

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÜNEŞ IŞIĞI KOLLEKTÖRLERİNDE**  
**KULLANILAN SOĞURUCU**  
**FİLMİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Özgür KÜÇÜKGENÇ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2008**

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÜNEŞ IŞIĞI KOLLEKTÖRLERİNDE**  
**KULLANILAN SOĞURUCU**  
**FİLMİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Özgür KÜÇÜKGENÇ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI**  
**Doç. Dr. Ali ATA**

**GEBZE**  
**2008**

## ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI: Güneş ışığı kolektörlerinde kullanılan soğurucu filmlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu**

**YAZAR ADI : Özgür KÜÇÜKGENÇ**

Kaplama malzemesi olarak  $TiN_xO_y$  ince film kullanılarak, tayfsal olarak seçici solar soğurucuların hazırlanması ve karakterizasyonu çalışıldı. Seçici solar soğurucular hakkında özet teorik bilgiler verildi. Solar soğurmayı arttıran ve termal emisyonu mümkün olduğunca azaltan fiziksel mekanizmalar açıklandı.

Numuneler düşük emisyon, gelişmiş solar performans ve elektrokimyasal yöntemlerden daha az çevre kirliliği gibi avantajlar sunan reaktif magnetron kaplama ünitesi kullanılarak kaplanmıştır.

Türkiye’de geniş bir kolektör endüstrisi mevcuttur. Bütün seçici tabakalar yurt dışında kaplanmaktadır. Türk endüstrisi için bir yöntem geliştirmeye ihtiyaç vardır. Bu çalışmanın amacı uygun bir kaplama tekniği vasıtasıyla seçici soğurucu tabakalar elde etmektir.

N-katkılı  $TiO_2$  ince filmlerin soğurma sınırı, hidrofilisite, bant aralığı, kırılma indisi, elektriksel iletkenlik ve fotokatalitik aktivite gibi fiziksel özellikleri XPS (x-ışını fotoelektron spektroskopisi), XRD (x-ışını kırınımı), UPS (Morötesi fotoelektron spektroskopisi) ve geçirgenlik cihazları kullanılarak çalışıldı.

Sonuç olarak, kontrollü N içeren  $TiN_xO_y$  ince filmlerin gelişmiş karakteristikler sunduğunu gözlemledik. Saf Ti, TiN,  $TiO_2$ , oksijence zengin şeffaf  $TiN_xO_y$  ve nitrojence zengin  $TiN_xO_y$  ince filmlerin geçirgenliklerini ölçtük.

## SUMMARY

**THESIS TITLE: Improvement and characterization of absorber films used  
in solar collectors**

**AUTHOR : Özgür KÜÇÜKGENÇ**

The preparation and characterization of spectrally selective solar absorbers using  $TiN_xO_y$  thin film as coating material was studied. A brief theoretical information about selective solar absorbers are given. Physical mechanisms which increases the solar absorption and minimizes the thermal emittance were explained.

Samples were prepared using reactive magnetron sputtering unit which exhibits advantages like lower emittance, improved solar performance and less enviromental pollution than the electrochemical methods.

There is a large solar collector industry in Turkey. All of the selective layers were coated abroad. There is a need to develop a process for Turkish industry. The goal of this research is to obtain selective absorber layers with a convenient deposition technique.

The physical features of N-doped  $TiO_2$  thin films were studied like absorption edge, hydrophilicity, band gap, refractive index, electrical conductivity and photocatalytic activity using XPS, XRD, UPS and transmittance devices.

Consequently, we observed that  $TiN_xO_y$  thin films with controlled content of N exhibits improved characteristics. We measured the transmittance of pure Ti, TiN,  $TiO_2$ , oxygen rich transparent  $TiN_xO_y$  and nitrogen rich  $TiN_xO_y$  thin films.

## TEŞEKKÜR

Öncelikle teorik ve deneysel çalışmalar süresince benden bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK hocama teşekkürlerimi sunarım. Yine yardım ve desteklerinden ötürü tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ali ATA hocama teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel alışmalar sırasında bize bütün özverisiyle yardımcı olan arkadaşlarım Arş. Gör. Ali Őems AHSEN'e ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik bölümünde doktora öğrencisi olan Yakup BAKIŞ'a çok teşekkür ederim.

Son olarak bu tez çalışması süresince bana tahammül gösteren aileme ve sevdiklerime sonsuz teşekkürler.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|  | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZET   | iv           |
| SUMMARY  | v            |
| TEŞEKKÜR   | vi           |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ   | vii          |
| SİMGELER DİZİNİ  | ix           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ  | xii          |
| TABLolar DİZİNİ  | xiv          |
| 1. GİRİŞ   | 1            |
| 2. GÜNEŞ IŞIĞI SOĞURUCULARI                                      | 10           |
| 2.1. Soğurucu Kaplamalar   | 10           |
| 2.1.1. Seçici Olmayan Kaplamalar                                 | 10           |
| 2.1.2. Seçici Kaplamalar   | 10           |
| 2.2. Solar Seçici Yüzeylerin Farklı Tasarımları                  | 11           |
| 2.2.1. Saf (Intrinsic) Malzemeler                                | 12           |
| 2.2.2. Optik Tuzaklama Yüzeyleri ve Dokulu Yüzeyler              | 12           |
| 2.2.3. Çok Tabakalı Soğurucular                                  | 13           |
| 2.2.4. İkili (Tandem) Soğurucular                                | 14           |
| 2.2.4.1. Yarıiletken Reflektör İkili                             | 14           |
| 2.2.4.2. Çok Katmanlı-Metal İkili                                | 15           |
| 2.2.4.3. Metal-Dielektrik Kompozit İkili                         | 15           |
| 3. FİZİKSEL TEMELLER   | 17           |
| 3.1. Solar ve Termal Radyasyon                                   | 17           |
| 3.2. İdeal Tayfsal Seçicilik                                     | 22           |
| 3.3. Katı Hal Optiği   | 26           |
| 3.3.1. Mikroskopik Tasvir  | 26           |
| 3.3.2. Dielektrik Malzemenin Optik Özellikleri ve Lorentz Modeli | 29           |
| 3.4. İnce Film Optiği  | 31           |
| 3.4.1. Tek İnce Film Yansıması                                   | 31           |
| 3.4.2. Çok Katmanlı Yansıma                                      | 32           |
| 3.5. Örnek Karakterizasyonu                                      | 34           |
| 3.5.1. X-ışını Kırınımı (XRD)                                    | 34           |

|   |    |
|---|----|
| 3.5.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)    | 37 |
| 3.5.3. Fotolüminesans (PL)                          | 40 |
| 3.5.4. Kızılötesi Fotoelektron Spektroskopisi (UPS) | 42 |
| 3.6. Tayfsal Seçici Solar Soğurucuların Bozunması   | 43 |
| 3.6.1. Çalışma Koşulları Altındaki Testler          | 43 |
| 3.6.2. Hızlandırılmış Ömür Testleri                 | 43 |
| 3.6.3. $TiNO_x$ Yapının Bozunma Mekanizması         | 44 |
| 3.7. Hedef $TiNO_x$ Yapı                            | 45 |
| 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR                              | 60 |
| 4.1. Örnek Hazırlanması                             | 60 |
| 4.1.1. Saçtırma (Sputtering)                        | 60 |
| 4.1.2. Saçtırma Süreci ve DC Düzlemsel Saçtırma     | 60 |
| 4.1.3. Reaktif Saçtırma (Sputtering)                | 62 |
| 4.2. Geçirgenlik Ölçümleri                          | 65 |
| 4.3. XPS Analizleri                                 | 70 |
| 5. TARTIŞMA   | 73 |
| 5.1. Sonuç  | 76 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ                                    | 77 |
| ÖZGEÇMİŞ  | 84 |

## SİMGELER DİZİNİ

|    |            |
|----|------------|
| Al | :Alüminyum |
| O  | :Oksijen   |
| Ti | :Titanyum  |
| N  | :Nitrojen  |
| Sn | :Kalay     |
| F  | :Flor      |
| Hf | :Hafniyum  |
| C  | :Karbon    |
| Ni | :Nikel     |
| Mg | :Magnezyum |
| Ca | :Kalsiyum  |
| Cr | :Krom      |
| Ta | :Talyum    |
| Mn | :Manganez  |
| Cu | :Bakır     |
| Si | :Silisyum  |
| Ge | :Germanyum |
| Fe | :Demir     |
| Zn | :Çinko     |
| W  | :Tungsten  |
| Mo | :Molibden  |
| Pb | :Kurşun    |
| S  | :Kükürt    |
| Au | :Altın     |
| H  | :Hidrojen  |
| Ag | :Gümüş     |
| Co | :Kobalt    |
| Pt | :Platin    |
| Rh | :Rodyum    |
| Ce | :Seryum    |
| Zr | :Zirkonyum |
| M  | :Metal     |

|                        |                                    |
|------------------------|------------------------------------|
| V                      | :Vanadyum                          |
| Nb                     | :Niyobyum                          |
| B                      | :Bor                               |
| La                     | :Lantan                            |
| $\lambda$              | :Dalga boyu                        |
| T                      | :Mutlak Sıcaklık                   |
| P                      | :Nesne Tarafından Yayınlanan Güç   |
| A                      | :Yüzey Alanı                       |
| e                      | :Yayma Sabiti                      |
| I                      | :Işık Şiddeti                      |
| c                      | :Işık Hızı                         |
| n                      | :Kuantum Sayısı                    |
| $A(\lambda)$           | :Absorbsiyon                       |
| $R(\lambda)$           | :Yansıma                           |
| $T(\lambda)$           | :İletim                            |
| $\theta_z$             | :Gelen Işığın Zirve İle Yaptığı Aç |
| $\varepsilon(\lambda)$ | :Emisyon                           |
| $\alpha_s$             | :Solar Absorbsiyon                 |
| $I_s(\lambda)$         | :Solar Tayfsal Radyasyon           |
| $\varepsilon(T)$       | :Termal Emisyon                    |
| $I_b(\lambda, T)$      | :Karacisim Işıması Şiddeti         |
| $\varepsilon_t$        | :Toplam Emisyon                    |
| $\mu$                  | :Magnetik Geçirgenlik              |
| E                      | :Elektrik Alan                     |
| k                      | :Sönüm Sabiti                      |
| $\omega$               | :Elektrik Alan Açısız Frekansı     |
| $N=n+ik$               | :Kompleks Optik Sabiti             |
| $I_0$                  | : $x=0$ Konumundaki Işık Şiddeti   |
| t                      | :Zaman                             |
| n                      | :Kırılma İndisi                    |
| d                      | :Film Kalınlığı, İlerleme Mesafesi |
| $\alpha$               | :Soğurma Katsayısı                 |

|  |   |
|--|---|
| $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ | :Kompleks Dielektrik Sabiti                         |
| $\varepsilon_1, \varepsilon_2$                 | : $\varepsilon$ 'nun gerçek ve imajiner bileşenleri |
| $\alpha(\omega)$                               | :Ortalama Kutuplanabilirlik                         |
| $\varepsilon(\omega)$                          | :Dielektrik Katsayısı                               |
| $\omega_0$                                     | :Sönümsüz Frekans Katsayısı                         |
| $b$  | :Plazma Frekansı                                    |
| $\delta$                                       | :Sönüm Katsayısı                                    |
| $r$  | :İnce Film Kompleks Yansıma Genliği                 |
| $m$  | :Girişim Mertebesi                                  |
| $d_B$  | :Ardışık Paralel Atomik Düzlemler Arasındaki Mesafe |
| $L$  | :Etken Tanecik Boyutu                               |
| $\theta_i$                                     | :Gelme Açısı  |
| $\theta_d$                                     | :Kırılma Açısı                                      |
| $E_w$  | :Spektrometrenin İş Fonksiyonu                      |
| $E_b$  | :Bağlanma Enerjisi                                  |
| $E_k$  | :Kinetik Enerji                                     |
| $\nu$  | :Frekans  |
| $\phi$   | :İyonlaşma Enerjisi                                 |
| $\Delta E$                                     | :Sabit Geçiş Enerjisi                               |
| $k_1$  | :Ağırlıklılaştırma Faktörü                          |
| $k_2$  | :Hata Limiti  |
| $B_i$  | :Direkt olmayan bir geçiş için soğurma katsayısı    |
| $E_g$  | :Bant aralığı                                       |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil</u>  | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 1.1. 2003 yılı itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranları  | 7            |
| 1.2. 2005 yılı itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranları  | 8            |
| 1.3. 2007 yılı itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranları  | 8            |
| 1.4. Tüm enerji kaynakları arasında yenilenebilir kaynakların yeri  | 9            |
| 2.1. Altı farklı tip kaplamanın şematik tasarımları   | 11-12        |
| 2.2. Çok katmanlı soğurucu film yapısının şematik tasarımı  | 14           |
| 2.3. İki farklı metal-dielektrik solar seçici kaplamanın şematik tasarımları  | 16           |
| 3.1. Kara cisim ışıma enerjisinin dalga boyu ve sıcaklıkla değişimi   | 18           |
| 3.2. Kara cisim ışıma spektrumunun deneysel gösterimi, Rayleigh-Jeans yasası ile karşılaştırılması ve morötesi felaket                                | 20           |
| 3.3. Normalize solar radyasyon spektrumu, üç farklı sıcaklık için kara cisim ışıma spektrumları, ve ideal seçici yansıma spektrumu                    | 23           |
| 3.4. Ticari olarak ulaşılabilen $TiNO_x$ solar seçici yüzeyin yansıma spektrumu   | 25           |
| 3.5. Simetrik ve asimetrik ince film XRD ölçümlerinin şematik görünümü  | 35           |
| 3.6. Kaplanmış ilk halinde ve ısı olarak tavllanmış $TiO_2$ filmlerin X-ışını kırınım deseni  | 36           |
| 3.7. Gelen bir foton vasıtasıyla tahliye olan fotoelektronun oluşum süreci  | 38           |
| 3.8. X-ışınları ile uyarılan yüzeye yakın elektronların şematik gösterimi   | 38           |
| 3.9. PHI 5600 model multiteknik sistemin şematik görünümü   | 39           |
| 3.10. Fotolüminesans deney düzeneği   | 41           |
| 3.11. Saçtırılmış $TiN_xO_y$ filmlerin kaplama oranları $a_D$ ve doğal terkihi  | 46           |
| 3.12. Foton dalga boyu fonksiyonu şeklinde, biçimsiz ve kristal yapıdaki $TiO_2$ ve $TiN_xO_y$ filmlerin cam altlıklar üzerindeki iletim spektrumları | 48           |
| 3.13. $TiN$ numunelerin hava ortamında $450^\circ C$ 'de 5 dakika boyunca ısıtılmadan önce ve sonraki oksijen içerikleri                              | 49           |
| 3.14. $TiN$ numunelerin hava ortamında $450^\circ C$ 'de 5 dakika boyunca ısıtılmadan önce ve sonraki mekanik sağlamlıkları                           | 50           |
| 3.15. Görünür bölgeden morötesi bölgeye geçiş spektrumunun değerlendirilmesiyle elde edilen $TiO_2$ ve $TiN_xO_y$ filmlerin optik bant aralıkları     | 52           |
| 3.16. $TiO_2$ ve N-katkılı $TiO_2$ filmlerin optik iletim ve kırılma indisi spektrumları  | 53           |
| 3.17. $TiO_2$ filmlerin elektriksel iletkenlikleri  | 54           |

|  |    |
|--|----|
| 3.18. Rutile ve anatase yapıların kristal şekilleri  | 55 |
| 4.1. DC düzlemsel magnetron saçırma sürecinin şematik çizimi   | 61 |
| 4.2. Deneysel cihazın sistematik diyagramı   | 64 |
| 4.3. Geçirgenlik ölçümleri için hazırlanan deney düzeneği  | 65 |
| 4.4. Işık kaynağından çıkan $\text{cm}^2$ başına ışık şiddeti  | 66 |
| 4.5. Kaplanan tüm numuneler için elde edilen ışık şiddeti-dalga boyu grafiği                                       | 66 |
| 4.6. Görünür bölgede oksijence zengin şeffaf $\text{TiN}_x\text{O}_y$ ince filmin geçirgenliği                     | 67 |
| 4.7. Görünür ve yakın kızılötesi bölgede oksijence zengin şeffaf $\text{TiN}_x\text{O}_y$ ince filmin geçirgenliği | 67 |
| 4.8. Görünür bölgede $\text{TiO}_2$ ince filmin geçirgenliği   | 68 |
| 4.9. Görünür ve yakın kızılötesi bölgede $\text{TiO}_2$ ince filmin geçirgenliği                                   | 68 |
| 4.10. Görünür bölgede nitrojence zengin $\text{TiN}_x\text{O}_y$ ince filmin geçirgenliği                          | 69 |
| 4.11. Görünür ve yakın kızılötesi bölgede nitrojence zengin $\text{TiN}_x\text{O}_y$ ince filmin geçirgenliği      | 69 |
| 4.12. XPS analizleri için kullanılan deney düzeneği  | 70 |
| 4.13. XPS analizi sonuçları  | 71 |
| 4.14. Kuvars altlık üzerine kaplanmış $\text{TiN}_x\text{O}_y$ filminden alınmış XPS sonuçları                     | 72 |

## TABLOLAR DİZİNİ

| <u>Tablo</u>   | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 1.1. Türkiye'nin toplam güneş enerjisi potansiyelinin aylara göre dağılımı   | 2            |
| 1.2. Türkiye'nin yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı   | 3            |
| 1.3. Türkiye'nin yıllara göre güneş enerjisi üretimi   | 4            |
| 3.1. $TiN_xO_y$ filmlerin özellikleri  | 47           |
| 3.2. $TiN_xO_y$ filmlerin özellikleri, burada $\alpha_{as}$ , $\alpha_{ir}$ , $\alpha_{rx}$ filmin ilk kaplanmış şekliyle, UV ışıklandırılmış (10 saat ışıklandırmadan sonra) ve 6 gün dinlendirmeden sonraki temas açılarıdır. c ve a sırasıyla kristal ve biçimsiz fazları ifade etmektedir. |              |
| <sup>a</sup> Kötü Adhezyon. , <sup>b</sup> 50 nm kalınlıklı Ti ara tabaka  | 47           |
| 3.3. $TiO_2$ ve $TiN_xO_y$ filmlerin optik bant aralıklarının karşılaştırılması  | 48           |
| 3.4. Kaplanmış ilk haldeki ve ısı olarak $N_2$ ve hava ortamında ısı olarak tavllanmış $TiO_2$ filmlerin elektriksel iletkenlikleri  | 54           |
| 3.5. Bazı orta sıcaklık solar soğurucuların karakteristik özellikleri  | 57           |
| 3.6. Bazı yüksek sıcaklık solar soğurucuların karakteristik özellikleri  | 58           |
| 3.7. Bazı yüksek sıcaklık solar soğurucuların karakteristik özellikleri  | 59           |

# 1. GİRİŞ

Enerji bugün sahip olduğumuz medeniyetin temel taşlarından birini oluşturmaktadır. Kalkınmanın ve gelişmişliğin bir göstergesi durumundadır. Ancak son dönem enerji üretim ve tüketim yöntemleri ile yerine yenisini konulamayacak enerji kaynaklarımız tükenmekte bunun sonucunda da tabiat üzerinde geri dönüşsüz bir tahribat meydana getirilmektedir. Hem fosil kaynakların kısıtlılığı hem de üretimde meydana getirilen çevre kirliliği ile enerji üretiminde hem yenilenebilir ve sınırsız hem de çevreyle uyumlu kaynakların araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir. Aralarında güneş enerjisinin de bulunduğu yenilenebilir enerji kaynakları bu fırsatları içlerinde barındıran ve geliştirilmeyi bekleyen enerji kaynaklarıdır. Güneş enerjisi sahip olduğu potansiyel ve kullanım kolaylığı ile diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına oranla daha kolay bir şekilde yaygınlaşabilecek bir fırsata sahiptir. Türkiye ise hali hazırda güneş kuşağında olmasına rağmen sahip olduğu potansiyeli yeterli derecede etkin ve yaygın bir şekilde kullanamamaktadır[1].

Ülkemiz, coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli açısından birçok ülkeye göre şanslı durumdadır. Güneşten dünyaya saniyede yaklaşık olarak 170 milyon MW enerji gelmektedir. Türkiye'nin yıllık enerji üretiminin 100 milyon MW olduğu düşünülürse dünyaya gelen güneş enerjisi, Türkiye'nin enerji üretiminin 1700 katıdır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünde (DMİ) mevcut bulunan 1966-1982 yılları arasında ölçülen güneşlenme süresi ve ışınlama şiddeti verilerinden yararlanarak Elektrik İşleri Etüt İdaresi (EİE) tarafından yapılan çalışmaya göre Türkiye'nin yıllık ortalama güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7.2 saat), ortalama toplam ışınlama şiddeti  $1311 \text{ kWh/m}^2\text{-yıl}$  (günlük toplam  $3.6 \text{ kWh/m}^2$ ) olduğu tespit edilmiştir. Türkiye 110 gün gibi yüksek bir güneş enerjisi potansiyeline sahiptir ve gerekli yatırımların yapılması halinde Türkiye yılda birim metre karesinden ortalama olarak  $1100 \text{ kWh}$ 'lik güneş enerjisi üretebilir [2,3,4]. Tablo 1.1'de Türkiye güneş enerji potansiyeli ve güneşlenme süresi değerlerinin aylara göre dağılımı verilmektedir.

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

Tablo 1.1. Türkiye'nin toplam güneş enerjisi potansiyelinin aylara göre dağılımı[2,3]

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

| Bölge             | Toplam    | En çok    | En az     | Ortalama   | En çok     | En az      |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
|                   | Ortalama  | Güneş     | Güneş     | Güneşlenme | Güneşlenme | Güneşlenme |
|                   | Güneş     | Enerjisi  | Enerjisi  | Süresi     | Süresi     | Süresi     |
|                   | Enerjisi  | (Haziran) | (Aralık)  |            | (Haziran)  | (Aralık)   |
|                   | $kWh/m^2$ | $kWh/m^2$ | $kWh/m^2$ | saat/yıl   | saat       | saat       |
|                   | -yıl      |           |           |            |            |            |
| Güneydoğu Anadolu | 1,460     | 1,980     | 729       | 2,993      | 407        | 126        |
| Akdeniz           | 1,390     | 1,869     | 476       | 2,956      | 360        | 101        |
| Doğu Anadolu      | 1,365     | 1,863     | 431       | 2,664      | 371        | 96         |
| İç Anadolu        | 1,314     | 1,855     | 412       | 2,628      | 381        | 98         |
| Ege               | 1,304     | 1,723     | 420       | 2,738      | 373        | 165        |
| Marmara           | 1,168     | 1,529     | 345       | 2,409      | 351        | 87         |
| Karadeniz         | 1,120     | 1,315     | 409       | 1,971      | 273        | 82         |

Tablo 1.2. Türkiye'nin yıllık toplam güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı[2,3]

Buna göre genel olarak Türkiye'nin en çok ve en az güneş enerjisi üretilecek ayları sırasıyla Haziran ve Aralık olmaktadır. Bölgeler arasında ise öncelikle Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz sahilleri gelmektedir. Güneş enerjisi üretiminin yok denecek kadar az olduğu Karadeniz bölgesi dışında yılda birim metre kareden 1100 kWh'lik enerji üretilebilir ve toplam güneşli saat miktarı ise 2640 saattir. Buna göre Türkiye'de toplam olarak yıllık alınan enerji miktarı ise yaklaşık  $10^{15}$  kWh kadardır[3].

Ancak bu değerlerin Türkiye'nin gerçek potansiyelinden daha az olduğu daha sonra yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. 1992 yılından bu yana EİE ve DMİ, güneş enerjisi değerlerinin daha sağlıklı olarak ölçülmesi amacıyla enerji amaçlı güneş enerjisi ölçümleri almaktadır[2].

Türkiye'de güneş enerjisinin en yaygın kullanımı sıcak su ısıtma sistemleridir. Halen ülkemizde kurulu olan güneş kolektörü miktarı 2001 yılı için 7,5 milyon  $m^2$  civarındadır. Çoğu Akdeniz ve Ege bölgelerinde kullanılmakta olan bu sistemlerden yılda yaklaşık 290 bin TEP (ton petrol eşdeğeri) ısı enerjisi üretilmektedir. Yıllık üretim hacmi 750 bin  $m^2$  olup bu üretimin bir miktarı da ihraç edilmektedir. Bu

haliyle Türkiye dünyada kayda değer bir güneş kolektörü üreticisi ve kullanıcısı durumundadır[2,4]. Güneş kolektörlerinin ürettiği ısı enerjinin birincil enerji tüketimimize katkısı yıllara göre Tablo 1.3'te verilmektedir.

| Yıllar | Güneş Enerjisi Üretimi (bin TEP) |
|--------|----------------------------------|
| 1998   | 210                              |
| 1999   | 236                              |
| 2000   | 262                              |
| 2001   | 290                              |

Tablo 1.3. Türkiye'nin yıllara göre güneş enerjisi üretimi[2]

Güneş enerjisi farklı yollarla faydalı enerji biçimlerine dönüştürülebilir[5,6]. Güneş enerjisini kullanan atmosferdeki kütle akışı, dünya yüzeyinin değişken ısınmasından kaynaklanan hava hareketi yoluyla rüzgar gücü olarak kullanılabilir. Güneş enerjisini dünyada güneş tarafından sağlanan su çevrimi yoluyla kullanan su akışı hidroelektrik/hidromekanik güç olarak kullanılabilir. Biyosferde, biyokütle ve biyogazdan sağlanan güç güneş enerjisini enerji kümeleri olarak kullanır. Bu durumlar güneş enerjisinin dolaylı kullanımları olarak göz önüne alınırlar.

Solar radyasyonun doğrudan kullanımını temel olarak fotovoltaiik (PV) ve solar-termal enerji dönüşümünü içerir. Güneş ışığını elektriğe dönüştüren PV teknolojisi epeydir dünya çapında çok sayıda uygulamada uygun maliyetlerle kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda, solar-termal enerji dönüşümü teknolojisi gelişmiş ve mali rekabete dayanıklıdır. Solar-termal sistemler süratle birçok uygulama alanına yayılmıştır. Birçok ülkede insanlar, sıcak su ve ev ısıtma uygulamaları için düz levhalar şeklinde solar toplayıcılar yapmışlardır. Çin de, solar-termal enerji sistemleri esasen vakum tüplü toplayıcıları temel alan, sıcak su elde etmek amacıyla kullanıldı. Bu arada, solar-termal enerji dönüşüm sistemleri aynı zamanda solar proses ısıtma, yüzme havuzları, havalandırma ve solar güç makinelerinde kullanım alanı bulmuştur.

Solar soğurucular, seçici soğurucular ve seçici olmayan soğurucular olarak iki kısımda incelenebilir. Seçici olmayan soğurucular siyah boyalar olarak bilinen ve belli bir dalga boyuna ya da spektrumda belli bir bölgeye ait olmak gibi bir misyonu

olmayan soğurucu tipleridir. Bununla birlikte seçici solar soğurucular dalga boyu bağımlı olup belirli tayfsal bölgelere hitap ederler.

Diğer birçoğu gibi, solar-termal enerji uygulamaları, solar toplayıcılardaki malzemelerin gelişimine bağlıdır. Solar enerji malzemelerinin çoğu, şu ya da bu yolla ince filmler veya yüzey yeniden yapılandırmaları içerirler. Bu solar-toplayıcı malzemeler içinde aynıdır. Solar radyasyonu soğuran bir solar toplayıcı, onu termal enerjiye dönüştüren ve termal enerjiyi bir ısı-transfer ortamına yollayan bir aygıttır. Enerji verimliliği (enerji transferindeki minimum kayıplar), solar toplayıcıların parçalarında uygun malzemeler kullanarak elde edilebilir. Çoğu solar toplayıcı, solar spektrumda yüksek absorpsiyona ve ısı radyasyon kayıplarını azaltmak için kızılötesi spektrumda düşük emisyonu sahip bir tayfsal seçici soğurma yüzeyi kullanır. Böyle özelliklere sahip kaplamalar ve yüzey yeniden yapılandırmaları üzerinde birçok çalışma 1970lerin son yarısında ve 80lerin başlarında yürütülmüştür.

