çizelge 2.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1** İnce film biriktirme yöntemleri (Seshan, 2002).

Molekül demetli epitaksi	Termal oksitleme
Reaktif buharlaşma	Termal nitrürleme
Elektron demetiyle	Termal polimerizasyon
Diyot saçtırma	İyon ekme
Reaktif saçtırma	Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
Magnetron saçtırma	Plazma oksitleme
İyon kaplama	Plazma nitrürleme
İyon demeti biriktirme	Plazma anotlama
İyon demeti saçtırarak biriktirme	Plazma polimerizasyon
Reaktif iyon kaplama	Plazma redükleme
Küme demet biriktirme	Katodik ark biriktirme
KBD epitaksi	Elektro kaplama
Atmosferik basınç KBD	Elektrosuz kaplama
Düşük basınç KBD	Elektrolit anotlama
Metal organik KBD	Kimyasal redüksiyon kaplama
Işık destekli KBD	Kimyasal deplasman kaplama
Lazer indüklemeli KBD	Döndürme tekniği
Püskürme proliz	Sıvı faz epitaksi
Püskürtme tekniği	

Plazma saçtırma yöntemi yaygın olarak kullanılan diğer tekniklere göre pek çok avantajı olan bir tekniktir. Gelişen vakum ve plazma teknolojileri ile birlikte gün geçtikçe daha da kullanışlı hale gelen bu teknik ince film kaplama yöntemleri içerisinde yadsınmaz bir yer elde etmiştir.

Herhangi bir ince film depolama işlemi üç ana basamak içerir:

1. Uygun atomik, moleküler ya da iyonik türlerin üretimi
2. Bunların alttaşa taşınımını sağlayacak bir ortam
3. Alttaş üzerine yoğunlaştırma ya doğrudan ya da kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlarla bir katı depolanması yapılır (Bütün, 2007).

İnce film tabakası oluşumu çekirdeklenme ve büyütme teknikleri ile gerçekleşir. Çeşitli deneysel ve teorik çalışmalardan ortaya çıkan adım adım film büyütme sürecinin genel şekli aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- *Alttaşa çarpan birim türler hız bileşenlerini kaybederler (çarpışma enerjisinin çok büyük olmaması durumunda) ve bu türler fiziksel olarak alttaş yüzeyine tutunurlar (soğurulurlar) (Kavgacı, 2007).*
- *Yüzeye tutunan türler başlangıçta alt tabaka ile ısısal dengede değildirler ve alttaş yüzeyine doğru hareket ederler. Bu işlem sırasında birçoğu birbirleriyle etkileşime girer. Böylece kümeler oluşturur (Kavgacı, 2007).*
- *Kümeler ya da çekirdek olarak isimlendirilen diziliş, termodinamik olarak kararlı değildir ve depolama parametrelerine bağlı olarak bir zaman sonra yüzeyden ayrılma eğilimindedir. Şayet depolama parametrelerine bağlı olarak böyle bir çekirdek ile yüzeyden ayrılmaya başlamamış soğurulmuş türler çarpışma yapıyorsa, çekirdek büyüklüğü artmaya baslar. Belli bir kritik büyüklüğe ulaştıktan sonra çekirdek*

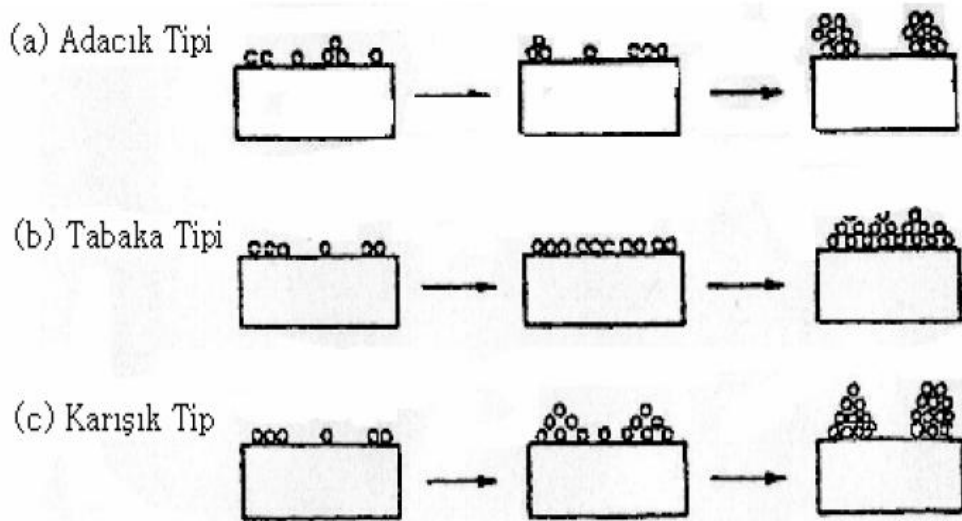
termodinamik olarak kararlı olmaya baslar ve çekirdek sınırlarına ulaşıldığı söylenir. Kararlı, kimyasal olarak soğurulmuş, kritik büyüklüklü çekirdek oluşumunu içeren bu basamak çekirdek evresi olarak adlandırılır (Kavgacı, 2007).

- Kritik çekirdek, bir çekirdek doyum yoğunluğuna ulaşınca kadar büyümeğe devam eder. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek büyüklüğü; türlere etki eden enerji, etkinin oranı, soğurma aktivasyon enerjisi, ayrılma, ısıl difüzyon, sıcaklık ve alttaşın kimyasal doğası gibi parametrelere bağlıdır. Bir çekirdek hem alttaş yüzeyine paralel olarak soğurulmuş türlerin difüzyonuyla büyütüldüğü gibi alttaşa dik olarak direk çarpışan türlerin etkileşmesi ile de büyür. Buna rağmen, genellikle bu evredeki paralel (yanal) büyüme oranı dik olarak büyümeden daha yüksektir. Bu büyütülmüş çekirdekler adalar olarak adlandırılır (Kavgacı, 2007).
- Film oluşumu için bundan sonraki evre birleşme evresidir. Bu evre, küçük adaların birbirleriyle birleşmeye çalıştıkları evredir. Büyük adaları oluşturma eğilimi “topluluk” olarak adlandırılır ve topluluk soğurulmuş türlerin yüzeydeki mobilitesini iyileştirir. Örnek olarak alttaş sıcaklığını artırarak bu iyileştirme sağlanabilir. Bazı durumlarda yeni çekirdeğin oluşumu bir birleşme sonucu temiz bir alanda meydana gelebilir (Kavgacı, 2007).
- Daha büyük adalar birlikte büyümeye devam eder. Büyüme işlemi çekirdeğin bir istatistiksel üretimine dayandırılarak yüzey difüzyonunun üç boyutta taneciklerin büyütülmesinin kontrol edilmesi, bir ağ yapısının oluşturulması ve sürekli bir film oluşumu için bu sürecin devam etmesi olarak özetlenebilir (Kavgacı, 2007).

Depolamanın ve alttaşın yüzeyinin termodinamik parametrelerine, başlangıçtaki çekirdeğe ve büyütme evrelerine bağlı olarak;

- adacık (island) tipi
- tabaka (layer) tipi
- karışık (Stranski-Krastanov) tip

olmak üzere üç grupta toplanabilir (Wasa et al., 2004). Bu evreler şekil 2.1’de gösterilmiştir. Hemen hemen bütün pratik durumlarda, büyüme işlemi, ada oluşumundan sonra gerçekleşir.



**Şekil 2.1** İnce film büyütme işlemleri (a) adacık (island) tipi , (b) tabaka (layer) tipi ve (c) karışık (Stranski –Krastanov) tipi (Chopra, 1983).

Özel durumların dışında kristolografik diziliş ve farklı adaların topografiksel ayrıntıları rastgele dağılmıştır. Böylece büyütme esnasında adaların birbirine temas etmesi, geometriksel şekillenmeleri ve dizilişlerinin yanlış eşlenmesinden dolayı tane sınırları, çeşitli nokta ve çizgi bozuklukları oluşur. Taneler rastgele düzenlenirse, bir halka tipi kırınım örneği gösterir ve buna polikristal denir. Tane genişliği ( $20\text{\AA}$ )’dan küçükse, bu filmlerin kırınım desenleri çok fazla düzensiz yani amorf (kristal olmayan)

yapıya benzer. Farklı adaların dizilişleri uygun tek kristalli alt tabaka üzerinde özel depolama içererek aynı şekilde devam ediyorsa, bu filmin bir tek kristali içermeyeceğine dikkat edilmelidir. Bunun yanında tek kristal filmini oluşturan taneler birbirlerine paralel olarak yerleşirler ve birbirlerine düşük açılı tane sınırlarıyla bağlanırlar. Bu filmlerin kırınım desenleri tek kristalin kırınım deseniyle benzerdir ve epitaxial / tek kristal film olarak adlandırılır (Bütün, 2007).

### 3. TİTANYUM NİTRİT KAPLAMALAR

TiN kaplamalar malzemelerin yüzey özelliklerini zenginleştirerek, daha kaliteli ve/veya daha uzun ömürlü malzemeler elde etmek için sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Birkaç mikrometre kalınlıktaki titanyum nitrit kaplamalar, aletler için aşınmaya karşı korucu tabaka olarak kullanılır. Kübik yapıdaki TiN gibi yüksek nitrojen içerikli ince filmler kaplandığı malzemeye altın rengini verir. Partikül boyutu nanometre mikrometre arası olan toz haldeki TiN, metaller, silikon nitrit veya zımparalar gibi sert malzemelerin yapısına aşınma dayanıklılığını artırmak için katkılanır. Bunun yanında kısmen PET gibi plastiklerin yapısına da katkılanır. TiN, malzemelerin ve PET şişelerin yüzeyinin termal özelliklerini zenginleştirir. Saf TiN tozu ergimiş malzemeler için seramik pota ve buharlaştırma teknesi üretiminde kullanılabilir (Wu, 2009).

Titanyum nitrit formları için en önemli nokta, bileşikteki titanyum ve azot atomlarının arasındaki bağın doğasıdır. Kristaldeki ya da moleküldeki atomları bir arada tutan etkileşim kuvvetine bağ denir. Bu bağın karakteristiği iki faktör tarafından belirlenir. Bunlar bağın uzunluğu ve bağın kuvvetidir. Genel olarak kısa bağlar uzun bağlara göre daha dayanıklıdır.

Muhtemel birçok bağ mevcuttur. Elektronegatiflikteki büyük farklılıklar, iletim elektronlarının iki atom arasındaki transferi ile oluşan, iyonik bağın oluşmasını sağlar. Kovalent bağlar, elektronların transfer edilmesinden çok ortaklaşa kullanılması ile oluşurlar. Metalik bağda, elektronlar serbest haldedir ki gerektiğinde yapı içinde gereken yere yapı boyunca hareket edebilirler. Bağlanma; elektronlar ve pozitif yüklü metal iyonları arasındaki elektrostatik etkileşme ile meydana gelir.

Titanyum nitrit titanyum (Ti) ve nitrojen (N) atomlarının bir bileşiğidir. TiN'i özel kılan şeylerden birisi  $TiN_x$  kimyasal formülüyle ifade edilen nitrojen içeriğindeki çeşitliliğidir. TiN, zımpara gibi aşındırıcılarda kullanılan bir malzeme olan Korundum ile kıyaslanacak kadar çok serttir. Bütün fiziksel özellikleri nitrojen içeriğine bağlıdır ve kısmen malzemenin mikro yapısına dayanır. Titanyum nitrit suda çözünmez ve soğuk asitlere dayanıklıdır, fakat sıcak haldeki asitler tarafından zarar görebilir.

Kimyasal reaksiyonda elementler eğer belirli oranlarda gerçekleşiyorsa stokiometrik yapılar meydana gelir. Reaksiyon esnasında bir araya gelen elementler arasındaki oran değişiyorsa stokiometrik olmayan yapılar oluşur.

$TiN_x$ , titanyum nitrür bileşiklerin genel ismidir.  $TiN_x$  kimyasal formülünde x değerinin aldığı değerlere göre stokiometri değişir (Ma Z.Q. ve Zhang Q. ,2004; Vasu K. , et al 2010) Stokiometrik  $TiN_x$  ince filmler literatürde 3 fazda bulunur. Bunlar;

- Kübik yapıdaki, kimyasal formülü olan  $Ti_1N_1$  olan (Yagi T. ve Hasegawa M. , 2005),
- Tetragonal yapıdaki, kimyasal formülü  $Ti_1N_{0.61}$  olan (Kusinoki T. ve Nagakura S. , 1977),
- Hegzagonal yapıdaki, kimyasal formülü  $Ti_4N_{2.333}$  olan ( Ettmayer P. ve Lengauer W. ,1986) Titayum nitrür yapılarıdır.

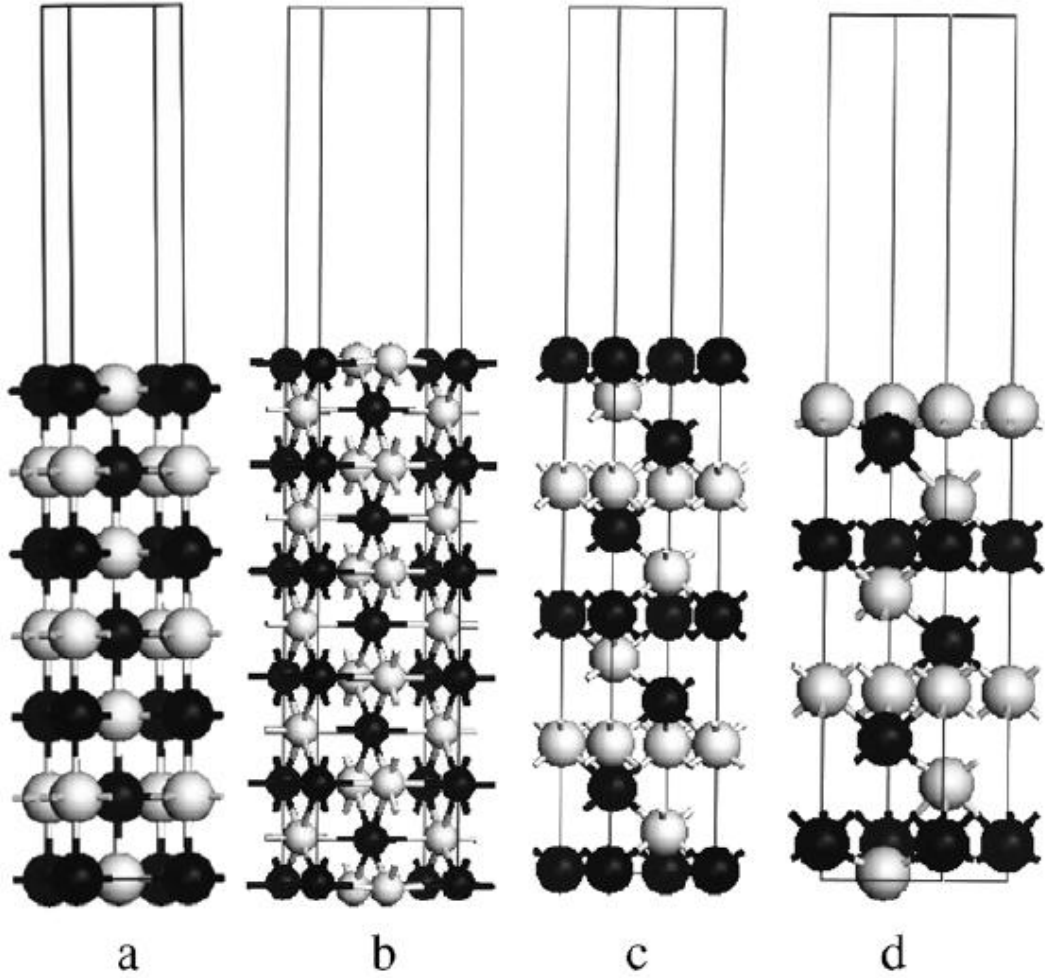
Titanyum nitrür kaplamalar içinde en çok kullanılan Kübik yapıdaki  $TiN$ 'e ait bazı özellikler çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1**  $TiN$ 'e ait bazı özellikler (LeClair P. R. 1998).

Özellik	TiN
Yapı	fcc (NaCl)
Stokiometri aralığı	$TiN_{0,6-1.1}$
Renk	Altın Sarısı
Yoğunluk	$5.4 \text{ g/cm}^3$
Ergime Sıcaklığı	$2950 \text{ }^\circ\text{C}$
Özgül Isısı	$37.0 \text{ J/mol.K}$
Termal İletkenliği	$30 \text{ Watt/m.K}$



Bulk yapıdaki TiN'e ait bazı yönelimler Şekil 3.1'de verilmiştir.



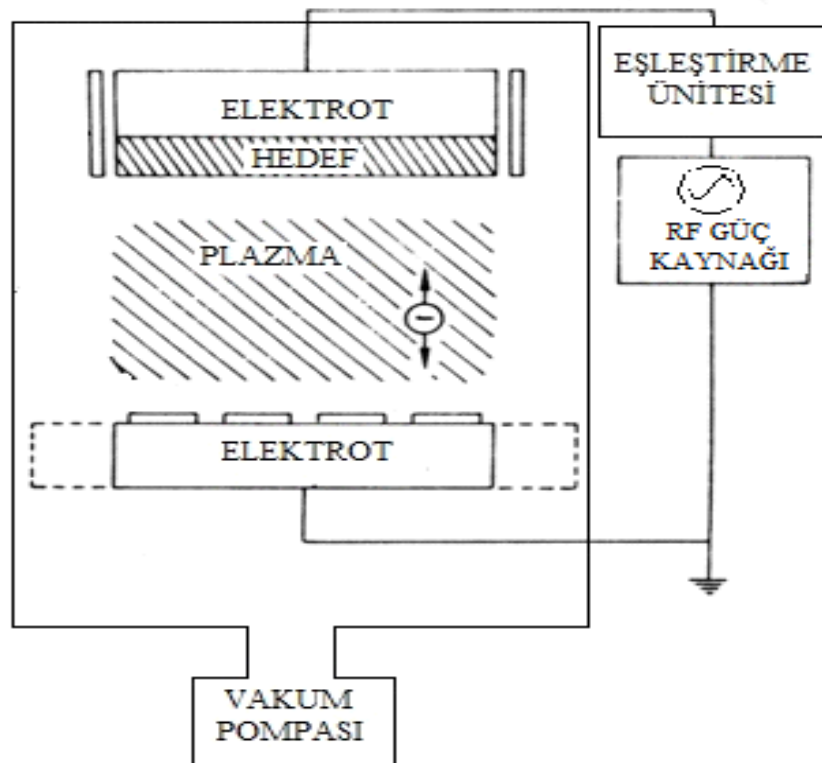
**Şekil 3.1** TiN yapılarının yönelim örnekleri a) (001) 7 katmanlı kesit b) (110) 11 katmanlı kesit c) (111) 13 katmanlı kesit d) (111) 11 katmanlı kesit. Siyah küreler titanyum, beyaz küreler ise nitrojen atomlarını temsil etmektedir (Wang C. et al 2010).

TiN<sub>x</sub> yapılar nitrojen içeriğine bağlı olarak gri, açık sarı (Ti<sub>2</sub>N), altın sarısı (TiN), kahverengi, bronz ve kırmızı gibi farklı renklerde olabilir. Eğer oksijen içeriği varsa morda olabilir (LeClair P. R. 1998).

## 4. REAKTİF RADYO FREKANSI (RF) SAÇTIRMA YÖNTEMİ

### 4.1 Radyo Frekansı (RF) Saçtırma Yöntemi

RF saçtırma tekniğinde hedef ile alttaş elektrotlar arasında alternatif bir voltaj uygulanır. Elektrotlar akımın frekansına bağlı olarak katot-anot dönüşümüne uğrarlar. Böylece hedefin iyonlar tarafından bombardıman edilmesi yarım periyot aralığında gerçekleştirilirken, diğer yarım periyotta ise herhangi bir yük birikmesi gerçekleşmez. RF saçtırma sisteminin frekansı 13.56 MHz' dir. RF saçtırma tekniği ile ise yalıtkan malzemenin ince filmlerini oluşturmak mümkündür. Tipik RF saçtırma sisteminin şekli şematik olarak şekil 4.1' de gösterilmiştir (Bunshah, 1994).



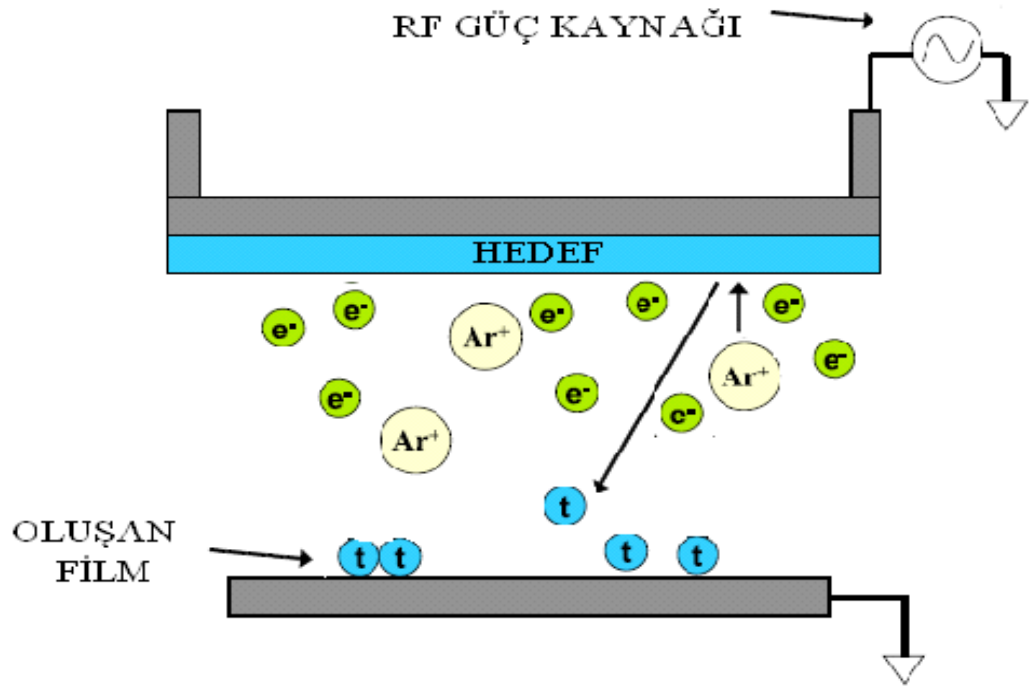
Şekil 4.1 RF saçtırma sisteminin şematik gösterimi (Bunshah, 1994).

RF saçtırma sistemi; vakum odası, vakum pompası, radyo frekans güç kaynağı, olmak üzere dört ana kısımdan oluşur (Grill, 1993; Johnson, 2005).

Bu sistemde, vakum odası içinde bulunan elektrotlardan birinin üzerine hedef yerleştirilirken, diğer elektrota ise alttaş yerleştirilir. Vakum pompası; vakum odasının basıncını düşük basınç değerlerine çekmek amacıyla kullanılmaktadır. Basıncın düşürülmesinin nedeni; vakum odasını havadaki diğer gazlardan temizlemek ve iyonize olmuş parçacıkların ortalama serbest yolunu arttırarak yüksek enerjili çarpışmalar elde etmektir. Böylece plazması oluşturmak istenen materyalin saflığı ve kalitesi arttırılabilir (Grill, 1993).

Vakum odası istenilen basınç değerine geldiğinde vakum odasına bir soygaz pompalanır. Daha sonra radyo frekans güç kaynağı ile elektromanyetik dalgalar oluşturulur. Bu dalgalar eşleştirme ünitesi sayesinde vakum odası içinde titreşim frekansı oluştururlar. Oluşan titreşim frekansı ile vakum odası içindeki soygazın plazması oluşur (Grill, 1993; Johnson, 2005). Yani soygaz atomları iyonize hale geçer ve hedefi bombardıman ederek hedeften nötral atomların saçılmasını sağlar. Saçılan bu atomlar yoğunlaşarak alttaşa doğru yönelirler.

Vakum odasında meydana gelen yukarıdaki olayı somut bir duvara çelik topların fırlatılmasına benzetebiliriz. Toplar duvara çarptıkça duvardan ufak parçacıklar koparırılar. Bu olayın devamlılığı halinde ince katmanlar oluşur. Burada anlatılanlar saçtırma tekniğinin çalışma prensibine örnektir. Çelik topu iyonlaşmış atomlar, somut duvarı ise hedef materyal olarak düşünebiliriz. RF saçtırma tekniğiyle film oluşumunun şematik gösterimi şekil 4.2' de gösterilmiştir (Johnson, 2005).



Şekil 4.2 RF saçırma sistemiyle film oluşumunun şematik gösterimi (Johnson 2005).