Seçici solar absorpsiyon yüzeyini oluşturan birkaç dizayn özelliği ve fiziksel mekanizma vardır. Bunların arasında en yaygın kullanılanı, metal-dielektrik kompozit veya sermet (seramik metal) olarak bilinen, nano-parçacık boyutlarında dielektrik bileşimlerle rasgele karıştırılmış metalik bileşimdir. Genel olarak, dielektriksel zengin bileşimler solar spektrumun çoğu bölgesinde güçlü absorpsiyona sahiptirler. Kızılötesi spektral bölgede, artan dalga boyuyla süratle yüksek derecede saydam olurlar. Böyle kompozit kaplama yüksek derecede yansıtıcı bir metal yüzeyinde oluşturulduğunda meydana gelen soğurucu/yansıtıcı ikilisi iyi bir tayfsal seçiciliğe sahiptir.

Kompozit kaplamalar geniş bir ölçekte çeşitli tekniklerle üretilebilir. Kimyasal dönüşüm en yaygın kullanılan teknik olagelmıştır. Örneğin, elektroliz ile kaplanmış siyah krom[7,8] ve siyah nikel[9,10], popüler seçici güneş soğurucularıdır. Sıyrılmış-pigmentli anodik  $Al_2O_3$  solar soğurucu diğer bir popüler seçici güneş soğurucusudur. Bununla birlikte kimyasal süreç genellikle boşluk ve malzeme tüketir ve çok miktarda kimyasal atık üretir. 90'lar boyunca soğurucu üreticileri vakum teknolojisini temel alan yeni kaplama teknolojileri geliştirdiler. Plazma saçırma (sputtering) ve buharlaştırma gibi vakum teknikleri kaplama düzenlemelerinde çok katmanlı ince filmler veya kompozitler[11,12] gibi daha geniş olanaklar sağladılar.

Özellikle 1970lerde seçici kaplamalar için magnetron saçırma (sputtering) teknolojisi geliştirildiğinde solar performans daha düşük emisyon ve elektrokimyasal metotlardan daha az çevre kirliliği sağlayarak daha çok gelişti.

$Al_2O_3$  mühendislik seramikleri ailesi içerisinde en geniş biçimde kullanılan ve maliyeti en uygun malzemelerden biridir. Bu yüksek performanslı teknik sınıftan seramiklerin yapıldığı işlenmemiş malzemeler kolayca elde edilebilir ve makul fiyatlara sahiptir. Kusursuz birleştirme özellikleri ve çekici fiyatıyla alüminanın geniş bir uygulama sahasına sahip olması sürpriz değildir. Genellikle alümina olarak adlandırılan alüminyum oksit tercih edilmesini sağlayan güçlü iyonik atomlar arası bağlara sahiptir. Alüminanın en sık rastlanan biçimi olan alfa fazlı alümina en kuvvetli ve en sert oksit seramiktir. Yüksek oranda dayanıklılığa, kusursuz dielektriksel özelliklere, yüksek sıcaklıklara kadar erimeden ısıtılma özelliğine ve onu birçok uygulama için seçilen malzeme haline getiren iyi termal özelliklere sahiptir.

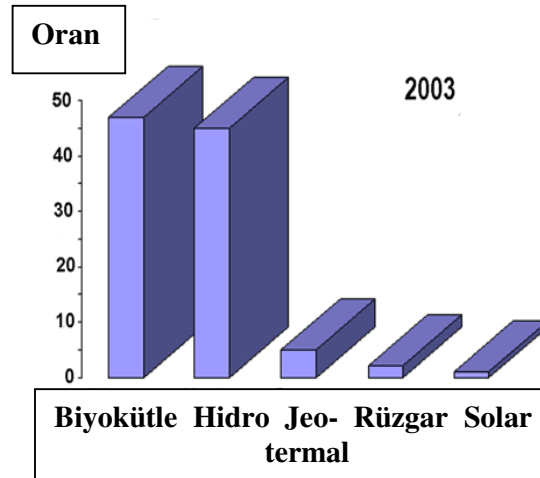
Seramik malzemeleri yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, kimyasal kararlılık, sertlik, erozyon ve aşınmaya karşı direnç ve hafif olması gibi avantajlarından dolayı yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılması uygundur. Seramik metal kompozit soğurucular için yüksek ön yüzey yansımaya ve böylece solar absorpsiyonun azalmasına sebep olan yüksek kırılma indisi zararlı bir özelliktir. Bu etkiyi azaltmanın en etkili yolu, metalik içeriğin ön yüzeyde sıfır ve kompozit-altlık ara yüzeyinde maksimum olduğu derecelendirilmiş düzensel bir soğurucu hazırlamaktır[13]. Üst tarafa düşük kırılma indisli malzeme seçerek ön yüzey yansımalarını azaltan, soğurma özelliklerini geliştiren bir yansısız kaplama eklenebilir. Bu malzemeyi seçmekteki amaç, gelen ışığın kırılma kanunları gereğince daha az kırılmasını sağlamak ve böylece ışığı daha verimli biçimde tuzaklamaktır.

Bu tezin konusu temel olarak dereceli soğurucu katmanlar hakkındadır. Farklı tipteki soğurucular için avantajlı ve dezavantajlı parametreler önce teorik olarak ele alınmıştır. Daha sonra bu teorik bilgiler ışığında seçilen kaplama türüne ilişkin optik performans ve dayanıklılık kriterleri deneysel olarak elde edilmeye çalışılmıştır. Çalışmanın esas amacı, optik performansın artması için proses parametrelerini en iyi

şekilde kullanılmaktadır. Örneğin, soğurucu kaplama için termal emisyonu düşük tutarken yüksek solar absorpsiyonun nasıl elde edilebileceği gibi.

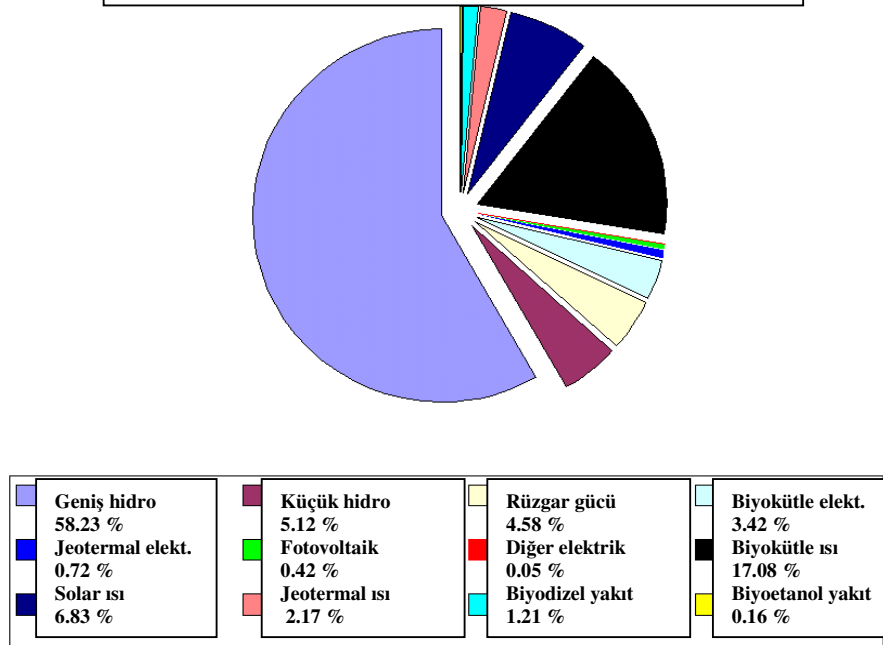
Bunun yanı sıra, yüksek vakumda kararlı olan kaplamalar hava ortamına maruz kaldıklarında düşük kısmi basınçta dahi yüksek sıcaklıklarda ayrışır. Çalışmanın azaltmaya çalıştığı bir başka etkide budur. Bozunmanın önüne geçmek için gerekli olan en uygun difüzyon bariyerini seçmek ve sağlayacağı avantajları gözlemlemek ulaşılmak istenen diğer bir durum olacaktır.

Güneş enerjisinin önündeki en büyük engel, güneşten yararlanma süresi çok fazla olmayan ülkelerde bu enerji tipinden yararlanılabilen gün sayısının az olmasıdır. Ayrıca elde edilen enerjinin depolanması da bir diğer engeldir. Aşağıdaki şekiller güneş enerjisinin diğer yenilenebilir enerji türleri ile birlikte bazı yıllardaki kullanım oranları hakkında fikir vermektedir.



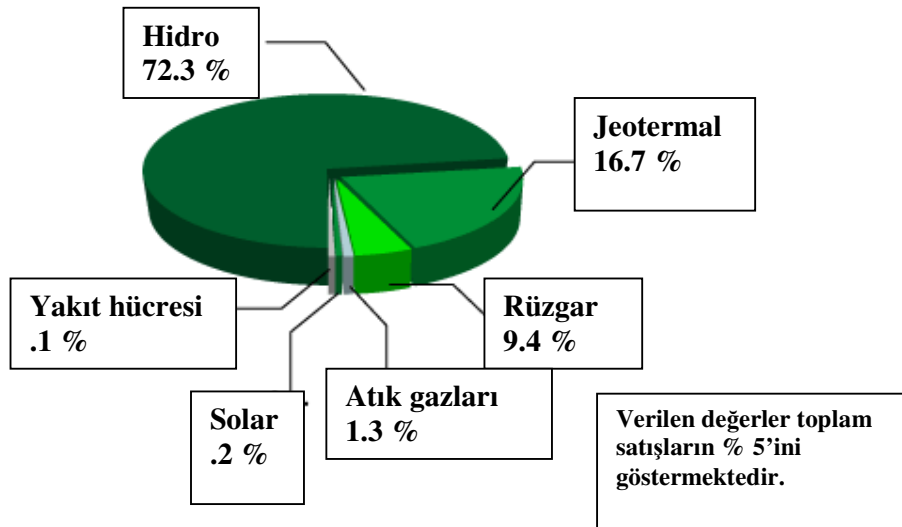
Şekil 1.1. 2003 yılı itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranları[14]

## Dünyada Yenilenebilir Enerji 2005



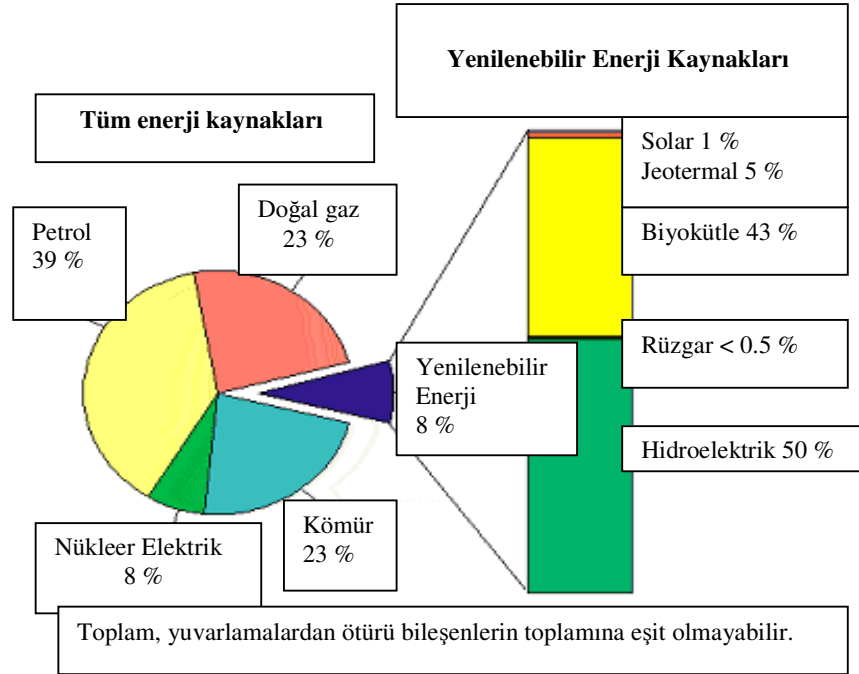
Şekil 1.2. 2005 yılı itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranları[15]

## 2007 mali yılı boyunca yenilenebilir enerji



Şekil 1.3. 2007 yılı itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım oranları[16]

Şekil 1.4 ise yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın biçimde kullanılan diğer kaynaklar arasındaki yerini ve kendi içerisindeki dağılımını kabaca gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Tüm enerji kaynakları arasında yenilenebilir kaynakların yeri[17]

Bu tez çalışmasında elde edilmeye çalışılacak hedef yapı  $TiN_xO_y$  kompozit bileşimdir. Böyle kaplamaları oluşturmak için kimyasal veya fiziksel yöntemler kullanılabilir. CVD (kimyasal buharla çökeltme), elektroliz ile kaplama (electroplating) gibi yöntemler kimyasal yöntemlerdir. PVD (fiziksel buharla çökeltme), lazer atmaları ile çökeltme, termal buharlaştırma, saçırma (sputtering), arc-PVD gibi yöntemler ise fiziksel yöntemler olarak bilinir. Bu çalışmada kullanılacak metod fizikseldir ve mekanizması ileriki tartışmalarda verilecek olan magnetron saçırma (sputtering) metodudur. Ayrıca yapı içerisindeki malzemelerin kimyasal stokiyometrisi absorpsiyon miktarında etken olan bir özelliktir ve bu çalışma içerisinde önemli bir yere sahiptir.

## 2.GÜNEŞ IŞIĞI SOĞURUCULARI

### 2.1. Soğurucu Kaplamalar

Soğurucu kaplamalar iki bölümde sınıflandırılabilir.

1. Seçici olmayan kaplamalar
2. Seçici kaplamalar

#### 2.1.1. Seçici Olmayan Kaplamalar

Seçici olmayan kaplamalar yansıma, soğurma, iletim ve emisyon gibi optik özellikleri tayfsal olarak birbirine benzer kaplamalardır. Diğer bir deyişle, aslında özel bir dalga boyu menzili üzerinde dalga boyundan bağımsızdırlar. Bunlar % 97-98 absorpsiyona ve % 89-90 emisyonuna sahip siyah boyalardır (üretan boyalar)[18].

#### 2.1.2. Seçici Kaplamalar

Seçici kaplamalar yansıma, absorpsiyon, iletim ve emisyon gibi optik özellikleri tayfsal olarak bağımlı olan kaplamalardır. Diğer bir deyişle, soğurma miktarı dalga boyuyla önemli derecede değişir ve böylece toplanan termal enerji buna bağlı olarak yükselir.

Seçici bir soğurucu yüzey, solar termal sistemlerde başarılı işlevsel kullanım için aşağıdaki karakteristiklerin birçoğuna mümkün olduğunca sahip olmalıdır.

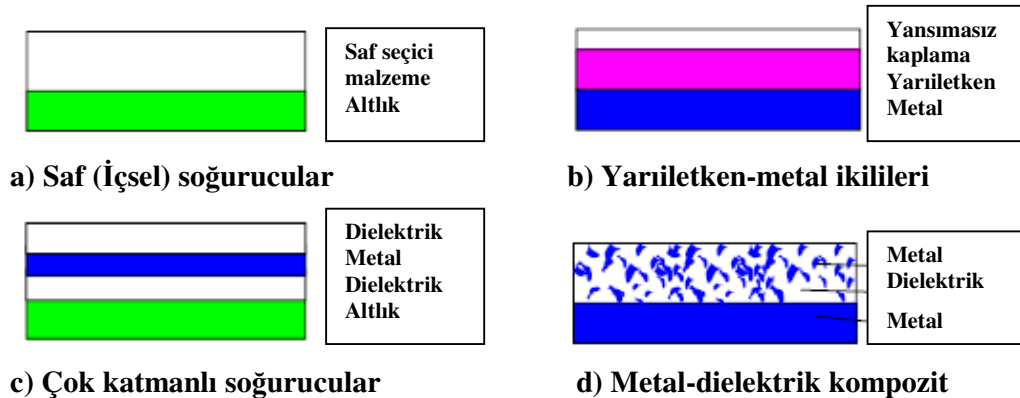
1. Yüksek solar absorpsiyon ( $>0.90$ ).
2. Düşük termal emisyon ( $<0.20$ ).
3. Geniş kabul açısı.
4. Arzu edilen çalışma sıcaklıkları ve çevre koşullarında uzun dönemli kararlılık.
5. Kısa süreli aşırı ısınmalara karşı kararlılık.
6. Kolektör durgunluğu boyunca yüksek sıcaklıklarda kararlılık.
7. Rutubetli ortamda kararlılık.
8. Kolektör ömrü için devamlılık.
9. Verilen alt tabaka malzemelerine uygulanabilme.
10. Yeniden üretilebilirlik.
11. Makul fiyat [18].

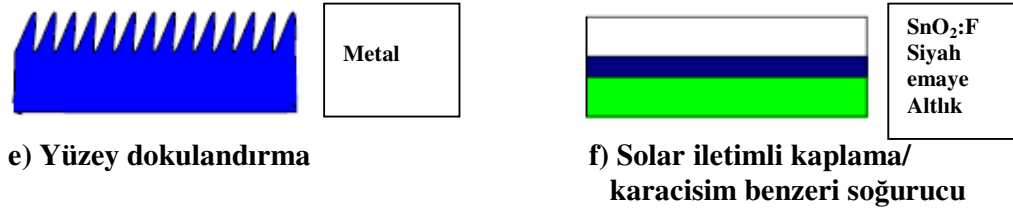
## 2.2. Solar Seçici Yüzeylerin Farklı Tasarımları

Solar termal uygulamalar için çeşitli seçici yüzeyler önerilmiş ve üretilmiştir. Yapısal açıdan üç temel tip soğurucu yüzey tanımlanabilir: saf (intrinsic), optik tuzaklama yüzeyleri, ve ikili (tandem) yüzeyler. Seçici soğurucu yüzey kaplamaları altı ayrı kategoride sınıflandırılabilir.

1. Saf, içsel.
2. Yarıiletken-metal ikilisi.
3. Çok katmanlı soğurucular.
4. Çoklu-dielektrik kompozit kaplamalar.
5. Dokulu yüzeyler.
6. Bir kara cisim benzeri soğurucu üzerinde seçici solar iletimli kaplama.

Saf (içsel) soğurucular arzu edilen tayfsal seçiciliği sağlayan içsel özelliklere sahip bir malzeme kullanır. Yarıiletken-metal ikilisi yarıiletkenin bant aralığı sayesinde kısa dalga boylu ışıma soğurur ve metal tabakadan dolayı düşük termal emisyonuna sahiptir. Çok katmanlı soğurucular ışığı soğurmak için tabakalar arasındaki çoklu yansımaları kullanır ve verimli seçici soğurucular olacak biçimde uyarlanabilir. Metal-dielektrik kompozitler bir dielektrik veya seramik ana malzemesindeki ince metal parçacıklardan oluşur. Dokulu yüzeyler iğne benzeri, dallantılı veya gözenekli mikro yapılar arasındaki çok yönlü yansımalar ile yüksek solar absorpsiyon üretebilir. Ek olarak, bir kara cisim benzeri soğurucu üzerindeki seçici solar iletimli kaplamalar kullanılabilir fakat bunlar tipik olarak düşük sıcaklık uygulamalarında kullanılırlar. Bahsi geçen kaplamaların şematik tasarımları Şekil 2.1'de gösterilmiştir.





Şekil 2.1. Altı farklı tip kaplamanın şematik tasarımları

### 2.2.1. Saf (Intrinsic) Malzemeler

Saf bir solar soğurucu dalga boyu seçici olan tek bir maddeden oluşur. Doğada vasat ölçüde seçici özelliklere sahip bazı malzemeler vardır. Çeşitli yarıiletkenler veya geçiş metalleri böyle seçici karakteristikler gösterirler. Fakat her ikisi de içsel bir soğurucu hizmeti sunmak için büyük ölçüde modifiye edilmelidir. Bazı örnekler HfC ve tungstendir fakat ne yazık ki tayfsal seçici uygulamalar için yeterince seçici bir malzeme bulunamamıştır. HfC erime noktası sayesinde yüksek sıcaklıklarda bir seçici soğurucu yüzey olarak faydalı olabilir. Saf soğurucularla ilgili sorun, düşükten yüksek yansımaya geçişin kısa dalga boylarında ortaya çıkması veya geçiş dalga boyunda eğimin yeterince dik olmayışıdır. Bugün bu tipte bilinen en iyi soğurucu  $ZrB_2$ 'dir[19,20].

### 2.2.2. Optik tuzaklama Yüzeyleri ve Dokulu Yüzeyler

Bir optik tuzaklama yüzeyi solar radyasyonun soğurulma miktarını arttıracak şekilde tasarlanmış bir yüzey dokusuna sahiptir. Bir tür optik tuzaklama yüzeyi, termal kızılötesi dalga boylarında yansıtıcı olan kendine has V-biçimli bir malzemeye sahiptir. Işık yüzeye çarptığında kısmen soğurulur ve kısmen yansıtılır. Yansıyan ışık başka bir yüzeye çarpar ve bir kısım çoklu yansımanın ardından soğurulur. Bu ışık tuzaklama yöntemi verimlidir ve bazı kaplamalar bire çok yakın soğurma miktarlarına sahiptir[21].

Özel pürüzlü yüzey dokuları, uzun dalga boylu emisyon bu dokudan etkilemezken  $2\mu m$  farklılıkta bir çok yansıma yoluyla ışığı tuzaklamada çok verimli olabilir. İyi bilinen örnekler dallantılı tungsten[22], dokulu bakır, nikel ve paslanmaz çelik[23,24] yüzeylerdir. Bununla birlikte pratikte yaygın olarak kullanılmazlar.

Dokulu mikro yapılar hazırlamak için kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir[25].

1. Maksimum erime yeteneği olan (eutectic) alaşımların tek yönlü katılaştırılması. Alaşım tipi ve katılaştırma parametrelerine bağlı olan gözenekli çubuk benzeri veya yapraklı bir mikro morfolojinin oluşumunu kuvvetlendirir (örneğin Al-Ni alaşımdan (eutectic) Al matris içinde  $Al_3Ni$  fiberler, Mg-Ca alaşım (eutectic) içinde  $Mg_2Ca$  ve Mg, Ni, Cr-TaC alaşım (eutectic), Ni-Ta-Cr-Mn alaşımı).
2. X-ışınlarıyla litografi. Bir x-ışını duyarlı direnç kullanılarak arzu edilen mikro yapıdaki maske kopyalamır.
3. Metaller arasındaki iyon değişim tepkimeleri. İsteki farklılık fonksiyonu ( $\Delta E_w$ )>0.2 eV iken iki metal arasında izotermal nakil meydana gelir (örneğin Cu-Ni alaşımı gibi).
4. Buhar-sıvı-katı mekanizması. Ara yüzeydeki sıvı alaşım bölgesinden alt katmanlar üzerindeki sakal kılı biçimindeki yapıların kontrollü gelişmesi. (örneğin Si, Ge III-V yapılar).
5. Buharla çökeltmek. CVD (kimyasal buharla çökeltme) veya PVD (fiziksel buharla çökeltme) ile bir alt katman üzerindeki bir metal ya da alaşımın gaz fazından yoğunlaşması. (örneğin Ni- $Al_2O_3$ , Ni).
6. Yüksek sıcaklıkta metallerin oksitlenmesi. Yüksek sıcaklıkta (400 °C -850 °C) hava ortamında ya da  $O_2$  bulunan ortamda oksitlenme süreci ile birlikte metallerde sakal kılı şeklindeki yapıların gelişmesi. (örneğin  $Fe_2O_3$ -Fe, çelik; CuO-Cu, fosfor bronz; ZnO-Zn pirinç; W; Ni; Mo).

### 2.2.3. Çok Tabakalı Soğurucular

Çok tabakalı soğurucular veya çok tabakalı girişim yığınları tasarlanabilir böylece verimli seçici soğurucular elde edilmiş olur. Seçici etkinin sebebi, çok yönlü yansımının alttaki dielektrik tabaka (E)'ye doğru geçmesi ve dielektriğin seçiciliğinden bağımsız olmasıdır. İnce bir yarı saydam yansıtıcı tabaka (D), tipik olarak bir metal iki dielektrik tabakayı (C ve E) ayırır. Alttaki yansıtıcı tabaka (D) kızılötesi bölgede yüksek yansımaya ve görünür bölgede daha az yansımaya sahiptir. Üstteki dielektrik tabaka (C) görünür yansımayı azaltır. Bu dielektriğin kalınlığı, yansıma eğrisinin şekil ve konumunu tanımlar. Ek bir yarı saydam (mesela ince) metal tabaka (B) ayrıca görünür bölgede yansımayı azaltır, ilave bir dielektrik tabaka

(A) görünür bölgedeki absorpsiyonu artırır ve yüksek absorpsiyon bölgesini genişletir. Çok katmanlı soğurucuların temel fiziği iyi anlaşılmıştır. Bilgisayar modelleme aday malzemelerin optimum çok katmanlı tasarımı tarafından verilen optik özellikleri kolayca hesaplayabilir[26,27].



Şekil 2.2. Çok katmanlı soğurucu film yapısının şematik tasarımı

## 2.2.4. İkili (Tandem) Soğurucular

Bir ikili (tandem) soğurucu farklı optik özelliklere sahip en az iki tabakadan oluşur. Birlikte bu tabakalar, bir güneş soğurucuya uygun bir kaplama yaparlar. Soğurucu-yansıtıcı ikilileri için, yüksek oranda kızılötesi-yansıtıcı metal altlık (alüminyum, bakır, gümüş, v.s gibi) üzerine, solar bölge dalga boylarında yüksek absorpsiyona sahip bir kaplama tortulanır. Dıştaki kaplamanın yüksek absorpsiyonu farklı mekanizmalarla sağlanır: doğadan saf olarak (yarıiletken gibi), veya ikisinin kombinasyonu (kompozit) gibi.

Siyah altlık-soğurucu üzerindeki bir ısı aynası ikili (tandem) kavramını kullanır fakat zıt bir yolla: alt katman seçici olmayan bir soğurucu iken, kaplama solar spektrumunda saydamdır. Bununla birlikte kaplama kızılötesi dalga boyu aralığında yüksek oranda yansıtıcıdır. Siyah emaye bir alt katman üzerindeki SnO<sub>2</sub> : F buna örnek bir yapıdır[28].

### 2.2.4.1. Yarıiletken Reflektör İkili

Yüksek solar absorpsiyona sahip olabilmek için bir yarıiletken, solar radyasyonu soğuracak fakat kızılötesi radyasyonda saydam olacak şekilde 0.5 eV (2.5  $\mu m$ ) ile 1.26 eV (1  $\mu m$ ) arasında bir enerji bandı aralığına sahip olmalıdır. Bu manada ilgi çeken yarıiletkenler Si (1.1 eV), Ge (0.7 eV) ve PbS (0.4 eV) olarak sıralanabilir[29]. Bununla birlikte, yararlı yarıiletkenler genellikle yüksek ön yüzey yansıma kayıplarına sebep olmaya yatkınlık gösteren yüksek kırılma indislerine

sahiptir. Bu nedenle, böyle kayıpları azaltmak için yansıtıcı olmayan tabakayla kaplanırlar. Bu konudaki ilk çalışmalar Si temelli tasarımlar hakkındadır[30,31]. Kimyasal buhar tortulama yöntemiyle üretilmiş (CVD) Si temelli tasarımlar orta sıcaklıktan yüksek sıcaklık uygulamalarına kadar uygunluklarından ötürü iyi bilinirler[32].