RF saçırma tekniği ile elektriksel olarak iletken, yarıiletken ve yalıtkan kaplamalar yapılabilir. RF saçırma tekniğiyle depolanan yalıtkan ve yarıiletken materyallerden bazı örnekler şunlardır:

Yarıiletkenler: Si ve Ge

III-V bileşikleri: GaAs, GaSb, GaN, AlN

II-VI bileşikleri: CdSe, CdS, ZnO, ZnSe

IV-VI bileşikleri: PbTe

Refrakter (ateşe dayanıklı) yarıiletkenler: SiC

Ferroelektrik bileşikler:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Oksitler:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , PtO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ZnO, CdO

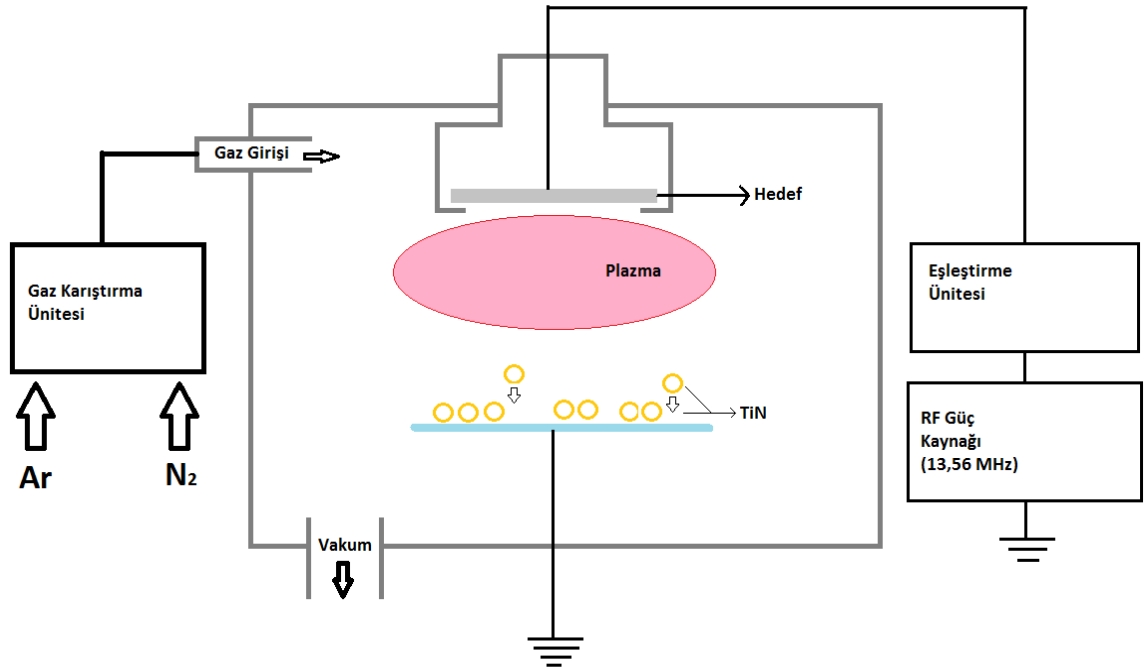
Ateşe dayanıklı camlar ve plastikler (Bunshah, 1994).

Sonuç olarak RF saçırma yöntemi yaygın kullanım alanına sahiptir.

## 4.2 Reaktif RF Saçtırma Yöntemi

TiN ince film üretimi için yapılan çalışmalarda, reaktif RF saçtırma yöntemi kullanılmıştır. Diğer ince film üretim teknikleri ile karşılaştırıldığında, bu yöntemin en önemli yanları RF güç kaynağı kullanılması ve plazma oluşturacak gazla, reaksiyona girecek başka bir gazın eşlik etmesidir. Reaktif RF saçtırma yöntemiyle, katı haldeki bir hedef, plazma içerisindeki yüksek enerjiye sahip iyonlar vasıtasıyla bombardımana maruz bırakılarak, kaynaktan kopartılan atom ve/veya moleküller ortamdaki reaktif gazla tepkimeye girerek bir alt taş üzerinde ince film oluşturur.

Reaktif RF saçtırma sistemi; vakum odası, vakum pompası, radyo frekans gücü kaynağı, eşleştirme ünitesi, hedef malzeme ve gaz karıştırıcı olmak üzere altı kısımdan oluşur. Reaktif RF saçtırma sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.3' de gösterilmiştir.

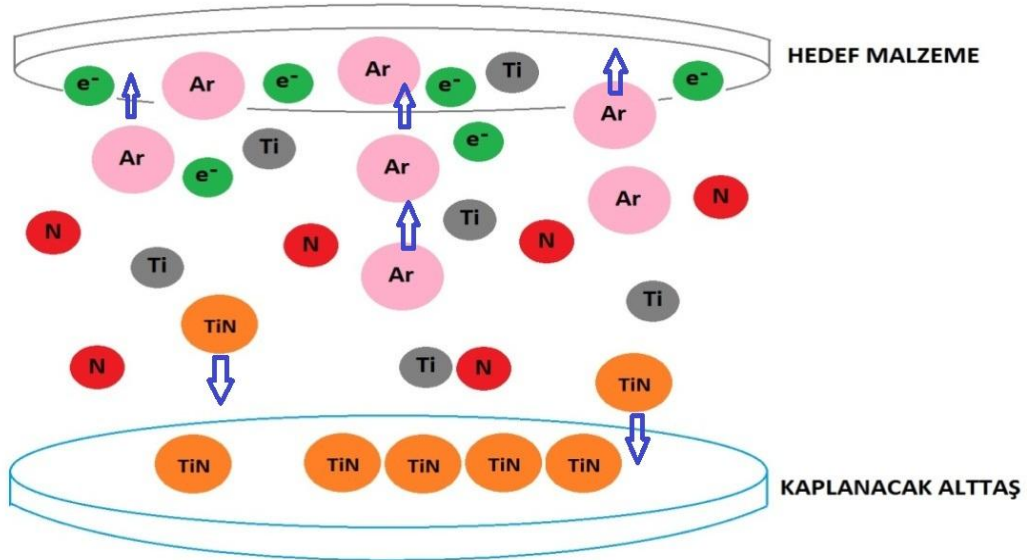


Şekil 4.3 Reaktif RF saçtırma sisteminin şematik gösterimi

Vakum pompası; vakum odasını düşük basınç değerlerine çekmek amacıyla kullanılmaktadır. Basıncın düşürülmesinin nedeni; vakum odasını havadaki diğer gazlardan temizlemek ve iyonize olmuş parçacıkların ortalama serbest yolunu artırarak yüksek enerjili çarpışmalar elde etmektir. Böylece plazması oluşturmak istenen materyalin saflığını ve kalitesi artırılabilir (Grill, 1993).

Radyo frekansı güç kaynağı ile elektromanyetik dalgalar oluşturulur. Elektromanyetik dalga; elektrotların her yarım devirde katodun anot, anodun katot görevi yapmasıyla oluşur. Bu dalgalar eşleştirme ünitesi sayesinde vakum odası içinde titreşim frekansı oluşturarak hedef materyalin iyonize olmasını sağlar. Frekansın yüksek olması plazma deşarjını sürekli hale getirir (Grill, 1993; Johnson, 2005).

Reaktif RF saçırma sistemiyle film oluşumunun şematik gösterimi Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.4** Reaktif RF saçırma sistemiyle film oluşumunun şematik gösterimi

Reaktif RF saçırma yöntemi ile depolanan malzemeler şunlardır:

- Yarıiletken
- Yalıtkanlar
- Ferroelektrik bileşikler
- Oksitler
- Nitrürler
- Ateşe dayanıklı camlar ve plastikler

Saçırma yöntemlerinin karşılaştırılması;

- ▶ DC saçırma yöntemi ile ince film depolama yalıtkan malzemelerin depolanması için uygun değildir. Çünkü hedef yüzeyinde oluşan pozitif iyon yükü akışını geri çevirir ve saçırma sürecini durdurur.
- ▶ RF saçırma yönteminde ise iletken elektrotlar kullanmak zorunlu değildir.
- ▶ RF frekansı, plazma deşarjını sürdürmek için yeteri kadar yüksektir.
- ▶ İyonlardan daha çok elektronun, her iki elektrotta toplandığı için elektrotlarda negatif yük birikimine sebep olur.
- ▶ Böylece, her iki elektrot, plazma voltajına ( $V_p$ ) göre negatif olan sabit bir DC potansiyel ile devam ettirilmelidir.
- ▶ Pozitif bir  $V_p$  potansiyeli, daha yavaş pozitif iyonların ulaşımına yardım eder.

## 5. KULLANILAN CİHAZLAR ve HESAPLAMA MODELLERİ

### 5.1 UV-Vis Spektrometre Cihazı

Üretilen TiN ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için oda sıcaklığındaki optik geçirgenlikleri ölçülmektedir. Bu ölçümler 190 – 1100 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapan Unico UV-4802 Spektrofotometresi ile yapılmaktadır. Şekil 5.1’de geçirgenlik ve absorbans ölçümleri için kullanılan UV-Vis spektrometrenin fotoğrafı gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Kullanılan UV-Vis spektrometresi.

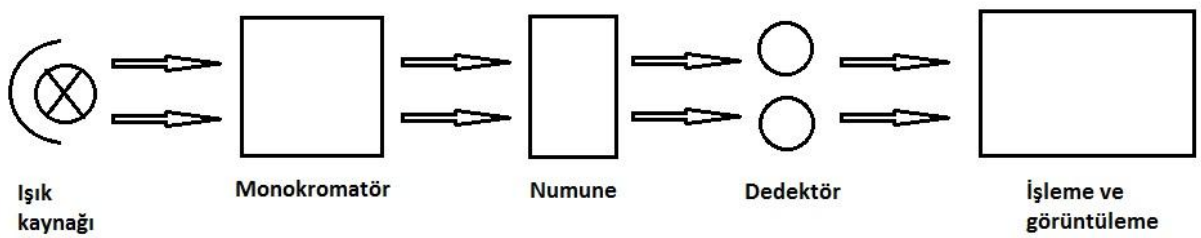
Spektrofotometre beş parçadan oluşmaktadır. Bunlar;

- 1) Işık kaynağı olarak halojen veya döteryum lambalar,
- 2) İstenilen dalga boyunu ayırmak ve istenilmeyen ikinci derece radyasyonu devre dışında bırakmak için monokromatör,
- 3) Numune tutucu,



- 4) Numuneden geçen ışığı çözümleyen ve bu ışığı bir elektrik sinyaline dönüştürecek olan dedektör,
- 5) Absorbans ve geçirgenliği gösteren dijital bir gösterge.

Parçalar arasındaki ilişki Şekil 5.2’de verilmiştir.

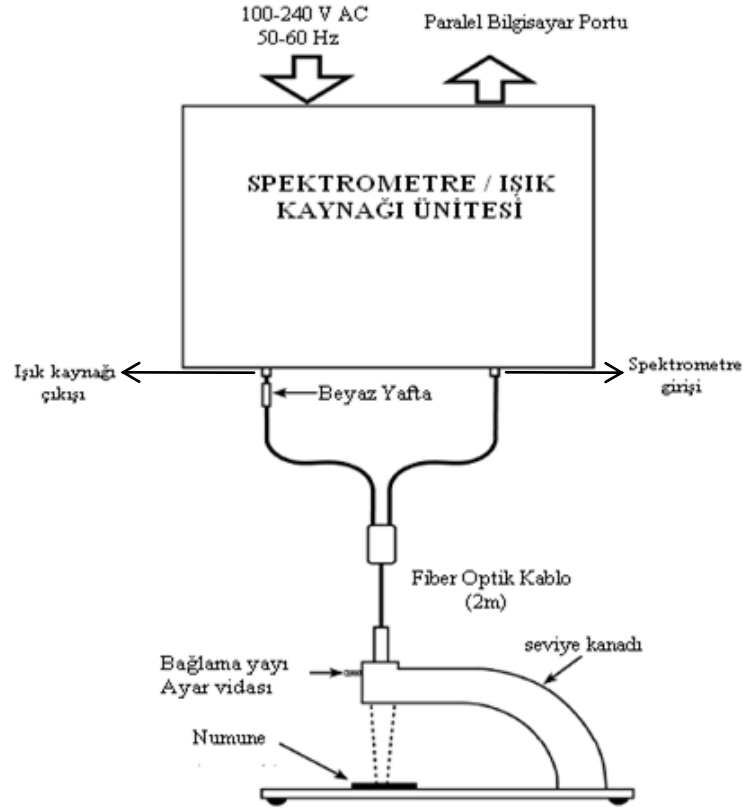


**Şekil 5.2** Spektrofotometrenin şematik gösterimi (UV-4802 UV/Vis Spektrofotometre kullanıcı rehberi)

Spektrofotometrede, lambadan gelen ışık, yönlendirici aynanın ızgara üzerine doğrulttuğu demetin olduğu yerdeki monokromatörün giriş yarığına odaklanmıştır. Izgara ışık demetinin yönlendirici ayna tarafından monokromatörün çıkış yarığına odaklanmış demetin bir kısmını spektrum üretmek için dağıtır. Burada ışık demeti istenmeyen ikinci derece radyasyonu devre dışı bırakmaya yarayan filtrelerden birinin üzerinden geçerek numuneye doğru gelir. Numuneden geçen ışık demeti silikon fotodiyot dedektör üzerine gelir ve dedektörün dijital görüntüleme sisteminde görüntülenmek üzere elektrik sinyali üretmesine sebep olur (UV-4802 UV/Vis Spektrofotometre kullanıcı rehberi).

## 5.2. İnterferometrik Ölçüm Cihazı

Üretilen TiN ince filmlerin kalınlıklarını ölçmek için Filmetrics F20 interferometrik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihazın kurulum düzeni şekil 5.3’de gösterilmiştir (Filmetrics F20 kullanıcı Kılavuzu, 2005).



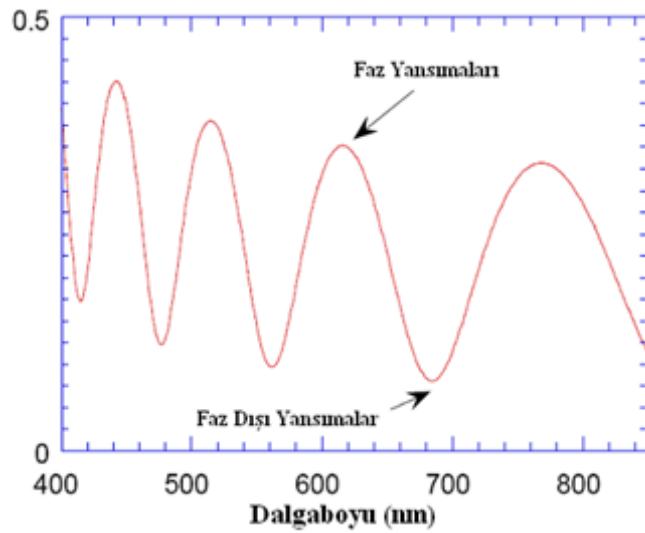
**Şekil 5.3** İnterferometre cihazın şematik gösterimi (Filmetrics F20 kullanıcı kılavuzu, 2005).

F20 numuneden gelen, yansıyan ve geçen ışık vasıtasıyla ince film karakteristiklerini ölçer ve daha sonra bu ışığın dalgaboyu aralığı üzerinde analizini yapar. Dalga benzeri özelliklerinden dolayı, ince filmin alt ve üst yüzeylerinden yansıyan ışık faz içi olabileceğinden yansımalar eklenir veya faz dışı olduğunda çıkartılır. Yansımaların faz içi veya faz dışı olup olmadığı yada arada bir yerde olması , ışığın dalga boyuna ve bununla birlikte filmin kalınlık ve özelliklerine bağlıdır. Yansımalar faz içinde olduğunda;

$$\lambda = (2 \times n \times d) / i \quad (5.1)$$

$\lambda$  dalga boyu,  $n$  kırılma indisi,  $d$  filmin kalınlığı ve  $i$  bir tamsayıdır.

Sonuç olarak yansımada yoğun dalgalanmalar Şekil 5.4'de verilmiştir. Genelde daha kalın filmlerde verilen bir dalgaboyu aralığında daha fazla dalga yoğunluğu olur. Dalgalanmanın titreşim genliği, kırılma indisi, filmlerin ve altta taşın sönüm katsayısı tarafından belirlenir. Bundan dolayı, periyodun analizi ve bu dalgalanmaların titreşim genliği F20 cihazı tarafından çoklu ince filmlerin optiksel özelliklerini ( $n$  ve  $k$ ) ve kalınlığını belirleyebilir (Filmetrics F20 kullanıcı kılavuzu, 2005).



**Şekil 5.4** Dalgalanma ile kırılma spektrumunun örneği ( Filmetrics F20 kullanıcı kılavuzu, 2005).

Optik ince film kalınlığı ölçümleri iki işlemin başarıyla tamamlanmasını gerektirir:

Yansımada spektrumunun elde edilmesi ve daha sonra bu spektrumun eksiksiz analizi. Film kalınlığını belirlemek için Filmeasure paket programı, ölçülen spektruma mümkün olduğu kadar yakın eşleşen bir yansımada spektrumu hesaplar. Bu ölçüm yansımada spektrumunun nasıl görünmesi gerektiği üzerine bir başlangıç tahmini ile başlar. Numune için film yapısının kullanıcı girdisi üzerine temellenir. Daha sonra, hesaplanan yansımada spektrumu ölçülen datalarla eşleşene kadar Filmeasure paket programı çözdüğü parametreleri çeşitlendirir. Matematiksel olarak, bu prosedür hesaplamadaki film kalınlıkları çeşitlendirildikçe çok yakın eşleşmelerin bulunabileceği

gerçeği tarafından güçleştirilir. Bundan dolayı, daha iyi yaklaşımların başarılı bir şekilde bulunması yoluyla, basit bir biçimde bir çözüme yönelen bir yaklaşım eğer optiksel kalınlığın başlangıç tahmini güncel kalınlık olan  $1000\text{Å}$ 'a yaklaşık olarak ulaşmazsa işe yaramayacaktır. Sadece kalınlığın ölçülmesinde Filmeasure programı ölçülen ve hesaplanan tayflar arasında en iyi eşeşmeyi veren kalınlığı belirlemek için kabul edilebilir bütün kalınlık aralığının araştırılmasıyla, yanlış bir çözüme yönelmekten kaçınır. Araştırılan kalınlık aralığı, kalınlık için başlangıç tahmini ile birlikte kalınlık aralığı tarafından belirlenir. Eğer başlangıç tahmini olarak kalınlık değer girilmezse Filmeasure programı 0-100 mikron arasındaki bütün kalınlık aralığını araştıracaktır. Filmlerin ölçülen kalınlıkları başlangıç tahminini sağlaması için oransal olarak araştırılmış kalınlık aralığı bir çözümler bulmak için faydalıdır (Filmetrics F20 kullanıcı kılavuzu, 2005).

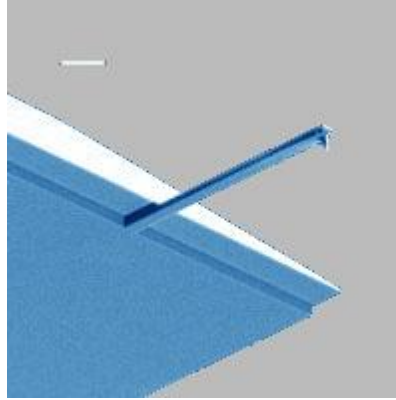
### 5.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Bu çalışmada RF saçtırma tekniği ile üretilen TiN ince filmlerin yüzey görüntülerini ve pürüzlülüğünü almak için Ambios SPM/AFM marka Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılmıştır. Şekil5.5'de analizlerde kullanılan AFM'nin fotoğrafı verilmiştir.



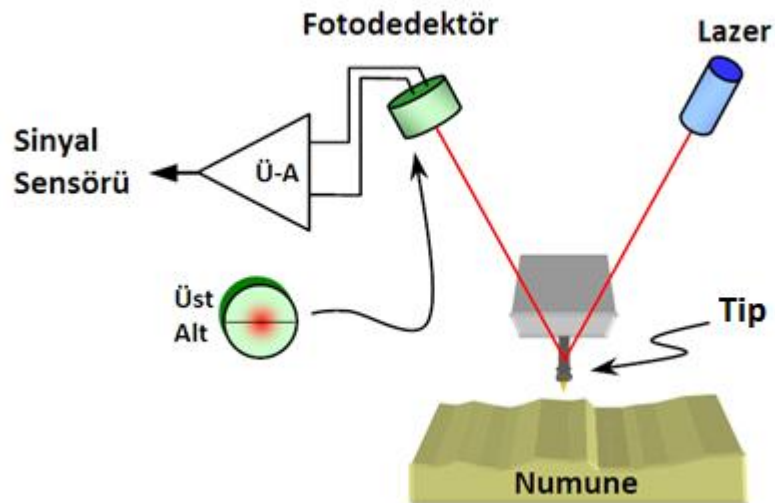
**Şekil 5.5** Kullanılan Atomik Kuvvet Mikroskobu.

AFM görüntüleme tekniği alt tarafında küçük sivri bir çıkıntı bulunan mikrofabrikasyon tip kullanır. Şekil 5.6'daki çıkıntının pozisyonu, tipin arkasından yansıyan lazer demetindeki sapmalarla saptanır.



Şekil 5.6 Tip'e ait fotoğraf

Tipin konumunun yukarı aşağı hareket etmesi sonucu fotodedektör üzerine düşen lazer spotunun pozisyonu da değişerek, fotodedektör üzerinde üst ve alt diyotlar vasıtasıyla fotoakımlar oluşturur. Üst ve alt diyotlarda oluşan bu akımdaki değişim tipin hareketlerini betimler(Q-Scope™ 250/400 Nomad™ kullanıcı kılavuzu). AFM mikroskobuna ait şematik gösterim şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7 AFM mikroskobuna ait şematik gösterim(Q-Scope™ 250/400 Nomad™ kullanıcı kılavuzu)

AFM görüntülemelemedeki sürekli ve aralıklı temas modları üst ve alt diyotlardaki sinyalleri iki farklı yolla ele alır(Q-Scope™ 250/400 Nomad™ kullanıcı kılavuzu)

- Sabit temas

Tipin ucundaki prob yüzeye sürekli temas halindedir. Tipin yüzeye bağlı yukarı aşağı hareketiyle oluşan üst ve alt diyot sinyalleri direk olarak hissedilir.

- Aralıklı temas

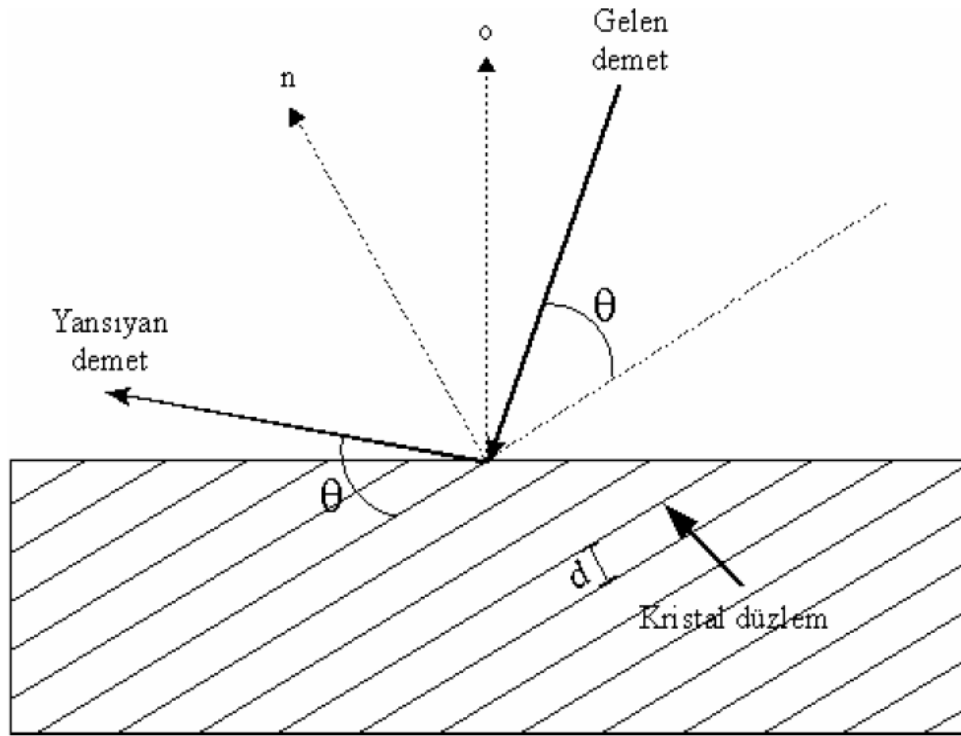
Tip küçük bir piezoelektrik salıncı vasıtasıyla, rezonans frekansında (genellikle 100 kHz) titretilir ve bu 100 nm genliğe kadar bir titreme sağlar. Tip titrerken alt ve üst sinyaller aynı frekansta salınarak hareketi takip eder.

Alt ve üst sinyallerin bu genliği tipin titreşim genliğini direk ölçümünü verir. Titreşen tip yüzeyin diğer bölgesine geldiğinde aralıklı olarak aşağı inerek yüzeye dokunur. Bu hareket titreşimin genliğini azaltır ve alt ve üst sinyallerdeki bu azalma etkisi probun pozisyonunun belirlenmesinde kullanılır(Q-Scope™ 250/400 Nomad™ kullanıcı kılavuzu).

#### 5.4 X-ışını kırınımı (XRD)

Bir kristal üzerine gelen X-ışınları kristaldeki atomlar tarafından saçılır. Bu girişim ve kırınım olaylarına yol açar. Örneğin; X-ışınlarının eşit aralıklarla sıralanmış paralel örgü düzlemleri üzerine  $\theta$  açısıyla geldiğini varsayalım (Şekil 5.8). Bu durumda ardışık iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olur. Burada “d” düzlemler arası mesafedir. Yapıcı girişim oluşması için, bu yol farkları dalga boyunun tam katları şeklinde olmalıdır ( $2d\sin\theta=n\lambda$ ,  $n=0, 1, 2, 3\dots$ ). Bu Bragg yasası olarak bilinir (Guinier, 1994; Küçükgenç, 2008).

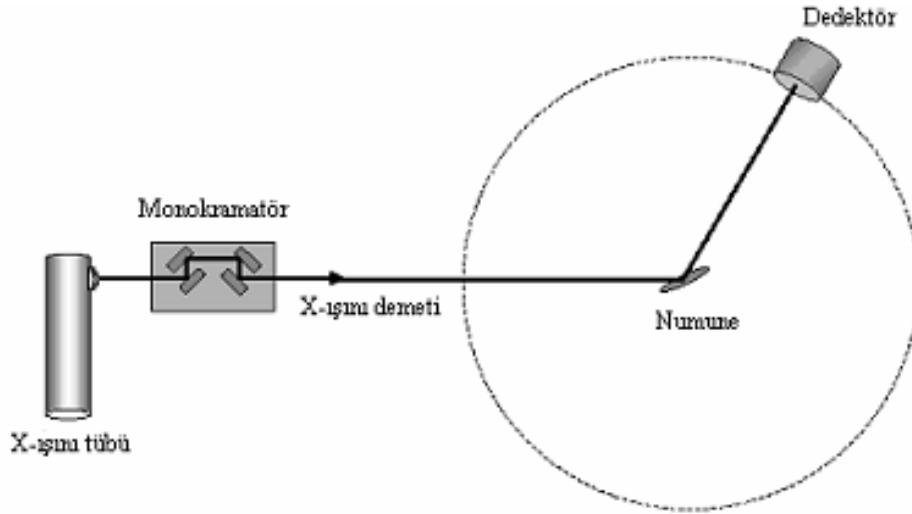
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.2)$$



**Şekil 5.8** XRD saçılma geometrisi (“o” ve “n” sırasıyla numune yüzeyi ve yansıma düzlemleri normal) (Küçükgenç, 2008).

Şekil 5.9’da gösterilen X-ışınları difraksiyonu (XRD) alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. İnce film ve çok katmanlı yapıların kalınlıkları, yoğunlukları ve pürüzlülükleri hakkında bilgi sağlar (Zhang, 2003; Kars, 2007). Ayrıca amorf, kristal, organik ve organik olmayan filmler için de kullanılabilir. 5Å ve 400 nm arasında tabaka kalınlıkları ve 0-20Å arasında yüzey pürüzlülükleri için iyi sonuç verir.

Epitaksiyel tabaka, kalınlık, bileşik yüzdeleri ve örgü bozuklukları hakkında bilgi edinilir.



Şekil 5.9 XRD cihazının şematik resmi (Korçak, 2006).

Sonuç olarak, bir x-ışını kırınım demetinden;

1. Bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar)
2. Tek kristalin veya taneciğin yönelimi
3. Bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı
5. Tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgi edinilebilir (Kars, 2007).

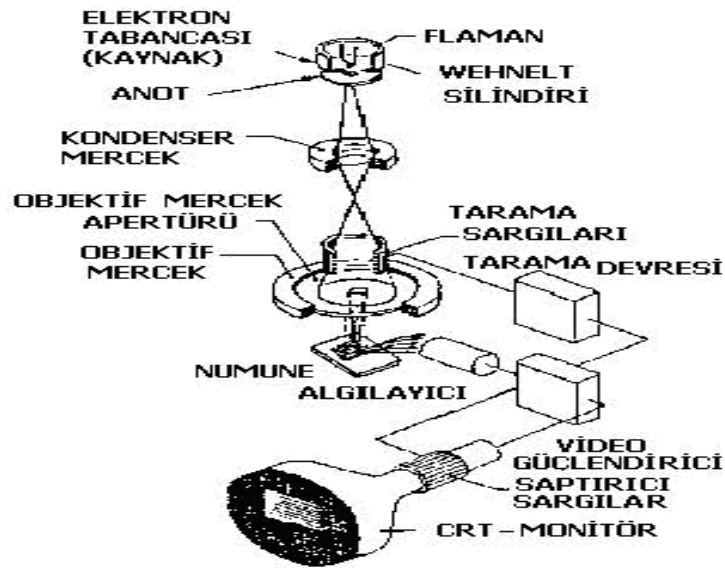
### 5.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Şekil 5.10'de tarama elektron mikroskobunda görüntü oluşumu şematik olarak verilmiş olup, tarama elektron mikroskobunda görüntü incelemesi, numunenin elektron demeti ile olan çok çeşitli etkileşimleri değerlendirilerek yapılır.

Tarama elektron mikroskobunun optik kolonunda; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anod plakası, demeti toplama ve yönlendirmede kullanılan kondenser ve objektif mercekleri, demet çapını sınırlamada kullanılan apertürler, numune yüzeyini taraması için demeti istenilen şekilde saptıran tarama bobinleri



bulunur. Tarama elektron mikroskobunun optik kolonunu geçtikten sonra numune odasına giren elektron demeti numune yüzeyine tek bir noktadan çarpar. Çarpma sonucu ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, soğurulmuş elektronlar ile karakteristik ve sürekli x ışınları gibi sinyaller ortaya çıkar. Numune yüzeyi üzerindeki her bir noktadan gelen sinyallerin tek tek toplanmasıyla tarama işlemi gerçekleştirilmiş olur. Bu sinyallerin uygun alıcılar tarafından toplandıktan sonra şiddetlendirilip bir katot ışınları tüpüne aktarılmasıyla görüntü elde edilir (Dulda, 2006).



**Şekil 5.10** Elektron mikroskobunda görüntü oluşumunun şematik gösterimi ve görüntü oluşumu için kullanılan optik kolon (Goldstein ve Yakowitz, 1975).

### 5.6 Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS)

Numune üzerinde oluşan x-ışınlarının enerji dağılımı spektrumuna göre numune hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Uyarılmış numune yüzeyindeki etkileşim hacminden çıkan x-ışınları algılayıcı üzerine düşer. Algılayıcı ve buna bağlı ön güçlendiricide x-ışınının enerjisine göre bir gerilim atımı (puls) oluşur. Bu gerilim atımı ara güçlendiricide yükseltildikten sonra ölçme ve sayma işlemini yapan çok kanallı analizöre gelir. Burada X-ışınının enerjisine orantılı olan atım yüksekliği ölçülür,

bellekte o enerjinin sayısı belirli bir oranda artırılır. Bellekte toplanan veriler, spektrum adı verilen grafiklerle gösterilirler. Spektrumlar belli zaman süresi içinde gelen değişik enerjilerdeki X-ışınları fotonlarının sayısını gösterirler. Numunenin etkileşim hacminde hangi element varsa o elementin karakteristik enerjisine sahip fotonların sayısı daha fazla olacağından, spektrumda bu enerjilerde birbirinden ayrı pikler oluşur. Oluşan pik şiddetlerinden de elementlerin ağırlıkça ve atomal bulunma yüzdeleri hesaplanarak nicel olarak analiz yapılmaktadır (Egerton, 2005; Dulda, 2006).

### 5.7 Spektroskopik Elipsometre

Elipsometre, kutuplanmış ışığı kullanan, çok hassas, yüzey ve ince film ölçüm tekniğidir. Diğer basit yansıma ölçümlerine nazaran daha iyi olan bu hassaslık, yansıtılmış polarize ışık demetindeki faz değişimi ilişkisinin çözülmesinden kaynaklanır. Aynı zamanda yansıyan ışığın şiddeti kesin olarak ölçülemeyeceğinden elipsometre tekniği daha doğru sonuçlar verir.

Geliş açısı değişkenliği ve spektroskopik ölçümlerin kombinasyonu kullanıcıya, çalışılan numuneden daha fazla bilgi almasına imkan tanır. Daha da önemlisi tayfsal çalışma aralığı ve ışığın gelme açısı, katman kalınlığı veya filmlerden birinin optik parametrelerini doğru bir şekilde elde etmek için optimize edilebilir. Sonuç olarak, spektroskopik elipsometre geliş açısındaki değişkenlik sayesinde çalışılan numune veya yapılarda geniş aralık esnekliğine ve sabit açılı yada sabit dalga boylu elipsometrelerin analiz edemediği kompleks numuneleri analiz etme gücüne sahiptir.

Elipsometre, numune yüzeyinden yansıyan ışığın polarizasyonundaki değişimi ölçer. Ölçüm değerleri Psi ( $\Psi$ ) ve Delta ( $\Delta$ ) olarak ifade edilir. Bu değerler p kutuplu ışık için  $R_p$  ve s kutuplu ışık için  $R_s$  Fresnel yansıma katsayılarının değeri ile ilişkilidir.

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\Psi \exp(i\Delta) \quad (5.3)$$

Elipsometre bu iki değeri ölçtüğünden yüksek kesinlik ve tekrarlanabilirlik özelliğine sahiptir. Değerin karmaşık sayı olması ölçümün çok hassas olmasını sağlar (TT90 Spektroskopik Elipsometre Kataloğu 2010).

### 5.8 Optiksel Metod

Geçirgenlik (T) ve absorpsiyon (A) spektrumlarından ince filmlerin yansıtması (R)

$$T = (1 - R^2)\exp(-A) \quad (5.4)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Pankove, 1971; Benramdane, et al., 1997).

RF saçırma yöntemiyle elde edilen TiN ince filmlerin reel kırılma indisi hesaplamaları,

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \left[ \frac{4R}{(1-R)^2} - k^2 \right]^{1/2} \quad (5.5)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Benramdane, et al., 1997). Bu eşitlikte R ince filmlerin yansıtma katsayısı, k sönüm katsayısı ve n ise kırılma indisi olarak ifade edilmektedir.

### 5.8 Tauc Metodu

Üretilen TiN ince filmlerin yasak enerji aralığının  $E_g$  belirlenmesinde ise, Tauc Metodu kullanılmıştır (Lui ve Zeng, 2004; Moura, 2008). Bu metotla grafiklerin doğrusal kısmından x-eksenine düz çizgi çizilir. Bu çizilen çizginin x-eksenini ile kesiştiği yerdeki değer yasak enerji aralığı değerini vermektedir. Grafikte  $(\alpha h\nu)^2$  y eksenini ve enerji ( $h\nu$ ) ise x-eksenini oluşturmaktadır.

İnce filmlerin Tauc Metodu ile grafiklerin oluşturulmasında absorpsiyon katsayısı  $\alpha$  için:

$$\alpha = \frac{\ln(1/T)}{t} \quad (5.6)$$

$$\alpha = 2.303 \left( \frac{A}{t} \right) \quad (5.7)$$

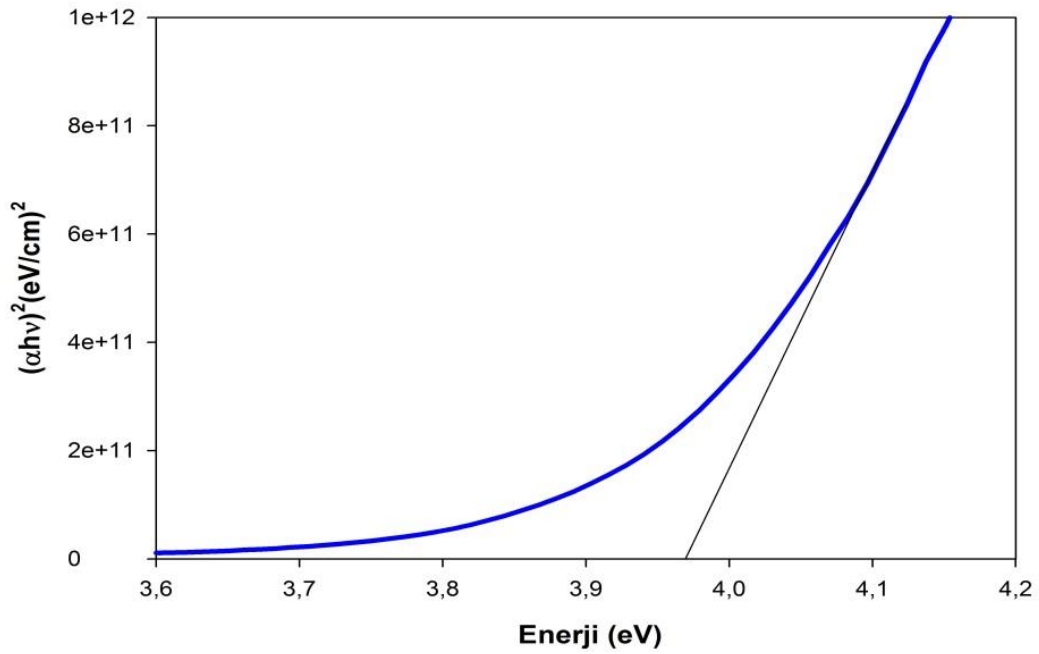
Burada;

A: Absorbans

T: Geçirgenlik

t: Film kalınlığı

denklemlerinden yararlanılmıştır ve enerji ( $h\nu$ ) içinde  $1240/\lambda$  hesaplamaları kullanılmıştır.



**Şekil 5.11** Tauc metodu ile yasak enerji aralığı hesabı

Çizilen doğrunun x eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığı değerini vermektedir. Grafikteki örnek için yasak enerji aralığı değeri  $E_g=3,98$  eV olarak bulunur.

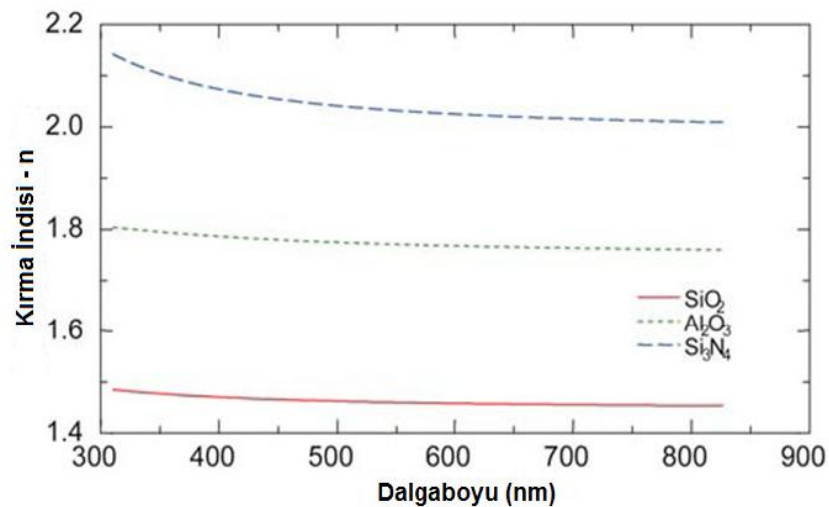
## 5.9 Cauchy Modeli

Üretilen ince filmlerin kırılma indisleri Cauchy modelden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Cauchy dispersiyon modeli genellikle geçirgen malzemelere uygulanabilen tamamıyla ampirik olarak geliştirilmiş bir modeldir. Cauchy modeli, sadece malzemenin geçirgen olduğu dalga boyu aralığı için geliştirilmiş olması nedeniyle yasak enerji bant aralığı bölgesinden uzaktaki yalıtkanlara, organik ve yarıiletken malzemelere uygulanabilmektedir (Woollam, 2003). Cauchy dispersiyon modeli şu şekilde verilmektedir:

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} + \dots \quad (5.8)$$

Burada  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n, \dots$  katsayıları malzemelere özgü sabitler olup dalga boyu aralığı için kırılma indisinde meydana gelen değişim tanımlanmaktadır. Bu modele göre dalga boyu artışı beraberinde kırılma indisinde bir azalmaya neden olacaktır. Şekil 5.12’de görülen bu davranış tüm geçirgen malzemelerin gösterdiği bir davranıştır (Arığ, 2010).



Şekil 5.12 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> için Cauchy dispersiyon modeli (Woollam, 2003).

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve ANALİZLERİ

### 6.1 Giriş

Farklı Argon ve Nitrojen gaz konsantrasyonlarında, Reaktif RF saçırma tekniği kullanılarak, cam alt taş üzerine TiN ince filmler depolanmıştır. Saf titanyum, hedef olarak kullanılmış ve vakum odası içine reaktif gaz olarak nitrojen gönderilmiştir. Farklı %xAr+% (100-x)N<sub>2</sub> gaz konsantrasyonlarında üretilen TiN ince filmlerin optiksel ve yüzeysel özellikleri incelenmiştir. Üretilen bu filmlerin özellik ve farklılıkları belirlenmeye çalışılmıştır.

Reaktif RF saçırma tekniği ile üretilen TiN ince filmlerin bazı fiziksel, optiksel ve yüzeysel özelliklerinin analizleri yapılmıştır. Üretilen TiN ince filmler için;

- XRD
- SEM
- EDS
- AFM
- Ortalama yüzey pürüzlülüğü
- Kalınlık Ölçümü
- Geçirgenlik
- Absorbans

belirlenmiştir.

Reaktif RF saçırma tekniği ile üretilen TiN ince filmlerin mikro yapıları, kristal yönelimleri ve kristalografik bilgileri XRD cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Yüzey yapıları hakkında bilgiler edinebilmek için SEM, EDS, AFM ve ortalama yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmıştır. Yansıma ve kalınlık ölçümleri interferometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geçirgenlik ve absorbans ölçümleri için Uv-Vis spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kırılma indisi ve kalınlık değerleri Filmetrics F20 cihazı ile 300-1000nm aralığında elde edilmiştir.

## 6.2 Deneysel Sistem

Reaktif RF saçırma sistemi altı ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar;

1. RF güç kaynağı
2. Vakum odası
3. Vakum pompası
4. Gaz karıştırıcı
5. Eşleştirme ünitesi
6. Hedef metaryeldir.

Reaktif RF saçırma sistemi vakum pompası aracılığıyla gaz karıştırıcının içi ve vakum odası vakumlanır. Vakum odasının içinde saçırma kaynağı ve alt taş bulunmaktadır. Depolanmak istenen hedef malzeme olan titanyum metali saçırma kaynağına yerleştirilir. Alt taş olarak, etil alkol ile ultrasonik banyo yapılarak temizlenmiş cam lamel kullanılır.

Gaz karıştırıcının içine Ar ve N<sub>2</sub> gazları kısmi basınçlar yasasına göre deney parametresi olan farklı yüzdelerde, %xAr + %(100-x)N<sub>2</sub> şeklinde doldurulmuştur. İstenilen basınç değerine düşürülen vakum odası içine kontrollü olarak Ar ve N<sub>2</sub> gazları gönderilir (Pat, 2010).

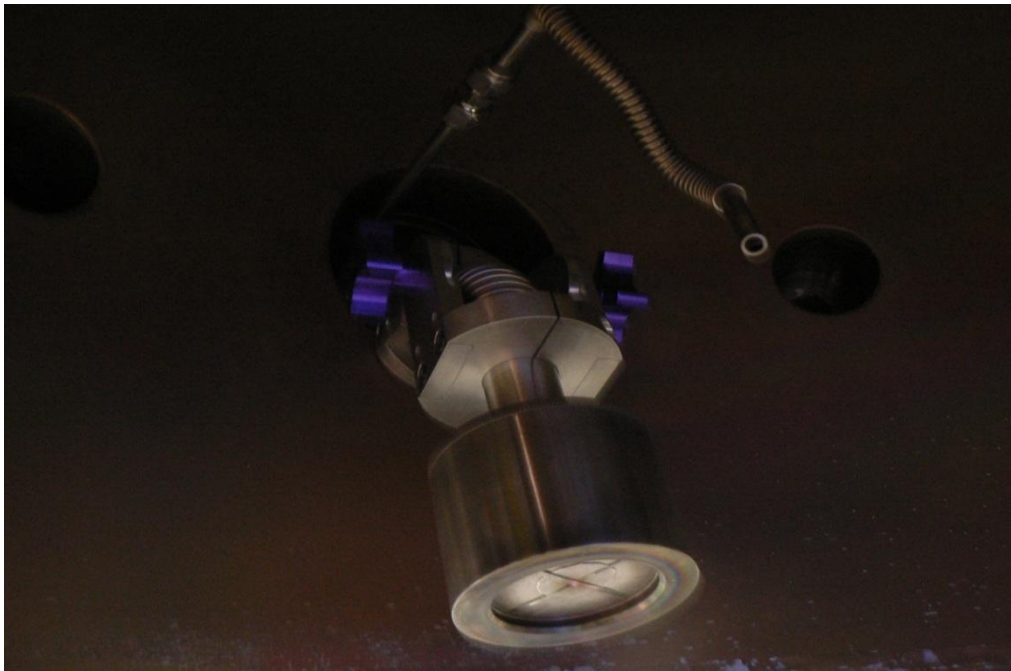
RF güç kaynağından gönderilen radyo frekansı, eşleştirme ünitesi sayesinde mekanik titreşime dönüştürülerek Ar ve N<sub>2</sub> gaz karışımının plazması oluşması sağlanır.

Eşleştirme ünitesi iki kapasitör arasına bir indüktör yerleştirilerek oluşturulan bir sistemdir. Şekil 6.1’de RF saçırma sisteminin vakum odasının fotoğrafı gösterilmiştir.



**Şekil 6.1** Vakum odasının fotoğrafı.

Şekil 6.2.'de ise RF saçırma sisteminin içerisindeki hedef metaryal olarak kullanılan titanyum metalinin bağlandığı saçırma kaynağının fotoğrafı görülmektedir.



**Şekil 6.2** Saçırma kaynağı.

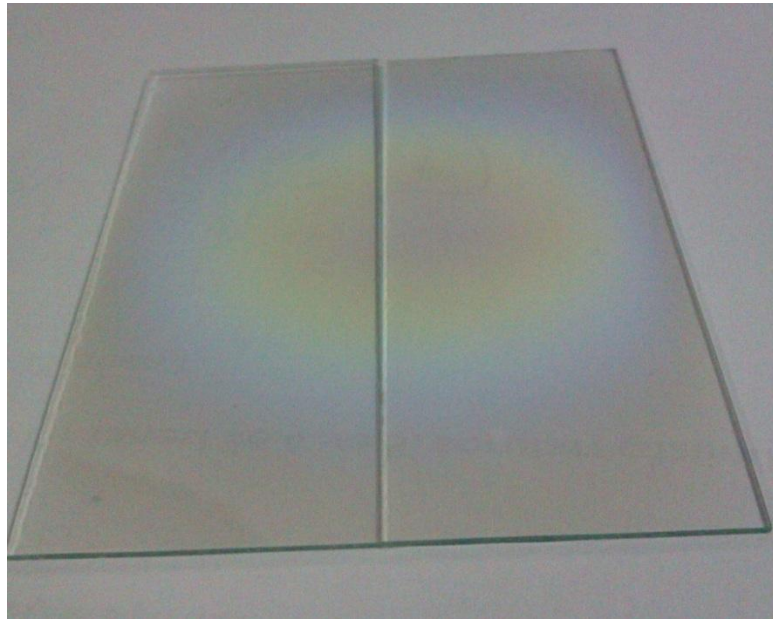


Şekil 6.3' de ise reaktif RF saçırma tekniğiyle TiN ince film üretiminde kullanılan titanyum hedefin deneyler bittikten sonraki fotoğrafı gösterilmiştir



**Şekil 6.3** Hedef malzeme olarak kullanılan Titanyum metali

Şekil 6.4' de ise cam alt taş üzerine biriktirilmiş TiN ince film'e ait fotoğraf gösterilmiştir.



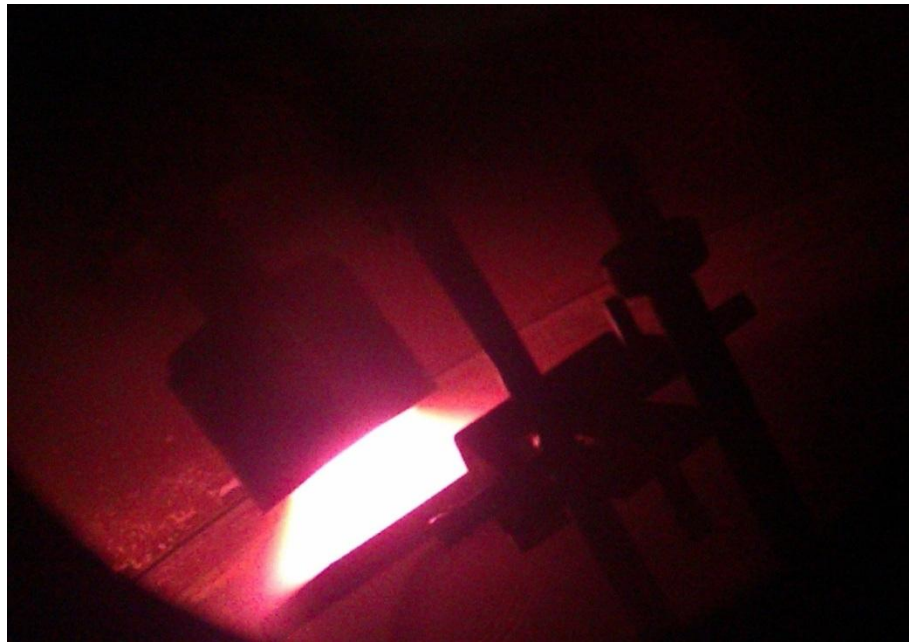
**Şekil 6.4** Cam alt taş üzerine biriktirilen TiN ince film örneği.

Şekil 6.5’ de ise RF kaynağı ve eşleştirme ünitesinin fotoğrafı gösterilmiştir.



Şekil 6.5 RF kaynağı ve eşleştirme ünitesi

Şekil 6.6’da ise reaktif RF saçırma tekniğiyle TiN ince film üretilirken çekilen fotoğraf gösterilmiştir.



Şekil 6.6 TiN ince film üretilirken çekilen bir fotoğraf.

### 6.3 TiN İnce Film Üretim Parametreleri

RF saçtırma tekniği ile saf Ti metalinden (4mm kalınlık – 50 mm çap) %xAr + %(100-x)N<sub>2</sub> gaz karışımı plazması oluşturularak TiN ince filmleri elde edilmiştir. Denklemdaki x değerleri hesaplanırken kısmi basınç yasası;

$$x = 100 \frac{P_{Ar}}{P_{Ar} + P_{N_2}} \quad (6.1)$$

kullanılmıştır (Ekem, 2009).