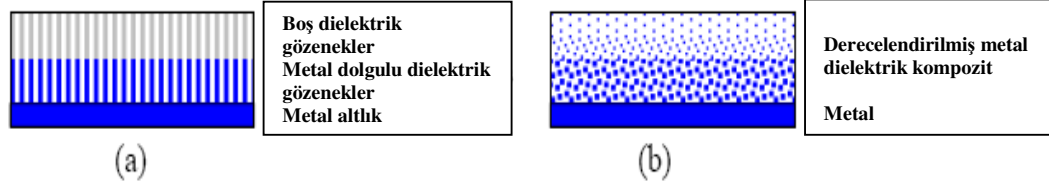
#### **2.2.4.2. Çok Katmanlı-Metal İkili**

Çoklu tabaka girişim yığınları konusunda seçici etki, yığının dielektrik katmanlarına doğru geçişlerin çeşitliliğinin bir sonucudur. Böyle bir yığını bir optik çoklu katman programıyla optimize etmek görece kolaydır. Başlangıçta Birleşik Devletler uzay projesi için geliştirilen  $Al_2O_3/Mo/Al_2O_3$  üçlü katmanı buna bir örnektir. Bu tip yüzeyler yüksek sıcaklık uygulamaları için üretilmiştir[33,34].

#### **2.2.4.3. Metal-Dielektrik Kompozit İkili**

Kompozitlere hem doğada hem de mühendislik malzemeleri arasında çok sık rastlanır. Çeşitli alanlarda yaygın şekilde kullanılırlar. Kompozitlerin faydalı oluşunu sağlayan şey, bütünü oluşturan malzemelerin özelliklerini sıklıkla birleştirmeleridir. Solar-termal enerji dönüşümü için kullanılan kompozitler aynı zamanda tanecikli veya sermet malzemeler olarak bilinen çok hassas metal parçacıklardan oluşurlar[35]. İyi seçici solar soğurucular için uygun özellikler elde edilebilir. Böyle kompozitler solar tayfsal bölgede güçlü biçimde soğurma yaparlar. Kızılötesi bölgede ise artan dalga boylarıyla süratle yüksek oranda saydam olurlar. Böyle bir kompozit ince film şeklinde yüksek oranda yansıtıcı metal yüzey üzerine kaplandığında, oluşan soğurucu-reflektör ikilisi iyi solar tayfsal seçici karakter gösterir.

Bu kompozitlerin optik özellikleri, metal ve dielektriklerin optik özelliklerinin arasında aracı olabilir. Metal-dielektrik kavramı yüksek derecede esneklik sağlar. Solar seçiciliğin optimizasyonu bütünü oluşturan malzemelerin seçimi, parçacık konsantrasyonu (metalik içerik), boyutu, şekli ve parçacıkların oryantasyonuna (uyum sağlamaları) bağlı olarak yapılabilir[36,37]. Bu yüzden bir metal-dielektrik kompozit solar termal uygulamalarda en yararlı malzeme olur.



Şekil 2.3. İki farklı metal-dielektrik solar seçici kaplamann şematik tasarımları

## 3. FİZİKSEL TEMELLER

### 3.1. Solar ve Termal Radyasyon

Tüm maddeler termal elektromanyetik radyasyon yayınlr. Radyasyonun şiddeti ve dalga boyu dağılımı mutlak sıcaklık  $T$  ile ilişkilidir. Elektromanyetik radyasyon geniş ve farklı dalga boyu menzillerinde ortaya çıkar. Kozmik, gama, x-ışınlarından (yaklaşık  $10^{-8}$  mikrometre dalga boylarında) uzun radyo dalgalarına kadar.

Herhangi bir sıcaklıktaki bir nesne bazen termal radyasyon olarak söz edilen bir radyasyon yayınlr. Bu radyasyonun karakteristiği nesnenin sıcaklık ve özelliklerine bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda termal radyasyonun dalga boyları esasen elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesindedir ve bu yüzden ışıma gözle görülemez. Nesnenin sıcaklığı arttığında nesne er geç kırmızı renkte parlamaya başlar. Diğer bir deyişle, yeterli görünür radyasyon yayınlr böylece nesne parlayacak şekilde görünür. Yeterince yüksek sıcaklıklarda, nesne ampuldeki sıcak tungsten filamanın parlamasında olduğu gibi beyaz görünür. Titiz çalışmalar, nesnenin sıcaklığı arttığında yayınladığı termal radyasyonun, spektrumun kızılötesinden görünür ve morötesi bölgelerine kadar sürekli bir dalga boyu dağılımından oluştuğunu gösterir.

Klasik bir bakış açısından termal radyasyon nesnenin yüzeyine yakın atomlardaki yüklü parçacıkların ivmelenmesinden kaynaklanır. Termal olarak uyarılmış parçacıklar, nesne tarafından yayınlanan radyasyonun sürekli spektrumunu izah eden bir ivmelenme dağılımına sahip olabilir. Bununla birlikte, 19. yüzyılın sonlarında termal radyasyonun klasik teorisinin yeterli olmadığı açıklık kazandı. Temel problem, bir kara cisim tarafından yayınlanan radyasyondaki gözlemlenen dalga boyu dağılımını anlamaktı. Bir kara cisim üzerine gelen tüm radyasyonu soğuran ideal bir sistemdir. Bir kara cisme iyi bir yaklaşım, oyuk bir nesnenin içerisine girişi sağlayan bir deliktir. Boşluktan yayınlanan radyasyonun doğası oyuk duvarlarının sıcaklığına bağlıdır fakat duvarların yapıldığı malzemeye bağlı değildir. Sıcak kömür topakları arasındaki boşluklar kara cisim ışımasına benzer ışık yayınlr.

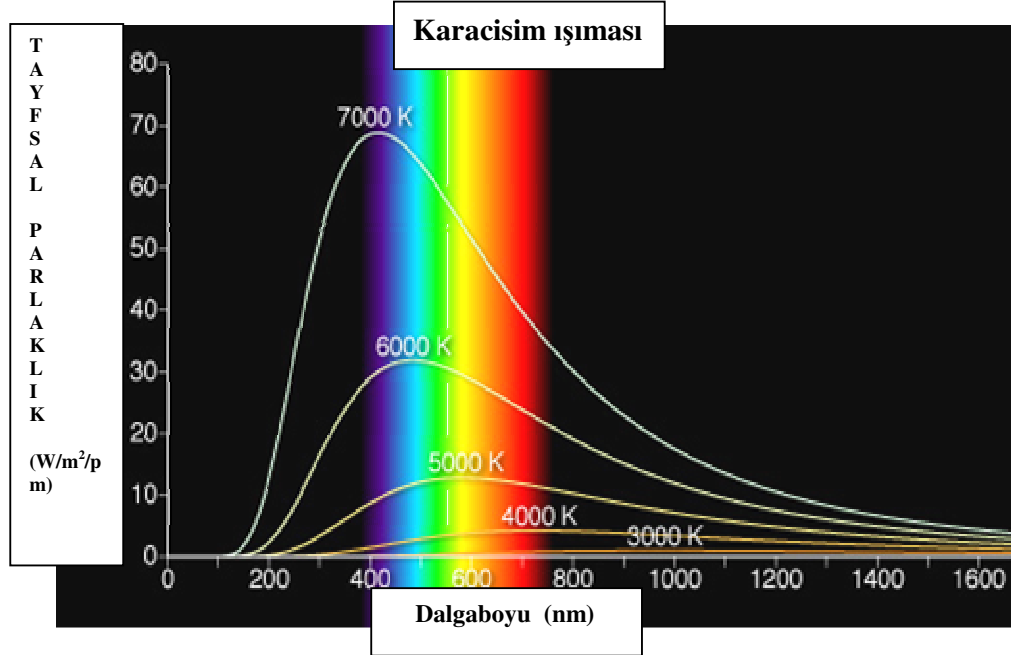
Şekil 3.1 kara cisim enerjisinin dalga boyu ve sıcaklıkla nasıl değiştiğinin göstermektedir. Kara cismin sıcaklığı arttığında iki farklı davranış gözlenir. İlk etki, dağılımın tepesinin (peak) daha kısa dalga boylarına kaymasıdır. Bu daha önce belirtildiği gibi nesnenin parlamadığı durumdan (tepe kızılötesinde), kırmızı renkte parladığı (tepe spektrumun kırmızı bölgesinin sonundaki bir kısım görünür bölge ile birlikte kızılötesinde) ve beyaz renkte parladığı (tepe görünür bölgede) durumlara geçişin nedenidir. Bu kayma, aşağıdaki ilişkiyi elde etmek için bulunmuştur.

$$\lambda_{\max} T = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ m.K} \quad (3.1)$$

$\lambda_{\max}$  eğerinin tepesine karşılık gelen dalga boyu

T radyasyon yayınlayan nesnenin mutlak sıcaklığı

Kara cismin sıcaklığı arttığında yayınlanan enerji miktarı artar ve güç yoğunluğu tepesinin konumu daha kısa dalga boylarına kayar.



Şekil 3.1. Kara cisim ışıma enerjisinin dalga boyu ve sıcaklıkla değişimi

İkinci etki, nesnenin yayınladığı enerjinin toplam miktarının sıcaklıkla artmasıdır. Bu, Stefan yasası tarafından

$$P = \sigma A e T^4 \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilebilir.

$I=P/A$  nesnenin yüzeyindeki radyasyon yoğunluğu ve bir kara cisim için yayma sabiti  $e=1$  dersek, Stefan yasasını

$$I = \sigma T^4 \quad (3.3)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada  $\sigma=5.6696 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$  değerindeki Stefan-Boltzmann sabitidir.

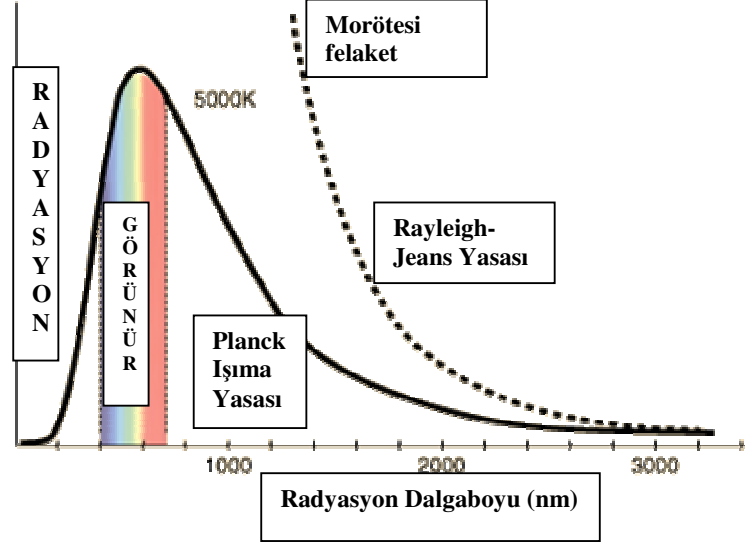
Bir kara cisim için enerji dağılımını tanımlarken  $d\lambda$  dalga boyu aralığında birim alanda yayınlanan gücü  $I(\lambda, T)d\lambda$  tanımlamak faydalıdır. Kara cisim ışımasının klasik bir modeline dayanan bir hesaplamının sonucu Rayleigh-Jeans yasası olarak bilinir.

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi c k_B T}{\lambda^4} \quad (3.4)$$

$k_B$  Boltzman sabitidir. Kara cisim ışımasının bu klasik modelinde, oyuk duvarlarındaki atomlar bütün dalga boylarında elektromanyetik dalgalar yayınlayan bir osilatör seti olarak ele alınır. Bu model T ile orantılı bir osilatör başına ortalama enerji modeline öncülük eder.

Şekil 3.2'de kara cisim radyasyon spektrumunun deneysel bir gösterimi verilmektedir. Rayleigh-Jeans yasasının öngörüsü de şekilde mevcuttur. Uzun dalga boylarında, Rayleigh-Jeans yasası deneysel verilerle makul bir biçimde uyumludur, fakat kısa dalga boylarında başlıca farklılık ortaya çıkar. Bu farklılık,  $\lambda$  sifıra yaklaşırken  $I(\lambda, T)$  fonksiyonunun sonsuza gittiği göz önüne alınarak anlaşılabilir. Bu yüzden bir kara cisim spektrumunda sadece kısa dalga boyları çoğunlukta olmamalıdır. Aynı zamanda herhangi bir cisim tarafından yayınlanan enerji sıfır dalga boyu sınırında sonsuz olmalıdır. Bu öngörüye kıyasla, şekil 3.2'de işaretlenmiş

deneysel veriler,  $\lambda$  sifira yaklaşırken  $I(\lambda, T)$  ifadesinin aynı zamanda sifira yaklaştığını gösterir. Bu teori ve deneydeki uygunsuzluk çok şaşırtıcıdır. Bilim adamları bu durumu morötesi felaket olarak adlandırırılar.



şekil 3.2. Kara cisim ışıma spektrumunun deneysel gösterimi, Rayleigh-Jeans yasası ile karşılaştırılması ve morötesi felaket

Teori ve deney arasındaki diğer bir farklılık kara cisim tarafından yayınlanan toplam güçle ilgilidir. Deneysel olarak,

$$\int_0^{\infty} I(\lambda, T) d\lambda \quad (3.5)$$

ile verilen birim alan başına toplam güç, Rayleigh-Jeans yasası sonsuza uzaklaşmalıdır dese bile sonlu kalır.

1900'de, Planck kara cisim ışıması için tüm dalga boylarında deneyle hem fikir bir formül geliştirdi.

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} \quad (3.6)$$

Fonksiyon tüm dalga boylarında deneysel verilerle uygunluk göstermesi için Planck tarafından ayarlanan bir  $h$  parametresine sahiptir. Bu parametrenin değeri, kara cismin hangi maddeden yapıldığından ve sıcaklıktan bağımsız olacak şekilde bulunmuştur. Değişken bir parametreden çok bu doğanın temel bir sabitidir.

$$h=6. 626. 10^{-34} \text{ J. s} \quad (3.7)$$

ile verilir.

Uzun dalga boylarında, denklem (3.6) Rayleigh-Jeans ifadesini denklem (3.4) şekline indirger ve kısa dalga boylarında deneysel verilere uygun olacak biçimde azalan dalga boyuyla  $I(\lambda, T)$  ifadesinde eksponansiyel bir azalma öngörür.

Teorisinde Planck, kara cismin yüzeyindeki titreşen moleküllerin doğasını ilgilendiren iki cesur ve münakaşa konusu olan varsayım yapmıştır.

1. Moleküller sadece belli enerji değerlerine sahip olabilirler.

$$E_n = nh\nu \quad (3.8)$$

$n$  kuantum sayısı (pozitif bir tamsayı)

$h$  Planck sabiti

$\nu$  moleküllerin titreşiminin doğal frekansı

2. Moleküller, enerjiyi fotonlar vasıtasıyla paketler halinde soğurur veya yayınlarlar. Moleküller bu fotonları bir kuantum seviyesinden diğerine sıçrayarak yayınlar veya soğururlar. Eğer sıçrama bir seviyeden daha düşük komşu bir seviyeye olursa, tek bir foton için  $h\nu$ 'ye eşit olan denklem (3.8), molekülün yayınladığı toplam enerji miktarını gösterir. Bu yüzden iki komşu kuantum seviyesi arasındaki enerji farkına karşılık gelen bir fotonun enerjisi  $E = h\nu$  olmaktadır.

### 3.2. İdeal Tayfsal Seçicilik

Solar termal enerji dönüşüm sistemleri için soğurucu yüzeye gelen tüm ışığı ele geçirmek ve sonra akmakta olan bir sıvı içerisinde elde edilen enerjinin olası yüksek bir bölümünü kullanıcıya aktarmak arzu edilen bir durumdur. İletim, konveksiyon ve radyasyona bağlı olarak termal enerjinin bir kısmı ısınan soğurucudan kaçınılmaz şekilde kaybedilir. Bu kayıplar farklı yöntemlerle önlenir. Düz levha şeklindeki kolektör tarafından kullanılan cam bir kaplama ve ısı yalıtımı iletim ve konveksiyona bağlı kayıpların önüne geçecektir. Bir vakum tüplü kolektör için, vakumlu ortam iletim ve konveksiyona bağlı kayıpları engelleyecektir. Sıcak bir yüzeydeki radyasyon kayıpları, kullanılan malzemeye bağlı olarak tayfsal seçici soğurucu yüzey tarafından engellenebilir.

Gelen ışık bir katı malzeme yüzeyine çarptığında, bu ışığın bir kısmı yansır, bir kısmı soğurulur ve bir kısmı da iletilir. Yansıma, soğurulma ve iletilme dalga boyuna ve gelme açısına bağlıdır. Solar yansıma ölçümleri genellikle entegre bir küre ile donatılmış spektrometreler kullanılarak normale yakın gelme açılarında yapılır. Sebep, çoğu numune yüzeyinin genellikle tüm yarımküre üzerine homojen olarak dağılan ve saçılmaya neden olan mikroskobik pürüzlülük göstermesidir. Bu durumda entegre küre saçılan numunelerin tüm sinyallerini toplayacaktır.

Yüzeyde, gelen ışığın kendine has  $\lambda$  dalga boyundaki yansıyan kısmının şiddeti, yansıma  $R(\lambda)$ ; soğurulan kısmı absorpsiyon,  $A(\lambda)$ ; ve iletilen kısmı iletim,  $T(\lambda)$  olarak adlandırılır. Enerji korunumu;

$$A(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad (3.9)$$

olarak verilir.

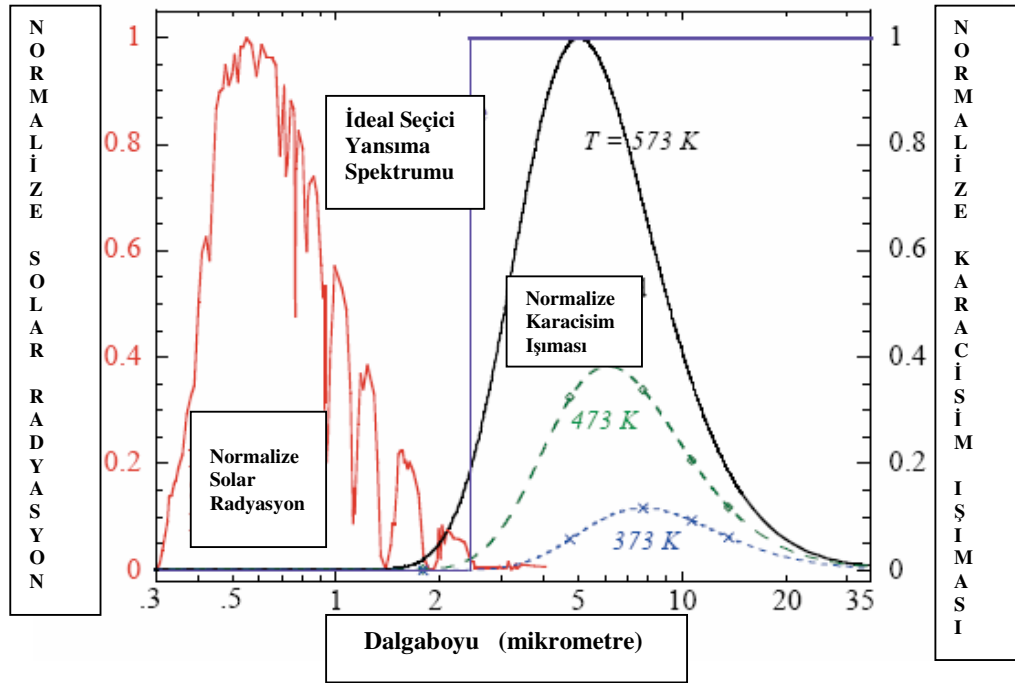
Emisyon tanımı,  $\varepsilon(\lambda)$ , bir yüzeyden yayılan kızılötesi ışık ve aynı dalga boyu ve sıcaklıktaki kusursuz bir kara cisimden yayılan ışık arasındaki orandır. Kirschhoff yasasına göre, emisyon absorpsiyona eşittir:

$$\varepsilon(\lambda) = A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (3.10)$$

Saydam olmayan bir yüzey için iletim sıfırdır bu yüzden denklem (3.10) aşağıdaki şekli alır:

$$\varepsilon(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (3.11)$$

İdeal bir soğurucu yüzey, elde edilen güneş enerjisini maksimuma çıkarmak için güneş tayfı bölgesinde sıfır yansımaya ve radyasyon kayıplarını minimize etmek için kızılötesi dalga boyunda bire eşit yansımaya sahip olmalıdır. Bu yüzden ideal bir tayfsal seçici yüzey bir geçiş dalga boyunda düşükten yüksek yansımaya ani bir geçişe sahip olmalıdır. Seçilecek geçiş dalga boyu çalışma sıcaklığına bağlıdır. Şekil 3.3 bu husustaki ideal yansımaya eğrisini göstermektedir.



Şekil 3.3. Normalize solar radyasyon spektrumu, üç farklı sıcaklık için kara cisim ışıma spektrumları, ve ideal seçici yansımaya spektrumu

Bu spektrum 5800 K civarındaki etkin bir kara cisim sıcaklığına karşılık gelir. Solar bölgedeki yerel minimumlara esasen su buharı, CO<sub>2</sub> ve ozon neden olmaktadır.

Tabii radyasyon spektrumunun şiddeti atmosfer içerisinde alınan mesafeye bağlıdır. Hava kütlesi eğik bir hattaki optik kütlenin dik bir hattakine oranı olarak tanımlanır. Atmosferin dışında spektrum, hava kütlesi sıfır, AM 0, olarak belirtilir. Atmosferde yol alan radyasyon AM  $x$  ile ifade edilir. Burada  $x$ ,  $\theta_z$   $70^\circ$  'den küçük olacak şekilde  $1/\cos\theta_z$  olarak verilir.  $\theta_z$ , gelen ışığın zirve ile yaptığı açıdır. Güneş tepedeyken güneş ışınları dünya yüzeyine dik gelir. Hava kütlesinin değeri bu durumda 1'dir. Şekil 2.3'te karşımıza çıkan gösterimler güneşin ufku üzerinde  $42^\circ$  açı yaptığı AM 1.5 durumuna karşılık gelmektedir.

Solar absorpsiyon ve emisyon çeşitli kaplama yüzeylerinin seçici doğasını karakterize etmenin iki temel parametresidir. Normale yakın bir gelme açısı ile hesaplanan toplam solar absorpsiyon,  $\alpha_s$ , ağırlıklı bir ortalamadır, denklem (3.12)'de gösterildiği gibi solar tayfsal radyasyon,  $I_s(\lambda)$ , tarafından ağırlıklılaştırılmıştır.

$$\alpha_s = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - R(\lambda)) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_s(\lambda) d\lambda} \quad (3.12)$$

Normale yakın bir radyasyon açısı ile hesaplanan toplam ısı emisyon,  $\varepsilon(T)$ , ağırlıklı bir ortalamadır, verilen T sıcaklığı için kara cisim ışınması  $I_b(\lambda, T)$  tarafından denklem (3.13)'teki gibi ağırlıklılaştırılmıştır.

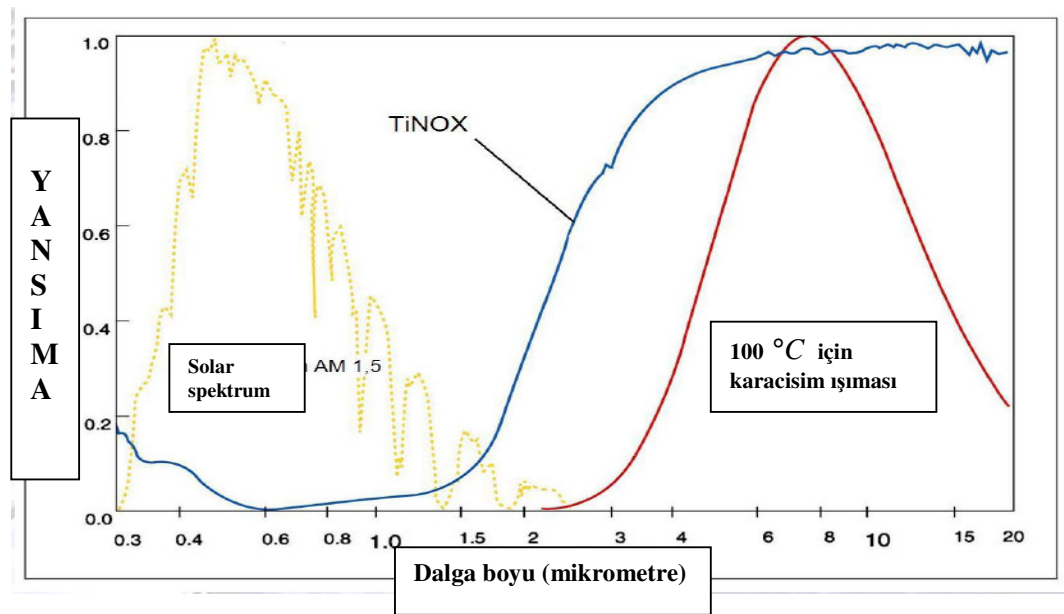
$$\varepsilon_t = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} (1 - (R(\lambda)) I_b(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} I_b(\lambda, T) d\lambda} \quad (3.13)$$

Avrupa Standartlarına[38] göre, seçilmiş ordinat metodu formülüne uygun olarak termal emisyonun nümerik hesaplamaları 5 ile 50  $\mu m$  dalga boyu aralığında yapılmıştır.

$$\varepsilon_t = \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} (1 - R_i) \quad (3.14)$$

Kara cisim ışıma spektrumu 30 adet eşit miktarda yayınlanan enerji aralığına bölünmüştür ve bu aralıkların uygun  $\lambda_i$  dalga boylarında  $R_i$  yansımaya değerlerine ihtiyacı vardır.

Şekil 3.4 ticari olarak ulaşılabilen  $\text{TiNO}_x$  yüzeyin yansımaya spektrumunu göstermektedir. Yüksek sıcaklık uygulamalarında uygun performanslar elde etmek için geçiş kısa dalga boylarına kaymalıdır. Bir yüksek sıcaklık uygulaması örnek olarak elektrik üretimi amacıyla buhar üretmek için ve bir düşük sıcaklık uygulaması sözgelimi ısıtma veya konut sıcak suyu için kullanılabilir.



Şekil 3.4. Ticari olarak ulaşılabilen  $\text{TiNO}_x$  solar seçici yüzeyin yansımaya spektrumu

### 3.3. Katı Hal Optiği

#### 3.3.1. Makroskopik Tasvir

Kompleks optik sabiti,  $n$  kırılma indisi ve  $k$  sönüm sabiti olmak üzere  $N=n+ik$  ile verilen, saçılımsız homojen bir malzeme içerisinde ilerleyen düz bir tek renkli elektromanyetik dalgayı göz önüne alalım. Ayrıca, solar ve kızılötesi dalga boyu bölgelerinde manyetik geçirgenlik birine ulaşır ve bizim sadece elektromanyetik dalganın elektrik kısmını yeniden yapılandırmaya ve  $\mu \cong 1$  olarak kabul etmeye ihtiyacımız var. Burada  $x$ -yönünde ilerleyen düz bir dalganın elektrik alanı:

$$E(x,t) = E_o \exp(-k\omega x / c) \cdot \exp(i(\omega t - n\omega x / c)) \quad (3.15)$$

şeklinde verilir.