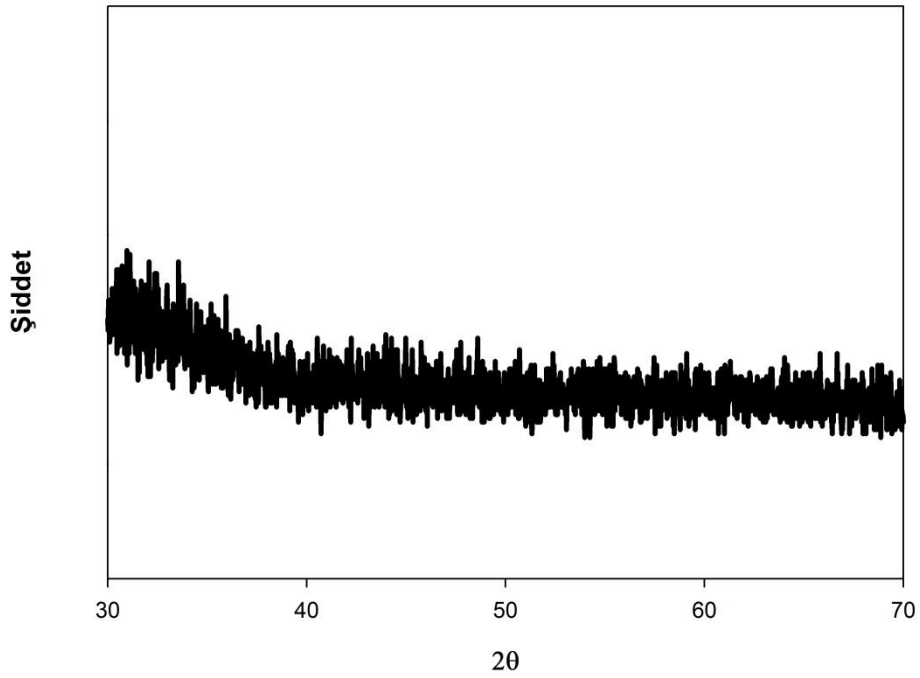
Reaktif RF saçtırma yöntemi ile TiN ince filmleri elde etmek için kullanılan deneysel parametreler çizelge 6.1 de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Deneysel parametreler

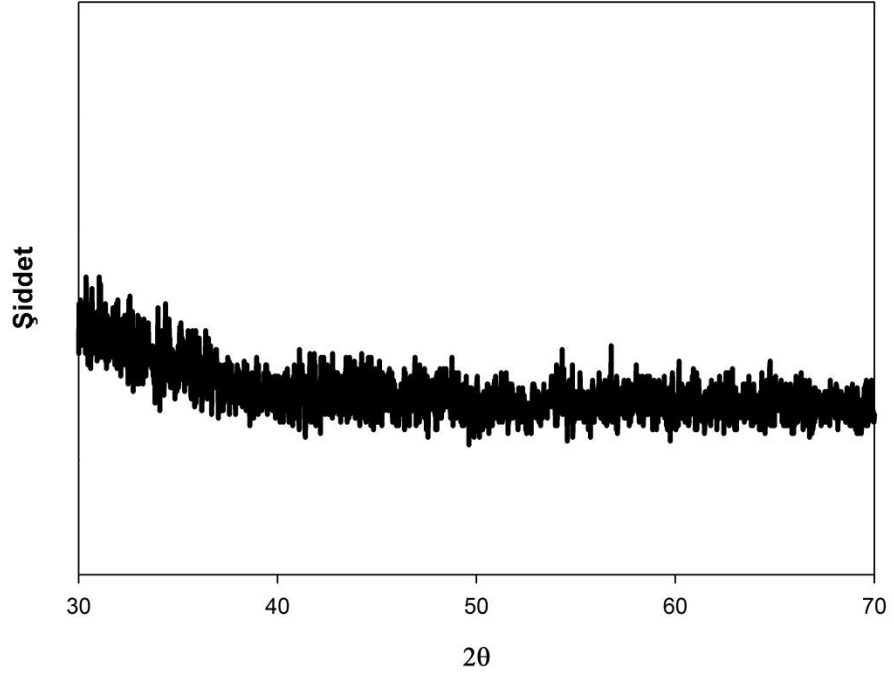
Numune Adı	N <sub>2</sub> %	Ar%	Basınç (Torr)	Süre (dk)	Uygulanan Güç(W)
M	10	90	6,4.10 <sup>-2</sup>	180	200
N	30	70	7,6.10 <sup>-2</sup>	180	200
O	50	50	6,6.10 <sup>-2</sup>	180	200
P	70	30	6,0.10 <sup>-2</sup>	180	200
R	90	10	9,2.10 <sup>-2</sup>	180	200

#### 6.4 XRD analizleri

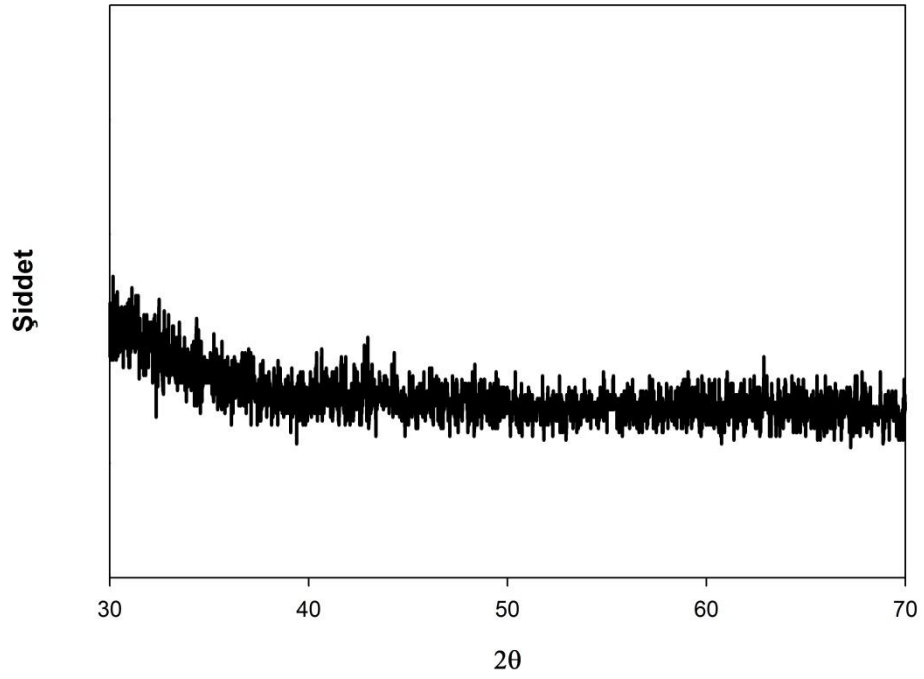
RF saçtırma tekniği ile cam alt taş üzerine üretilen farklı konsantrasyonlardaki TiN ince filmlerin XRD analizleri  $\lambda=0,1540$  nm dalga boyuna sahip  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ışınları kullanılarak  $30^0 < 2\theta < 70^0$  aralığında kırınım desenleri alınarak yapılmıştır. Farklı Ar konsantrasyonlarında elde edilen XRD sonuçları şekil 6.7-6.11 aralığında gösterilmiştir.



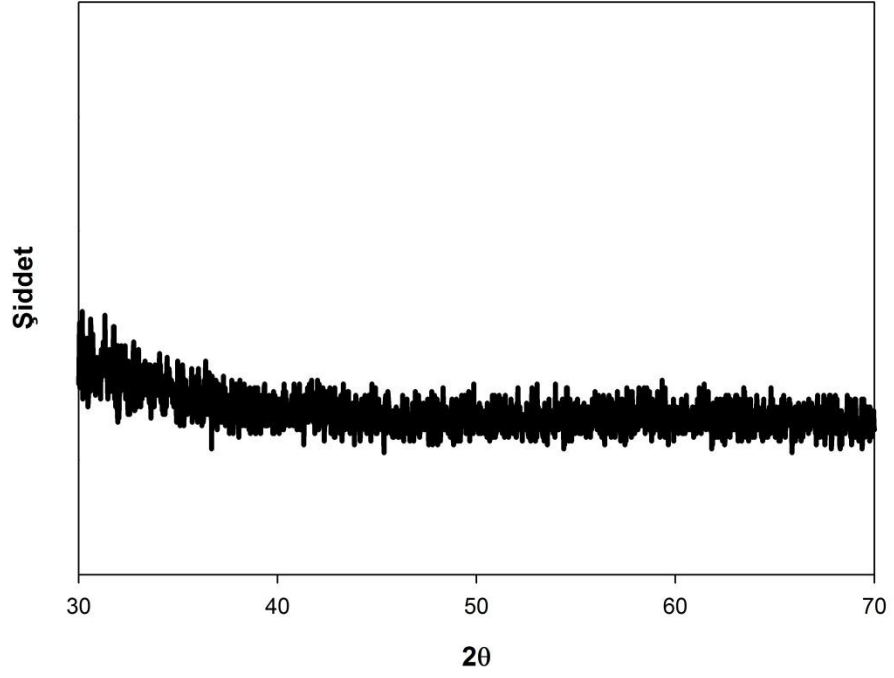
şekil 6.7 M numunesine ait XRD analizi.



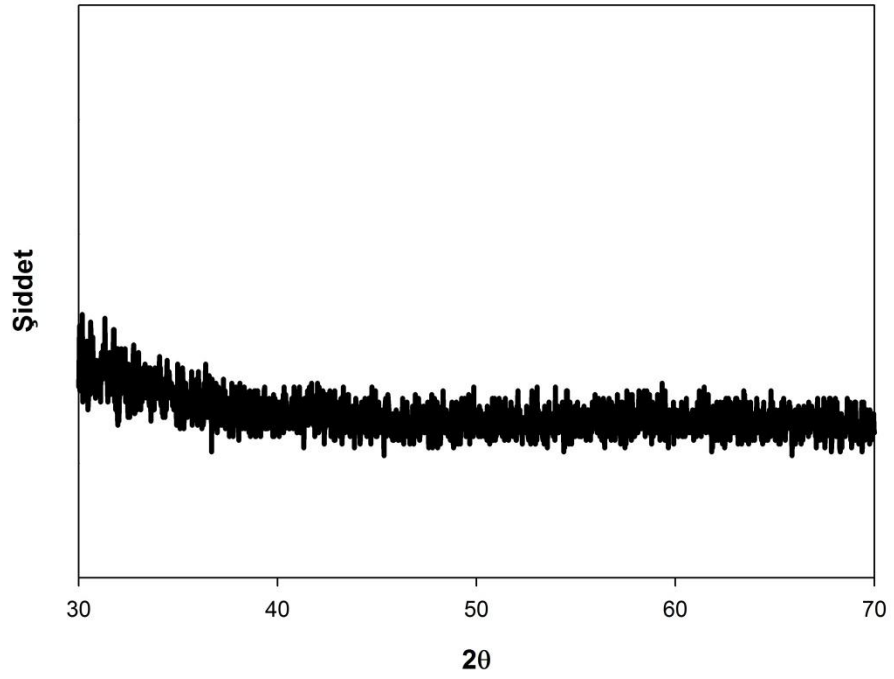
Şekil 6.8 N numunesine ait XRD analizi.



Şekil 6.9 O numunesine ait XRD analizi.



Şekil 6.10 P numunesine ait XRD analizi.



Şekil 6.11 R numunesine ait XRD analizi.

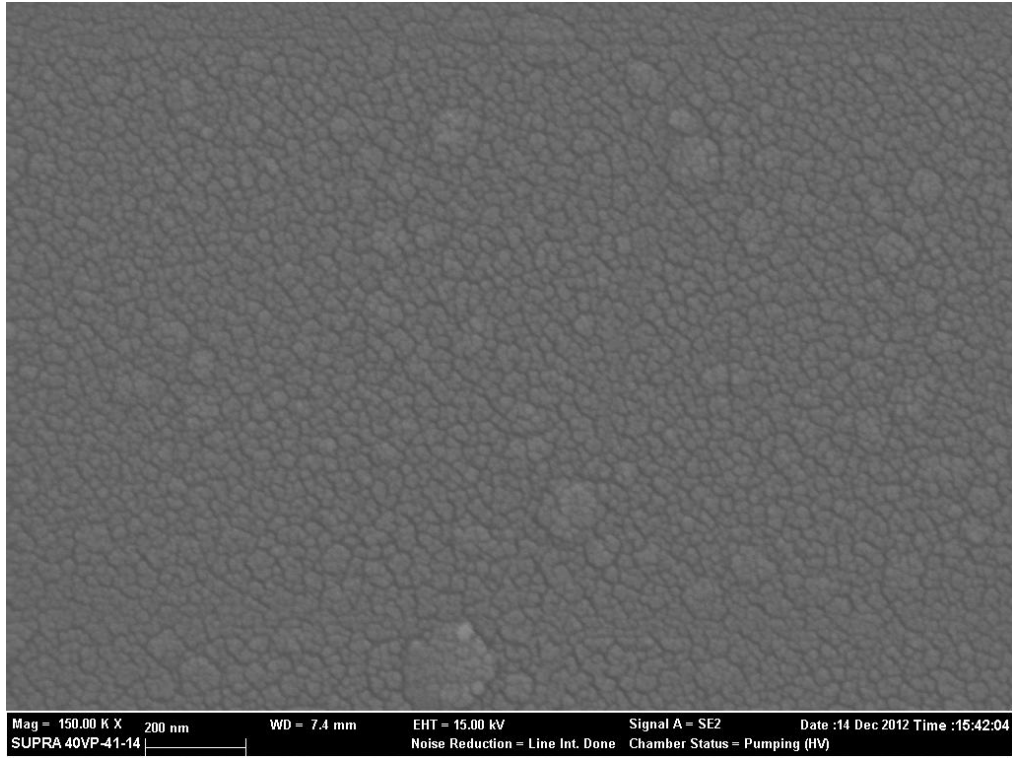
Şekil 6.7-6.11 arasında, üretilen TiN ince filmlerin XRD analizleri verilmiştir. Üretilen ince filmlerin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. Bunun ince filmlerin oluşumu esnasında reaksiyona giren titanyum ve azot atomların belirli bir oranda bir araya gelmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Saçtırma sistemleri kullanılarak üretilen TiN ince filmlerin amorf yapıda çıkabildikleri literatürde de gözlenmiştir (Jeyachandran, 2006; Pihosh, 2004 ).

### 6.5 SEM ve EDS analizi

%90 Ar - %10 N<sub>2</sub> konsantrasyonuna sahip, 200W güç ile 180dk'da üretilen, TiN ince filminin EDS sonucu çizelge 6.2'de ve SEM görüntüsü şekil 6.12'de verilmiştir. Buna göre yüzdece ağırlık oranı bakımından % 16,37 oranında titanyum, % 2,71 oranında nitrojen, % 55,23 oranında oksijen ve % 25,69 oranında silisyum görülmektedir.

**Çizelge 6.2** M numunesine ait EDS sonucu

Element	Yüzdece Ağırlık
Titanyum	16,37
Nitrojen	2,71
Oksijen	55,23
Silisyum	25,69



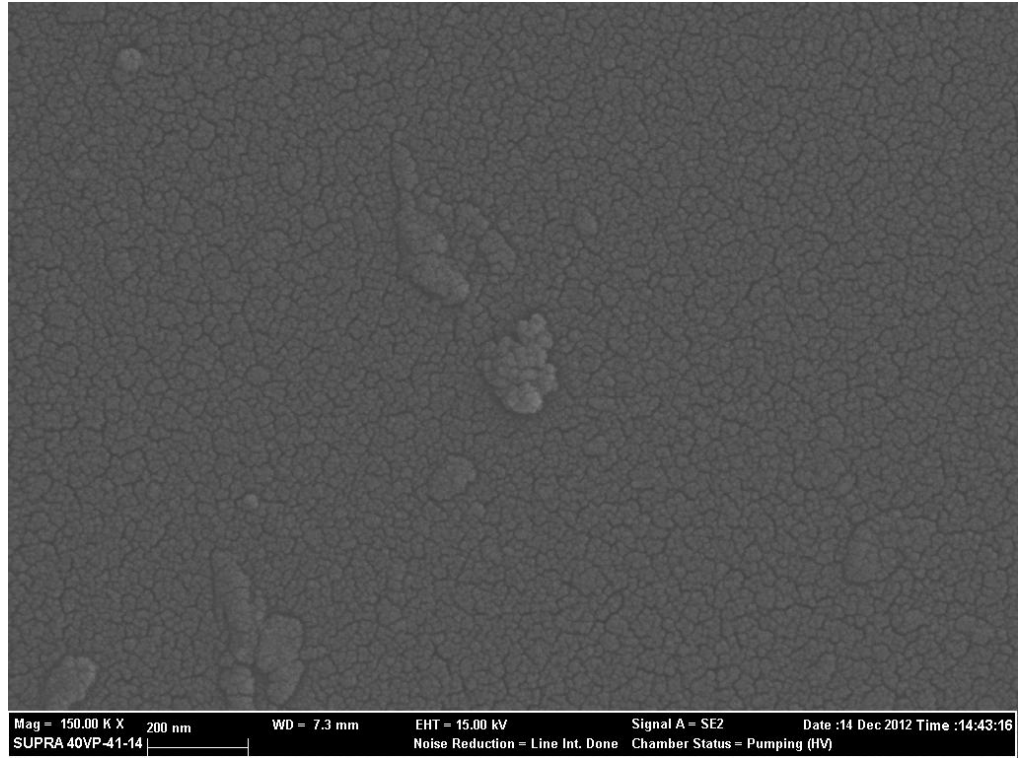
**Şekil 6.12** M numunesi ait 150.000 büyütme SEM görüntüsü.

%70 Ar - %30 N<sub>2</sub> konsantrasyonuna sahip, 200W güç ile 180dk' da üretilen, TiN ince filminin EDS sonucu çizelge 6.3'de ve SEM görüntüsü şekil 6.13'de verilmiştir. Buna sonuca göre yüzdece ağırlık oranı bakımından % 16,12 oranında titanyum, % 3,27 oranında nitrojen, % 52,03 oranında oksijen ve % 28,58 oranında silisyum görülmektedir.

**Çizelge 6.3** N numunesine ait EDS sonucu

Element	Yüzdece Ağırlık
Titanyum	16,12
Nitrojen	3,27
Oksijen	52,03
Silisyum	28,58



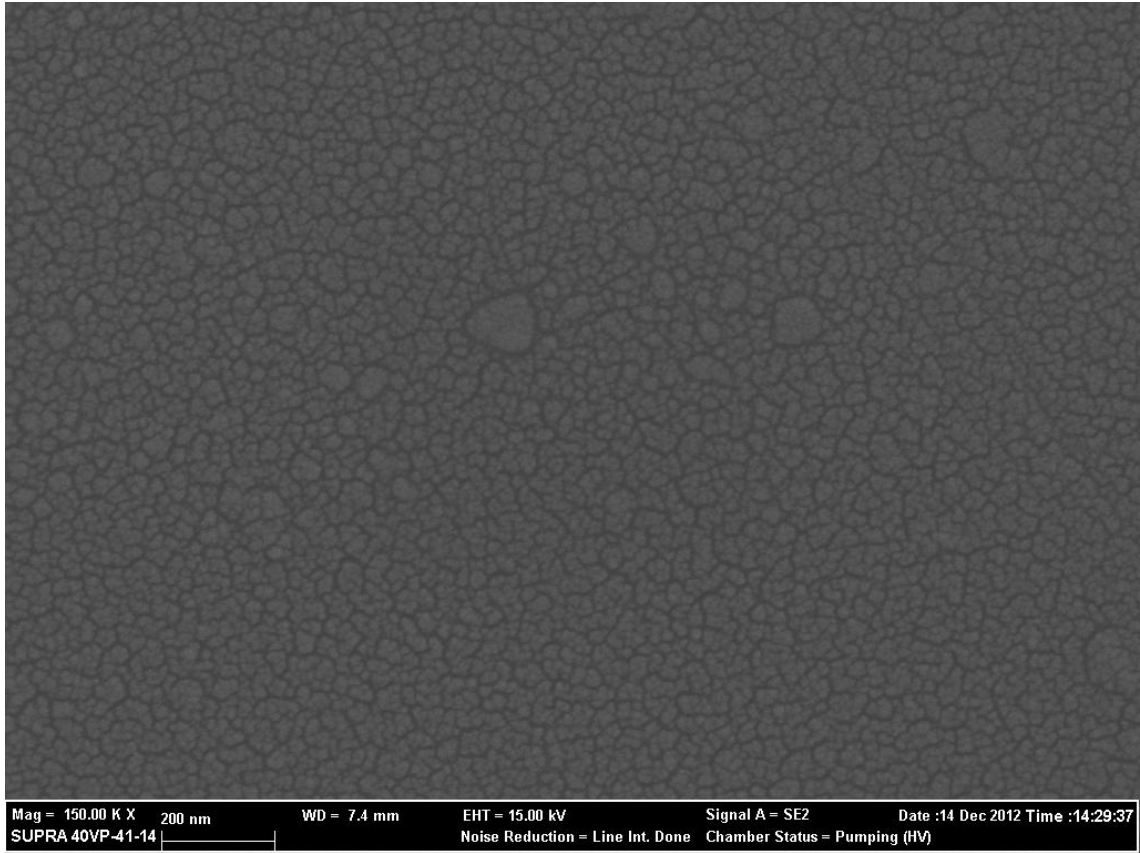


**Şekil 6.13** N numunesi ait 150.000 büyütme SEM görüntüsü.

%50 Ar - %50 N<sub>2</sub> konsantrasyonuna sahip, 200W güç ile 180 dk'da üretilen, TiN ince filminin EDS sonucu çizelge 6.4'de ve SEM görüntüsü şekil 6.14'de verilmiştir. Buna göre yüzdece ağırlık oranı bakımından % 20,04 oranında titanyum, % 4,13 oranında nitrojen, % 51,72 oranında oksijen ve % 24,11 oranında silisyum görülmektedir.

**Çizelge 6.4** O numunesine ait EDS sonucu

Element	Yüzdece Ağırlık
Titanyum	20,04
Nitrojen	4,13
Oksijen	51,72
Silisyum	24,11

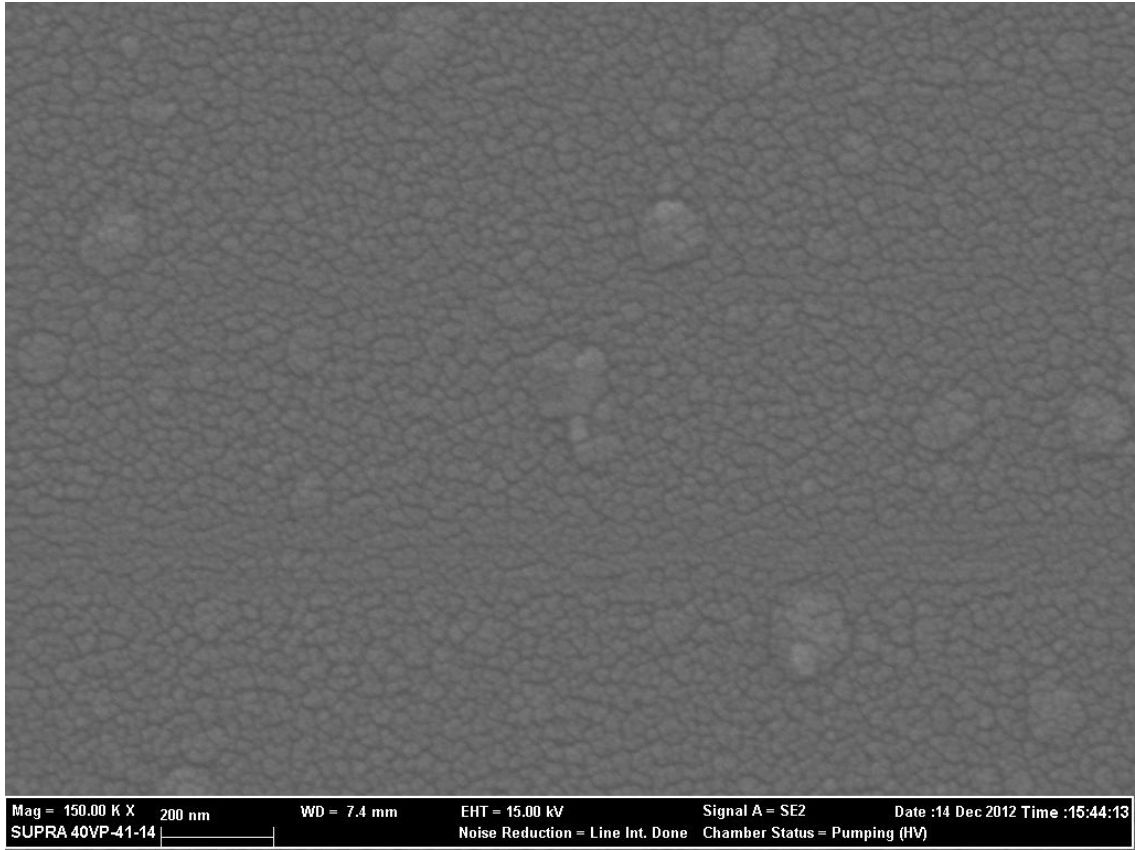


**Şekil 6.14** O numunesi ait 150.000 büyütme SEM görüntüsü.

%30 Ar - %70 N<sub>2</sub> konsantrasyonuna sahip, 200W güç ile 180dk' da üretilen, TiN ince filminin EDS sonucu çizelge 6.5'de ve SEM görüntüsü şekil 6.15'da verilmiştir. Bu sonuca göre yüzdece ağırlık oranı bakımından % 18,62 oranında titanyum, % 3,86 oranında nitrojen, % 49,67 oranında oksijen ve % 27,85 oranında silisyum görülmektedir.

**Çizelge 6.5** P numunesine ait EDS sonucu

Element	Yüzdece Ağırlık
Titanyum	18,62
Nitrojen	3,86
Oksijen	49,67
Silisyum	27,85

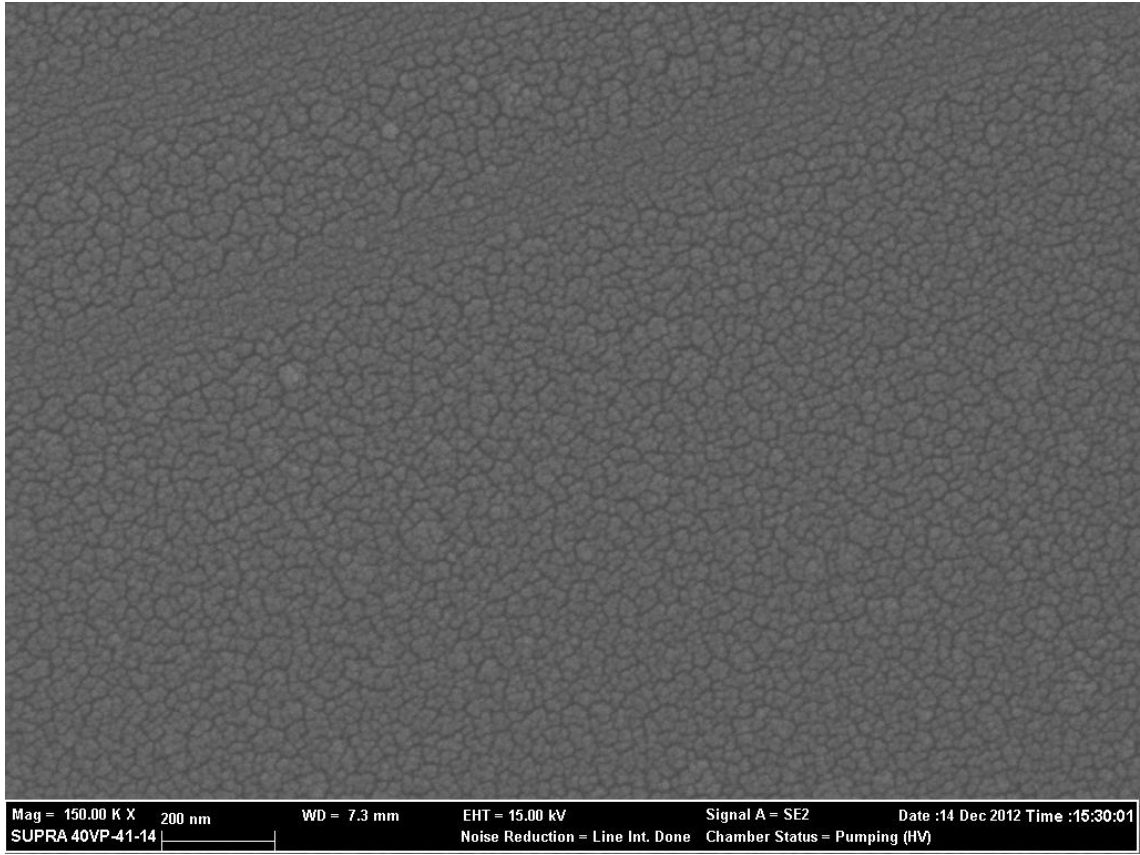


**Şekil 6.15** P numunesi ait 150.000 büyütme SEM görüntüsü.

%10 Ar - %90 N<sub>2</sub> konsantrasyonuna sahip, 200W ile 180dk' da üretilen TiN ince filminin EDS sonucu çizelge 6.6'da ve SEM görüntüsü şekil 6.16'de verilmiştir. Buna göre yüzdece ağırlık oranı bakımından % 16,78 oranında titanyum, % 3,34 oranında nitrojen, % 54,52 oranında oksijen ve % 25,36 oranında silisyum görülmektedir.

**Çizelge 6.6** R numunesine ait EDS sonucu

Element	Yüzdece Ağırlık
Titanyum	16,78
Nitrojen	3,34
Oksijen	54,52
Silisyum	25,36

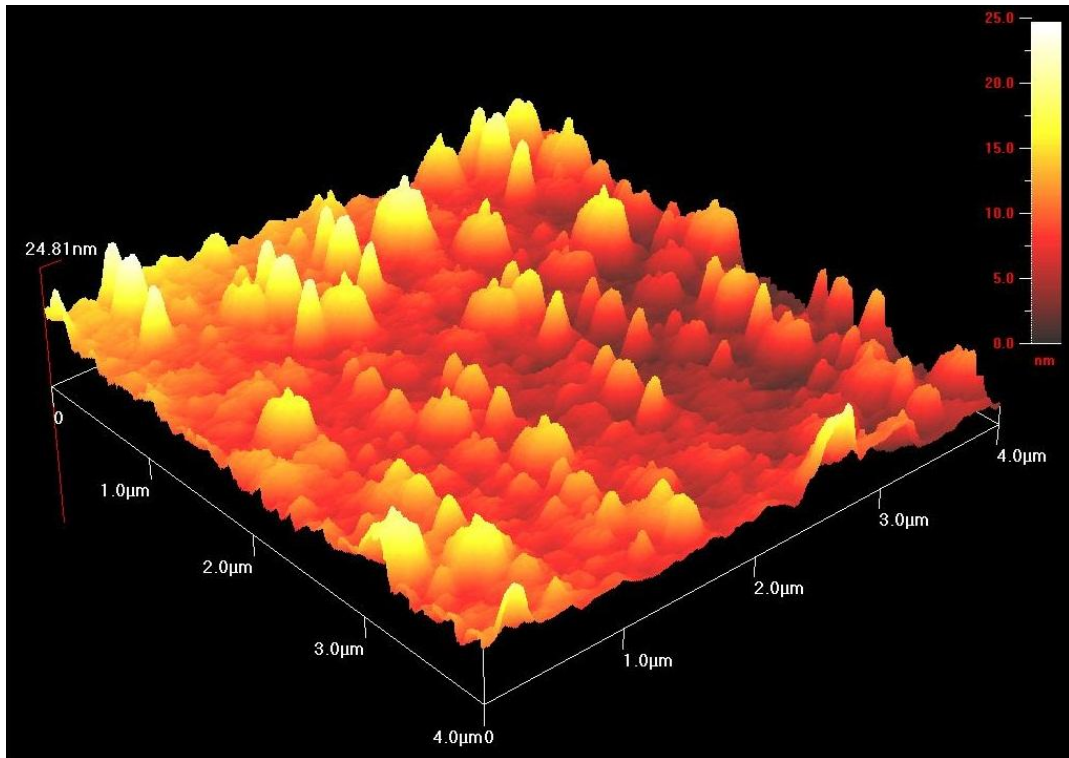


**Şekil 6.16** R numunesine ait 150.000 büyütmeli SEM görüntüsü.

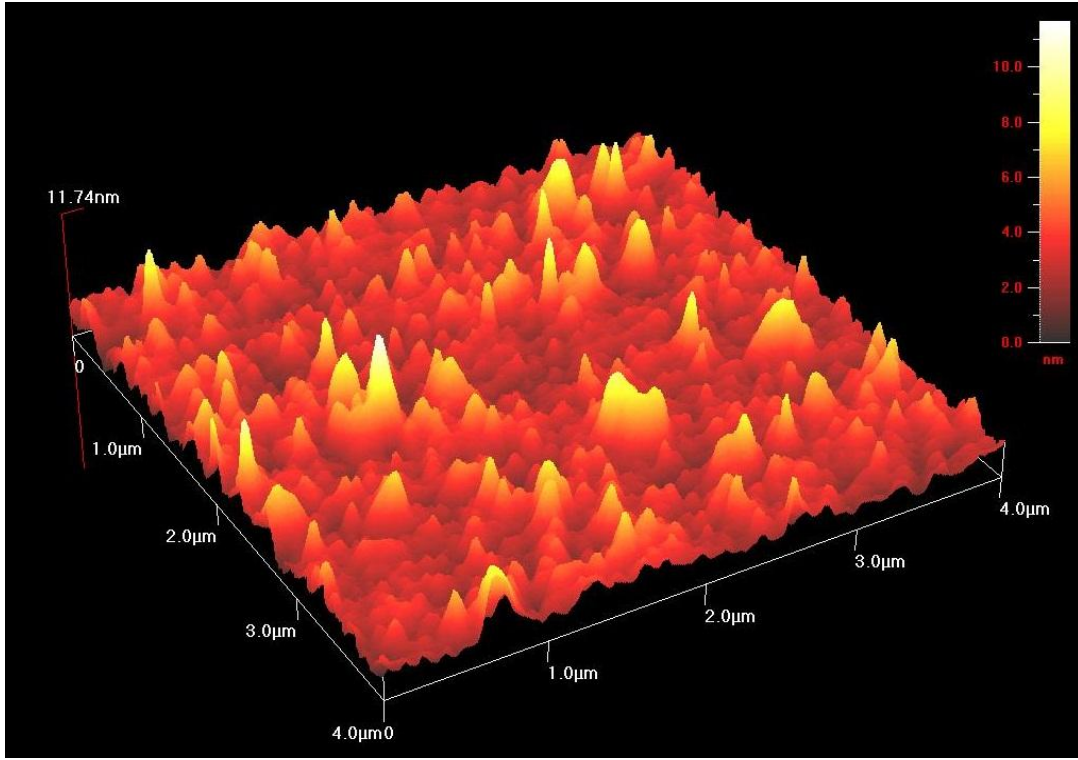
EDS sonuçlarında gözlemlenen oksijen ve silisyum elementleri, kullanılan cam alt taşın içeriğinden kaynaklanmaktadır. SEM görüntüleri literatürle benzerlik sergilemektedir (Arshi, 2012; Meng,1996; Grips, 2006; Yazdani, 2011).

## 6.6 AFM Analizleri

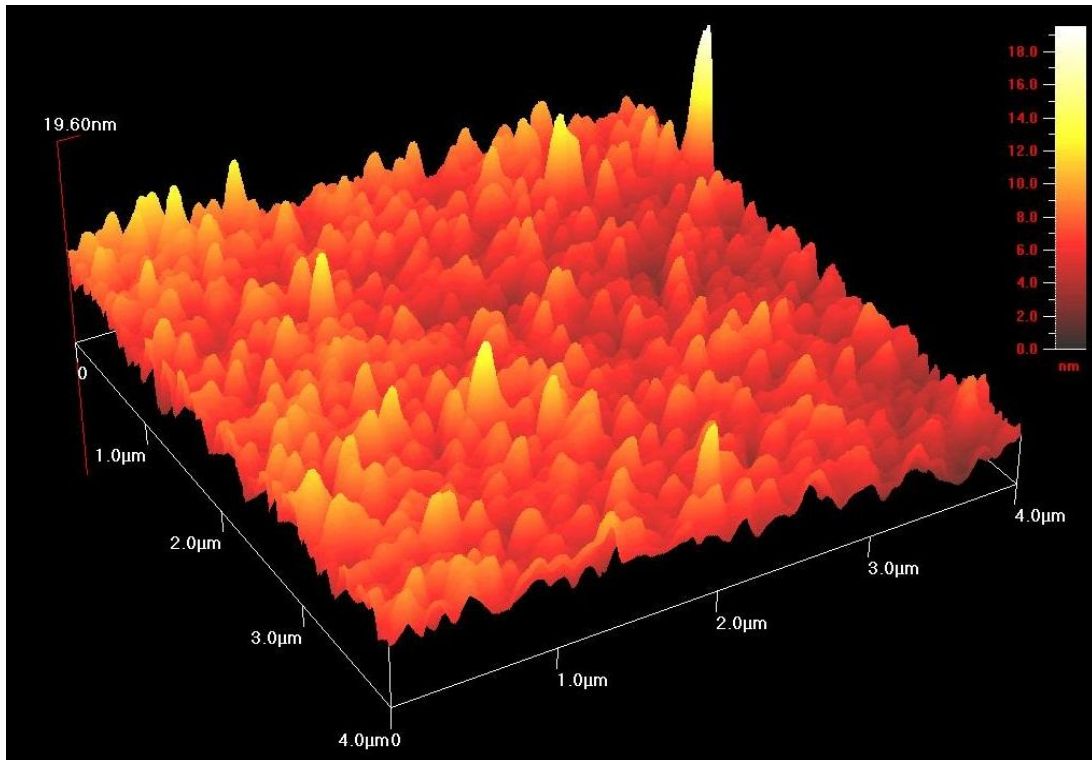
Reaktif RF saçtırma tekniği ile üretilen TiN ince filmlerinin yüzey görüntüleri, Ambios marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılarak elde edilmiştir. Yüzey görüntüleri  $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 'lik alan taranarak görüntülenmiştir. Reaktif RF saçtırma tekniği ile üretilen TiN ince filmlerinin 3 boyutlu görüntüleri şekil 6.17 ile 6.21 arasında gösterilmiştir.



Şekil 6.17 M numunesine ait AFM görüntüsü.

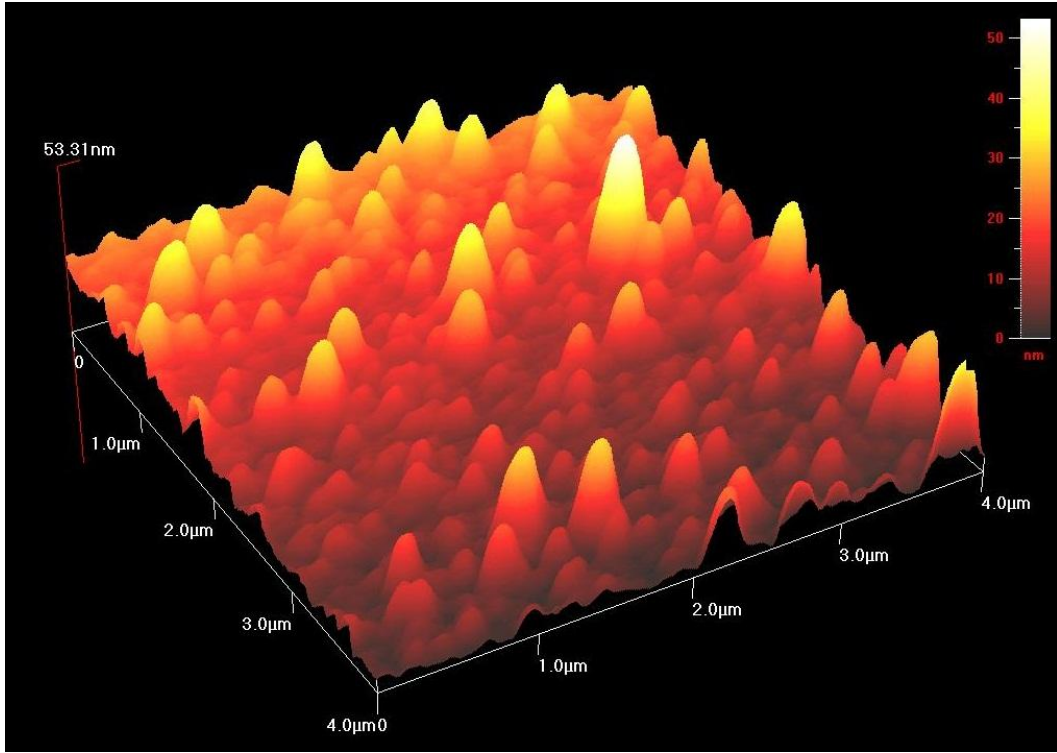


Şekil 6.18 N numunesine ait AFM görüntüsü.

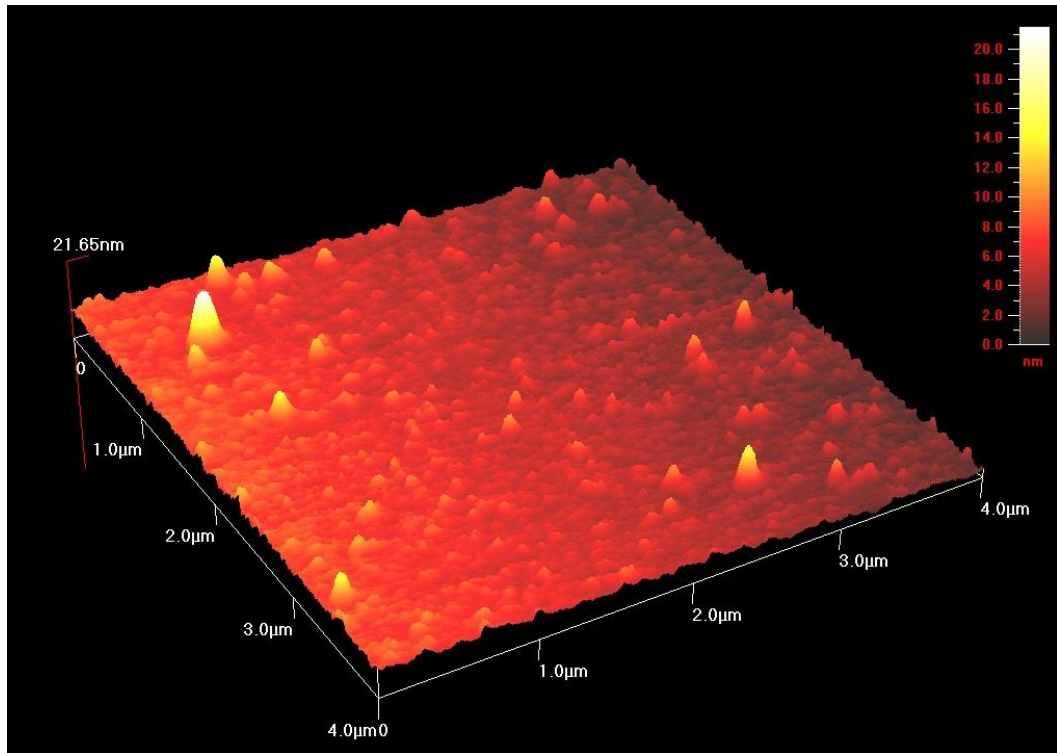


Şekil 6.19 O numunesine ait AFM görüntüsü.





Şekil 6.20 P numunesine ait AFM görüntüsü.



Şekil 6.21 R numunesine ait AFM görüntüsü.

Şekil 6.17 – 6.21 arasında TiN ince filmlerin AFM ile elde edilen,  $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$  ebatlarında üç boyutlu faz görüntüleri gösterilmiştir. Üç boyutlu görüntüleri bakıldığında, görüntüler arasında farklılıklar gözlenmektedir. RF saçtırma sistemindeki üretim parametreleri, gaz konsantrasyonu parametresi hariç sabit tutulmuştur. Ayrıca alt taşların hazırlanma işlemi de aynıdır. Dolayısıyla gözlenen farklılıkların sebebi azot gazı konsantrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. AFM görüntüleri incelendiğinde, TiN ince filmlerin istenilen bir şekilde, homojen bir şekilde büyümenin olduğu görülmektedir. AFM görüntüleri literatürle uyumludur (Chawla, 2009; Lima 2012).

### 6.7 Yüzey Pürüzlükleri Ölçümleri

Reaktif RF saçtırma tekniği ile üretilen TiN ince filmlerinin yüzey pürüzlülükleri Ambios marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılarak yüzey görüntüsü üzerinden eşit aralıklarla 40 ölçümün ortalamaları alınarak elde edilmiştir. Bu elde edilen yüzey Ra (aritmetik ortalama pürüzlülük) pürüzlülüğü değerleri numune adlarına göre Çizelge 6.7’ de gösterilmiştir. Çizelgeden en düşük yüzey pürüzlülüğüne N numunesinin, en yüksek pürüzlülük değerine ise P numunesinin sahip olduğu görülmektedir. Pürüzlülük değerleri literatüre yakın değerlere sahiptir (LeChair, 1998).

**Çizelge 6.7** TiN ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü değerleri

Numune Adı	Yüzey Pürüzlülüğü (nm)
M	2,4
N	0,8
O	1,2
P	3,3
R	1,7



## 6.8 İnterferometrik metot ile kalınlık ölçümleri

Reaktif RF saçtırma tekniği ile Ti hedef malzeme kullanılarak üretilen TiN ince film numunelerinin kalınlık ölçümleri interferometrik ölçüm yapan Filmetrics F20 İnterferometrik cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu cihaz ile cam alt taşlar üzerine üretilmiş olan ince filmlerin kalınlıklarının ölçümü, numune yüzeyinin on farklı yerinden ölçüm alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçülen kalınlık sonuçları maksimum, minimum ve standart sapma değerleri çizelge 6.8’de özetlemiştir.

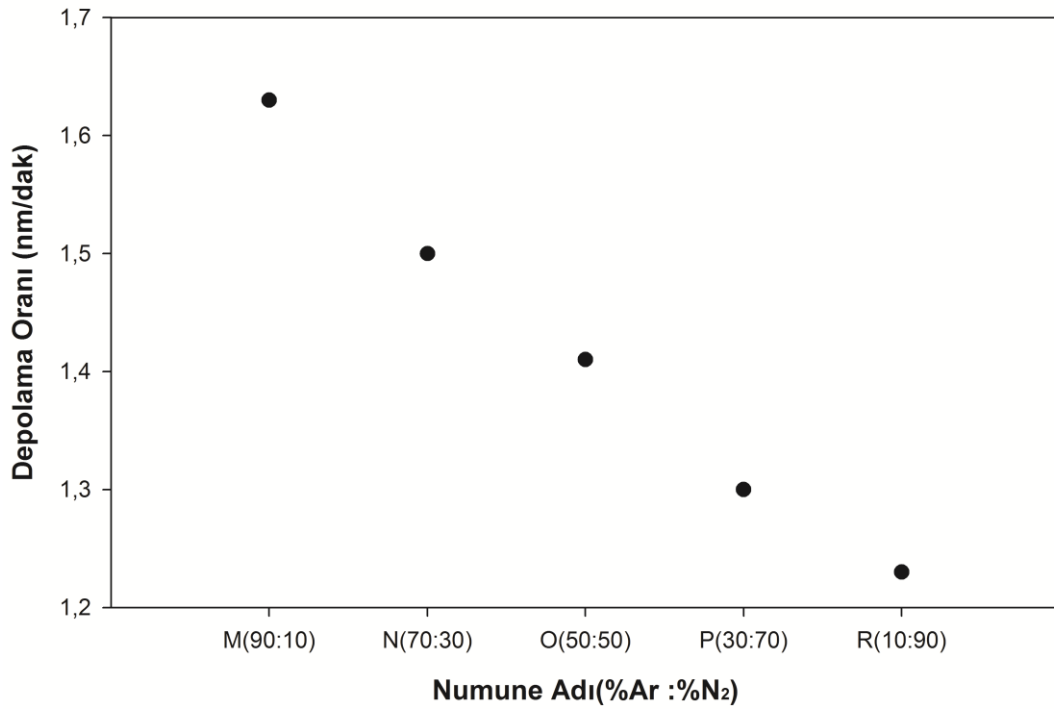
**Çizelge6.8** Filmetrics F20 İnterferometrik ölçüm cihazıyla ölçülen kalınlık değerleri

Numune Adı	Ortalama Kalınlık (nm)	Minimum Kalınlık (nm)	Maksimum Kalınlık (nm)	GOF Değerleri
M	293	292	295	0,80
N	270	268	273	0,75
O	255	180	279	0,73
P	234	185	263	0,66
R	222	176	258	0,76

TiN ince filmlerin depolama oranları için elde edilen sonuçlar çizelge 6.9 özetlenmiştir. Şekil 6.22’de depolama oranı grafiği verilmiştir.