$E(x,t)$ , elektrik alanının  $x$  konumunda ve ortama girdikten sonra bir  $t$  zamanındaki büyüklüğüdür,  $\omega$  açısal frekans ve  $c$  ışığın boşluktaki hızıdır. Denklem (3.15) ortama doğru yol boyunca genliğin azaldığını gösterir. Işık şiddeti  $I$ , genliğin karesiyle doğru orantılıdır.

$$I \propto E(x,t)^2 = E_o^2 \exp(-2k\omega x / c) = E_o^2 \exp(-4\pi kx / \lambda) \quad (3.16)$$

Işık şiddetindeki azalma eksponansiyel bir kanuna, Beer kanununa uygunluk gösterir.

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3.17)$$

$I_0$ ,  $x=0$  konumundaki ışık şiddeti,  $d$  ilerleme mesafesi,  $\alpha$  soğurma katsayısıdır. Denklemler (3.16) ve (3.17) mukayese edilerek  $\alpha$  ve  $k$  arasında bir ilişki elde edilir:

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.18)$$

Daha sonra  $d$  kalınlıklı bir ince filme doğru geçiş sırasında şiddetteki logaritmik azalma aşağıdaki gibi olur.

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha d = -4\pi \frac{kd}{\lambda} \quad (3.19)$$

Bir solar seçici ikili soğurucunun tayfında meydana gelen düşükten yüksek yansımaya geçişi tanımlaması nedeniyle  $kd/\lambda$  faktörü solar soğurucuların verimliliği açısından önemlidir. Bu  $k$  ve  $d$ 'nin uygun bir kombinasyonunu seçerek, geçişin olması gerektiği dalga boyu bölgesini kontrol etmenin mümkün olduğu anlamına gelir. Uygun değerlere karar vermenin en az iki yolu vardır. Bu yöntemlerden biri, homojen filmler için tek yol olan  $d$  kalınlığı ile oynamaktır. İkinci bir tercih ise kompozit filmler için  $k$ 'yi değiştirmektir. Bu, bileşenlerin dolgu hacmi oranını, boyut ve şekillerini değiştirerek yapılır.

Kompleks optik sabitinin imajiner kısmı (3.17) ve (3.18) numaralı denklemlerde bir ortam tarafından yapılan ışık absorpsiyonunu (elektromanyetik enerji) tanımlar[39]. Dikkate değer bir özellik, soğurma katsayısının  $k/\lambda$  ile doğru orantılı oluşudur. Mesela soğurma  $k$ 'nin değişimi küçük olduğunda kısa dalga boylarında güçlüdür. Birçok pratik hususta olduğu gibi,  $k$  zayıf miktarda dalga boyuna bağlı iken soğurma kapasitesi  $1/\lambda$  şeklinde azalarak  $\alpha = 4\pi k/\lambda$  olur. Eğer böyle bir malzemenin ince filmi bir metal alt tabakaya kaplanırsa karşılık gelen yansıma artan dalga boyu ile birlikte kademeli olarak artar[36]. Bu yüzden düşükten yükseğe yansıma geçişi film tabakası tarafından kızılötesi bölge yakınında kontrol edilebilir. Bununla birlikte, düşükten yükseğe yansıma geçişi bölüm 3.4.1.'de tartışılacağı gibi eğer ince film girişimi tam dalga boyları bölgesinde meydana gelirse daha dik olur.

$n$  ve  $k$  tarihsel sebeplerden ötürü 'sabit' olarak adlandırılırlar. Aslında  $n$  ve  $k$  dalga boyu fonksiyonlarıdır. Optik sabitlerin gelen dalga boyundaki farklılıklarına dağılım denir.

Kompleks dielektrik fonksiyonu  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  :

$$\varepsilon = N^2 \quad (3.20)$$

eşitliği ile kompleks optik sabitine bağlıdır. Denklem (3.19) aşağıdaki ilişkileri verir.

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.21)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (3.22)$$

Bir katı içerisindeki mikroskobik etkileri tanımladığımızda dielektrik fonksiyonu yeterli iken, maddeyle etkileşen ışığın yön ve şiddetine ne olacağını incelemek için optik sabitler daha yararlı olacaktır. Dielektrik fonksiyonu genellikle polarizasyona dayanan model tartışmaları içindedir.

Bir dökme malzeme için normale yakın gelme açısındaki yansıma, kompleks kırılma indisi  $N$ 'nin bir fonksiyonu olarak;

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 \quad (3.23)$$

şeklinde tanımlanır ve yansıtıcıya değer biçmek için kullanılır.

Bir soğurucuda en iyi sonuçları elde etmek için yansıtıcı olmayan tabakanın kırılma indisinin seçimi ve bu tabakanın kalınlığının optimizasyonu önemlidir. Fresnel şekilciliğine göre[40,41] vakum ortamında saydam bir yüzey üzerindeki saydam yansıtıcı olmayan bir tabaka için optimum  $n$ ,

$$n = \sqrt{n_s} \quad (3.24)$$

ifadesi ile verilir.

Burada  $n_s$  altta bulunan malzemenin kırılma indisidir. Bir dielektrik ortamın kırılma indisi Clausius-Mosotti[42] ilişkisi tarafından verilir ve iyonların

kutuplanabilirliği ile ilgilidir. Bu ilişki, negatif iyonlar için daha geniş yörünge yarıçaplarının daha yüksek kutuplanabilirlik ve optik dalga boyu bölgesinde daha büyük  $n$  değerleri olduğunu söyler.

### 3.3.2. Dielektrik Malzemenin Optik Özellikleri ve Lorentz Modeli

Klasik bir mikroskopik bakış açısından, malzemelerin optik özellikleri maddedeki farklı çeşitteki osilatörlerin elektromanyetik ışınım alanına bağlanmasıyla belirtilir. Diğer bir deyişle, gelen bir elektromanyetik alan bu osilasyonların güçlendirilmiş salınımlar yapmasına neden olacaktır. Bir elektromanyetik dalgadaki bağ yükünden (veya elektron) sorumlu klasik bir model Lorentz modelidir. Bu model kompleks dielektrik sabitini, rezonans frekansı, sönüm sabiti ve plazma frekansı gibi malzeme parametrelerinin bir fonksiyonu olarak açıklar[43].

Rezonans polarizasyonundan kaynaklanan klasik Lorentz dielektrik dağılım modeli[40] optik konusunda birinci derecede öneme sahiptir. Model, uzak kızılötesi bölgeden yakın morötesi bölgeye kadar elektromanyetik spektrumun geniş optik bölgelerinde normal ve anormal dağılım fenomeninin her ikisinin de fiziksel olarak cazip ve hassas bir açıklamasını vermektedir. Lorentz-Lorenz formülü[44,46] Maxwell teorisini maddenin atomlarla ilgili teorisine birleştirir. Moleküllerin sayısal yoğunluğunun yeterince küçük olduğu varsayılır[47,48] ve böylece Lorentz-Lorenz formülü ortalama moleküler kutuplanabilirlik ve dielektrik sabitinin arasındaki basit ve lineer bir ilişki şeklinde sadeleştirilebilir. Sayısal yoğunluk yeterince büyük iken frekans dağılımına Lorentz-Lorenz formülünün etkisi dikkat çekici olmasına rağmen, temel frekans yapısı yalnızca Lorentz modeli tarafından tanımlanan kadarıyla değiştirilmez; küçük soğrulmalı normal dağılım gösteren daha düşük ve daha yüksek frekans bölgeleri tarafından çevrelenmiş yüksek soğrulmalı anormal dağılımın bir frekans bandı.

Bir malzemedeki bağ elektronu üzerine etki eden Lorentz kuvveti o moleküler bölgedeki yerel ve etkin elektromanyetik alana bağlıdır. Lorentz-Lorenz formülünün ifadesi aşağıdaki gibi verilmektedir[45,46].

$$\alpha(\omega) = \frac{3}{4\pi N} \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \quad (3.25)$$

Burada  $\alpha(\omega)$   $\omega$  açısai frekansındaki ortalama kutuplanabilirlik,  $N$  malzemedeki moleküllerin sayısal yoğunluğu ve  $\varepsilon(\omega)$   $\omega$  açısai frekansındaki dielektrik katsayısıdır.  $\varepsilon(\omega)$  'nın tipik olarak bire yeterince yakın olduğunu farzedilir ve  $\varepsilon(\omega) + 2 \approx 3$  olması durumunda Lorentz-Lorenz formülü  $\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi N\alpha(\omega)$  halinde sadeleşir.

Lorentz modeline göre dielektrik katsayısı ;

$$\varepsilon(\omega) \approx \left(1 - \frac{2b^2/3}{\omega^2 - \omega_0^2 + 2i\delta\omega}\right) \left(1 - \frac{b^2/3}{\omega^2 - \omega_0^2 + 2i\delta\omega}\right) \approx 1 - \frac{b^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + 2i\delta\omega} \quad (3.26)$$

şeklinde ifade edilir.

Lorentz-Lorenz formülünün Lorentz dielektrik dağılım sonuçları modeli ile kombinasyonu, Lorentz osilatörlerinin sayısal yoğunluğu büyük iken malzemenin etkin rezonans frekansında bir azalma ile sonuçlanır. Yalnızca Lorentz modelinin frekans dağılımını Lorentz-Lorenz formülü tarafından modifiye edilen ile eşitleyen denk bir ifade elde edilmiştir. Bu denk modeller için hesaplanan ultra kısa atma dinamikleri arasında ihmal edilebilir farklılıklar tespit edilmiştir. Bu denklemlerden bir tanesi (3.26) numaralı eşitlik iken Lorentz-Lorenz formülü tarafından değiştirilen şekli aşağıdaki gibi verilir[49].

$$\varepsilon_{app} = 1 - \frac{b^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + 2i\delta\omega} \quad (3.27)$$

Bu eşitlikte  $\omega_0$  sönümsüz rezonans frekansıdır. Diğer iki malzeme parametresi  $b$  plazma frekansı ve  $\delta$  sönüm katsayısı ise (3.26) ve (3.27) numaralı ifadelerde aynıdır.

### 3.4. İnce Film Optiği

#### 3.4.1. Tek İnce Film Yansıması

İnce homojen bir film için optik davranış bakımından iki sınır göz önüne alınır. Yarı-sınırsız malzemelerin her iki tarafta da ortaya çıktığını varsayarak birinci (hava/ince film) ve ikinci (ince film/alt tabaka) sınırdaki kompleks genlik yansıması denklemleri (3.28) ve denklemleri (3.29)'da olduğu gibi  $r_1$  ve  $r_2$  ile verilmektedir. Bu, sadeleştirmek için normale yakın gelme halidir.

$$r_1 = \frac{N_0 - N_1}{N_0 + N_1} \quad (3.28)$$

$$r_2 = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} \quad (3.29)$$

$N_0$ ,  $N_1$  ve  $N_2$  sırasıyla hava (veya vakum), ince film ve alt tabakadaki malzemenin kompleks optik sabitleridir.

Soğurucu bir ortamda genlikteki azalma eksponansiyeldir ve denklemleri (3.17)'de tanımlanmıştır. Bu yüzden  $\alpha d \gg 1$  koşulu yerine getirilmediğinde bir ince film durumuna sahip olunur. Daha sonra iletilen ışık alt tabakadan geri yansiyabilir ve hava/ince film sınırından tekrar yansiyabilir veya iletilebilir. Eğer sınırlar pürüzsüz ve ince film ışığın dalga boyundan daha büyük bir uzunluk ölçeğinde homojen ise bu, iki sınır arasında başarılı bir şekilde yansıyan ışık dalgaları arasındaki faz uygunluğu durumudur. Sonuç olarak ön yüzey yansıması, aynı fazlı dalgayla veya toplam yansımayı arttıracak veya azaltacak zıt fazlı dalga ile etkileşen ışığı izah edebilir. Bu ince film girişiminde iyi bilinen bir durumdur.

Böyle homojen ince filmlerin kompleks genlik yansıması aşağıdaki eşitlikte tanımlanmıştır[50].

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (3.30)$$

Filmdeki faz farkı denklem (2.31) ile ifade edilir:

$$\delta_1 = -\frac{2\pi}{\lambda} N_1 d_1 \quad (3.31)$$

$d_1$  film kalınlığı ve  $\lambda$  dalga boyudur.

$e^{-2i\delta_1}$  terimi faz kayması bilgisini içerir ve aşağıdaki eşitlik tarafından daha ileri şekilde ifade edilir.

$$e^{-2i\delta_1} = e^{-4\pi k_1 d_1 / \lambda} \cdot (\cos(4\pi n_1 d_1 / \lambda) + i \sin(4\pi n_1 d_1 / \lambda)) \quad (3.32)$$

Bu denklemde  $4n_1 d_1 / \lambda$  faktörü ince filmin girişim özelliğini tanımlayan sinüs ve kosinüs fonksiyonlarının periyodikliğini kontrol eder. Bazı makaleler [51,52] bunu aşağıdaki gibi “girişim mertebesi” m olarak ifade ederler.

$$m = 4n_1 d_1 / \lambda \quad (3.33)$$

Bu yüzden (3.33) ve (3.17) numaralı eşitlikleri kullanarak denklem (3.32) aşağıdaki gibi daha ileri bir şekilde tanımlanabilir.

$$e^{-2i\delta_1} = \frac{I}{I_0} (\cos(m\pi) + i \sin(m\pi)) \quad (3.34)$$

İnce film absorpsiyonu iki mekanizmaya sahiptir. Sönüm katsayısı k tarafından karakterize edilen içsel (saf) absorpsiyon ve kırılma indisi n tarafından karakterize edilen girişimin neden olduğu absorpsiyon.

### 3.4.2. Çok Katmanlı Yansıma

Bilinen optik sabitlerle birçok ince, düz ve homojen film içeren bir çoklu katmanın yansıması tipik olarak matris metoduna uygun şekilde hesaplanabilir[53]. Bununla birlikte, iki ve üç katmanlı ince filmler için tek katmanlı durum için geçerli

olan denklemleri genişleterek toplama (summation) adı verilen yöntemi kullanmak daha uygundur.

Çift tabakalar için üç ara yüzey vardır. (3.28) ve (3.29) numaralı eşitlikler:

$$r_3 = \frac{N_2 - N_3}{N_2 + N_3} \quad (3.35)$$

genlik yansımasına sahip üçüncü bir ara yüzeye genişlerler. Benzer şekilde ikinci tabakadaki faz değişimi:

$$\delta_2 = -\frac{2\pi}{\lambda} N_2 d_2 \quad (3.36)$$

olur.

Alt katmandan başlayarak mesela tabaka 2, sınır 2 ve sınır 3 arasındaki toplam yansıyan genlik (denklem (3.30) ile kıyaslanınca):

$$r_{L2} = \frac{r_2 + r_3 e^{-2i\delta_2}}{1 + r_2 r_3 e^{-2i\delta_2}} \quad (3.37)$$

olmaktadır.

Daha sonra çiftli katmanın toplam yansıması denklem (3.30)'de  $r_{L2}$  terimiyle  $r_2$  terimini değiştirerek elde edilebilir,

$$r = \frac{r_1 + r_{L2} e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_{L2} e^{-2i\delta_1}} \quad (3.38)$$

Üstteki metot üç katmana veya daha fazlasına genişletilebilir. Prensip, tabaka sayısı için sınır yoktur ve hesaplamayı sürdürmek için Matlab programını kullanmak kolaydır.

### 3.5. Örnek Karakterizasyonu

Bu tip çalışmalarda kullanılan karakterizasyon yöntemleri kullanım amaçları ile birlikte aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. X-ışını kırınımı; yapısal analiz için kullanılır
2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi; kimyasal stokiyometri için kullanılır
3. Fotolüminesans; absorpsiyon hakkında bilgi sağlamakta kullanılır
4. Kızılötesi fotoelektron spektroskopisi; elektronik hal tayini için kullanılır.

#### 3.5.1. X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı kristal fazı ve yapısal özelliklerini tanımlamak için kullanılan tahribatsız bir analiz aracıdır. Ölçüm süresince, x-ışınlarının periyodik bir kristal kafesle etkileşimi yaklaşık olarak aynı mertebeli x-ışını dalga boyu nedeniyle bir kırınım deseni oluşturur. Örnek atomlarda kırılan hüzmeler belli açılarda yapıcı şekilde girişim yapar ve şiddet tepeleri olarak ortaya çıkar. Hüzmenin kırınımı doğrudan Bragg yasası tarafından tanımlanan kristalin atomik yüzeyine bağlıdır[54].

$$m_B \lambda = 2d_B \sin \theta \quad (3.39)$$

$m_B$  bir sabit,  $\lambda$  dalga boyu,  $d_B$  ardışık paralel atomik düzlemler arasındaki mesafe ve  $\theta$  gelen ışık ile bu düzlemler arasındaki açıdır. Farklı element ve alaşımlar, kristal fazları için karakteristik olan  $d_B$  değerlerinin analiziyle tanımlanırlar.

Etken tanecik boyutu (mesela varsayılan küresel parçacık çapı), x-ışınları kırılma tepelerinin yarı maksimumdaki tam genişliği (FWHM) olarak Scherrer eşitliği ile tanımlanmaktadır[55].

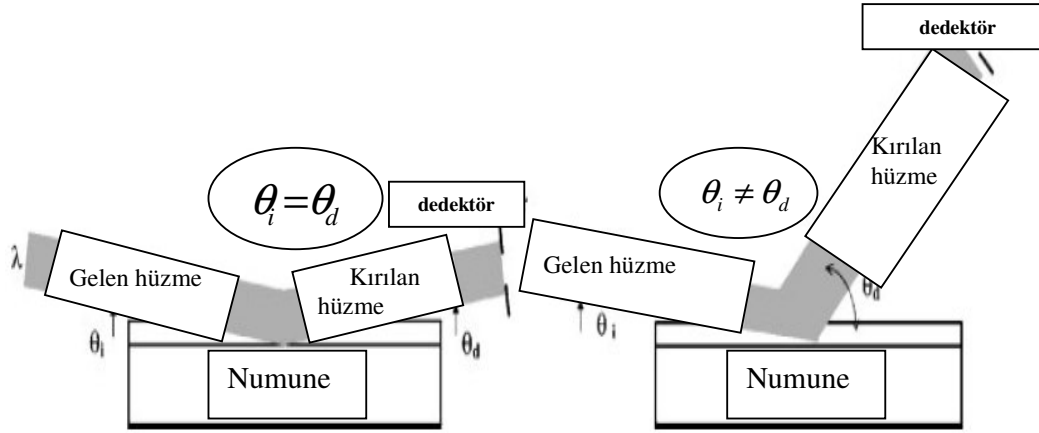
$$FWHM(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{L \cos(\theta)} \quad (3.40)$$

Burada L etken tanecik boyutudur. Bu analiz aracını çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır.

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
4. Tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgi edinilebilir.

Aşağıdaki şekilde x-ışını kırınımının şematik görünümü verilmektedir. Şekilde görülen  $\theta_i$  gelme açısı ve  $\theta_d$  kırılma açısıdır. Tek renkli x-ışını kırınım şiddetinin deseni kırılma açısının bir fonksiyonu olarak  $2\theta = \theta_i + \theta_d$  şeklinde tanımlanır.

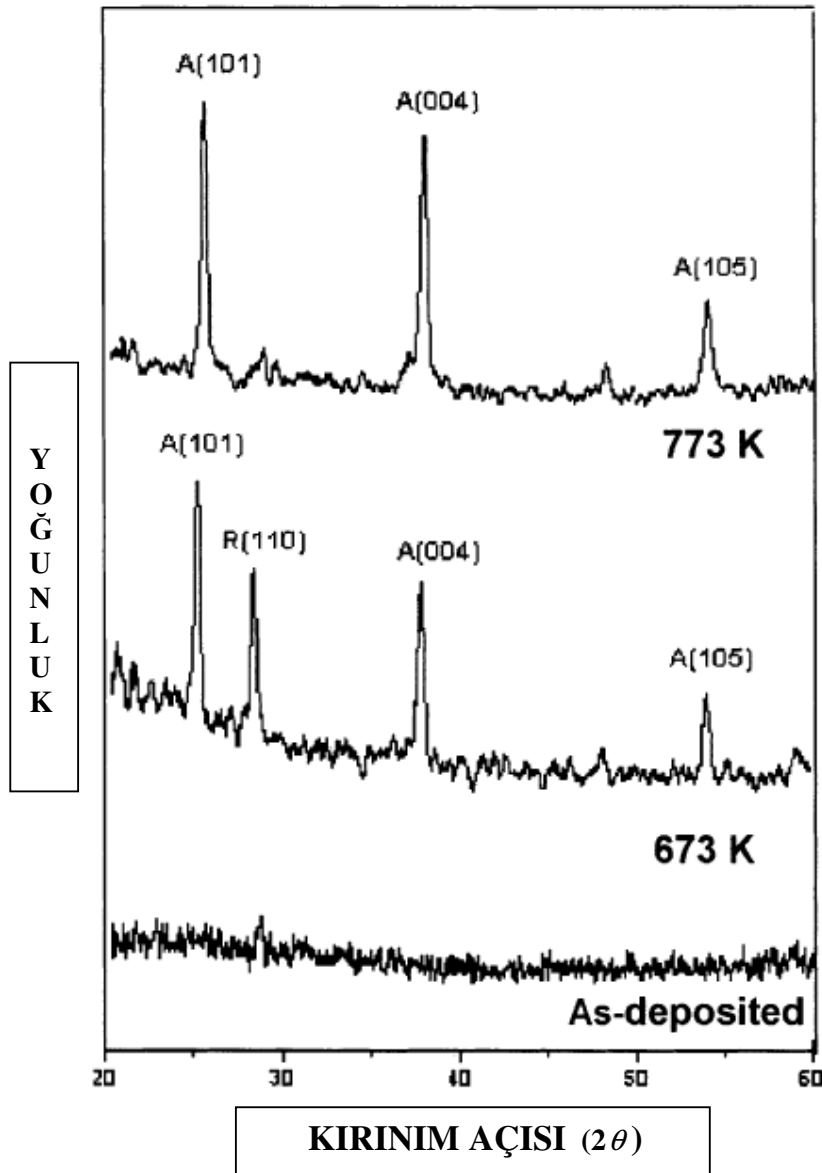


Şekil 3.5. Simetrik ve asimetrik ince film XRD ölçümlerinin şematik görünümü

Aşağıdaki şekilde kaplanmış ilk haliyle ve ısı olarak tavllanmış  $\text{TiO}_2$  ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Şekilden ortamda kaplanan ince filmlerin şekilsiz ve farklı sıcaklıklarda ısı olarak tavllanmış filmlerin tetragonal yapıda çok kristalli olduğu gözlenmektedir. X-ışını kırınımı deseninden hareketle 673 K'de ısı olarak tavllanmış filmlerin bölüm 3.7'de ayrıntılı olarak bahsedilecek olan anatase  $[(1\ 0\ 1), (0\ 0\ 4)]$  ve rutile  $(1\ 1\ 0)$  yapının her ikisini de gösterdiği açığa

çıkılmaktadır. Fakat 773 K'de tavllanmış filmler (0 0 4), (1 0 1) ve (1 0 5) yansımaları boyunca baskın şekilde anatase fazında oryantasyon göstermektedir.

X-ışını kırınımı ve Raman spektroskopisi sonuçları ilk kaplanan TiO<sub>2</sub> filmlerin esasen biçimsiz olduğunu fakat bu filmlerin yapılarının filmler ısı olarak daha yüksek sıcaklıklarda tavlandıktan sonra kristal anatase fazına dönüştüğünü göstermektedir[56].



Şekil 3.6. Kaplanmış ilk halinde ve ısı olarak tavllanmış TiO<sub>2</sub> filmlerin X-ışını kırınım deseni

### 3.5.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (aynı zamanda kimyasal analiz için elektron spektroskopisi olarak bilinir) katı malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu analizde numune ultra yüksek vakumlu bir ortama konulur ve tek renkli bir x-ışını kaynağına maruz bırakılır. X-ışını uyarımı yüzeyde bulunan elementlerin atomik kabuklarından fotoelektron yayınlanmasına sebep olur. Bu elektronların enerjisi yayınlandıkları elementin karakteristiğidir. Elektron adedini bir enerji fonksiyonu şeklinde sayarak yüzey tertibinin spektrum temsili elde edilir. Spektrumda tepelerin altındaki alan bulunan her elementin izafi miktarının bir ölçümüdür ve tepelerin şekil ve konumu her element için kimyasal hali yansıtır. Bu analiz yüzey duyarlılığıdır. Sadece yüzeye yakın oluşturulan fotoelektronlar kaçabilir ve tespit için hazır olabilirler.

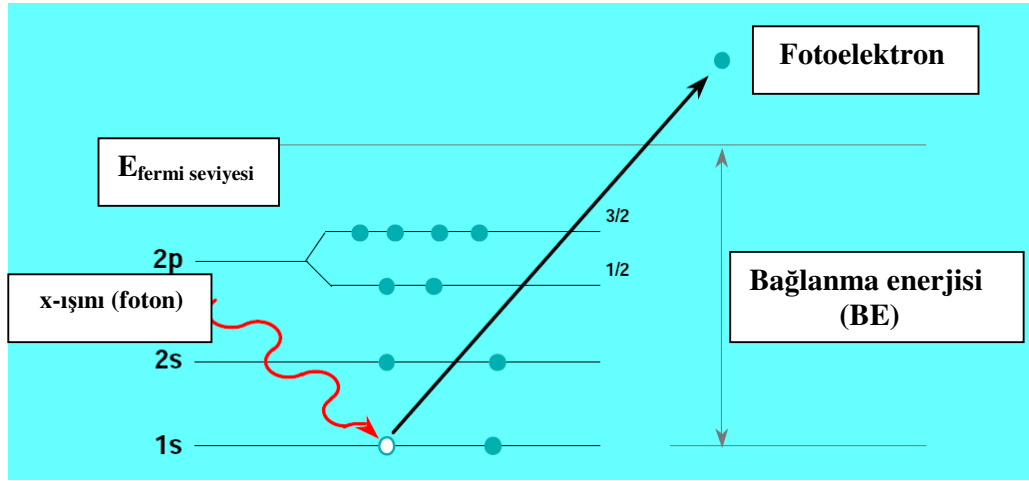
Analiz enstrümanları x-ışını kaynağı, fotoelektronlar için bir analiz edici cihaz ve elektron dedektöründen oluşmaktadır. Fotoelektronların kinetik enerjisi, x-ışını radyasyonu enerjisi ve elektronun bağlanma enerjisi cinsinden aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$E_k = h\nu - E_b \quad (3.41)$$

Fotoelektronların deneysel olarak ölçülen enerjileri ise;

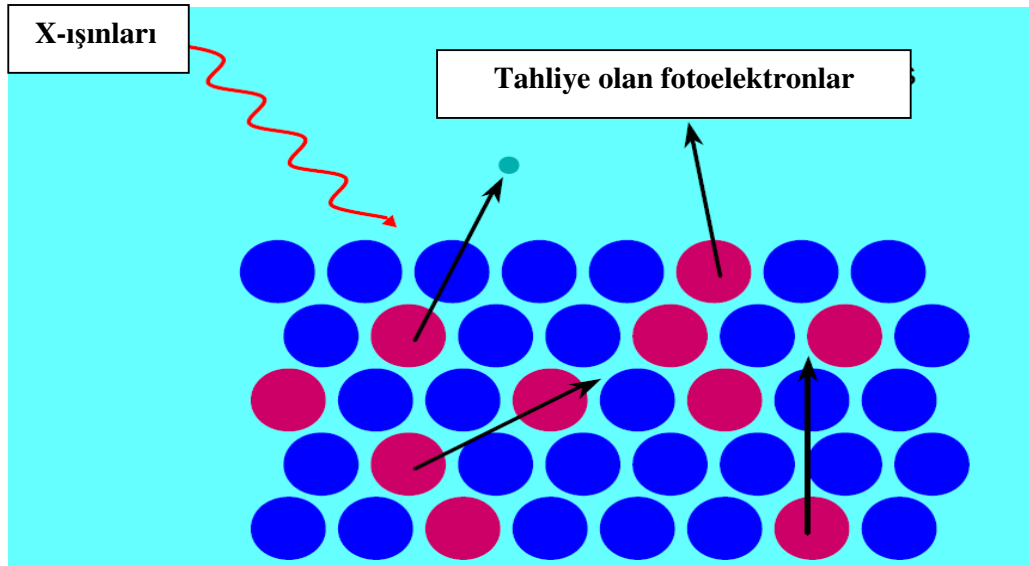
$$E_k = h\nu - E_b - E_w \quad (3.42)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $E_w$  spektrometrenin iş fonksiyonudur. Şekil 3.7 bu analiz tekniği ve fotoelektron oluşumu hakkında fikir vermesi açısından yararlı olacaktır.