**Çizelge 6.9** TiN ince filmlerin gaz konsantrasyonuna göre hesaplanan üretim oranı

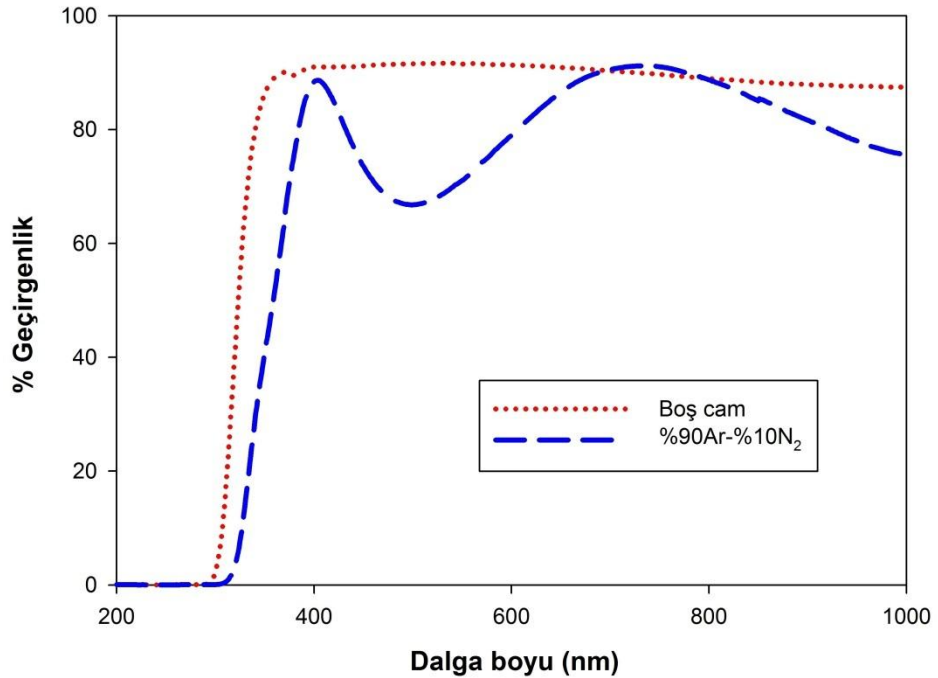
Numune Adı	Ölçülen Ortalama Kalınlık (nm)	Hesaplanan Depolama Oranı(nm/dakika)
M	293	1,63
N	270	1,50
O	255	1,42
P	233	1,30
R	221	1,23



**Şekil 6.22** Depolama oranı grafiği.

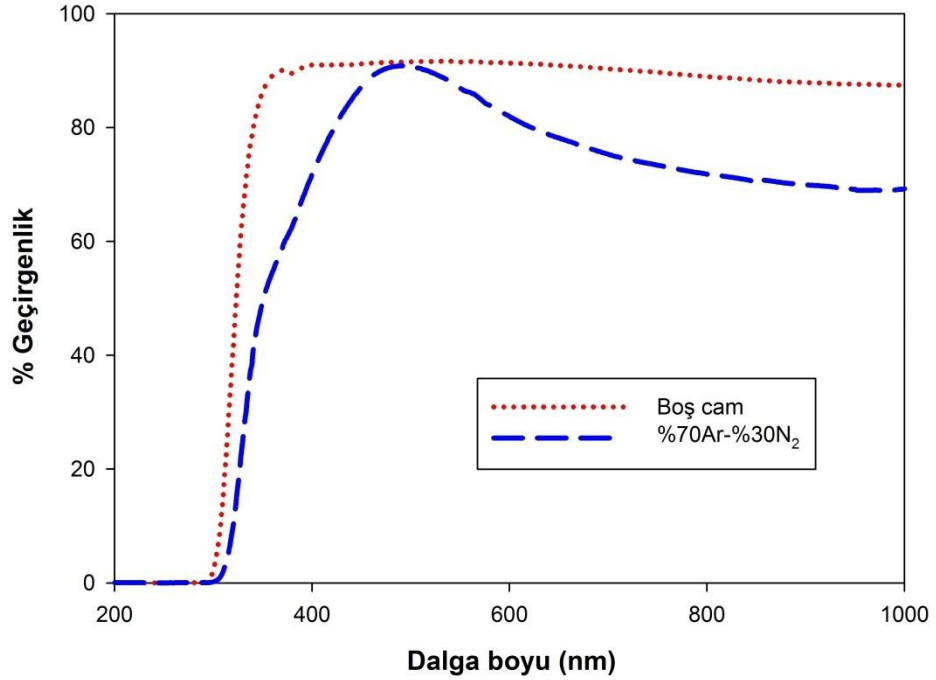
### 6.9 UV-Vis geçirgenlik sonuçları

Reaktif RF saçtırma tekniği ile üretilen TiN ince filmlerin dalga boyuna göre geçirgenlik değerleri Spectroquest Unico UV-4802 lm cihazı ile 190-1100nm aralığında alınmıştır. Bu geçirgenlik değerleri boş camın geçirgenlik değerleri ile karşılaştırmalı olarak şekil 6.23 ile 6.27 aralığında verilmiştir.



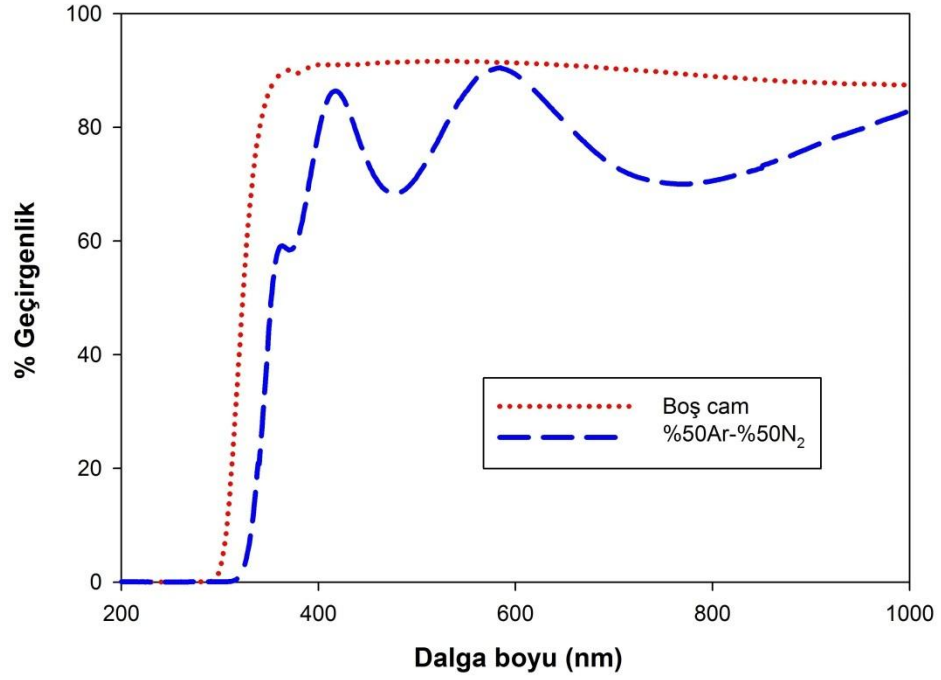
şekil 6.23 M numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği.

şekil 6.23’de görüldüğü gibi M numunesinin UV bölgede yaklaşık 300 nm’ ye kadar geçirgenliğe sahip olmadığı, 300 nm’ den sonra geçirgenliğin artış gösterdiği, fakat görünür bölgede camın geçirgenliğine göre düşük bir geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmektedir.



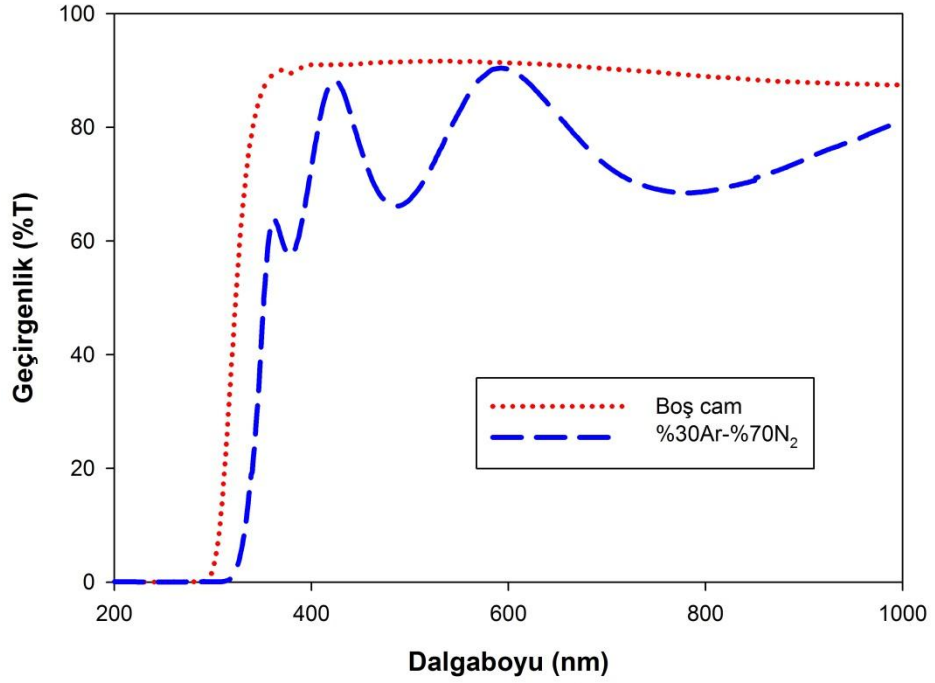
Şekil 6.24 N numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği.

Şekil 6.24' de görüldüğü gibi N numunesinin UV bölgede yaklaşık 300 nm' ye kadar geçirgenliğe sahip olmadığı, 300 nm'den sonra geçirgenliğin artış gösterdiği görülmektedir. N numunesi görünür bölgenin genelinde diğer numunelere göre yüksek geçirgenliğe sahiptir. N numunesinin geçirgenliğinin en yüksek olduğu dalga boyu yaklaşık 500 nm'dir ve bu dalga boyunda camın geçirgenliğine yaklaşık olarak eşittir.



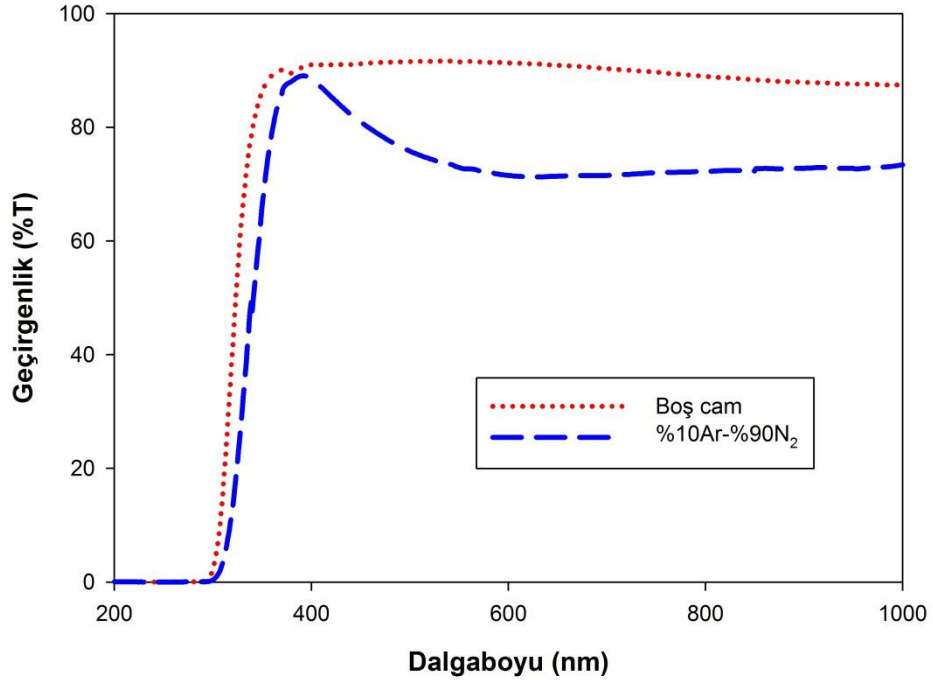
Şekil 6.25 O numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği.

Şekil 6.25' de görüldüğü gibi O numunesinin UV bölgede yaklaşık 300 nm'ye kadar geçirgenliğe sahip olmadığı, 300 nm' den sonra geçirgenliğin artış gösterdiği gözlenmiştir. O numunesinin geçirgenliğinin en yüksek olduğu dalga boyu yaklaşık 590 nm'dir.



Şekil 6.26 P numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği.

Şekil 6.26' de görüldüğü gibi P numunesinin UV bölgede yaklaşık 300 nm'ye kadar geçirgenliğe sahip olmadığı, 300 nm' den sonra geçirgenliğin artış gösterdiği gözlenmiştir. P numunesinin geçirgenliğinin en yüksek olduğu dalga boyu yaklaşık 600 nm'dir. P numunesinin geçirgenlik grafiği, O numunesinin geçirgenlik grafiğine benzemektedir.



Şekil 6.27 R numunesinin dalga boyuna göre geçirgenlik grafiği.

Şekil 6.27’de görüldüğü gibi R numunesinin UV bölgede yaklaşık 300 nm’ ye kadar geçirgenliğe sahip olmadığı, 300 nm’ den 400 nm’ye kadar geçirgenliğin, camın geçirgenliğine paralel artış gösterdiği, fakat 400 nm’den sonra görünür bölgede diğer numunelere göre daha düşük ve yaklaşık sabit bir geçirgenlik değerine sahip olduğu gözlenmiştir. R numunesinin geçirgenliğinin en yüksek olduğu dalga boyu yaklaşık 380 nm’dir.

TiN ince filmlerin geçirgenlik değerleri incelendiğinde, geçirgenlik değerleri Ar ve N<sub>2</sub> gaz karışım oranlarına göre değişiklik göstermektedir. Alt taş olarak kullanılan camın geçirgenliği ise %93 (600-1400 nm) (Babon, et al., 2005)’tür.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde zayıf absorbans bölgesinde (>550 nm) üretilen TiN ince filmlerin geçirgenlikleri %N<sub>2</sub> gazı konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Görünür bölgede (400nm-700nm) M numunesinin 700-800 nm aralığında alt taşın geçirgenliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu bölgede en yüksek geçirgenlik N numunelerine aittir. Bunun sebebi ise alt taşın TiN ile kaplanması sonucu yüzey yansımalarının azalmasından kaynaklanmaktadır. T geçirgenliği, A absorbansı ve R de yansımayı simgelemek üzere;

$$A+R+T=1 \quad (6.1)$$

olması gerekmektedir. Dolayısıyla yukarıda belirttiğimiz aralıklarda üretilen TiN ince filmlerin R yansıma oranları oldukça küçüktür.

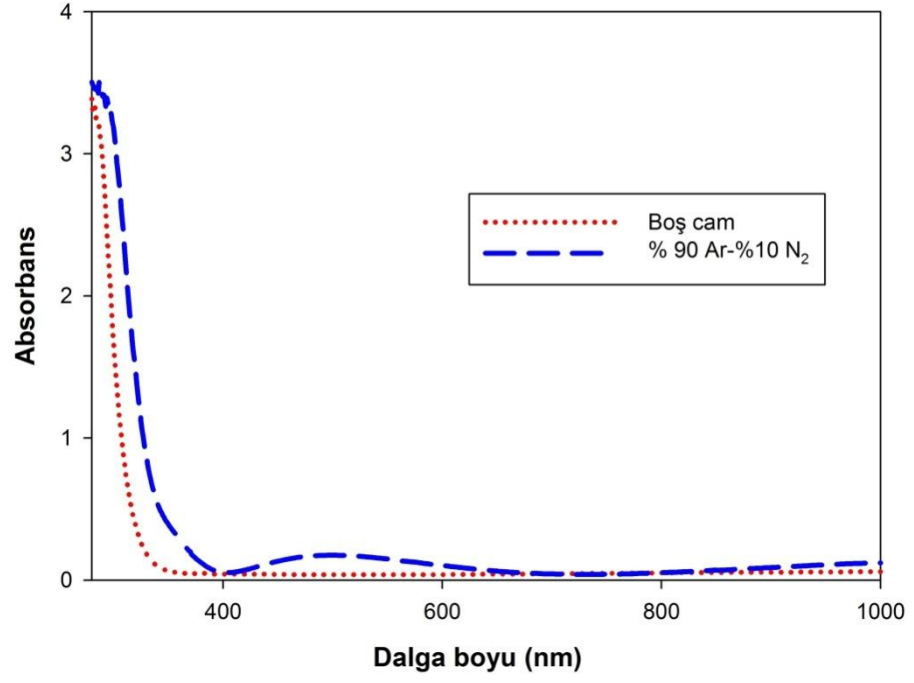
M, O ve P numunelerinin geçirgenlik spektrumunda görülen dalgalanmanın nedeni filmin kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü ile ilgilidir. Belirli film kalınlığında filmin yüzey pürüzlülüğü düşük olduğunda filme gönderilen elektromanyetik dalganın girişim yapması sonucunda geçirgenlik spektrumunda dalgalanma görülür (Swanepoel, 1980; Gonzalez, 2006).

Genel olarak değerlendirildiğinde istenilen geçirgenlik değerine, gaz karışımı oranına bağlı olarak ulaşılabileceği gözlenmiştir.

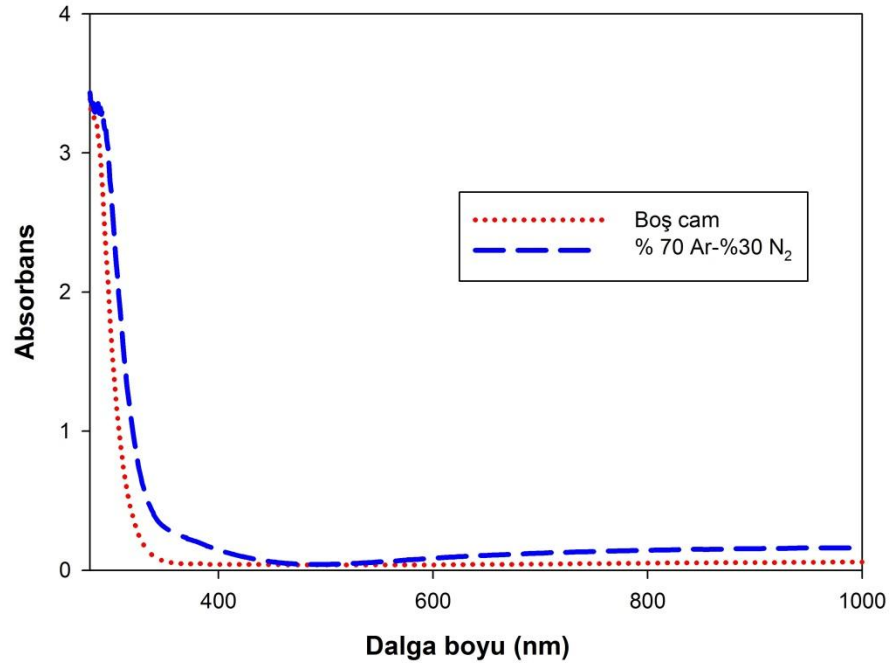
### **6.10 UV- Vis absorbans sonuçları**

Reaktif RF saçtırma yöntemi ile üretilen TiN ince filmlerin Absorbans değerleri Unico UV-4802 ölçüm cihazı ile 190-1200 nm aralığında ölçülmüştür. Ölçülen Absorbans değerleri gaz konsantrasyonlarına göre Şekil 6.28 ile 6.32 aralığında verilmiştir.

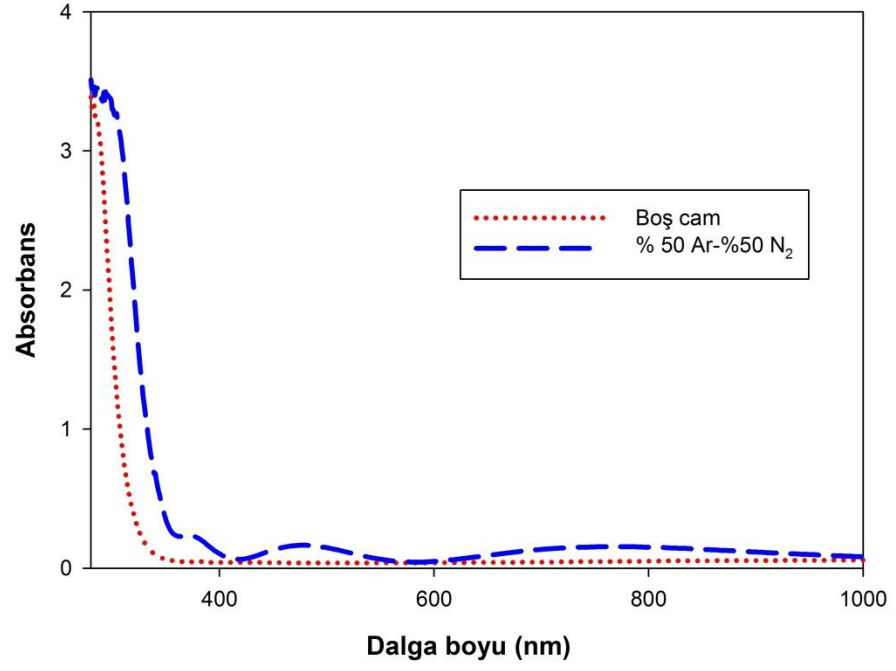




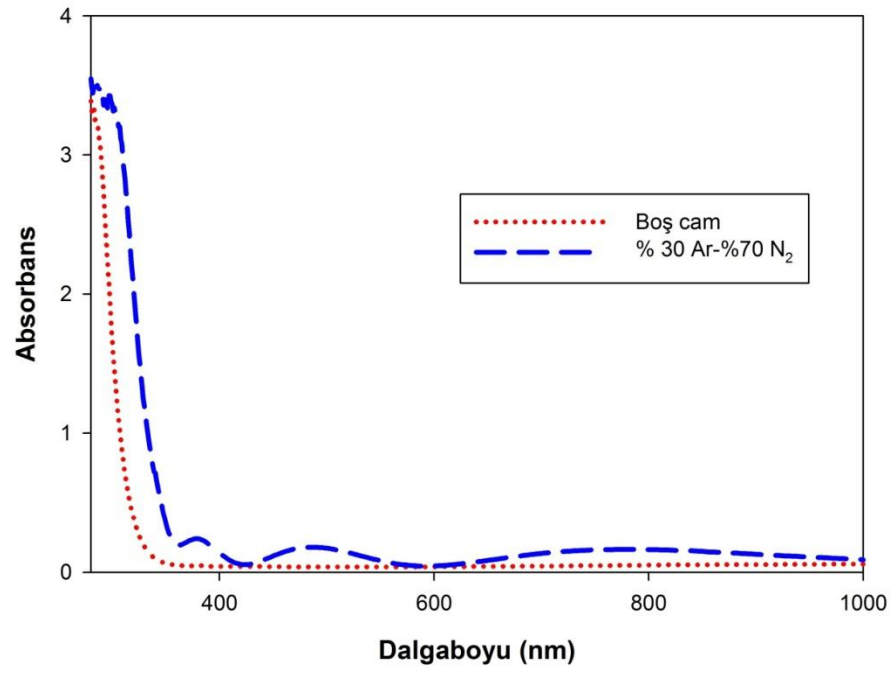
Şekil 6.28 M numunesinin absorbans grafiği.



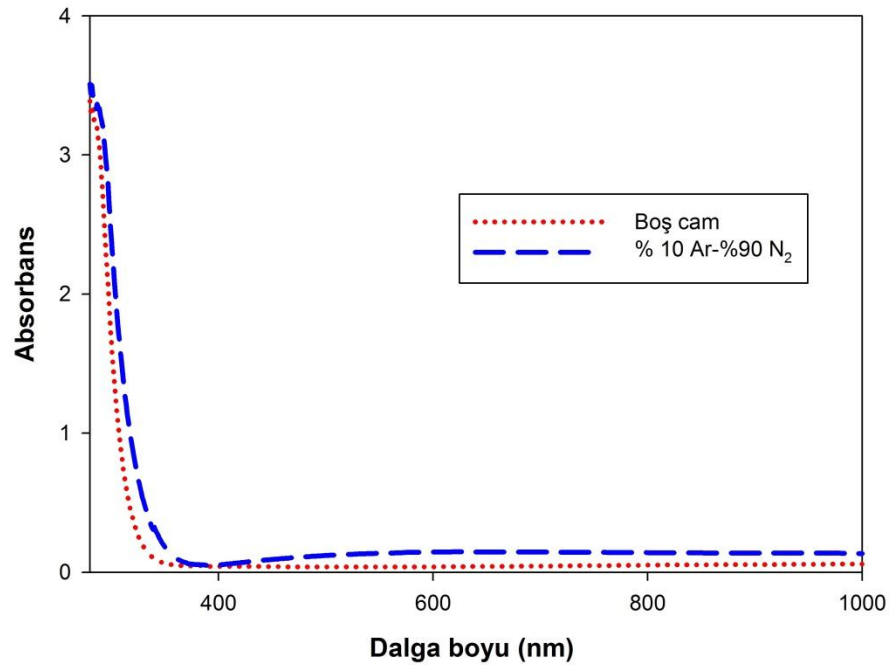
Şekil 6.29 N numunesinin absorbans grafiği.



Şekil 6.30 O numunesinin absorbans grafiği.



Şekil 6.31 P numunesinin absorbans grafiği.



**Şekil 6.32** R numunesinin absorbans grafiği.

Görünür bölgede (400nm-700nm) en yüksek absorbans değeri M, O ve P numunelerine aittir. Bu bölgede en düşük absorbans değeri ise N numunesine aittir.

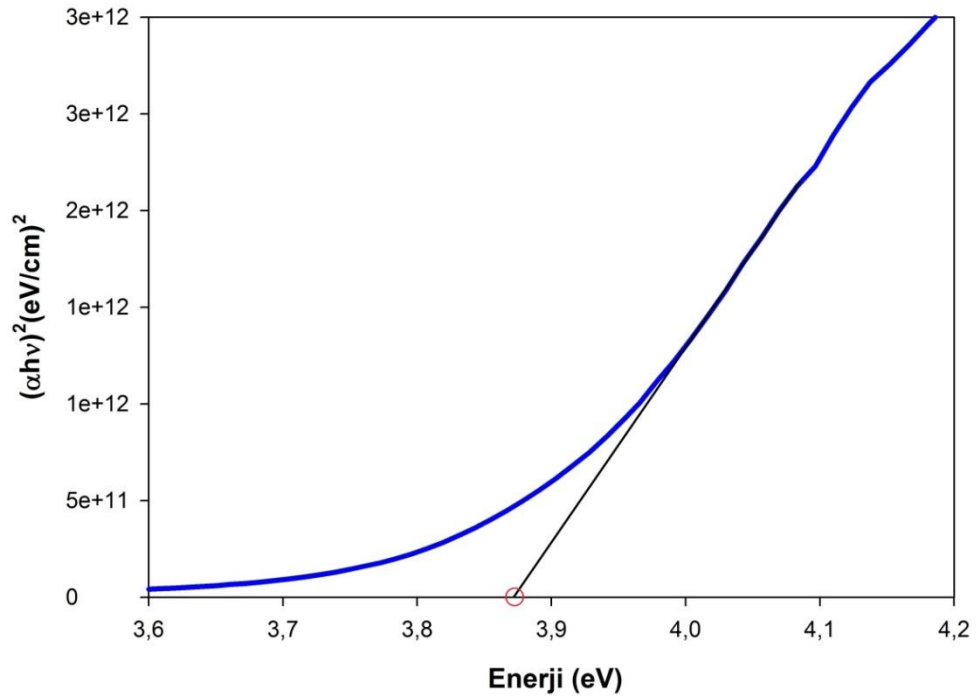
Absorbans değerlerinin düzensiz değişimlere rağmen gaz karışımı oranları, süre ve RF gücü parametreleri değiştirilerek ayarlanabilmesi mümkün olabileceği gözükmemektedir.