Şekil 3.7. Gelen bir foton vasıtasıyla tahliye olan fotoelektronun oluşum süreci

Aşağıdaki şekilde ise x-ışını fotoelektron spektroskopisinin yüzey duyarlılığı oluşu tasvir edilmektedir.

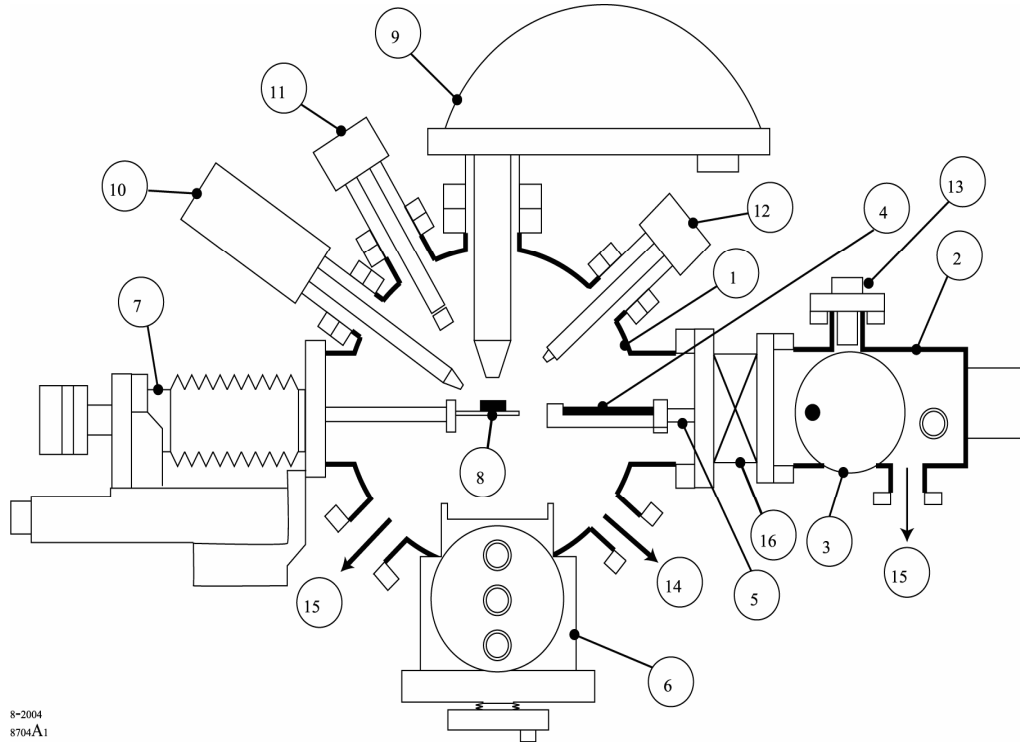


Şekil 3.8. X-ışınları ile uyarılan yüzeye yakın elektronların şematik gösterimi

Bu çalışmada PHI 5600 model multiteknik sistemi kullanılmıştır. Kullanılan sistemin temel elemanları;

1. Elektron enerji dedektörü
2. X-ışını kaynağı
3. Bombardımda kullanılan iyon silahıdır.

Cihazda Omni Fokus III isimli bir mercek elektron enerji dedektörü olarak kullanılmıştır. Sistem 400 W'lık ( 15kV-20mA) bir x-ışını kaynağına sahiptir. Numunenin analiz edildiği elektronlar numune üzerinden 70 derecelik açıyla gelen elektronlardır. Analiz eksenine dik olacak şekilde yerleştirilmiş monokromatik x-ışını kaynağından faydalanılmıştır. Bu sistem içerisinde; enerji dağılımı, enerji alanı ve enerji kararlılığı gibi tüm bileşenler analiz cihazının bir fonksiyonu durumundadır. Omni Fokus III merceğinin işlevi, analiz işlemi gerçekleşirken spektrumu tarayarak sabit geçiş enerjisini ( $\Delta E$ ) saptamaktır. Analiz alanının büyüklüğü bu merceğin görüş açısıyla tanımlanır. Analiz cihazının enerji kararlılığı, seçilen açı ve ( $\Delta E / E$ ) geçiş enerjisinin seçimiyle belirlenmektedir. Cihazdan elde edilecek spektrum, üzerine x-ışını gönderilen maddeden kopan elektronların sayısının bu elektronların kinetik enerjilerine oranından meydana gelir ve her element kendine has bir spektruma sahiptir. Aşağıdaki şekilde kullanılan sistemin şematik bir görüntüsü ve bileşenlerin isim ve cihaz üzerindeki konumları verilmektedir.



8-2004  
8704A1

Şekil 3.9. PHI 5600 model multiteknik sistemin şematik görünümü[57]

1. Analiz odası
2. Loadlock odası (QE,proses)
3. Numune plaka girişi
4. Numune transfer plakası
5. Izgara ve dişli yolu
6. Numune plaka kademesi
7. XYZ  $\theta$  Omniax TM manipülatörü
8. Omniax üzerindeki numune
9. Elektrostatik enerji çözümleyicisi
10. X-ışını kaynağı
11. SEY/SEM elektron tabancası
12. Mikro odaklama iyon tabancası
13. Saçtırma iyon tabancası
14. Basınç göstergeleri ve RGA çıkışı
15. Vakum pompaları çıkışı
16. Giriş valf

Cihazın kalibrasyonunu yapmak için en ideal yöntem iyi bilinen bir iletken numuneden uygun bir çizginin referans alınmasıdır. Bu işlem için Au'nun 4f veya Cu'nun 2p ve 3p çizgileri kullanılmıştır. Burada maksat standart geçiş enerjisini tespit etmek ve istenilen enerji aralığında analiz yapabilmektir. Yüzey bileşenleri hakkında fikir sahibi olunmayan numunelerden XPS taramasında geniş bir spektrum elde edilmelidir ki incelenen numune teşhis edilebilsin. Bu tespit gerçekleşikten sonra az önce bahsettiğimiz yöntemle kalibrasyon yapılarak istenilen koşullarda numune incelenerek ayrıntılı bilgilere ulaşılabilir. Bu, numune hakkında genel veriler toplamak için gerçekleşmesi gereken bir süreçtir.

### **3.5.3. Fotolüminesans (PL)**

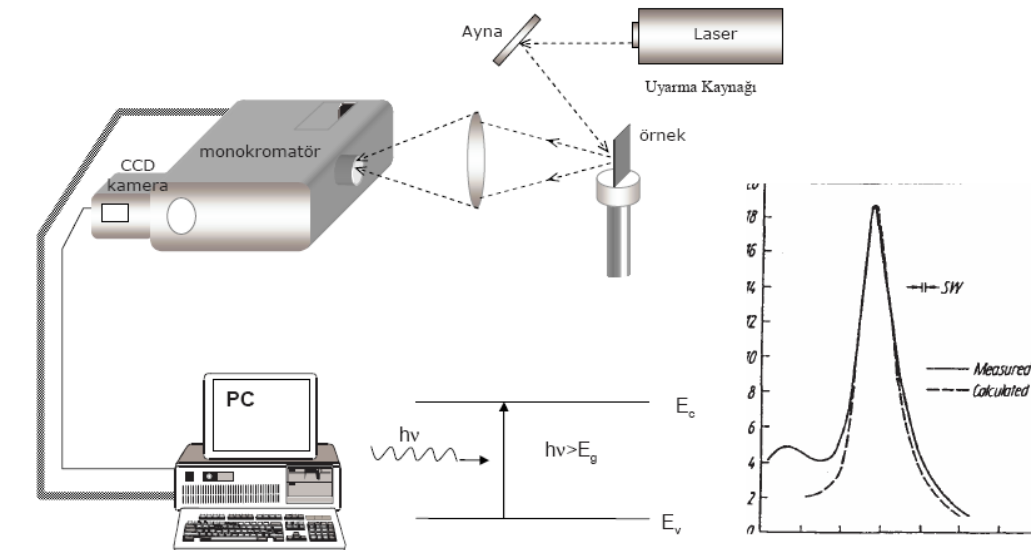
Fotolüminesans spektroskopisi temassız, tahrip edici olmayan, malzemelerin elektronik yapılarını inceleyen bir yöntemdir. Işık bir numuneye yöneltilir, bu ışık malzeme tarafından soğurulur ve malzemenin içerisine foto uyarılma denen bir süreç vasıtasıyla fazlalık enerji transfer edilir. Bu fazlalık enerjiyi yaymanın bir yolu ışık yayınlanması veya lüminesanstır. Foto uyarılma halinde lüminesans fotolüminesans

olarak adlandırılır. Bu fotoluminesansın spektral içeriği ve şiddeti çeşitli önemli malzeme özelliklerinin doğrudan bir ölçüsüdür.

Fotoluminesans malzemedeki elektronların uygun uyarılma seviyelerine geçişine neden olur. Bu elektronlar denge konumlarına döndüklerinde fazlalık enerji salınır ve bu ışık yayınlanması biçiminde olabilir (ışınımsal süreç) veya olmayabilir (ışınımsal olmayan süreç). Yayınlanan ışığın (fotoluminesans) enerjisi, uyarılma hali ve denge hali arasındaki geçişi içeren iki elektron seviyesi arasındaki enerji farklılığına bağlıdır. Fotoluminesansın kullanım alanları kabaca aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Bant aralığı saptanması
2. Safsızlık derecesi ve kusurların belirlenmesi
3. Rekombinasyon mekanizmaları
4. Malzeme kalitesinin incelenmesi.

Fotoluminesansın deneysel görünümü aşağıdaki şekilde verilmektedir.



Şekil 3.10. Fotoluminesans deney düzeneği

### 3.5.4. Kızılötesi Fotoelektron Spektroskopisi (UPS)

Kızılötesi fotoelektron spektroskopisi valans bölgesindeki moleküler enerji seviyelerini tanımlamak için kızılötesi fotonlar tarafından yayınlanan fotoelektronların kinetik enerji spektrumlarının ölçümü ile ilgilidir. Bu yöntem yoğun maddelerin valans bant yapısını incelemek için kullanılan en yararlı yöntemlerden birisidir.

Eğer einstein fotoelektrik yasası serbest bir moleküle uygulanırsa, yayınlanan bir fotoelektronun kinetik enerjisi ( $E_k$ );

$$E_k = h\nu - \phi \quad (3.43)$$

ile verilmektedir. Burada  $h$  planck sabiti,  $\nu$  iyonlaştırıcı ışığın frekansı ve  $\phi$  işgal edilen bir moleküler orbitalin enerjisine karşılık gelen bir iyonlaşma enerjisidir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisine kıyasla kızılötesi fotoelektron spektroskopisinin çözünürlüğü daha yüksektir. Bu yüzden x-ışını fotoelektron spektroskopisinden daha çok yüzey duyarlılığı olmasına rağmen bant yapılarını çalışmak için uygundur.

### **3.6. Tayfsal Seçici Solar Soğurucuların Bozunması**

Solar soğurucular için yapılan bozunma çalışmaları yüksek sıcaklık, yüksek rutubet, havadan gelen kirlilik (özellikle sülfür dioksit) ve güneş kaynaklı radyasyon gibi birçok faktörün solar soğurucuların optik performansını bozduğunu göstermiştir[58]. Deneyler yüksek sıcaklığın metallerin oksitlenmesi gibi hızlandırılmış bozunma süreçlerinde payı olduğunu vurgulamıştır. Yüksek nem hidrolitik reaksiyonlara sebep olabilir ve metallerin yüksek derecede oksitlenmesine neden olan elektrokimyasal reaksiyonların esas kaynağıdır. Birçok hava kaynaklı kirletici aynı zamanda elektrokimyasal aşınmayı hızlandırabilir ve solar radyasyon fotokimyasal redoks reaksiyonlarını başlatabilir. Tüm bu faktörler optik performansın bozulmasında pay sahibi olabilir.

#### **3.6.1. Çalışma Koşulları Altındaki Testler**

Solar soğurucuların kararlılığını test etmenin en güvenilir yollarından biri soğurucuyu çalışma koşulları altında bir teste tabi tutmaktır. Kolektörlerin gerçek sistemlerde çalışmasına benzer şekilde solar soğurucularda aynı koşullar altındaki etkilere maruz bırakılırlar. Bu yöntemin başlıca dezavantajı güvenilir sonuçlar elde etmek için deneylerin çok uzun süreler boyunca sürdürülmesinin gerekli oluşudur.

#### **3.6.2. Hızlandırılmış Ömür Testleri**

Çalışma koşulları altında yapılan testlerin çok zaman harcanmasına neden olması daha hızlı sürdürülebilecek testleri gerekli kılmıştır. Bu yüzden, çalışma testlerine paralel olarak hızlandırılmış ömür testleri sıklıkla yapılmıştır. Zaman kazanmak için, normal koşullar altında bir ya da iki tane zararlı faktör daha yüksek seviyelere çıkarılır. Daha sonra test sonuçları öngörülen servis ömrü hesaplanırken değerlendirilir. Bu hızlandırılmış ömür testlerini tamamlamanın bir yolu bir iklim odası kullanmaktır. Daha basit testleri yapmak için bir iklim odasını kullanmaktan daha ilkel yöntemler kullanılabilir (Numuneleri kaynayan sudan çıkan buhara maruz bırakmak gibi). Bununla beraber, içindeki test koşullarının kontrol edilebilir oluşundan ötürü bir iklim odası kullanıcı için daha hassas bir aygıttır.

Daha öncede söylendiği gibi solar soğurucunun optik performansı, solar absorpsiyonu  $\alpha_s$  ve termal emisyonu  $\varepsilon_t$  tarafından karakterize edilir (Bölüm 3.2. 'ye bakınız). Bozunmanın nicel bir değeri performans kriter fonksiyonu denilen PC ile açıklanır[58].

$$PC = -\Delta\alpha_s + k_1\Delta\varepsilon_t \leq k_2 \quad (3.44)$$

$k_1$  solar absorpsiyona kıyasla termal emisyonun görelî önemini açıklayan bir ağırlıklılaştırma faktörüdür.  $k_2$  hata limitidir yani soğurucu için kabul edilebilir olan solar sistem performansındaki maksimum görelî düşüştür.  $k_1$  ve  $k_2$  değeri yapım alanına, zaman periyotlarına ve sistem tasarımına bağılıdır.

### 3.6.3. TiNO<sub>x</sub> Yapının Bozunma Mekanizması

Alt tabakanın oksitlenmesi dört basamaklı bir ayrışmanın son basamağıdır.

1. TiNO<sub>x</sub> film alt katmanla etkileşmeden yapısal ve kimyasal olarak TiN ve TiO şekline dönüşür.
2. TiN ve TiO kristal rutile (titanyum dioksitin en bilinen doğal formudur ve bilinen mineraller arasında en büyük kırılma indisine sahip olanıdır) biçimindeki TiO<sub>2</sub> oluşturmak için oksitlenir ve alt katman hareketlenir. Bu film/yansıtıcı ara yüzeyini pürüzlüleştirir.
3. Kuazi-likit film-alt katman karışımı ara yüzey bölgesinde oluşturulan deliklerde artış gösterir ve film yüzeyinde oksitlenir. Bu filmin seçici özelliklerini ve mekanik sağlamlığını bozar.
4. Kimyasal olarak dayanıklı şekilsiz titanyum oksit filmler ve kristal alt katman yeniden yapılır.

### 3.7. Hedef $TiN_xO_y$ Yapı

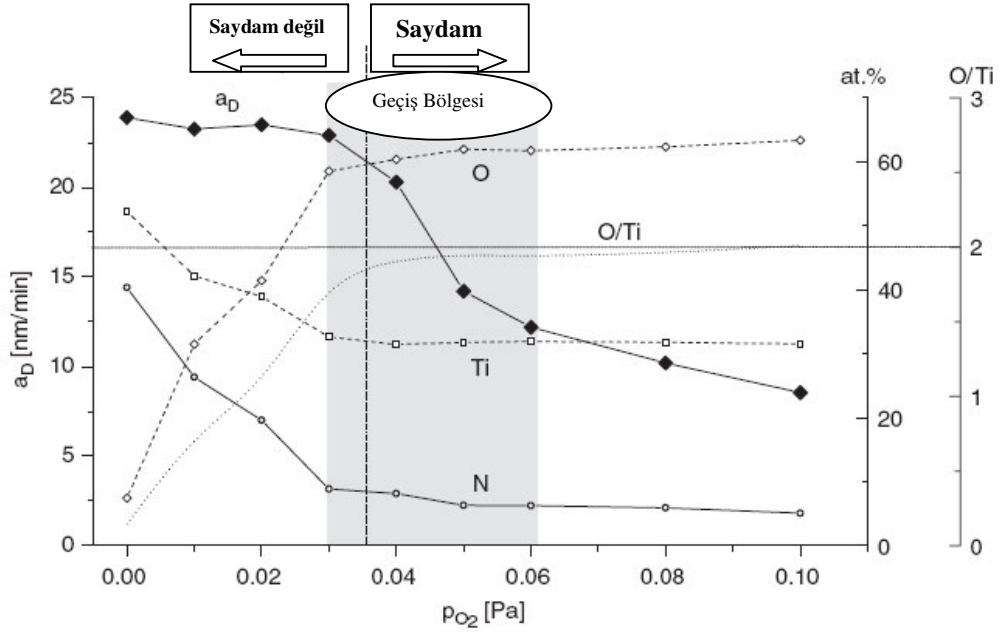
$TiN_xO_y$  on yıldan uzun süredir solar soğurucu bir malzeme olarak kullanılmıştır. Ticari olarak ulaşılabilen  $TiN_xO_y$  solar seçici yüzeyler hava ortamında yüksek oksitlenme direnci sıcaklıklarına sahip değildirler.  $250^\circ C$  civarındaki bir sıcaklıkta birkaç saatten birkaç güne kadar ömürleri vardır.

$TiN_xO_y$  hava ortamında artan çalışma sıcaklıkları için solar soğurucu bir malzeme olarak başarıyla geliştirildi. Şimdilerde solar panel sıcak su sistemlerinde geniş bir pazar payına sahiptirler. Metal/dielektrik sermet malzemeleri kullanan seçici soğuruculara benzer şekilde[59]  $TiN_xO_y$  yapının solar absorpsiyonu metalik eleman ve dielektrik malzemenin kompozisyonel karışımından kaynaklanır. Bu durumda,  $TiN_x$  metalik eleman ve  $TiO_y$  dielektrik malzeme olarak davranır. Geleneksel geniş ölçekli kaplama sistemlerindeki böyle solar seçici yüzey uygulamaları için filmlerin kaplanması esnasında pahalı ekipman ve süreçler kullanılmadıkça oksijen  $TiN$  filmlere kolayca sızabilmektedir.

$TiN_xO_y$  filmler morötesi ışık altında fotokatalitik aktivite gösterir. Bu filmler  $Ar+O_2+N_2$  karışımı şeklinde bir dc atmalı ikili magnetron sistem kullanılarak,  $Ti$  hedeflerle reaktif magnetron saçırma tekniği ile kaplanır. Filmler ısıtılmamış cam altlıklar üzerine kaplanırlar.  $TiN_xO_y$  filmlerin kaplama oranı ve katılan  $N$  ve  $Ti$  miktarı artan oksijen gazının kısmi basıncı  $P_{O_2}$  ile azalır. Saçırmanın metalik modunda üretilen filmler saydam değildir ancak geçiş ve oksit modlarında üretilenler (mesela  $P_{O_2} \geq 0.04$  Pa) saydamdır. Düşük miktarda  $N$  ile ( $\leq 6\%$ ) hazırlanan  $TiN_xO_y$  filmler az miktarda alt-stokiyometrikdir ( $x=0 / Ti<2$ )[60].

$TiN_xO_y$  filmlerin XRD desenlerinden  $P_{O_2} \geq 0.08$  Pa basınçta üretilen filmlerin (i) içeri giren  $N$  ve/veya (ii) kaplama oranı  $a_D$  'deki azalmadan kaynaklanarak kristalize olmaya başladığı görülür.

Aşağıdaki şekilde  $TiN_xO_y$  filmlerin kaplama oranları  $a_D$  ve doğal terkihi gösterilmektedir.



3.11. Saçtırılmış  $TiN_xO_y$  filmlerin kaplama oranları  $a_D$  ve doğal terkibi[60]

$TiN_xO_y$  filmler ile ilgili yapılan deneylerin başlıca sonuçları şöyle sıralanabilir[60].

1.  $P_{O_2} \geq 0.08$  Pa basınçta üretilen  $TiN_xO_y$  filmler hidrofilik özellik gösterirler. XRD desenleri anatase (1 0 1) ve rutile (1 1 0) yerleşimlerin geniş düşük yoğunluklu yansımalarını sunar.
2.  $P_{O_2} < 0.08$  Pa basınçta üretilen  $TiN_xO_y$  filmler hidrofilik özellik göstermezler.
3.  $P_{O_2} \geq 0.08$  Pa basınçta üretilen kristal  $TiN_xO_y$  filmler ve aynı zamanda biçimsiz kristal  $TiN$  filmler hidrofilik özellik gösterirler. Bu özelliğin ana kaynağı çok açık değildir. Belki bu etkinin nedeni yüzey pürüzlülüğü olabilir. Bu durum şimdilerde üzerinde çalışılan bir konudur.
4. İkinci morötesi ışıklandırma tekrardan hidrofilik özellikleri teşvik etmektedir. Yine hidrofilik etki sadece  $P_{O_2} \geq 0.08$  Pa basınçta üretilen filmler için gözlemlenir.
5.  $TiO_2$  filmlere N ilave edilmesi soğurma sınırının daha büyük dalga boylarına kaymasıyla sonuçlanır.
6. Biçimsiz  $TiO_2$  filmlerin soğurma sınırı kristal filmlere kıyasla daha düşük dalga boylarına kayar. Bununla birlikte  $TiN_xO_y$  filmler için tersi geçerlidir.
7. Daha yüksek N yüzdelere sahip biçimsiz  $TiN_xO_y$  filmler daha yüksek dalga boylarına doğru daha belirgin bir kayma gösterir.

8.  $TiN_xO_y$  filmlerde daha yüksek N miktarı filmin hidrofiliğini arttırmak için yeterli değildir. Deneyler filmin kristalizasyonunun önemli olduğunu göstermektedir.
9. Kristal  $TiO_2$  ve  $TiN_xO_y$  filmler neredeyse aynı soğurma sınırına sahiptirler. Bu muhtemelen tesadüfen olmuş bir durumdur.

Buradan hareketle saçtırılmış  $TiN_xO_y$  filmlerin özellikleri aşağıdaki tablolar ile özetlenebilir[60].

| $P_{O_2}$ (Pa) | N    | Ti(%'de) | O    | O/Ti | h (nm) | $\Delta D$ (nm/dak) |
|----------------|------|----------|------|------|--------|---------------------|
| 0.00           | 40.3 | 52.2     | 7.4  | 0.14 | 2870   | 23.9                |
| 0.01           | 26.4 | 42.2     | 31.5 | 0.75 | 2790   | 23.3                |
| 0.02           | 19.6 | 38.9     | 41.5 | 1.07 | 2820   | 23.5                |
| 0.03           | 8.8  | 32.6     | 58.5 | 1.79 | 3430   | 22.9                |
| 0.04           | 8.1  | 31.5     | 60.3 | 1.92 | 2440   | 20.3                |
| 0.05           | 6.3  | 31.7     | 61.9 | 1.95 | 5560   | 14.2                |
| 0.06           | 6.2  | 31.9     | 61.8 | 1.95 | 2200   | 12.2                |
| 0.08           | 5.9  | 31.8     | 62.3 | 1.96 | 2300   | 10.2                |
| 0.10           | 5.1  | 31.5     | 63.4 | 2.00 | 2050   | 8.5                 |

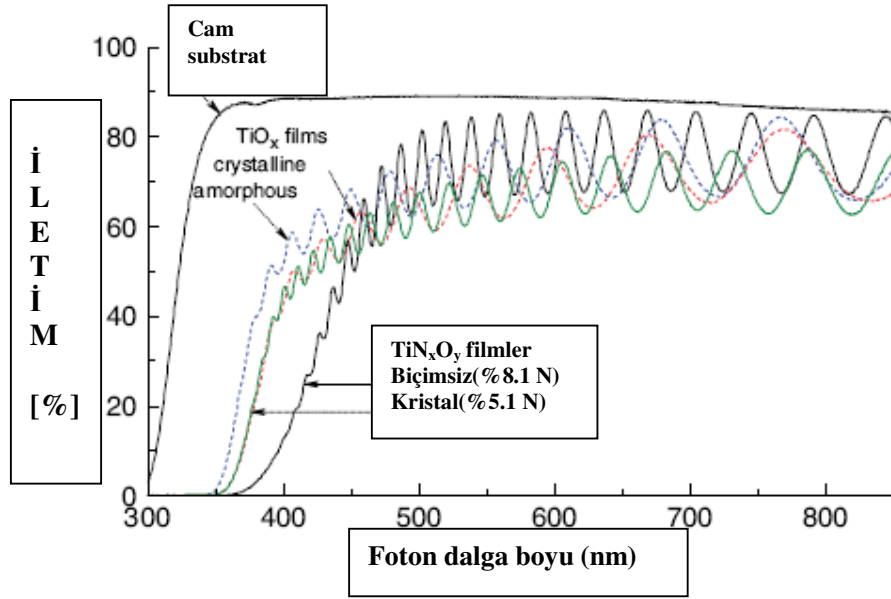
Tablo 3.1.  $TiN_xO_y$  filmlerin özellikleri

| $P_{O_2}$ (Pa) | Görünüm             | $\alpha_{as}$ (derece) | $\alpha_{ir}$ | $\alpha_{rlx}$ | Yapı                              | $E_g$ (eV) |
|----------------|---------------------|------------------------|---------------|----------------|-----------------------------------|------------|
| 0.00           | Opak                | 10                     | 23            | 22             | c-TiN                             | -          |
| 0.01           | Opak <sup>a</sup>   | 66                     | 76            | 81             | a-TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | -          |
| 0.02           | Opak <sup>a,b</sup> | 68                     | 85            | 84             | a-TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | -          |
| 0.03           | Opak <sup>b</sup>   | 67                     | 69            | 79             | a-TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | -          |
| 0.04           | Sarı                | 75                     | 69            | 75             | a-TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | 2.7        |
| 0.05           | Sarımtırak          | 64                     | 61            | 79             | a-TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | 3.16       |
| 0.06           | Sarımtırak          | 67                     | 69            | 82             | a-TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | 3.23       |
| 0.08           | Saydam              | 10                     | 20            | 74             | Anatase+rutile                    | 3.10       |
| 0.10           | Saydam              | 47                     | 20            | 61             | Anatase+rutile                    | 3.12       |

Tablo 3.2.  $TiN_xO_y$  filmlerin özellikleri, burada  $\alpha_{as}$ ,  $\alpha_{ir}$ ,  $\alpha_{rlx}$  filmin ilk kaplanmış şekliyle, UV ışıklandırılmış (10 saat ışıklandırmadan sonra) ve 6 gün dinlendirmeden sonraki temas açılarıdır. c ve a sırasıyla kristal ve biçimsiz fazları ifade etmektedir.