Elde edilen absorbans değerleri, üretilen ince filmlerin yasak enerji hesaplamalarında kullanılmıştır.

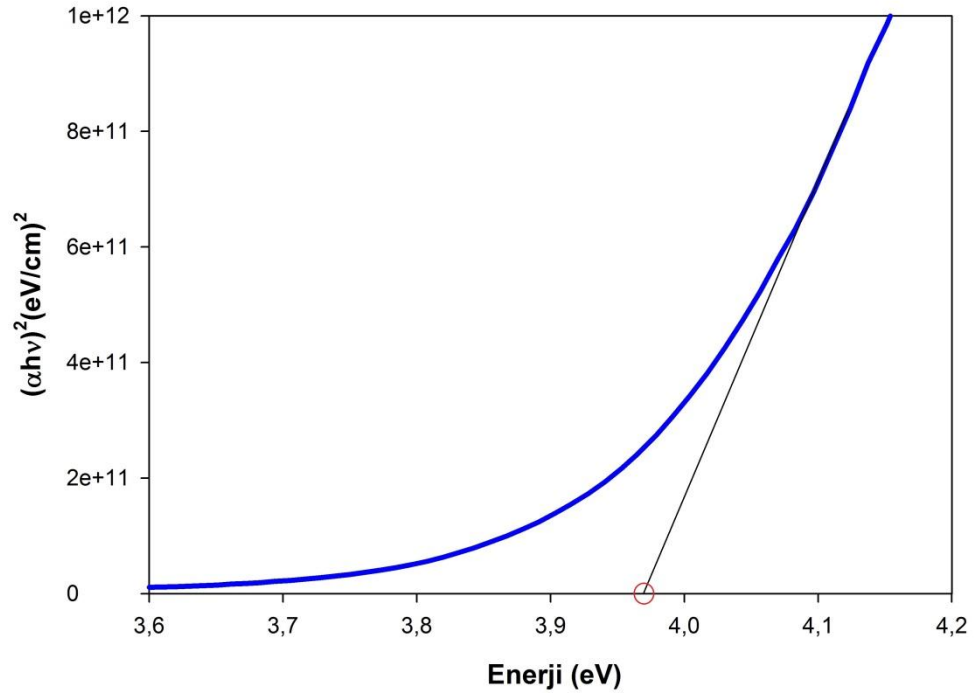
### 6.11 TiN ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının hesaplamaları

RF saçırma yöntemi kullanılarak üretilen TiN ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri optiksel metot olan Tauc Metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 6.33-6.37 arasında TiN ince filmlerin farklı güç ve sürelerdeki Ar ve N<sub>2</sub> gazı konsantrasyonlarındaki yasak enerji aralığının ölçüldüğü grafikler gösterilmiştir.

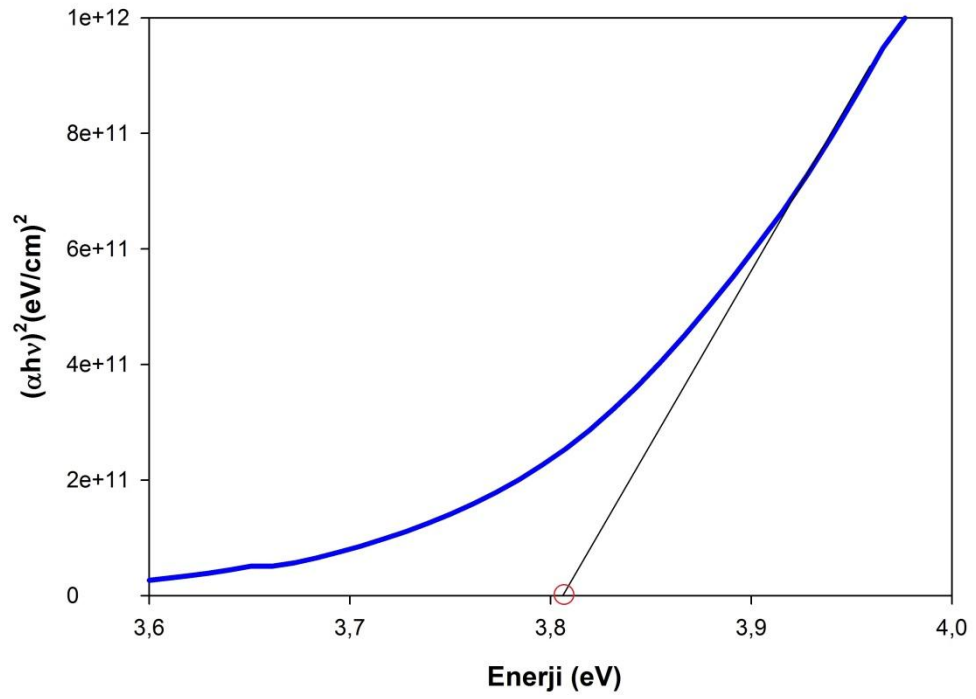
Bu grafiklerin düşey eksenini  $(\alpha h\nu)^2$ , yatay eksenini ise enerji ( $h\nu$ ) ile gösterilir.  $\alpha$  absorpsiyonu,  $h$  Plank sabitini ve  $\nu$  da frekansı göstermektedir. Absorpsiyon  $\alpha$ , değerleri eşitlik 5.7'deki formülden hesaplanmıştır. Bu grafiğin doğrusal parçasından x eksenine düz çizgi çizilmiştir. Yatay eksenle bu çizginin kesişimi TiN ince filmin yasak enerji aralığı değerini göstermektedir.



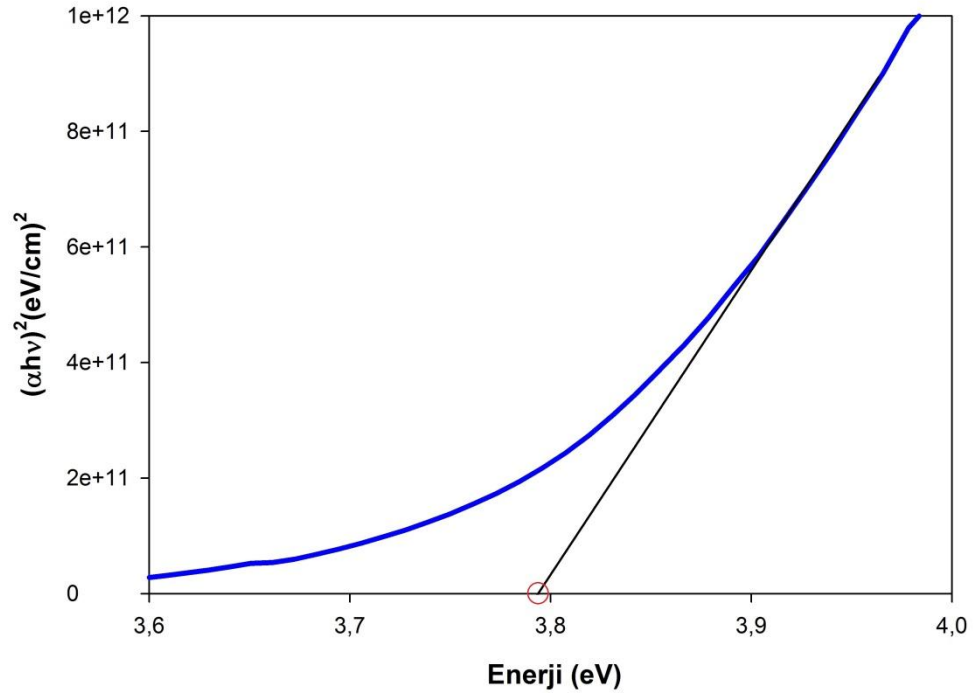
Şekil 6.33 M numunesinin yasak enerji aralığı grafiği.



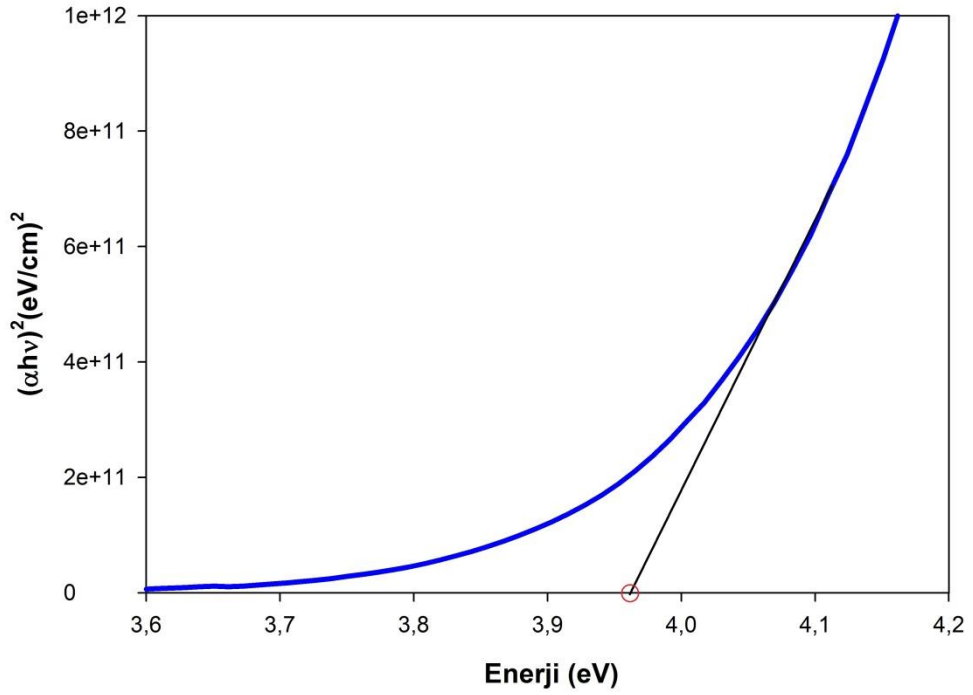
Şekil 6.34 N numunesinin yasak enerji aralığı grafiği.



Şekil 6.35 O numunesinin yasak enerji aralığı grafiği.



Şekil 6.36 P numunesinin yasak enerji aralığı grafiği.



Şekil 6.37 R numunesinin yasak enerji aralığı grafiği.

Farklı parametrelerde üretilen TiN ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri Çizelge 6.10’de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.10** TiN ince filmlerin farklı Ar ve N<sub>2</sub> konsantrasyonlarındaki yasak enerji aralıkları

Numune Adı	Yasak enerji aralığı (eV)
M	3,87
N	3,97
O	3,81
P	3,79
R	3,96

TiN ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri de %xAr+(100-x)N<sub>2</sub> gaz konsantrasyonuna, süre ve RF gücüne göre değişim göstermektedir. Fakat bu değişim aralığı 3,79eV ile 3.96eV arasında birbirine oldukça yakın değerlerdedir. Gaz konsantrasyonuna göre değişimin oldukça az olduğu görülmektedir. Elde edilen yasak enerji aralığı değerleri analiz edildiğinde, stokiometrik olmayan TiN<sub>x</sub> ince filmler ile uyum göstermiştir. Literatürdeki bu tür filmlere ait yasak enerji aralığı değerleri 3,7–4,5 eV aralığında değişmektedir (Kuppuswamy, 2010).

Çizelgeye göre en düşük yasak enerji aralığına O ve P numuneleri sahipken en yüksek yasak enerji aralığına ise R numunesi sahiptir.

## 6.12 Spektroskopik elipsometre ölçümleri

RF saçtırma tekniği kullanılarak depolanan TiN ince filmlerinin bazı optik parametrelerinin (kalınlık ve kırılma indisi) belirlenmesinde, spektroskopik elipsometre (400-1000 nm) cihazı kullanılmıştır.

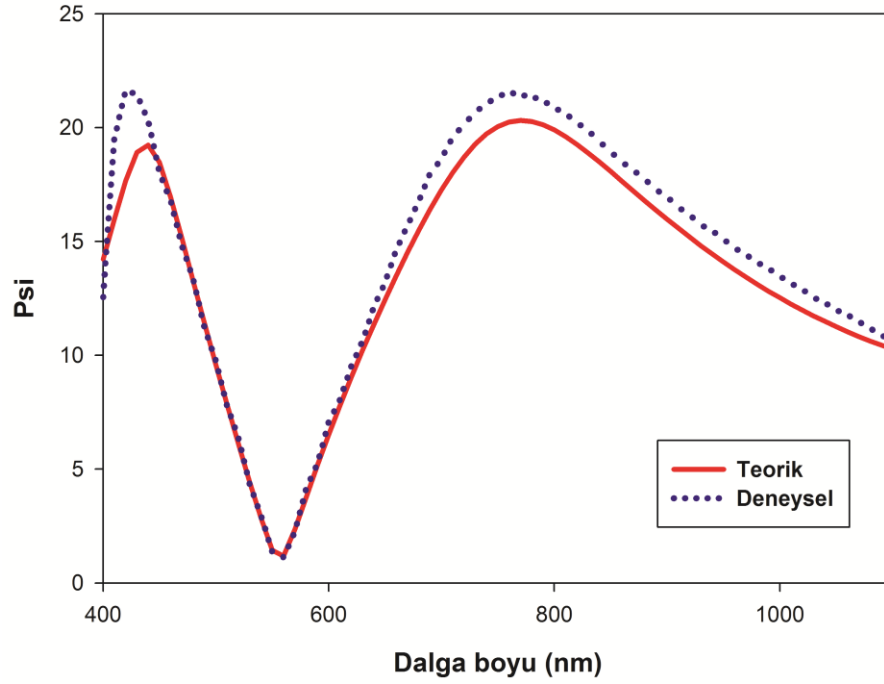
Spektroskopik elipsometre cihazı film yüzeyinden yansıyan ışığın filmin kırılma indisine bağlı olarak ışığın polarizasyonu sonucu oluşan ışığın  $\psi$  dalga fonksiyonunun genliğinde meydana gelecek değişimi analiz eder. Ölçüm sonucunda elde edilecek olan  $\psi$  ve  $\Delta$  (faz farkı) nın dalgaboyuna karşılık elde edilen grafikleri yardımıyla bazı matematiksel hesaplama modelleri kullanarak filmlerin kalınlık ve kırılma indisi gibi optik parametreleri belirlenebilmektedir. Spektroskopik elipsometre cihazı kullanılarak elde edilen dalga boyuna karşılık  $\psi$  değişimi grafiklerinden yararlanarak Cauchy yaklaşım modeli ile filmlerin kalınlıkları belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin kırılma indisi değerleri yine Cauchy hesaplama parametreleri olan  $A_n$ ,  $B_n$  ve  $C_n$  sabit katsayıları ile belirlenmiştir (Bahadur et al., 2004; Dai et al., 2009).

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (6.2)$$

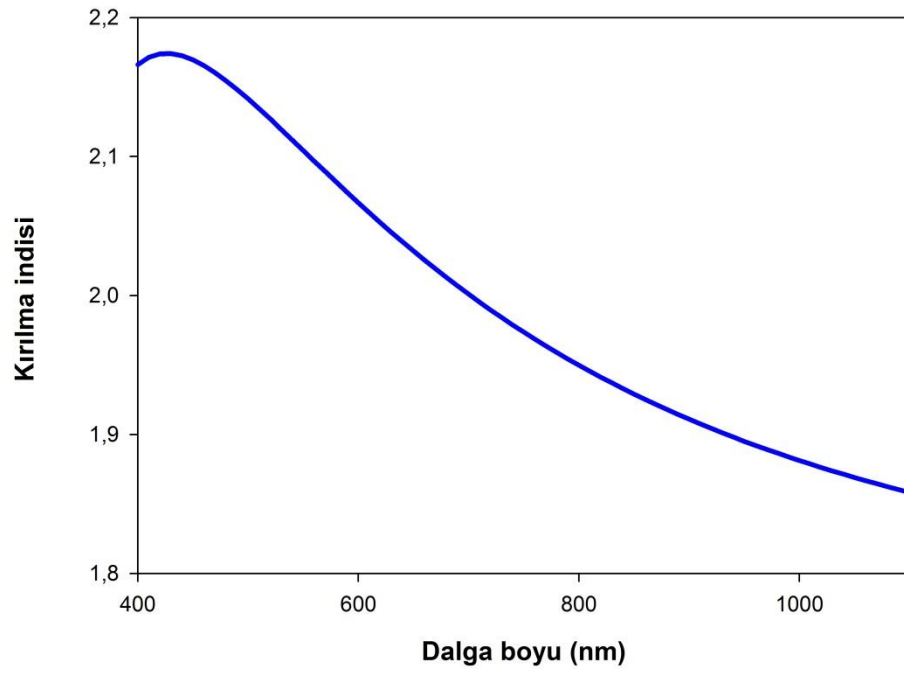
TiN ince filmlerinin dalga boyuna karşılık  $\psi$  grafikleri ve Cauchy hesaplama parametreleri ile hesaplanan kırılma indisi değerleri ile çizilen dalga boyuna karşılık kırılma indisi grafikleri ve dalga boyuna karşılık Psi değerleri grafikleri şekil 6.38 ile 6.47 aralığında verilmiştir.

Dalgaboyuna karşılık Psi değerleri incelendiğinde, teorik ve deneysel ölçümlerin görünür bölgede uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Görünür bölgenin altında ise Cauchy modelinin görünür bölgede geçerli olmasından kaynaklanan sapmalar gözlenmiştir. Bu sebeple grafikler görünür bölge dalga boyundan başlanarak çizdirilmiştir.

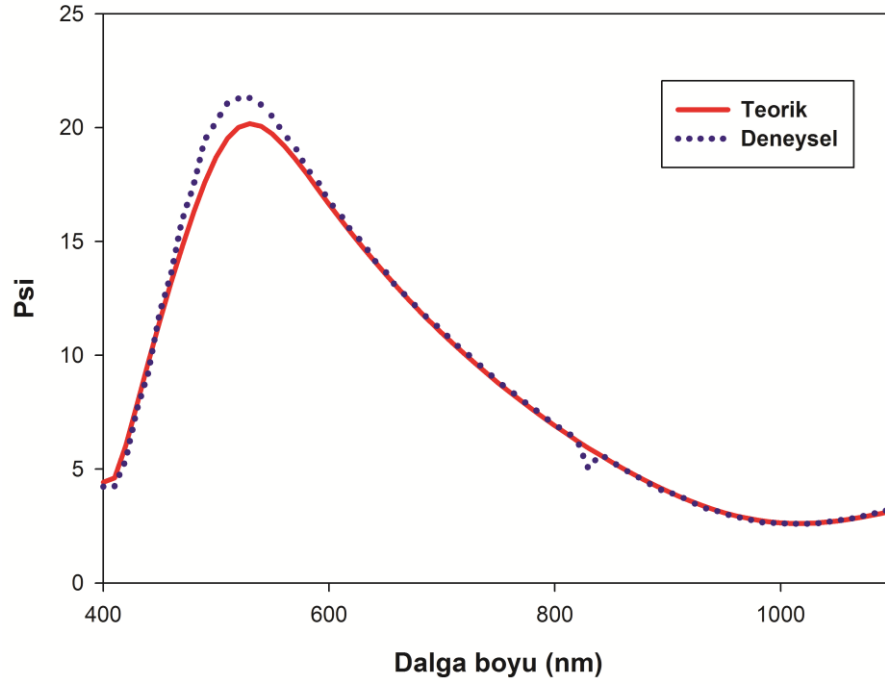




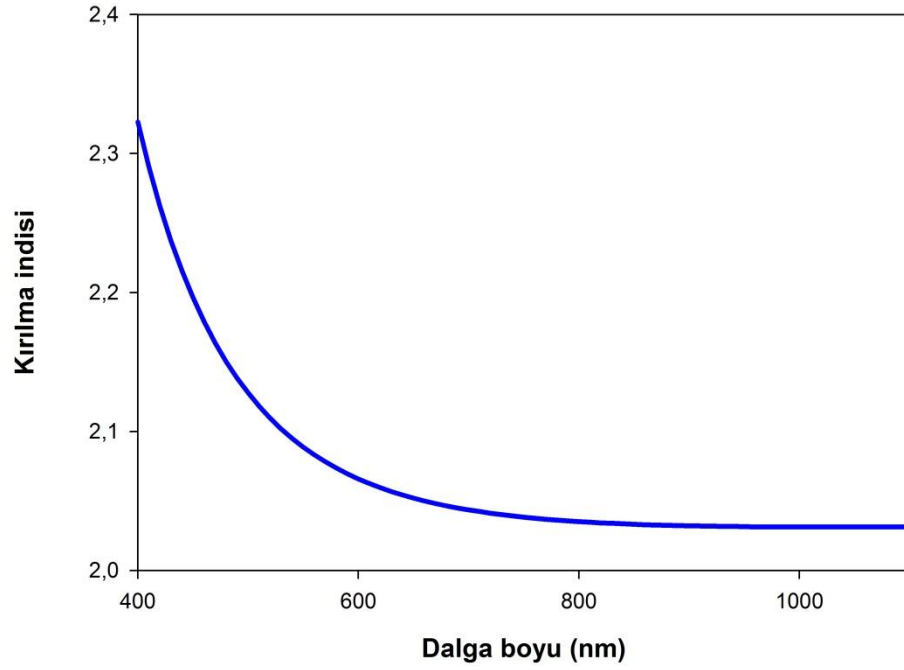
Şekil 6.38 M numunesinin dalgaboyuna karşılık  $\psi$  değişimi.



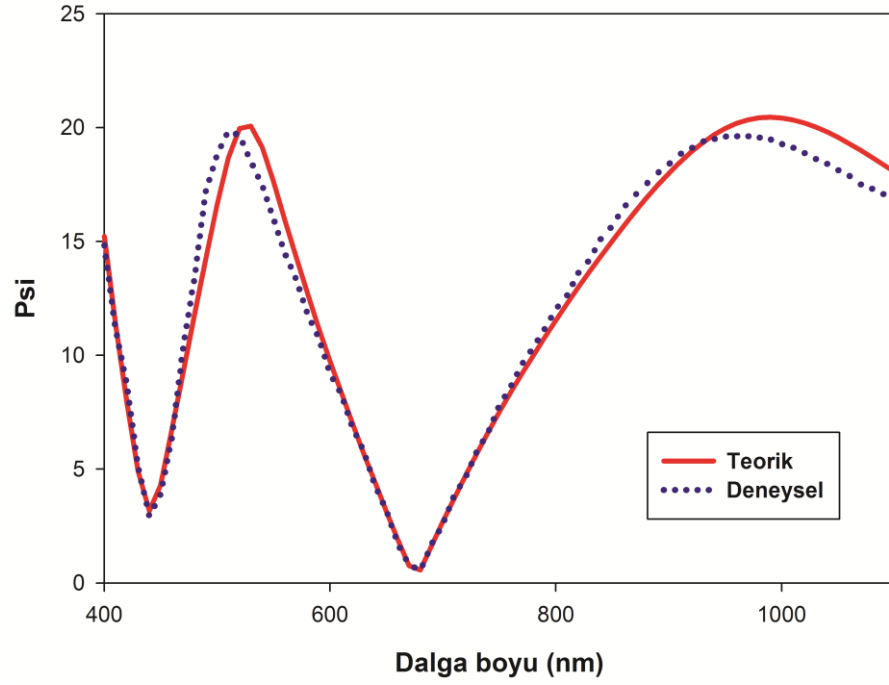
Şekil 6.39 M numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği.



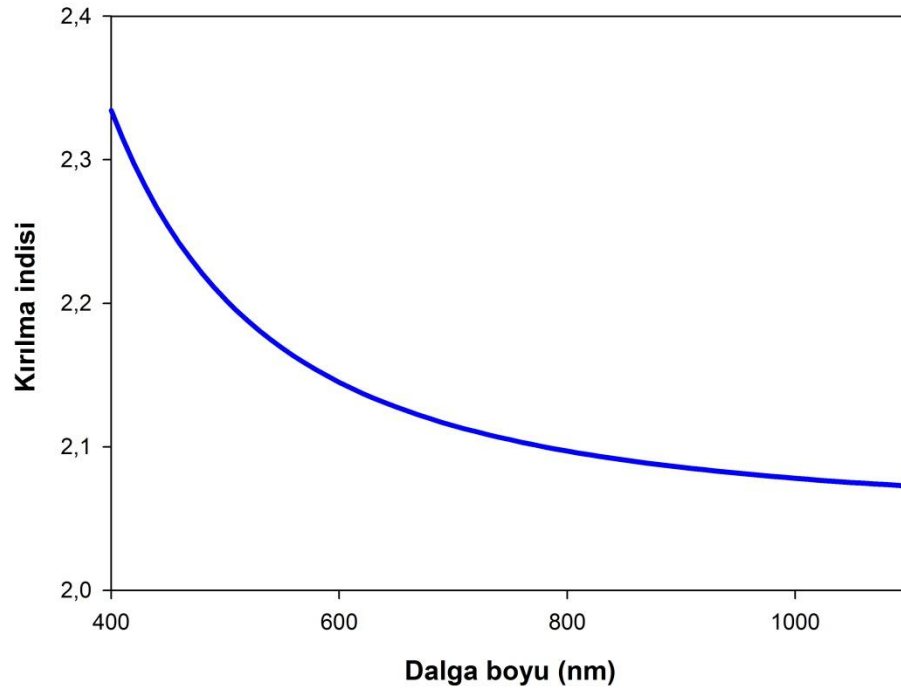
Şekil 6.40 N numunesinin dalgaboyuna karşılık  $\psi$  değışimi.



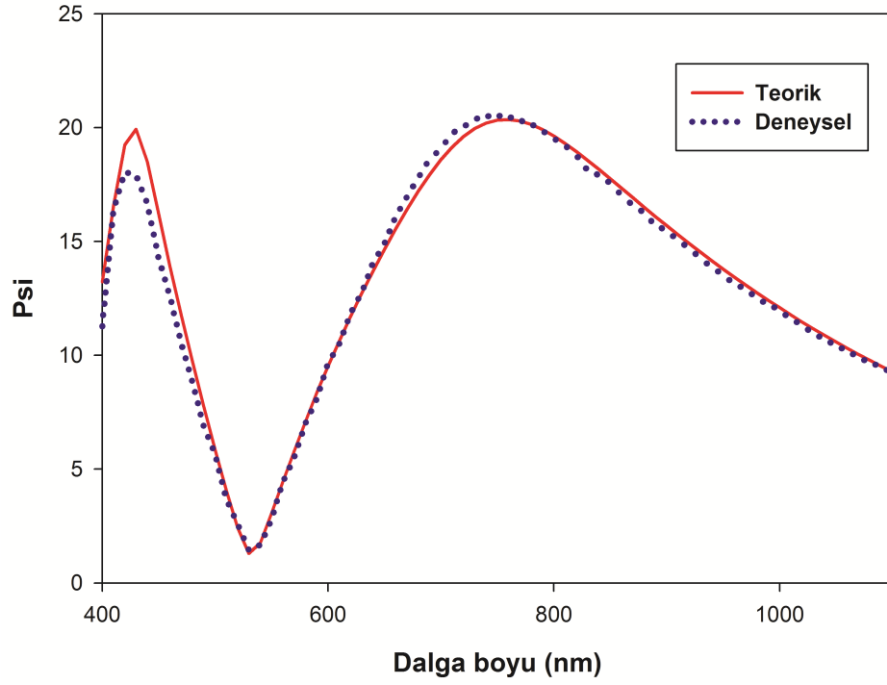
Şekil 6.41 N numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği.



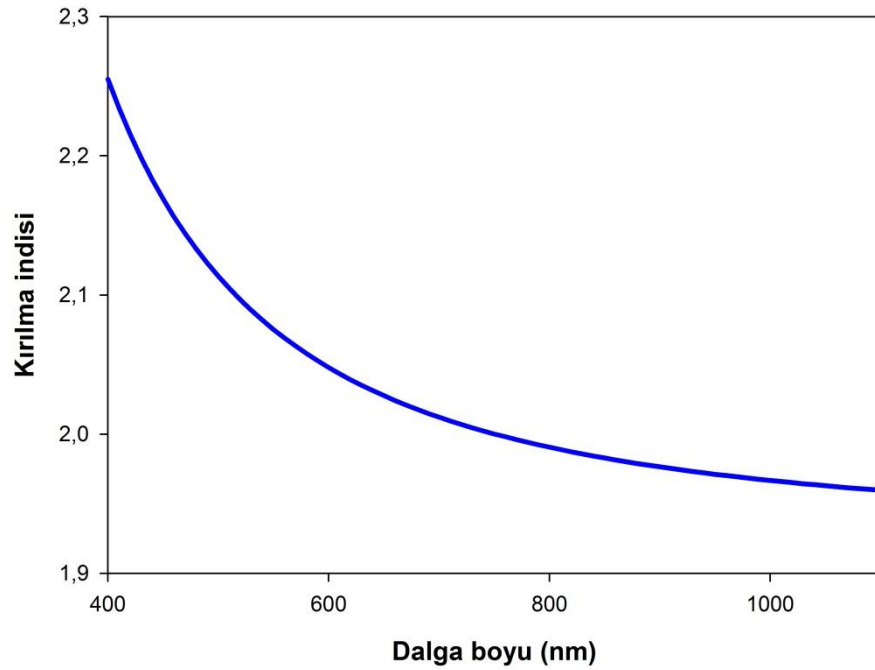
Şekil 6.42 O numunesinin dalgaboyuna karşılık  $\psi$  değışimi.



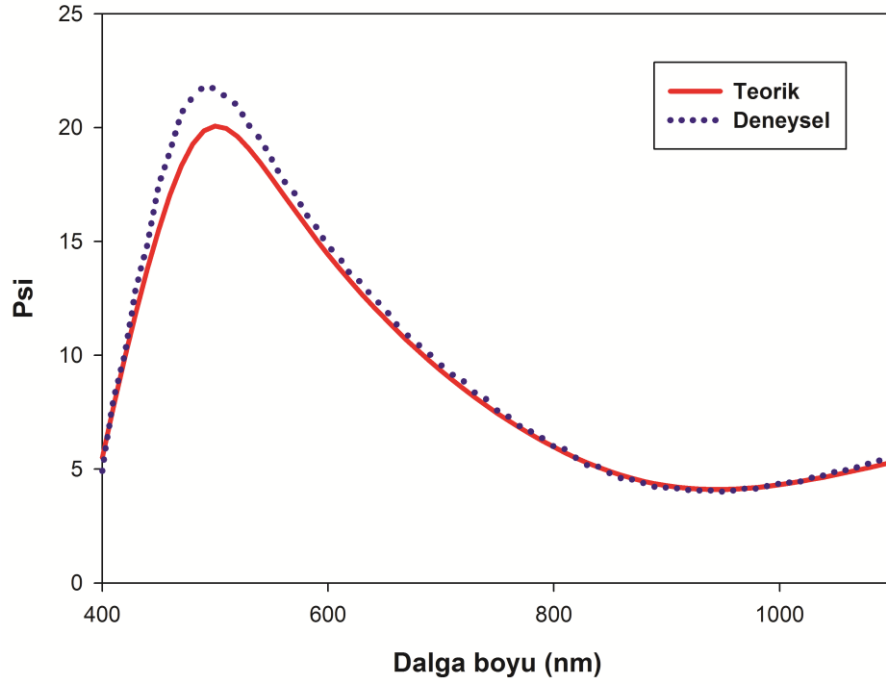
Şekil 6.43 O numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği.



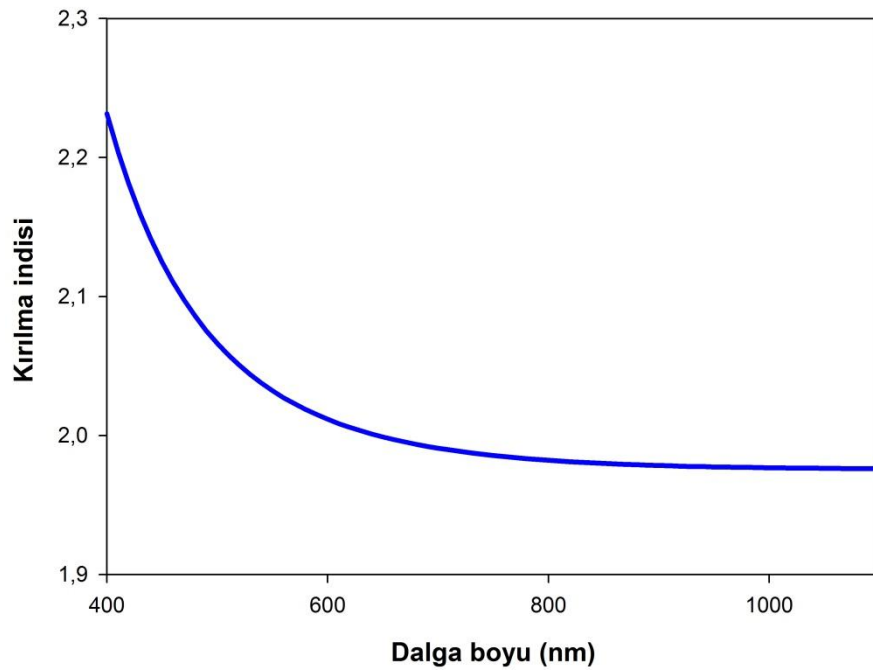
Şekil 6.44 P numunesinin dalgaboyuna karşılık  $\psi$  değişimi.



Şekil 6.45 P numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği.



Şekil 6.46 R numunesinin dalgaboyuna karşılık  $\psi$  değişimi.



Şekil 6.47 R numunesinin dalgaboyuna karşılık kırılma indisi grafiği.

Farklı parametrelerde üretilen TiN ince filmlerin  $\lambda=550\text{nm}$  ve  $\lambda=625\text{nm}$  dalga boylarındaki kırılma indisi çizelge 5,11’de verilmiştir.

**Çizelge 6.11** TiN ince filmlerin ( $\lambda=550\text{nm}$  ve  $\lambda=625\text{nm}$ ) kırılma indisi değerleri.

Numune Adı	Kırılma indisi( $\lambda=550\text{nm}$ )	Kırılma indisi( $\lambda=625\text{nm}$ )
M	2,10	2,05
N	2,09	2,06
O	2,17	2,14
P	2,08	2,04
R	2,03	2,00

Modelleme sonrasında elde edilen, Cauchy hesaplama parametreleri olan  $A_n$ ,  $B_n$  ve  $C_n$  sabit katsayıları ve Cauchy metoduna göre ortalama hata oranları (OHO) çizelge 6.12’de verilmiştir

**Çizelge 6.12** Cauchy modeli parametreleri ve OHO değerleri.

Numune Adı	Brewster Açısı	$A_n$	$B_n(\text{nm}^2)$	$C_n(\text{nm}^4)$	OHO
M	$70^\circ$	1,7368	$1,5889 \cdot 10^{-2}$	$-1,0386 \cdot 10^{-3}$	41
N	$70^\circ$	2,0407	$-1,9782 \cdot 10^{-2}$	$1,0386 \cdot 10^{-3}$	27
O	$70^\circ$	2,0494	$2,5513 \cdot 10^{-2}$	$3,2134 \cdot 10^{-3}$	19
P	$70^\circ$	1,9284	$3,5637 \cdot 10^{-2}$	$2,6583 \cdot 10^{-3}$	46
R	$70^\circ$	1,9802	$-1,1722 \cdot 10^{-2}$	$8,3085 \cdot 10^{-3}$	17

### 6.13 TiN İnce Filmlerin Analiz Sonuçları

RF saçırma tekniği ile depolanan TiN ince filmlerine yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucunda elde edilen verileri toplu olarak çizelge 6.13' de karşılaştırmalı olarak özetlenmiştir.

**Çizelge6.13** TiN ince filmlerin üretim parametreleri ve ölçüm sonuçları.

Numune Adı (TiN)	M	N	O	P	R
%Ar	90	70	50	30	10
%N <sub>2</sub>	10	30	50	70	90
Basınç (mTorr)	64	76	66	60	92
Güç (Watt)	200	200	200	200	200
Süre (dk)	180	180	180	180	180
Ölçülen Ortalama Kalınlık(nm)	293,43	270,38	254,54	233,57	221,66
Kırılma İndisi Değeri (550 nm)	2,46	2,44	2,42	2,43	2,45
Yasak Enerji Aralığı (eV)	3,87	3,97	3,81	3,79	3,96
Yüzey Pürüzlüğü(nm)	2,39	0,82	1,23	3,28	1,66

## 7. TARTIŞMA ve SONUÇ

RF saçtırma yöntemi ile titanyum metalini kullanarak alt taş (cam) üzerine, TiN ince filmlerin üretimi farklı  $\%x\text{Ar}+\%(100-x)\text{N}_2$  gazları karışımının plazması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen TiN ince filmlerin interferometrik metot ile kalınlığı, üretim oranı, üretim oranının Ar ve  $\text{N}_2$  gazı konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi, UV-Vis spektrometre ile de geçirgenlikleri ve absorbanları belirlenmiştir. Ayrıca optiksel bir metot olan Tauc Metodu kullanılarak TiN ince filmlerin yasak enerji aralıklarının değişimi incelenmiştir. Üretilen TiN ince filmlerin yüzey fotoğrafları ve pürüzlülüklerinin değişimi, AFM ile  $\%x\text{Ar}+\%(100-x)\text{N}_2$  gazı konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir.

Reaktif RF saçtırma sistemi yarı iletken ve iletken ince filmlerin ve kaplamaların üretiminde Ulrich (1997), Xiao (1998), Konstantinidis (2003) ve Pat (2010) gibi örneklerde araştırmacıların üzerinde çalıştığı, geniş kullanım alanına sahip bir sistemdir. Genellikle kullanılan saçtırma sistemlerinde, ince filmi oluşturulacak ya da kaplanacak malzeme, “hedef materyal” olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise TiN ince filmler oluşturulurken TiN hedef materyal yerine Ti metali kullanılmıştır. Çalışma gazı olarak farklı konsantrasyonlarda  $\text{N}_2$  gazı ilave edilerek vakum odası içerisinde  $\text{Ar}+\text{N}_2$  gaz karışımı plazması oluşturulmuş ve RF yardımı ile hedef materyalden saçtırılan Ti atomları N atomlarıyla reaksiyona girerek TiN bileşiği şeklinde alt taşın üzerine depolanması gerçekleştirilmiştir.

Üretilen TiN ince filmlerin XRD analizleri yapılmış ve tüm numunelerin amorf yapıda oldukları gözlenmiştir. Saçtırma sistemi kullanan Pihosh (2004) ve Jeyachandran (2006)’daki TiN ince filmlerin XRD grafiklerinin de amorf yapıda çıktıkları gözlenmiştir.

SEM analizlerinden, kaplanan ince filmlerin homojen yapıda oldukları gözlenmiştir. Ayrıca EDS analizlerinde Ti atomları ve N atomlarının yanı sıra Si ve O atomlarına da rastlanmıştır. EDS sonuçlarında gözlemlenen oksijen ve silisyum elementleri, cam alt taş kullanılmasından kaynaklanmaktadır. SEM görüntüleri Meng



(1996), Grips (2006), Yazdani (2011) ve Arshi (2012)'deki SEM görüntüleri ile benzerlik sergilemektedir.

AFM görüntü ve ölçümlerinden, üretilen ince filmlerin yüzeylerinin SEM görüntülerini destekler biçimde homojen ve düşük pürüzlülükte olduğu belirlenmiştir. Üretilen TiN ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri %xAr+%(100-x)N<sub>2</sub> gaz konsantrasyonuna göre farklı değerlerdedir. Bu farklılık düzenli olmamasına rağmen üretilen ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri oldukça düşüktür. AFM görüntüleri Chawla (2009) ve Lima (2012)'deki AFM görüntüleri ile uyumludur. Pürüzlülük değerleri LeChair (1998)'deki pürüzlülük değerlerine yakındır.

Üretilen TiN ince filmlerin interferometrik ölçümlerinden bulunan ortalama kalınlıkları, 221-293 nm aralığındadır.

Kaplanan ince filmlerin, UV-Vis ile ölçülen geçirgenlik ve absorbans değerlerindeki değişimin düzenli olmamasına rağmen, istenilen diğer değerlerde göz önüne alınarak absorbans değerlerinin gaz karışımı oranları ile ayarlanabilmesi mümkün olabilmektedir. Elde edilen geçirgenlik ve absorbans değerleri Vasu (2011)' dakiler ile benzerdir.

TiN ince filmlerin yasak enerji aralığı değerleri ise 3,79-3,96 eV aralığında birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Yine bu değerlerde Ar ve N<sub>2</sub> gaz oranlarına bağlı olarak az da olsa değişim göstermektedir. Elde edilen yasak enerji aralığı değerleri analiz edildiğinde, stokiometrik olmayan TiN<sub>x</sub> ince filmler ile uyum göstermiştir. Kuppuswamy (2010)'de bu türdeki ince filmlere ait yasak enerji aralığı değerleri 3,7–4,5 eV aralığında verilmiştir.

RF saçtırma yöntemiyle elde edilen TiN ince filmlerin hesaplanan reel kırılma indisi değerleri 550 nm dalga boyunda 2,03-2,23 arasında değişmektedir. Bu değişim yine Ar ve N<sub>2</sub> gaz konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Mientus (1999) da bu sonucu de desteklemektedir.

TiN ince filmler analiz edildiğinde, gaz konsantrasyonuna göre değişik yapılarda oldukları görülmüştür. Tüm gözlenen farklılıkların sebebinin TiN ince film içerisindeki nitrojen miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

RF saçırma tekniği ile üretilen TiN yarıiletken ince filmlerin elektriksel özellikleri bu çalışmada incelenmemiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kullanılan gaz karışımı plazması içerisindeki Ar ve N<sub>2</sub> gazı konsantrasyonuna bağlı olarak TiN yapılarının değiştiği gözlenmiştir. Bunun sebebi konsantrasyona göre Ti atomlarının buldukları bölgedeki azot atomlarının eksikliğine ve fazlalığına bağlı olarak TiN ince filmlerin içerisindeki eşleşmemiş titanyum atomlarının da alt taş üzerine yapışarak orada reaksiyona girmesi sonucu değişimler meydana gelmiştir. TiN ince filmlerin, tabandaki oksijen ile reaksiyona girmesi de bu sonucu etkilemiştir. Neuhauser (1999) ve Vojvodic (2006)'de aynı durumla karşılaşmıştır. Bu çalışmada üretilen TiN ince filmlerin stokiometrik olmayan yapıda oldukları anlaşılmıştır. Üretilen filmlerin içinde en iyi özelliklere sahip olan numune %50Ar+%50N<sub>2</sub> konsantrasyonunda üretilen "O" numunesidir. Pihosh (2004)'da bu konsantrasyonda üretilen TiN ince filmlerin daha kaliteli olduğu belirtilmiştir.

Ayrıca LeClair (1998)'den esinlenerek, üretilen TiN ince filmlerin daha kaliteli hale getirilmesi için alt taşların ısıl işleme tabi tutulmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde Ar ve N<sub>2</sub> gaz konsantrasyonunun üretilen ince filmlere etkisi oldukça önem arz etmektedir. TiN filmlerin hangi amaçla kullanılacağına bağlı olarak TiN ince filmlerin bazı fiziksel özellikleri Ar ve N<sub>2</sub> gaz konsantrasyonuna göre değişebilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Ananthapadmanabhan P. V., Patrick R. T., Zhu W., 1999, Syntesis of titanium nitride in a thermal plasma reactor, *Journal of Alloys and Compounds*, 287,126-129
- Arshi, N., et al 2012, Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow, *Materials Chemistry and Physics*, vol 134, 839-844
- Babon, C., Rusu, G. I., Prepelita, P., 2005, On The optical properties of polyony stalline CdSe thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol 7, No 2, p. 817-821
- Bahadur H., Garg S.C., Samanta S.B., Sharma R.K., Srivastava A.K., Sood K.N., Kishore R., Basu A., Rashmi, Kar M., Pal P., Bhatt V. and Chandra S., 2004, *Characterization of ZnO Thin Films*
- Benramdane, N., Murad, WA., Misho, RH., Ziane, M., Kebbab, Z. A., 1997, Chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO. *Mater Chem Phys*; 48:119–23.
- Bunshah, R. F., 1994, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Science: Technology and Applications, Second Edition*, University of California at Los Angeles, Los Angeles, California, USA, 888 p
- Bütün H., 2007,  $Fe_xZn_{1-x}$  İnce Filmlerinde  $K\beta/K\alpha$  Şiddet Oranının Ölçülmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye
- Chawla V., et al 2009, Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrare, *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 3444-3451
- Chopra K., Kaur I., 1983, *Thin Film Device Applications*, Plenum Pres, NewYork, 244s

**KAYNAKLAR (Devam)**

- Dai Z. H., Zhang R. J., Shao J., Chen Y. M., Zheng Y. X., Wu J. D. and Chen L. Y., 2009, Optical Properties of Zinc-oxide Films Determined Using Spectroscopic Ellipsometry with Various Dispersion Models, *Journal of the Korean Physical Society* 55-3, 1227-1232
- Dulda A., 2006, II-VI Grubu Nanoyapıların Sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- Ekem N, Korkmaz S, Pat S, Balbag M.Z., Cetin E.N., Ozmumcu M., 2009, Some physical properties of ZnO thin films prepared by RF sputtering technique, *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 5218-5222
- Egerton, F. R., 2005, *Physical Principles of Electron Microscopy : An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, USA, 0387258000
- Filmetrics F20 kullanıcı kılavuzu, 2005
- Galvanetto E., et al, 2001, XRD and XPS study on reactive plasma sprayed titanium – titanium nitride coatings, *Thin Solid Films*, 384, 223-229
- Goldstein, J. I. and Yakowitz, H., *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, NY, 1975, ISBN 0-306-30820-7
- Gonzalez, J. S., Parralejo A. D., Ortiz A.L., Guiberteau F., 2006, Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method, *Applied Surface Science* 252, 6013-6017
- Grill A., 1993, *Cold Plasma in materials fabrication*, IEEE Pres.
- Grips V. K., et al 2006, Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/ CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering

**KAYNAKLAR (Devam)**

- Guinier A., 1994, Diffraction of X-rays by Crystals, in X-ray Diffraction in Crystals, Dover Publications, Inc., New York, USA
- Jeyachandran, Y. L., et al 2007, Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering, Materials Science and Engineering, 445, 223-236
- Johnson, R. L., 2005, Characterization of piezoelectric ZnO thin films and the fabrication of piezoelectric micro-cantilevers, Master Thesis, Electrical Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa, 98 p.
- Jianhua Ma, et al, 2009, Synthesis of nanocrystalline titanium nitride at low temperature and its thermal stability, Journal of Alloys and Compounds, 476, 603-605
- Kars İ., 2007,  $Al_{0,2}Ga_{0,8}As/GaAs$  Çoklu Kuantum Kuyusunun Yapısal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye
- Kavgacı M., 2007, Kimyasal Banyo Yöntemiyle Üretilen Xse (X=Zn,Cu,Mn) İnce Filmlerinde Xrf Ölçümleri, Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye
- Kokkokoğlu M., 2010, RF Saçtırma Yöntemiyle Üretilen Alüminyum Nitrit (AlN) İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye
- Konstantinidis S., et al 2003, RF amplified magnetron source for efficient titanium nitride deposition, Surface and Coating Technology, 174-175, 100-106
- Korçak, S., 2006,  $Al_xGa_{1-x}As$  ve  $In_xGa_{1-x}N$  Tabakalı Yarıiletken İnce Filmlerin Optik ve Yapısal Özelliklerinin Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye

**KAYNAKLAR (Devam)**

- Kuppuswamy A. P. et al., 2010, Non-Stoichiometric Titanium Nitride Films, (<http://www.faqs.org/patents/app/20100323205>)
- Küçükgenç Ö., 2008, Güneş Işığı Kollektörlerinde Kullanılan Soğurucu Filmlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye
- Lee D., 2010, AFM characterization of adhesion force in micro-relays, IEEE, 978-1-4244-5764-9/10
- Lima, L. P. B., Diniz, J. A., Doi, I., Fo, J. G., 2012, Titanium nitride as electrode for MOS technology, Microelectronic Engineering, vol 92, 86-90
- Mientus R., Ellmer K., 1999, Reactive DC magnetron sputtering of elemental targets in Ar/N<sub>2</sub> mixtures, Surface and Coating Technology, 116-119, 1093-1101
- Meining Wu, 2009, Low temperature synthesis of nanocrystalline titanium nitride from a single-source precursor of titanium and nitrogen, Journal of Alloys and Compounds, 486, 223-226
- Meng L. 1997, Characterization of TiN films prepared by Dc reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures, Surface and Coatings Tech., 90, 64-70
- Neuhauser, M., et al 1999, Optical emission spectroscopy studies of titanium nitride sputtering on thermoplastic polymers, Surface & Coatings Technology, vol 116, 981-985
- Pankove JI. Optical process in semiconductors, solid state physical electronics series. N.J.: Prentice-Hall; 1971.

**KAYNAKLAR (Devam)**

Pat, S.Kokkokoglu, M. 2010, Characterization of deposited AlN thin films at various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering, Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications,vol 4, 855-858.

Patrick R. LeClair, 1998, Titanium Nitride Thin Films by the Electron Shower Process, Bachelor of Science in Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, USA

Pihosh, Y., Goto, M., Kasahara, A., Oishi, T.,Tosa, M., 2005, Influence of reacting nitrogen gas consistence on the properties of TiN films prepared by rf. magnetron sputtering, Applied Surface Sciencevol 244, 244-247

Q-Scope™ 250/400 Nomad™ kullanıcı kılavuzu

Seshan K.,2002, Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition, Santa Clara, California, USA, page 629

Swanepoel R.J., 1980, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 1214

TT90 SpektroskopikElipsometre Kataloğu 2010

Ulrich S., Thell T., Schwan J., Ehrhardt H., 1997, Magnetron sputtered superhard materials, Surface and Coating Technology, vol 97, 45-59

UV-4802 UV/VisSpektrofotometre kullanıcı kılavuzu

Vasu, K., Krishna, M. G. ,Padmanabhan, K. A., 2011, Substrate-temperature dependent structure and composition variations in RF magnetron sputtered titanium nitride thin films, Applied Surface Science,vol 257, 3069-3074

Vojvodic A., Ruberto, C., Lundqvist, B. I., 2006, Trends in atomic adsorption on titanium carbide and nitride, Surface Science, vol 600, 3619-3623

**KAYNAKLAR (Devam)**

Wasa, K., 2004, Kitabatake, M., Adachi H., 2004, Thin Film Materials Technology Sputtering of Compound Materials, William Andrew Publishing, USA

Woollam, J.A., Inc, 2003

Xiao S., et al 1998, Comparison of TiN deposition by rf magnetron sputtering and electron beam sustained arc ion plating, Thin Solid Films,334,173-177

Yazdani, A., Soltanieh, M., Aghajani, H., Rastegari, S., A new method for deposition of nano sized titanium nitride on steels, Vacuum, vol 86, 131-139

Zhang, Z., Yuan, H., Liu, D., Liu, L., Shen, J., Xiang, Y., Ma. W., Zhou, W. ve Xie, 2003, S., Growth of ultrafine ZnS nanowires, Nanotechnology 18, 145607, (5pp).