<sup>a</sup> Kötü Adhezyon. , <sup>b</sup> 50 nm kalınlıklı Ti ara tabaka.

Aşağıdaki şekilde biçimsiz ve kristal yapıdaki  $TiO_2$  ve  $TiN_xO_y$  filmlerin iletim spektrumları gösterilmektedir[60].



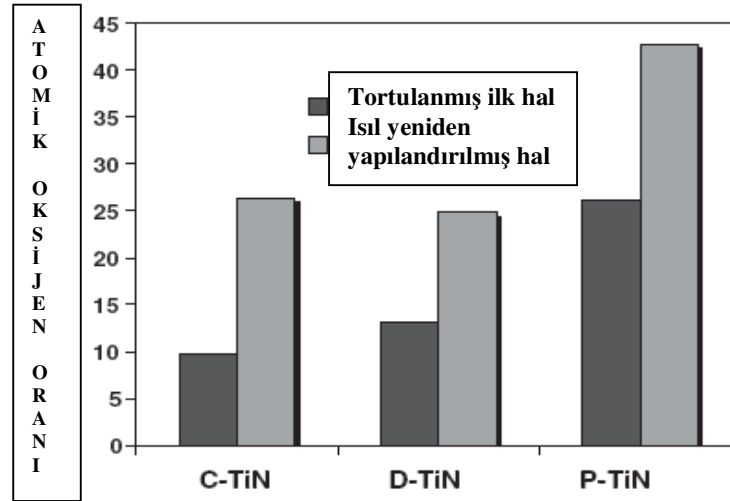
Şekil 3.12. Foton dalga boyu fonksiyonu şeklinde, biçimsiz ve kristal yapıdaki  $TiO_2$  ve  $TiN_xO_y$  filmlerin cam altlıklar üzerindeki iletim spektrumları

N katlı  $TiO_2$  filmler 500nm dalga boyu civarında, soğurma sınırında kızılâ kayma gösterirler. Bu yüzden yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi seçilmiş dört filmin morötesi-görünür ışık bölgeleri arasındaki iletim spektrumları hesaplanmıştır. Hesaplanan veriler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir[60].

| Malzeme    | Bulk    |         | $TiO_2$ film   |          | $TiN_xO_y$ film |          |
|------------|---------|---------|----------------|----------|-----------------|----------|
| Yapı       | Kristal | Kristal | Kristal        | Biçimsiz | Kristal         | Biçimsiz |
| Faz        | Rutile  | Anatase | Anatase+Rutile |          | Anatase+Rutile  |          |
| $E_g$ (eV) | 3.03    | 3.20    | 3.1            | 3.24     | 3.1             | 2.7      |
| h (nm)     |         |         | 1000           | 1200     | 2300            | 2440     |
| N(%'de)    |         |         |                |          | 5.1             | 8.1      |

Tablo 3.3.  $TiO_2$  ve  $TiN_xO_y$  filmlerin optik bant aralıklarının karşılaştırılması

TiN yarıiletken endüstrisinde difüzyon bariyeri olarak sıkça kullanılan bir ince filmidir[61]. Kaplama işleminden sonra termal yeniden yapılandırma bariyer özelliklerini geliştirmenin en yaygın kullanılan yollarından biridir. Bu yöntem, oksijen veya su buharı içerisinde metali ısıtıp daha sağlam olması için yavaşça soğumasına izin vererek (ısıt tavlama) gerçekleştirilir. Oksitlenme sonuçları TiN malzemenin yüksek sıcaklık solar termal seçici yüzey uygulamaları için ideal olmadığını gösterir.

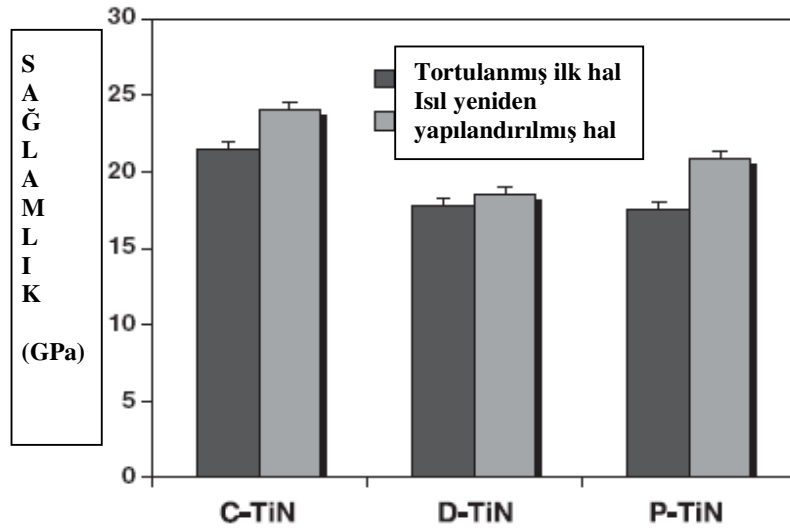


Şekil 3.13. TiN numunelerin hava ortamında 450°C 'de 5 dakika boyunca ısıtılmadan önce ve sonraki oksijen içerikleri

Hava ortamında kararlı yüksek sıcaklık solar seçici yüzeyler bu yüzeylerin performansını ve çalışma ömrünü arttıran avantajlara sahiptir. Böyle yüzeyler aynı zamanda solar termal kolektör tasarımını da basitleştirirler. Olası yüzeylere uygun adaylar bulmak solar soğurucu malzemelerin birçok başka özelliği hakkında detaylı çalışmalar gerektirir. Önceleri TiN filmlerle ilgili yapılan çalışmalar bu malzemenin solar enerji uygulamaları için iyi bir aday olabileceği yönündeydi. Fakat yeni çalışmalar bunu desteklemekten oldukça uzaktır[62]. Kaplama esnasında oksijen, hava ortamına maruz kalındığında ve kaplama koşullarına bağlı olarak TiN filmlere kolaylıkla sızabilmektedir. Yaklaşık 400°C üzerinde hava ortamında kısa süreli bir ısıt yeniden yapılandırma özellikle yüzeyin üst tabakasında nitrojenin oksijenle yer değiştirmesi ile sonuçlanabilir. Bu, yüzeyin optik özelliklerini çok büyük oranda etkiler. Daha az yoğun (veya daha az saf) TiN daha yüksek oksitlenme oranına veya

yüksek sıcaklıkta daha az oksitlenme direncine sahiptir. Bu geleneksel  $TiN_xO_y$  solar seçici yüzeylerin yüksek miktarda oksijen içerdiğini ve yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye dirençli olmadığını gösterir.

TiN filmlerin mekanik özellikleri ölçüldüğünde gözlenen durum Şekil 3.14’de gösterilmiştir. Isıl yeniden yapılandırmadan önce ve sonraki sağlamlık gözlemlenmiştir. Isıl olarak yeniden yapılandırılmış TiN filmlerin sağlamlığının azalmadığı tersine arttığı bulunmuştur.



Şekil 3.14. TiN numunelerin hava ortamında  $450^{\circ}C$ ’de 5 dakika boyunca ısıtılmadan önce ve sonraki mekanik sağlamlıkları

$TiO_2$  birtakım önemli kimyasal süreçlere katkı sağlamadaki verimliliği ve fotokimyasal bozunmaya karşı sağlamlığı yüzünden fotokataliz[63] uygulamalarında oldukça dikkat çeken bir malzemedir. Aynı zamanda titanyum dioksit toksik olmayan, yüksek oranda kararlı, kimyasal atık iyileştirmede düşük maliyetli bir katalizör olarak yaygın şekilde ilgi görmüştür[64,65]. Bant genişliğine bağlı olarak,  $TiO_2$  morötesi bölge yakınındaki ışık tarafından aktif hale getirilir ve su ile etkileşip hidroksil ( $OH^-$ ) kökleri üreten, oluşan boşlukların kuvvetli bir oksitlenme enerjisine sahiptir. Çoğu organik kirleticiyi parçalayabilecek boşluk ve ( $OH^-$ ) köklerinin her ikisi de oksitlenmeye aracı olacak şekilde çalışır.

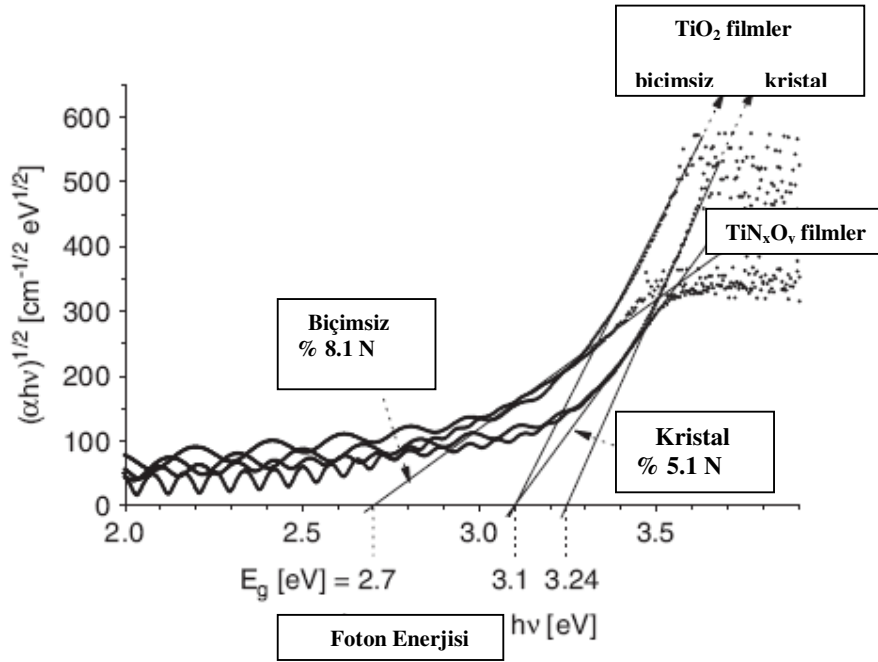
$TiO_2$  en iyi fotokatalitik malzeme olarak bilinir. Bu malzemenin temel dezavantajı fotokatalitik etkinliğini çalışır hale getirmek için morötesi ışığa ihtiyaç

duymasıdır.  $\text{TiO}_2$  malzemenin fotokatalitik aktivitesi katkılama ile geliştirilebilir. Günümüzde iki çeşit katkı maddesi kullanılmaktadır: (i) V, Cr, Mn, Fe gibi geçiş metallerinin katyonları ve (ii)  $\text{N}^-$ ,  $\text{C}^-$ ,  $\text{F}^-$  gibi gaz atomlarının anyonları[60].

$\text{TiO}_2$  filmler gibi geniş bant aralığına sahip yarıiletken oksitler optik özelliklerinden ötürü talep görmektedirler. Filmin yüksek kırılma indisi ve kızılötesi bölgedeki mükemmel saydamlığı onu dielektrik girişim filtresi olarak çok uygun bir bileşik yapmaktadır. Bu tür filmler kontrol edilebilirlik özelliğinden dolayı seramik hedeflerden DC magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanırlar. Seramik titanyum oksit hedefler ise  $\text{TiO}_2$  rutile tozun soğuk sıkıştırılmasıyla elde edilir. Artan  $\text{O}_2$  mol kesri kaplanan tabakalarda ve kırılma indisinde azalmaya neden olur. Aynı zamanda artan mol kesri ile birlikte bant aralığı genişliği artar[66].

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B_i^{1/2}(h\nu - E_g) \quad (3.45)$$

$\text{TiO}_2$  temelli filmlerin optik bant genişliği yukarıdaki ifade ile verilmektedir. Burada  $B_i$ , direkt olmayan bir geçiş için soğurma katsayısı[67],  $h\nu$  foton enerjisi,  $\alpha$  iletim T 'ye bağlı soğurma sabitidir ( $T = \exp(-\alpha d)$ , d film kalınlığı olmak üzere). Burada  $E_g$ 'deki azalma ve soğurmanın görünür bölgeye kaymasının gelişmiş hidrofilik filmler üretmek için yeterli olmadığını söylemek gereklidir. Daha gelişmiş hidrofilik yapı baskın anatase fazındaki  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  filmlerle sunulmalıdır.

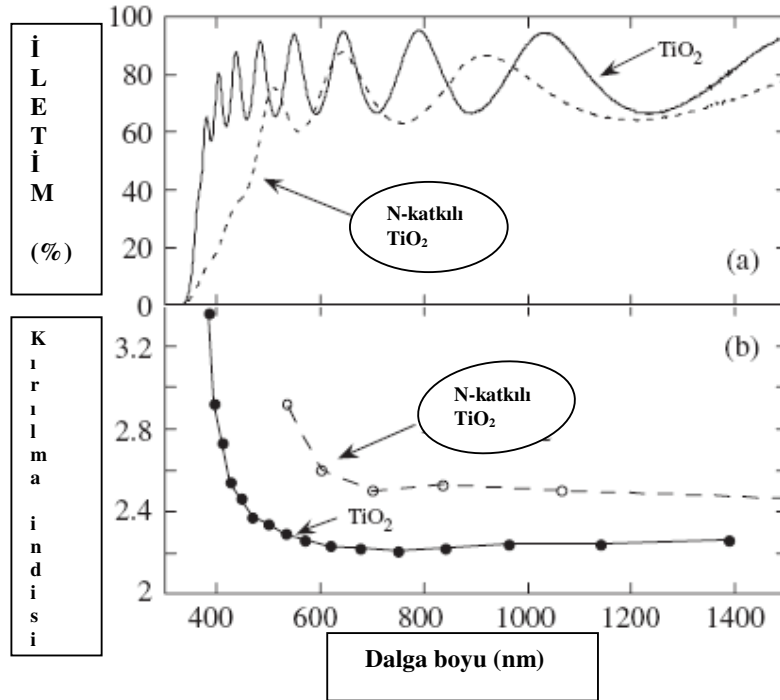


Şekil 3.15. Görünür bölgeden morötesi bölgeye geçiş spektrumunun değerlendirilmesiyle elde edilen  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  filmlerin optik bant aralıkları

$\text{TiO}_2$  malzemenin kırılma indisi, rf magnetron saçtırma metodunda  $\text{N}_2$  gazını bir reaktif gaz olarak kullanarak nitrojen katkılama ile kontrol edilebilir. Kırılma indisi  $n$  ve film kalınlığı  $d$  iletim spektrumundan elde edilebilir. Bu filmlerin elektriksel iletkenliği termal buharlaştırma metoduyla hazırlanan alüminyum aralık elektrotları ile ölçülebilmektedir. Reaktif saçtırma esnasında Ar saçtırma gazı ve  $\text{O}_2$  reaktif gaz olarak kullanılır. Yaklaşık  $500\text{ }^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında hazırlanan  $\text{TiO}_2$  filmlerin optik iletim spektrumu şekil 3.16'da kesiksiz çizgilerle gösterilmiştir. Numunenin kalınlığı yaklaşık  $700\text{ nm}$ 'dir. Aynı zamanda  $\text{TiO}_2$  filmin ortalama iletiminin görünür ve yakın kızılötesi bölgede yaklaşık olarak % 70'i geçtiği söylenebilir. Bu  $\text{TiO}_2$  malzemenin solar hücrelerde koruyucu bir malzeme olarak kullanılabilmesi manasına gelir. Filmin kırılma indisi şekil 3.16 (b)'de kesiksiz çizgilerle gösterilen şekliyle  $400\text{-}1400\text{ nm}$  dalga boyu aralığında 2.2 ile 3.4 arasında değişir. Örneğin  $\lambda = 550\text{ nm}$ 'de kırılma indisi 2.3 olmaktadır[68].

N-katkılı  $\text{TiO}_2$  filmlerin optik iletim spektrumu ve kırılma indisi şekil 3.16 (a)'da kesikli çizgilerle ve şekil 3.16 (b)'de açık çemberlerle gösterilmiştir. Bu numunenin kalınlığı yaklaşık  $300\text{ nm}$ 'dir. N-katkılı  $\text{TiO}_2$  filmlerin ortalama iletimi

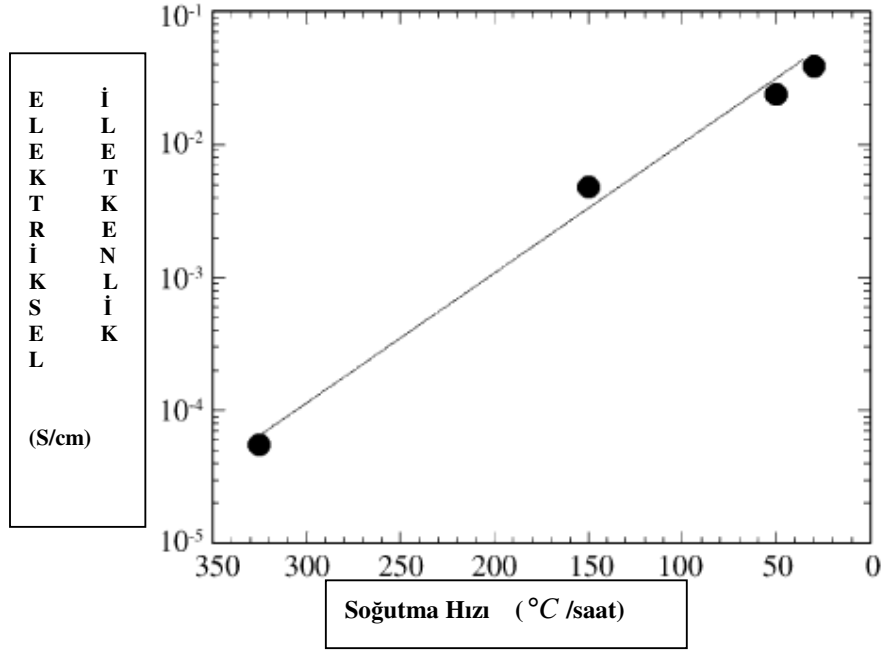
yaklaşık olarak %60'ı geçmektedir. N-katkılı  $\text{TiO}_2$  filmlerin iletim spektrumu 600 nm'den daha küçük dalga boylarında optik soğurma göstermektedir. Görünür bölgedeki ekstra soğurma katılan nitrojen tarafından indüklenir. N-katkılı  $\text{TiO}_2$  filmin kırılma indisi 600-1400 nm dalga boyu aralığında 2.5 ile 2.6 arasında değişmektedir. Kırılma indisinin değeri yukarıda tanımlanan  $\text{TiO}_2$  filmin kırılma indisinden büyük olmaktadır. Bu sonuçlar  $\text{TiO}_2$  filmin kırılma indisinin  $\text{N}_2$  gazını bir reaktif gaz olarak kullanarak kontrol edilebileceğini göstermektedir[68].



Şekil 3.16.  $\text{TiO}_2$  ve N-katkılı  $\text{TiO}_2$  filmlerin optik iletim ve kırılma indisi spektrumları

Katkısız  $\text{TiO}_2$  kristallerin iletkenliği  $10^{-13}$  S/cm'den küçüktür[69]. Elektriksel iletkenliği geliştirmek için titanyum oksit filmler, filmin hazırlanmasından sonra altlığın değişen soğutma hızları ile hazırlanır. Şekil 3.17  $\text{TiO}_2$  filmlerin karanlık iletkenliğini altlığın soğutma hızının fonksiyonu şeklinde göstermektedir. Numuneler yaklaşık  $650^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında hazırlanmıştır ve  $\sim 325^\circ\text{C}$ /saat soğutma hızı  $\text{TiO}_2$  filmlerin fabrikasyonu sırasında kullanılan olağan koşuldur. Şekil 3.17'de gösterildiği gibi,  $\sim 325^\circ\text{C}$ /saat soğutma hızındaki elektriksel iletkenlik  $\sim 5.6 \times 10^{-5}$  S/cm,  $30^\circ\text{C}$ /saat soğutma hızındaki ise  $\sim 3.9 \times 10^{-2}$  S/cm'dir.

Bunun yanı sıra,  $\text{TiO}_2$  filmlerin nitrojen ile katkılanması iletkenliği geliştiren metotlardan biri olarak gözükmektedir. Yaklaşık  $500^\circ\text{C}$  altlık sıcaklığında hazırlanan N-katkılı  $\text{TiO}_2$  filmin iletkenliği  $2.5 \times 10^{-4}$  S/cm'dir[70].  $\text{N}_2$  bulunan ortamda ve hava ortamında ısıl olarak tavllanmış  $\text{TiO}_2$  filmlerin elektriksel iletkenliği tablo 3.4'te özetlenmiştir[68].



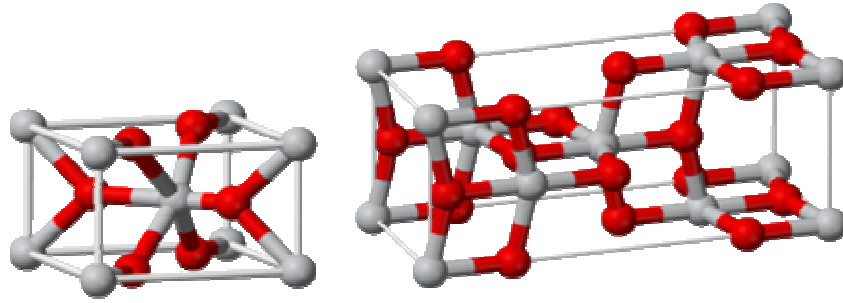
Şekil 3.17.  $\text{TiO}_2$  filmlerin elektriksel iletkenlikleri

|   | Elektriksel İletkenlik (S/cm) |
|---|-------------------------------|
| Kaplanmış ilk hal                           | $1.4 \times 10^{-6}$          |
| $\text{N}_2$ bulunan ortamdaki ısıl tavlama | $4.5 \times 10^{-2}$          |
| Hava ortamındaki ısıl tavlama               | $2.2 \times 10^{-6}$          |

Tablo 3.4. Kaplanmış ilk haldeki ve ısıl olarak  $\text{N}_2$  ve hava ortamında ısıl olarak tavllanmış  $\text{TiO}_2$  filmlerin elektriksel iletkenlikleri

Rutile  $\text{TiO}_2$  'in en sık rastlanan doğal biçimidir. Rutile bilinen mineraller arasında en yüksek kırılma indisine sahip olanıdır (2.7 [71]) ve yüksek dispersiyon gösterir. Diğer mineral formları anatase ve brookite olarak bilinir. Bu minerallerin

hepsi aynı kimyasal formüle fakat farklı yapılar sahiptirler. En az rastlanan yapı anatase yapısıdır. Belli bazı yüksek sıcaklıklarda bu yapılar birbirine dönüşmektedirler. Örneğin  $915^{\circ}\text{C}$  civarında anatase yapı otomatik olarak rutile yapıya dönüşür. Ya da  $750^{\circ}\text{C}$  civarında brookite yapı rutile yapıya dönüşmektedir. Rutile ve anatase yapıların her ikisinde fotokatalitik aktivite gösterir. Aşağıdaki şekilde rutile ve anatase yapıların kristal şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Sırasıyla rutile ve anatase yapıların kristal şekilleri

Çoğu deneysel çalışma anatase titanyum dioksit'in anatase fazın yüzeyinde elektron boşluk yeniden birleşimlerinin daha yavaş olmasından ve organik bileşikler için görece yüksek afinitesinden dolayı rutile titanyum dioksitten daha verimli bir katalizör olduğunu göstermiştir[72]. Bu farklılık anatase yapının rutile yapıdan daha geniş bant aralığına sahip olmasına bağlanır (anatase için 3.2 ve rutile için 3.03). Bu çalışmalar aynı zamanda yaklaşık %80 oranında anatase içeren bir rutile anatase karışımının da saf anatase titanyum dioksitten daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiğini söylemektedir[73]. Hidrofilite temininde anatase fazın oluşumu rutile fazın oluşumundan daha çok arzu edilen bir durumdur. Rutile fazın hidrofiliteyi düşürdüğü gözlenmiştir çünkü rutile fazın oluşumu hidroksil kökleri üretilmesinde verimli değildir. Anatase  $\text{TiO}_2$  altlık sıcaklığını değiştirerek elde edilebilir. Kristal yapısı şekilsiz fazdan kristal faza altlık sıcaklığını kontrol ederek değiştirilebilir. Bununla beraber filmin kristal yapısı üzerinde altlık malzemelerin etkisi nadiren rapor edilmiştir[74].

$\text{TiO}_2$  en yaygın çalışılan geçiş-metal oksitlerden biridir. Anatase  $\text{TiO}_2$ , onu gaz sensörleri[75,76], solar hücreler[77,78] ve hafıza hücre kondansatörlerindeki dielektrikler için gelecek vadeden bir malzeme olarak sunan özelliklere sahiptir. Bu

filmler yüksek dayanıklılık ve kırılma indisi gösterir; böylece yansıtıcı olmayan kaplamalar[79], çok katmanlı optik kaplamalar[80] ve optik dalga yatakları[81] gibi uygulamalar için uygundur.

TiO<sub>2</sub> ince filmler, üstün kimyasal kararlılıkları, organikler ve kirleticilerin fotokatalitik bozunması, mekanik sağlamlık, yüksek kırılma indisi sayesinde optik iletimleri ve güçlü redoks kabiliyetlerinden ötürü hidrofilitate[82], kendi kendini temizleme[83], optik kaplamalar[84] ve hava ve toksik gazların arıtılması[85] gibi fotokataliz uygulama alanlarında yaygın biçimde araştırılmışlardır.

Sol-gel proses[86], kimyasal buharla kaplama[87], iyon-yardımlı kaplama[88] ve saçırma [89] gibi çok sayıda teknik TiO<sub>2</sub> ince filmleri kaplamak için kullanılmıştır.

Bu çalışmada hedef yapı olarak TiNO<sub>x</sub> kompozisyonun seçilmesinin nedenini aşağıda ana hatları ile maddeler halinde verilmektedir.

1. Yüksek absorpsiyon ( $\alpha$ ), düşük emisyon ( $\epsilon$ ).
2. Yüksek sıcaklıklarda oksitlenme direnci.
3. Yüksek sıcaklıklarda kararlılık ve kolay bozunmayan yapı.
4. Basit, ucuz, çevresel kirliliği az ve kontrol edilebilir kaplama tekniği.

TiNO<sub>x</sub> hedef yapının diğer soğurucu tiplerine göre avantaj ve dezavantajları Tablo 3.5, Tablo 3.6 ve Tablo 3.7'de görülmektedir[90].

| Malzeme                                     | Substrat                       | Fabrikasyon                | Absorbsiyon<br>( $\alpha$ ) | Emisyon<br>$\varepsilon$ (100 °C) | Kararlılık<br>(°C) |              |
|---|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------|
|   |                                |                            |                             |                                   | Vakum              | Hava         |
| Kalınlık duyarlı tayfsal seçici             | Al                             | Boya                       | 0.92                        | <0.015                            |                    | <135         |
| PbS   | Al                             | Buharlaştırma              | 0.93-0.99                   | 0.21-0.10                         |                    | 200          |
| NiCrO <sub>x</sub>                          | Paslanmaz çelik<br>Cu/Poliamit | Piroliz<br>Saçtırma        | 0.8<br>0.92-0.93            | 0.14<br>0.06                      |                    | <200<br><200 |
| Renkli paslanmaz çelik                      | Paslanmaz çelik                | Kimyasal dönüşüm           | 0.62-0.93                   | 0.1                               |                    | <200         |
| Siyah nikel<br>NiS-ZnS                      | Çelik<br>Ni kaplı çelik        | Elektrokaplama             | 0.88-0.96                   | 0.03-0.10                         |                    | <200         |
| Ni-Sn                                       | Cu                             | Elektrokaplama/<br>Sol-gel | 0.92-0.98                   | 0.08-0.25                         |                    | 300          |
| Grafit film<br>$a-C:H/Cr$<br>$a-C:H$        | Cu<br>Al                       | MF-pulsulu<br>PVD-PECVD    | 0.92<br>0.876               | 0.025<br>0.061                    |                    | 250<br>250   |
| Ge silikon içinde Si bağlayıcı<br>PbS       | Cu veya<br>Paslanmaz çelik     | Boya                       | 0.91<br>0.83<br>0.96        | 0.7<br>0.7<br>0.7                 |                    | 300          |
| Ag dielektrik                               | Al                             | Biomimetic sol-<br>gel     |                             |                                   |                    | 300          |
| Siyah bakır<br>$BiCu-Cu_2O:Cu$              | Cu                             | Elektrokaplama             | 0.97-0.98                   | 0.02                              | 370                | 250          |
| Siyah krom<br>$Cr-Cr_2O_3$                  | Ni-Cu<br>Cu                    | Elektrokaplama             | 0.97                        | 0.09                              | 400                | 350          |
| $Mo/Cr_2O_3$                                | çelik                          |                            | 0.95                        | <0.30                             |                    | 425          |
| $TiNO_x$                                    | Cu                             | ARE                        | 0.92                        | 0.06                              | 400                |              |
| CuMnO <sub>4</sub> /silika                  | Cam, Si                        | Sol-gel                    | 0.6                         | ~ 0.29-0.39                       |                    |              |
| Cr,Fe,Mo,PÇ,Ta,<br>Ti,W silisitler          | Bulk Cu<br>Saçtırılmış Cu      | DC reaktif<br>saçtırma     | 0.76-0.82<br>0.81-0.86      | 0.02-0.3                          |                    | 400<br>250   |
| Cr,Fe,Mo,PÇ,Ta,<br>Ti,W silisitler          | Bulk Cu<br>Saçtırılmış Cu      | DC reaktif<br>saçtırma     | 0.76-0.81<br>0.84-0.90      | 0.02<br>0.035-0.06                |                    | 400<br>250   |
| $Ni-NiO_x$                                  | Al                             | Reaktif saçtırma           | 0.96                        | 0.10                              |                    | 300          |
| Ni pigmentli Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al                             | Anodizasyon                | 0.85-0.97                   | 0.08-0.21                         |                    | 300-400      |

PÇ:  
Paslanmaz çelik

Biomimetic:  
Doğayı yansıtan

Tablo 3.5. Bazı orta sıcaklık solar soğurucuların karakteristik özellikleri

| Malzeme  | Substrat                  | Fabrikasyon             | Absorbsiyon<br>( $\alpha$ ) | Emisyon<br>$\varepsilon(100^\circ\text{C})$ | Kararlılık<br>( $^\circ\text{C}$ ) |                 |
|--|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|---|------------------------------------|-----------------|
|  |                           |                         |                             |   | Vakum                              | Hava            |
| Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>SiO <sub>2</sub> AR           | Mo-Ni-<br>Paslanmaz çelik | RF saçtırma             | 0.94                        | 0.07  | 500                                | 350-400         |
| Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  |                           |                         | 0.94                        | 0.04  |                                    |                 |
| Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | Ni veya Al                | RF saçtırma             | 0.96                        | 0.16 (350)                                  | 350-500                            |                 |
| W-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | Çelik                     | RF saçtırma             | 0.97-0.98                   | 0.1-0.07(400)                               | 500                                |                 |
| W-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   |                           | CVD                     | 0.85                        | 0.04  |                                    |                 |
| Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | Cu                        | RF saçtırma             |                             |   |                                    | 600             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                           |                         | 0.90-0.98                   | 0.08  |                                    | 600             |
| Duble<br>Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | Cu                        | DC saçtırma             | 0.96                        | 0.06 (350)                                  | 500                                | 350-500         |
| Paslanmaz çelik-AlN  |                           |                         | 0.95                        | 0.10 (350)                                  | 500                                |                 |
| Mo-AlN   |                           |                         |                             |   |                                    |                 |
| W-AlN  |                           |                         | 0.92-0.94                   | 0.08-0.10(350)                              | 500                                |                 |
| Kuazikristaller<br>Çok katmanlı<br>sermet                          | Cu, Si                    |                         | 0.90                        | 0.025                                       | 500                                | 400             |
|  |                           |                         | 0.86-0.92                   | 0.031-0.05                                  | 550                                |                 |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / Si-Ge / Ag                        | Paslanmaz<br>çelik, Al    | CVD                     | 0.890                       | 0.0389 (300)                                |                                    | 650 (He)        |
| Ni:SiO <sub>2</sub>  | Al, Cu                    | Reaktif DC<br>saçtırma  | 0.90-0.96                   | 0.0545 (500)                                |                                    | 400-800<br>(Ar) |
| Cr:SiO   |                           |                         |                             | 0.03-0.14                                   |                                    |                 |
| Al-AlN <sub>x</sub> -AlN   | Paslanmaz çelik           | Reaktif DC              | 0.97                        | 0.10  | 500                                |                 |
| CuO  | Cu, Paslanmaz<br>çelik    | Elektrokaplama          | 0.91                        | 0.18  |                                    | <400            |
| Ag / CuO / Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>CeO <sub>2</sub> // | Paslanmaz çelik           | Organo-metalik<br>sprey | 0.9                         | 0.1   | 700                                | 500             |
| CeO <sub>2</sub> // Ag / Pt / CuO /                                |                           |                         | 0.86-0.88                   | 0.1   | 775                                | 550             |
| Rh / Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // Ag / Pt /                   |                           |                         |                             |   |                                    |                 |
| CeO <sub>2</sub> // CuO / CoO                                      |                           |                         | 0.88-0.92                   | 0.06-0.12                                   | 700                                | 500             |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // Pt                               |                           |                         |                             |   |                                    |                 |
| Siyah kobalt   |                           |                         |                             |   |                                    |                 |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Co                                |                           |                         | 0.96-0.92                   | 0.71-0.017                                  |                                    | 400-650         |
| Ni-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Co                             |                           |                         | 0.95                        | 0.10  |                                    |                 |

Tablo 3.6. Bazı yüksek sıcaklık solar soğurucuların karakteristik özellikleri

| Malzeme                      | Substrat           | Fabrikasyon | Absorbsiyon<br>( $\alpha$ ) | Emisyon<br>$\varepsilon(100^\circ C)$ | Kararlılık<br>( $^\circ C$ ) |         |
|------------------------------|--------------------|-------------|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------------|---------|
|                              |                    |             |                             |                                       | Vakum                        | Hava    |
| Siyah moly<br>$Mo - MoO_2$   |                    | CVD         | 0.94                        | 0.30 (500)                            | 500                          | 350     |
| Siyah tungsten<br>$W - WO_x$ |                    | CVD         | 0.83                        | 0.15                                  | 800                          |         |
| $Au / TiO_2$                 | Paslanmaz çelik    | Sol-gel     | 0.85                        | 0.01 (400)                            | >500                         |         |
| Au/MgO                       | Mo/Paslanmaz çelik | RF saçtırma | 0.90-0.93                   | 0.04-0.1                              |                              | 400     |
| $ZrC_xN_y$                   | Al                 |             | 0.85                        | 0.074 (325)                           | 600                          | 125     |
| $Al_2O_3 / ZrC_xN_y / Ag$    |                    |             | 0.91                        | 0.05 (325)                            | 700                          | 175     |
| $ZrO_x / ZrC_x / Zr$         | Paslanmaz çelik    |             | 0.90                        | 0.05 (20)                             | 700                          |         |
| TiN                          | Cu, Al             | DC reaktif  |                             | 0.14-0.40                             |                              | 500     |
| $Ti_{1-x}Al_xN$              |                    | saçtırma    | 0.80                        |                                       |                              | 750-900 |
| $M_bO_c + M'Fe_2O_4$         | Ni-Mo<br>alaşım    | Boyama      | >0.90                       | >0.45                                 |                              | 700     |
| $VB_2, NbB_2, TaB_2,$        | Cam                | Arc plazma  |                             |                                       |                              | 1060    |
| $TiB_2, ZrB_2, LaB_6,$       |                    | DC reaktif  | 0.99                        | 0.95-0.97                             | 2300-3040<br>(MP)            |         |
| $WSi_2, TiSi_2,$             |                    | Saçtırma    |                             |                                       |                              |         |
| $Si_3N_4$ AR- $ZrB_2$        | $ZrB_2$            | CVD         | 0.88-0.93                   | 0.08-0.10                             |                              | 500     |
| C-Dokulu Cu                  | Cu                 |             | 0.9                         | 0.04 (20)                             | 400                          |         |
| Dokulu Ni                    | Ni                 |             | $0.92 \pm 0.2$              | $0.09 \pm 0.02$                       |                              | <300    |
| Dokulu Paslanmaz çelik       |                    |             | $0.93 \pm 0.02$             | $0.22 \pm 0.02$                       | >440                         |         |
| Dokulu Cr                    | Paslanmaz çelik    |             | 0.80-0.90                   | 0.10-0.30                             |                              | <500    |
| W sakal kılı şeklinde teller | Cr                 |             | 0.98                        | >0.26                                 | 550                          |         |
| Mo,Rh,Pt,W,HfC,Au            |                    |             |                             |                                       |                              | >600    |
| $NiO_x, CoO_x$               |                    |             |                             |                                       |                              | 800     |

Tablo 3.7. Bazı yüksek sıcaklık solar soğurucuların karakteristik özellikleri

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Örnek Hazırlanması

Ticarileşmenin erken safhaları boyunca neredeyse tüm solar soğurucular kimyasal ve elektrokimyasal dönüştürme süreçleri ile üretilmişti. Bazı ıslak kimyasal yöntemlerin yüksek sıcaklıklarda kararlı ve aynı zamanda düşük termal emisiyona sahip soğurucu ihtiyacını karşılamak için uygulanması zordu. Bugünlerde birçok solar soğurucu farklı vakum teknikleri ile üretilmektedir. Bugünün vakum teknolojileri daha düşük maliyetlerle ve ıslak kimyasal dönüştürme süreçlerine kıyasla daha az miktarda malzeme kullanarak karakterize edilmektedir. Saçtırma en yaygın biçimde kullanılan vakum tekniklerinden biridir. Bu teknik, 1990'ların başlarında geniş ölçekte solar soğurucu uygulamaları için geliştirildi. Bu durum daha ucuz ve çevre dostu ürünler kadar optik özelliklerinde gelişmesine yol açmıştır.

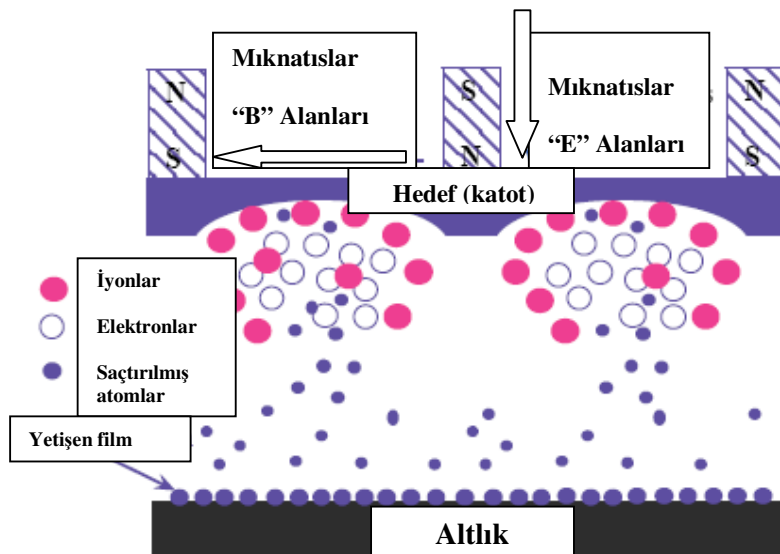
#### 4.1.1. Saçtırma (Sputtering)

Saçtırma vakum teknolojisine dayalı en yaygın kullanılan film kaplama tekniklerinden biridir[91]. Kompozit kaplamalar kimyasal buharla tortulama [36,37], elektroliz ile kaplama[7,9], anodizasyon[92,93] gibi geniş bir ölçekte çeşitli tekniklerle üretilebilir. Bu iki kimyasal kaplama yönteminin maliyeti düşüktür, bu yüzden yaygın olarak kullanılırlar. Bununla beraber iki kaplamanın da emisyonu yüksektir. Saçtırma diğer kimyasal yöntemlerle kıyaslandığında temiz bir süreçtir. Kimyasal yöntemler çok miktarda atık madde üretirler ve buna karşılık saçtırma işleminde çok az miktarlarda malzeme kullanılır. Saçtırma tekniği saf metaller ve alaşımlardan oksitler gibi bileşiklere kadar birçok farklı çeşitte film üretmek için kullanılabilir. 1970'lerde gelişen saçtırma teknolojisi seçici kaplamalar için özellikle daha düşük emisyon ve elektrokimyasal metotlara nispeten daha az çevresel kirlilik gibi gelişmiş solar performansıyla kullanılmıştır[94].

#### 4.1.2. Saçtırma Süreci ve DC Düzlemsel Saçtırma

Saçtırma birçok çalışma parametresiyle birlikte karmaşık bir süreçtir. Basit bir dc saçtırma sisteminde hedef, kaplanacak malzeme görevi yapar. Argon en sık kullanılan saçtırma gazıdır. Mikroskobik olarak, boşaltım bölgesindeki argon

iyonları hedef plakasına çarpar ve nötr atomları enerjik çarpışmalara gönderir. Bu atomlar boşaltım bölgesine nüfuz ederler. Sonunda altlık üzerine yetişen film olarak atomlar halinde kaplanırlar. Argon gazının kaplanacak filmde istenmeyen bileşimleri uzaklaştırmak için kullanıldığını bilmek önemlidir. Aynı zamanda bu gaz sayesinde hedefe çarpan iyonlar saçırma verimini arttıracak şekilde olabildiğince fazla hedef atomunu vurup yıkabileceklerdir. Magnetron saçırma tekniği 1970'lerde mıknatısları hedef malzemenin arkasına yerleştirerek gelişmiştir. Magnetron saçırma kavramı bir magnetik alan yardımıyla elektronları hedefe yakın bölgede tuzaklamaktan geçer. Manyetik alanın olmadığı durumlarda birçok elektron duvarlardaki yeniden birleşimlerde kaybolur. Manyetik alan vasıtasıyla elektronlar hedefe yakın şekilde spiral bir yol boyunca hareket ederler. Bu daha fazla gazın iyonlaştığı ve bunu takiben kaplama verimliliğinin arttığı manasına gelir. Bu aynı zamanda plazmayı muhafaza etmek için magnetron olmayan bir sisteme kıyasla daha düşük argon gazı basıncı gerektiği gerçeğini de ortaya çıkarır. Manyetik alan hedefe yakın konumda elektronların tuzaklanması sonucu buradaki plazmayı bir araya getirir ve yoğunlaştırır. Bu, daha büyük boşaltma akımına, artan saçırma kaplama oranlarına ve alt tabakanın elektron bombardımanında azalmaya neden olur. Magnetron saçırma şimdilerde sıkça ticari olarak pratik edilmiş bir metottur. Başarısındaki ana unsur ulaşılan yüksek kaplama oranlarıdır. Şekil 4.1 DC düzlemsel magnetron saçırma sürecinin şematik bir çizimini göstermektedir.



Şekil 4.1. DC düzlemsel magnetron saçırma sürecinin şematik çizimi

### 4.1.3. Reaktif Saçtırma

Reaktif saçtırma, hedef malzeme ile etkileşecek bir gaz ekleyerek hedeften farklı kimyasal tertibe sahip filmler elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. En bilinen gaz oksit film oluşturmak için argonla karıştırılan oksijendir.

Reaktif saçtırmada histerezis davranış önemli bir fenomendir. Genel bir histerezis süreç reaktif gazın, diyelim ki oksijen, çeşitli akış oranlarıyla değişen sistem basıncı tarafından resmedilir. Tipik olarak, artan oksijen oranıyla ölçülen eğri azalan oksijen akışıyla ölçülenle çakışmaz. İki hedefli modellerde artan oksijen akışı boyunca iki kritik nokta vardır. Oksijen akışı kritik oksijen akışından küçükken hedef metaliktir, bu yüzden metalik atomlar saçtırılır ve altlık üzerinde bir alaşım oluşturulur. Böylece bu, “metalik mod” olarak adlandırılır. Oksijen akışı kritik noktadan büyükken metalik hedef yüzeyi üzerindeki oksit oluşumu tarafından bozular. Bu yüzden “alaşım modu” olarak adlandırılır. Metal hedefler için daha yüksek sekonder-elektron emisyonuna bağlı olarak kritik nokta düştükten sonra hedef voltajı “alaşım moduna” yerini bırakır.

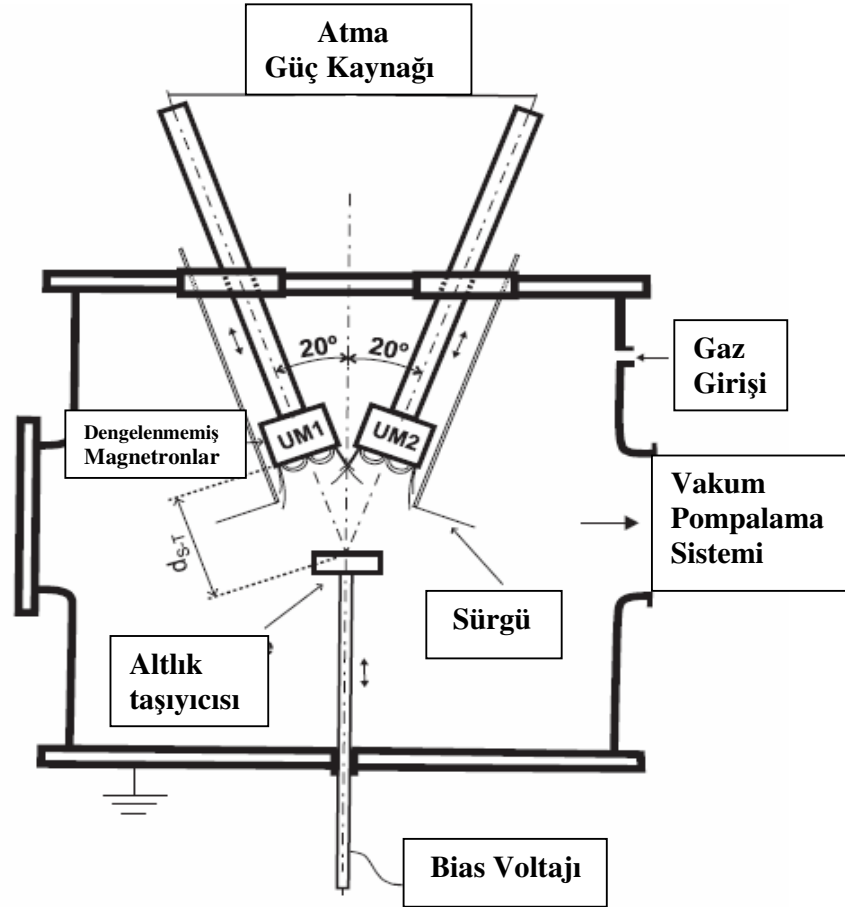
Geçen yıllar boyunca titanyum oksit malzemeyi nanoparçacıklar[95], nano sakal kılı biçimindeki yapılar[96], nanokablolar[97] ve nanoşeritler[98] biçiminde sentezlemek için birtakım yöntemler geliştirilmiştir. Kimyasal yaklaşımlar yüksek ısı tavlama sıcaklıklarına ve organik belirti ve karışımların safsızlık birleşimlerinden kaynaklanan ilave sorunlara sahiptir. Diğer taraftan nano yapıların fiziksel yöntemlerle fabrikasyonu zaman alır, karmaşıktır ve litografi sırasında gelen iyon hüzmeleri tarafından ve kimyasal veya iyon aşındırmasıyla kirletilebilir. Reaktif saçtırma[99,100] iyi kontrol edilebilen stokiyometri, yoğunluk, adhezyon ve geniş bir alanda iyi kalınlık homojenliği ile titanyum dioksit ince film elde etmek için kullanılan en faydalı metotlardan biridir.

TiO<sub>x</sub> filmler optik, fotokatalitik, kendi kendini temizleme, buğulanmama ve antibakteriyel[101,102] özelliklerinden dolayı yaygın şekilde araştırılmıştır. Reaktif magnetron saçtırma uzun süreden beri çalışılmasına rağmen[103,104], bir argon ve oksijen karışımındaki oksijen miktarının yeni, daha gelişmiş bir sofistike kontrollü üretimine sahip dc atmalı-reaktif magnetron saçtırma süreci sadece bir başlangıçtır.

TiO<sub>x</sub> filmlerin doğal terkibi, yapısı ve hazırlanması için kullanılan kaplama parametreleri hakkında halen yeterli bilgi sahibi olunamamıştır. Bu yüzden TiO<sub>x ≈ 2</sub> filmlerin dc atmalı-reaktif magnetron saçtırmasının ve özelliklerinin sistematik bir şekilde incelenmesine yüksek derecede ihtiyaç vardır. TiO<sub>x</sub> filmlerin dc atmalı tek ve ikili magnetron cihazlarıyla yapılan bu sistematik araştırmanın temel sonuçları şöyle sıralanabilir[105].

1. Oksijen akış miktarı  $\phi_{O_2}$  tarafından kontrol edilen optik olarak saydam ve stokiyometrik TiO<sub>x ≈ 2</sub> filmlerin reaktif saçtırması, bu filmlerin saçtırıldığı metalikten oksit moda geçişten kaynaklanan düşük kaplama oranlarıyla  $a_D \leq 10$  nm/dak sonuçlanmıştır.
2. Çok ince adımlarla P<sub>O<sub>2</sub></sub> oksijen kısmi basıncının kaplama odasında argon akış oranı  $\phi_{AR}$  ile kontrolü, çığ tipi hedef zehirlenmesinden kaynaklanan P<sub>O<sub>2</sub></sub>'deki bir sıçramayı engeller.
3. İkili magnetronlu bir kaplama sistemi ve P<sub>O<sub>2</sub></sub> kontrolü, saydam stokiyometrik TiO<sub>x ≈ 2</sub> filmler üretmeyi (i) saçtırmanın geçiş modunda ve (ii) %77 saf Ti filme varan yüksek kaplama oranlarında mümkün kılar.
4. Hemen hemen stokiyometrik terkibe sahip, geçiş ve oksit modunda kaplanmış 1  $\mu m$  kalınlıklı TiO<sub>x ≈ 2</sub> filmler iyi kristalize olmuştur ve rutile ve anatase formun her ikisini de veya her ikisinin kombinasyonunu sunarlar.

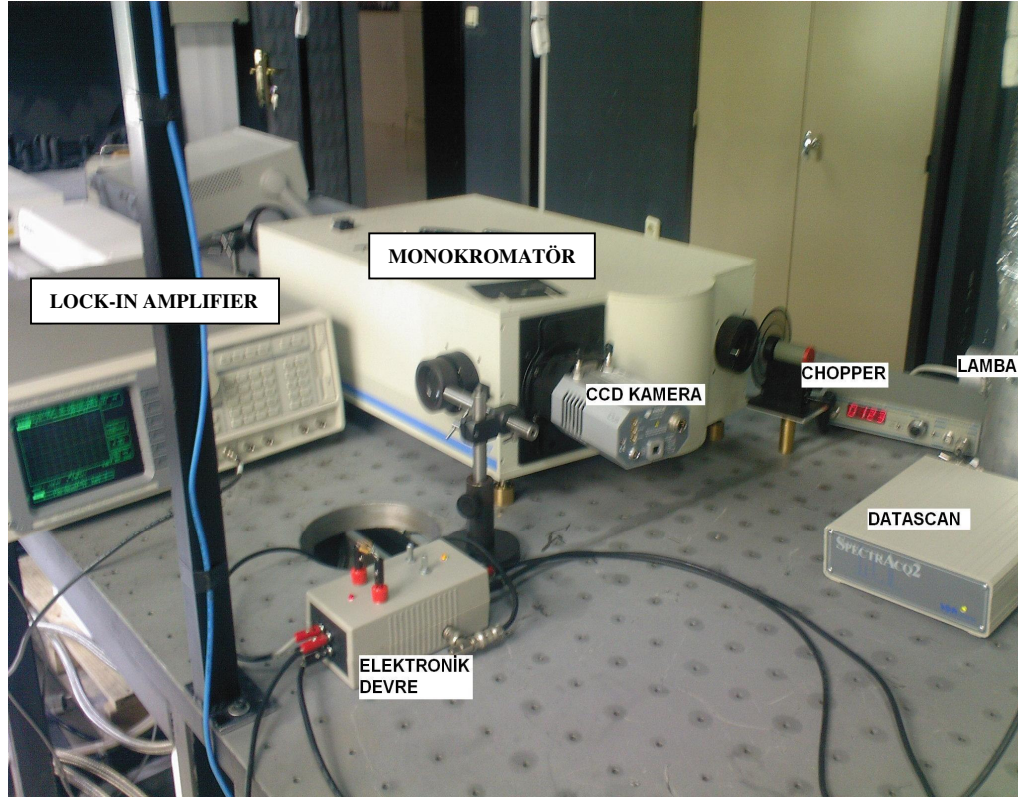
Bahsi geçen iki magnetronlu cihaz aşağıdaki şekilde verilmektedir. Dengelenmemiş magnetronlar altlık ile 20° açı yapacak şekilde yerleştirilmiştir. Tek magnetronlu süreç standart bir asimetrik iki kutuplu modda çalıştırılmıştır. İki magnetronlu düzenlemede ise akış potansiyellerindeki her iki magnetronda aynı atma biriminde tutulur. Atma çevrimi boyunca her magnetron hedef karşılıklı olarak bir anot ve katot gibi davranır. Magnetronlar bir dc-atmalı güç kaynağı tarafından beslenmektedir. Her iki magnetron Ti hedeflerle donatılmıştır. Altlık olarak cam parçaları, Ti veya Si tabakalar kullanılabilir.



Şekil 4.2. Deneysel cihazın sistematik diyagramı

## 4.2. Geçirgenlik Ölçümleri

Kuvars cam altlık, saf Ti, TiN, TiO<sub>2</sub>, nitrojence zengin TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ve oksijence zengin TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> numunelerin geçirgenlik ölçümleri aşağıdaki deney düzeneği yardımıyla yapılmıştır.

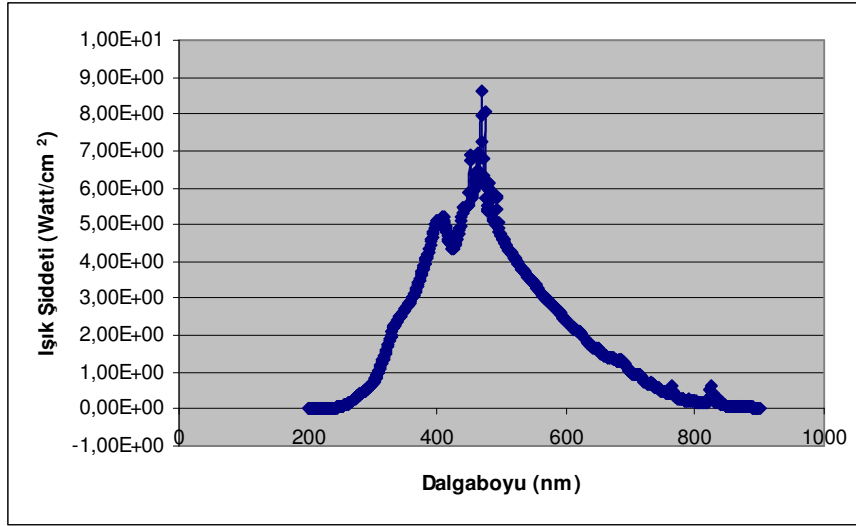


Şekil 4.3. Geçirgenlik ölçümleri için hazırlanan deney düzeneği

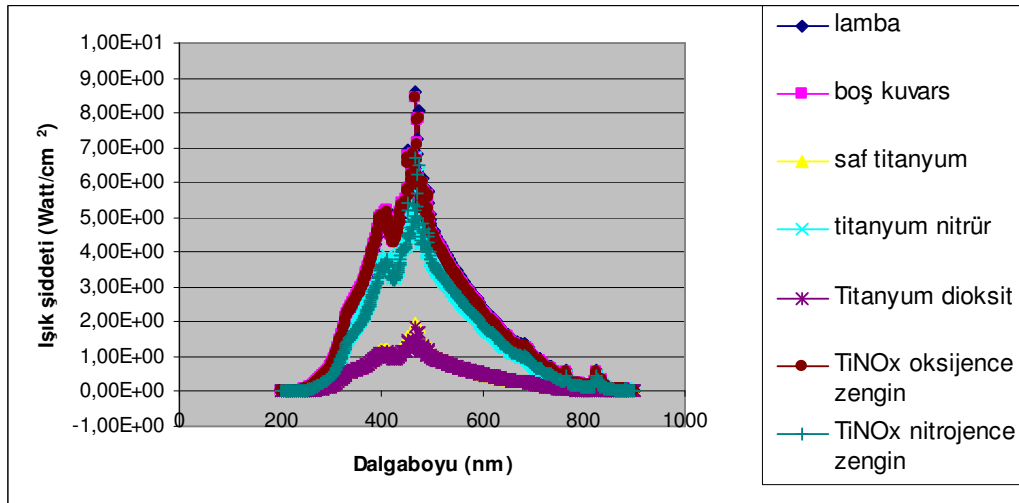
Numuneler üzerine gönderilen görünür ve yakın kızılötesi dalga boylarındaki ışık vasıtasıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir. Numuneler tarafından iletilen ışık miktarı CCD kamera tarafından piksel cinsinden bilgisayar ortamında elde edilmiştir. Kullanılan monokromatörün dalga boyu aralığı yeterince geniş olmadığı için yapılan ölçümler görünür ve yakın kızılötesi bölge ile sınırlı kalmıştır. Geçirgenlik hakkında fikir sahibi olabilmek için denklem (3.17)'de verilen Beer kanunu kullanılmıştır. Numunelerden elde edilen veriler kuvars altlık için yapılan ölçüme bölünerek ( $I/I_0$ ) geçirgenlik grafikleri çizilmiştir. TiO<sub>2</sub>, nitrojence zengin TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ve oksijence zengin TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> numuneler için çizilen grafiklerin literatür bilgilerine uygunluk göstermesi beklenmektedir. Bununla birlikte kaplama esnasında cihazda yaşanan sorunlar

nedeniyle kalınlık kalibrasyonu yapılamadığından birebir bir örtüşmeden bahsetmek olanaksızdır.

Monokromatörden geçerek numunenin üzerine  $\text{cm}^2$  başına düşen ışık şiddeti yani  $(I/I_0)$  ifadesindeki  $I_0$  değerleri  $\text{Watt/cm}^2$  cinsinden şekil 4.4'teki grafikte verilmektedir. Ayrıca kuvars cam altlıktan başlayarak kaplanan tüm numuneler üzerine düşürülen ışığın dedektör tarafından algılanan miktarını ( $I$  değerleri) gösteren ışık şiddeti-dalgaboyu grafiği şekil 4.5'te verilmektedir.

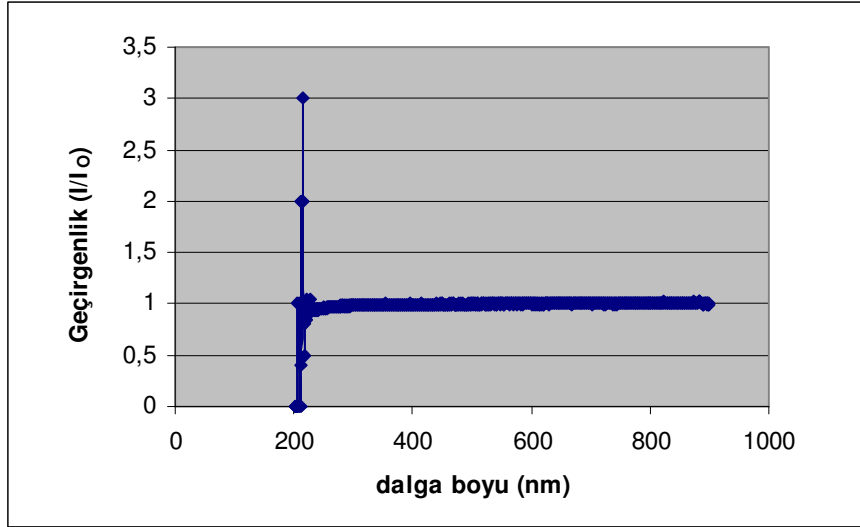


Şekil 4.4. Işık kaynağından çıkan  $\text{cm}^2$  başına ışık şiddeti

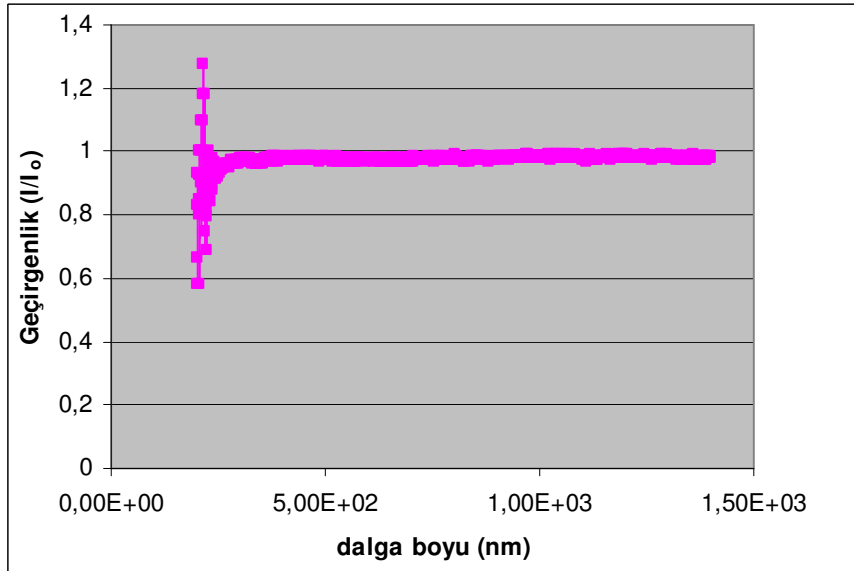


Şekil 4.5. Kaplanan tüm numuneler için elde edilen ışık şiddeti-dalga boyu grafiği

Literatürde, artan oksijen miktarı ile birlikte filmlerin saydamlaşmaya başladığı vurgulanmaktadır. Geçirgenlik ölçümünü gerçekleştirilen oksijence zengin  $TiN_xO_y$  ince filmin şeffaf yapıda olduğu aşağıda verilen grafiklerden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.6. Görünür bölgede oksijence zengin şeffaf  $TiN_xO_y$  ince filmin geçirgenliği

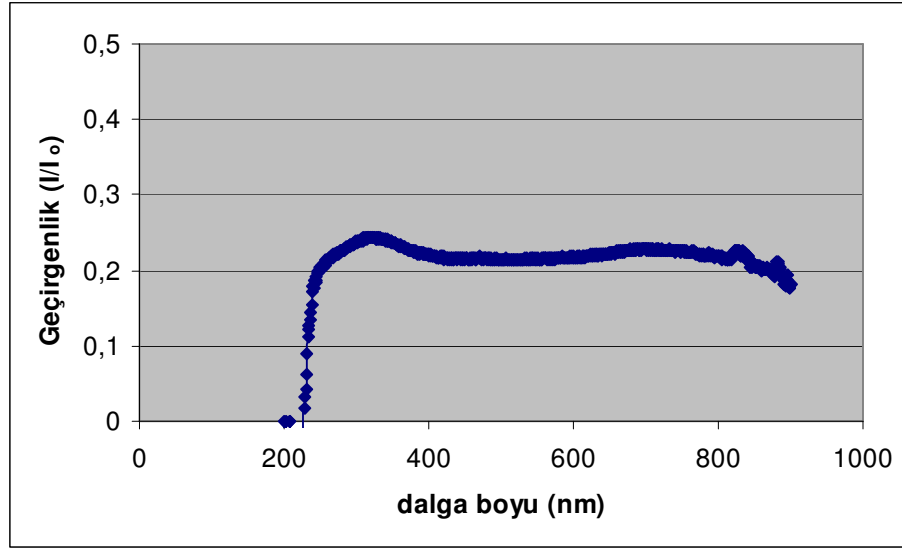


Şekil 4.7. Görünür ve yakın kızılötesi bölgede oksijence zengin şeffaf  $TiN_xO_y$  ince filmin geçirgenliği

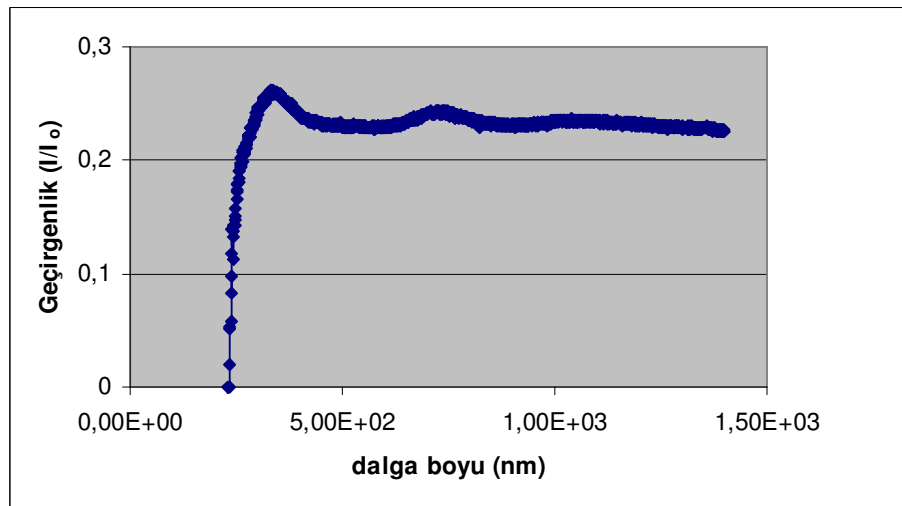
Grafiklerden de görüldüğü gibi artan oksijen miktarı bu numunenin optik bir soğurucu olarak kullanımı için arzu edilen bir durum değildir. Görünür bölgede

maksimum soğurma beklenirken bu numune üzerine gönderilen ışığı neredeyse tamamen geçirmektedir. Bu durum bu numunenin görünür bölgede hiçte verimli bir soğurucu olmadığını ispatlamaktadır.

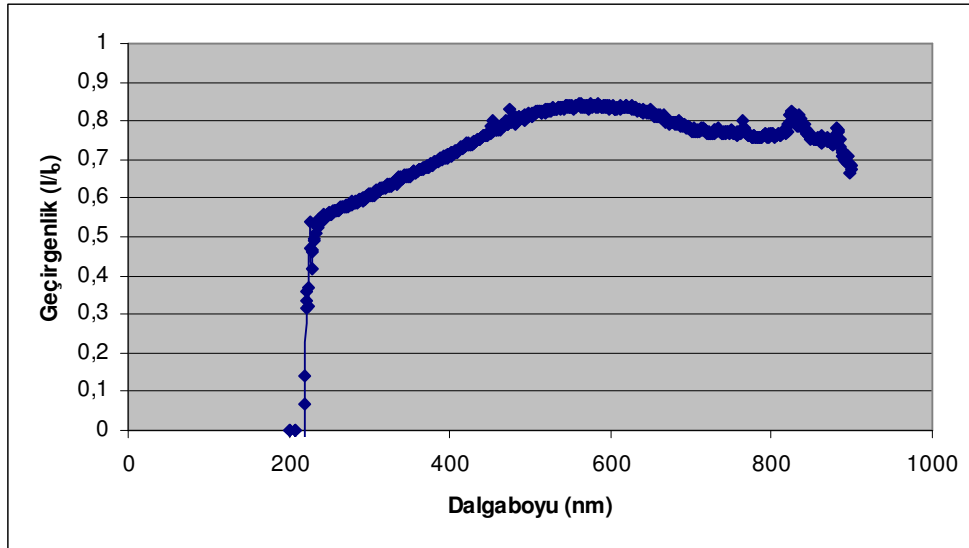
Aşağıdaki grafikler  $TiO_2$  ve nitrojence zengin  $TiN_xO_y$  ince filmlerin geçirgenliklerini göstermektedir.



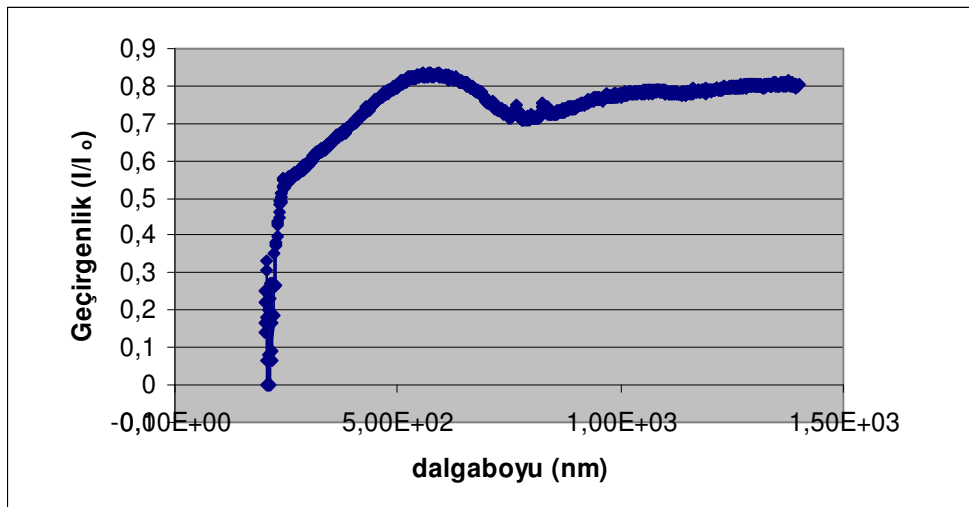
Şekil 4.8. Görünür bölgede  $TiO_2$  ince filmin geçirgenliği



Şekil 4.9. Görünür ve yakın kızılötesi bölgede  $TiO_2$  ince filmin geçirgenliği



Şekil 4.10. Görünür bölgede nitrojen zengin TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ince filmin geçirgenliği



Şekil 4.11. Görünür ve yakın kızılötesi bölgede nitrojen zengin TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ince filmin geçirgenliği

Kalınlık kalibrasyonu yapılmış TiO<sub>2</sub> ince filmlerin geçirgenliğinin yukarıdaki grafiklerde gösterilen dalga boyu aralıklarında nitrojen zengin TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ince filmlere kıyasla daha yüksek olması beklenmektedir. TiO<sub>2</sub> ince filmlerin bant aralığının TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ince filmlerden daha büyük oluşu bu duruma açıklık getirmektedir. Çünkü valans bandından iletim bandına elektron geçişi daha büyük bant aralığına sahip bir malzemede daha zor olacaktır. Böylece malzemeye gelen ışık soğrulmadan iletilecektir. Ancak yukarıda geçirgenlik grafikleri verilen TiO<sub>2</sub> ve nitrojen zengin

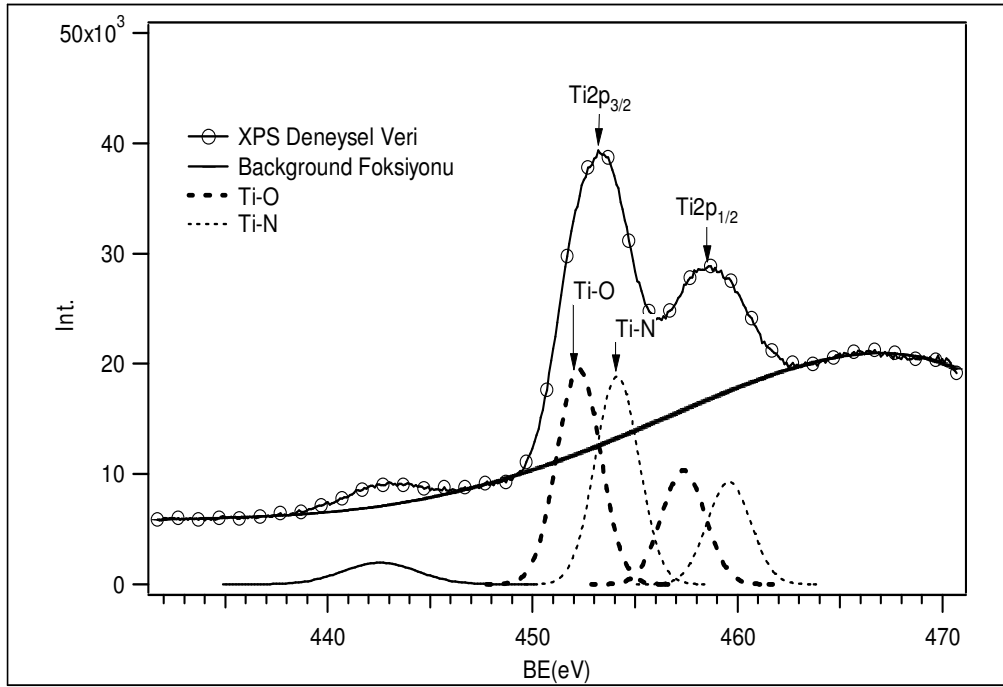
TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> numunelerin gerekli kalınlık kalibrasyonları cihazda yaşanan sorunlar nedeniyle yapılamadığından bu durum gözlenmemiştir. Bu aynı zamanda numunelerin soğurganlıkları hakkındada yorum yapma olanağı sağlamaktadır. Daha çok geçirgenliğe sahip numunede dolayısıyla daha az soğurganlık gözlenecektir.

### 4.3. XPS Analizleri

Aşağıda genel görünümü verilen ve bölüm 3.5.2. 'de ayrıntılarıyla anlatılan deney düzeneği yardımıyla gerçekleştirilen XPS analizlerinin sonuçları şekil 4.13 ve şekil 4.14'te verilmektedir.

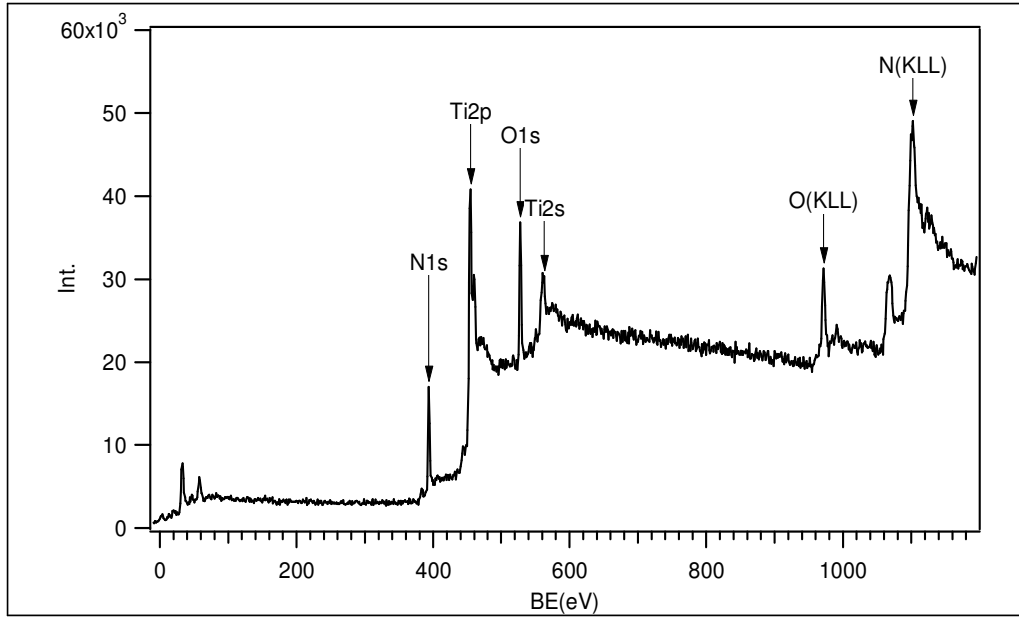


Şekil 4.12. XPS analizleri için kullanılan deney düzeneği



Şekil 4.13. XPS analizi sonuçları

XPS analizinde Ti2p bölgesinden alınan spektrumda Ti filminde Ti atomlarının yaklaşık eşit miktarlarda oksijen ve nitrojen atomlarıyla bileşim oluşturduğu görülmektedir. Oksijen ile bileşim yapan Ti atomlarının oluşturdukları pik Ti-O olarak gösterilirken yapılan fit hesabından yaklaşık pik alanının 51800 olduğu görülmüştür. Aynı şekilde nitrojen atomları ile bileşim oluşturan Ti atomlarının oluşturduğu 50160 alana sahip pik ise Ti-N ile şekilde gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Kuvars altlık üzerine kaplanmış  $TiN_xO_y$  filminden alınmış XPS sonuçları

Yukarıdaki şekilde kuvars altlık üzerine kaplanmış  $TiN_xO_y$  filminden alınmış olan XPS sonuçları gösterilmektedir. Grafiktende görüleceği üzere Ti, O ve N atomları filmin toplam stokiyometrisini oluşturmaktadır. Filmin sentezlenmesi sırasında kullanılan akış hızı oksijen için 0.13 sccm ve N için ise 3 sccm'dir. Kaplama sırasında Ti hedef kaynağı DC pulse magnetron saçtırmalı kaynaktan 250 Watt'a karşılık gelen bir güç ile  $3.5 \times 10^{-3}$  mbar vakum seviyesinde fiziksel olarak saçtırma vasıtasıyla kuvars altlık üzerine oksidasyon ve nitrürleşmesi sağlanarak oda sıcaklığında kaplanmıştır.

## 5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında solar soğurucularda kullanılan ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu hakkında verilen genel teorik ve literatür bilgisinin yanı sıra, seçilen  $TiN_xO_y$  ince filmin fiziksel özellikleri üzerinde durulmuştur. Bu filmin seçilme nedenleri diğer soğurucu filmlere kıyasla sahip olduğu yüksek solar soğurma, düşük emisyon, yüksek sıcaklıklarda kararlı ve bozunmayan yapı ve basit, ucuz, çevre kirliliği az, kontrol edilebilir kaplama tekniği olarak özetlenebilir.

Giriş bölümünde enerjinin sosyo-ekonomik önemi vurgulanmıştır. Yenilenebilir ve alternatif enerjiye duyulan gereksinimin sebepleri ve bu gruba dahil enerji kaynaklarının petrol, doğalgaz gibi daha yaygın bilinen ve kullanılan kaynaklar arasındaki yeri şekillerle anlatılmaya çalışılmıştır. Tez çalışmasının da konusu olan güneş enerjisi ve bu enerji türünün ülkemizdeki durumu tablolarla açıklanmıştır. Bununla birlikte solar soğurucularda kullanılacak en uygun malzeme türlerine ilişkin temel bilgiler verilmiştir.

İkinci bölümde güneş ışığı soğurucu tiplerinin sınıflandırılması yapılmıştır. Her soğurucu tipinin sunduğu avantaj ve dezavantajlar kendi içerisinde ele alınmıştır. Her bir soğurucu için fikir sahibi olunması gereken malzeme türleri ve bu malzemelerin sağladığı kolaylıklar aktarılmıştır.

Üçüncü bölümde öncelikle, bu tez çalışmasında seçilen hedef soğurucu tipine yönelik teorik bilgiler geniş şekilde verilmiştir. Ayrıca elde edilen soğurucu filmin karakterizasyonunda kullanılan fiziksel yöntemler ve cihazlardan bahsedilmiştir. Akabinde seçilen ince filmin bozunma mekanizması özetlenmiştir. Son olarak, hedef yapı hakkında ve elde edilen fiziksel veriler üzerine değerlendirmeler gerek literatür taraması gerekse kendi elde ettiğimiz verilerle yapılmıştır. Seçilen  $TiN_xO_y$  ince filmin diğer soğurucu filmler arasındaki yeri tablolarla gösterilmiştir.

Dördüncü bölümde ise bu tez çalışmasında elde edilen ve üzerine gerekli fiziksel yorumlar getirilen  $TiN_xO_y$  hedef yapının kaplanma mekanizması ve bunu gerçekleştirmek için seçilen kaplama teknikleri şekillerle ifade edilmiştir.

Bu tez çalışması süresince sürdürülen literatür taraması ve hedef  $TiN_xO_y$  yapının karakterizasyonu ile ulaşılan sonuçlar aşağıdaki gibi maddeler halinde sıralanabilir.

1.  $TiN_xO_y$  yapının solar absorpsiyonu metalik eleman ve dielektrik malzemenin kompozisyonel karışımından kaynaklanır. Bu durumda,  $TiN_x$  metalik eleman ve  $TiO_y$  dielektrik malzeme olarak davranır.
2.  $TiN_xO_y$  filmler morötesi ışık altında fotokatalitik aktivite gösterir. Bu filmler  $Ar+O_2+N_2$  karışımı şeklinde bir dc atmalı ikili magnetron sistem kullanılarak, Ti hedeflerle reaktif magnetron saçtırma tekniği ile kaplanır. Filmler ısıtılmamış cam altlıklar üzerine kaplanırlar.  $TiN_xO_y$  filmlerin kaplama oranı ve katılan N ve Ti miktarı artan oksijen gazının kısmi basıncı  $P_{O_2}$  ile azalır. Saçtırmanın metalik modunda üretilen filmler saydam değildir ancak geçiş ve oksit modlarında üretilenler (mesela  $P_{O_2} \geq 0.04$  Pa) saydamdır.
3.  $TiN_xO_y$  filmlerin XRD desenlerinden  $P_{O_2} \geq 0.08$  Pa basınçta üretilen filmlerin (i) içeri giren N ve/veya (ii) kaplama oranı  $a_D$ 'deki azalmadan kaynaklanarak kristalize olmaya başladığı görülür.
4.  $P_{O_2} \geq 0.08$  Pa basınçta üretilen  $TiN_xO_y$  filmler hidrofilik özellik gösterirler. XRD desenleri anatase (1 0 1) ve rutile (1 1 0) yerleşimlerin geniş düşük yoğunluklu yansımalarını sunar.  $P_{O_2} < 0.08$  Pa basınçta üretilen  $TiN_xO_y$  filmler hidrofilik özellik göstermezler.  $P_{O_2} \geq 0.08$  Pa basınçta üretilen kristal  $TiN_xO_y$  filmler ve aynı zamanda biçimsiz kristal TiN filmler hidrofilik özellik gösterirler.
5.  $TiO_2$  filmlere N ilave edilmesi soğurma sınırının daha büyük dalga boylarına kaymasıyla sonuçlanır. Biçimsiz  $TiO_2$  filmlerin soğurma sınırı kristal filmlere kıyasla daha düşük dalga boylarına kayar. Bununla birlikte  $TiN_xO_y$  filmler için tersi geçerlidir. Daha yüksek N yüzdelere sahip biçimsiz  $TiN_xO_y$  filmler daha yüksek dalga boylarına doğru daha belirgin bir kayma gösterir.

6.  $TiN_xO_y$  filmlerde daha yüksek N miktarı filmin hidrofiliğini arttırmak için yeterli değildir. Deneyle filmin kristalizasyonunun önemli olduğunu göstermektedir. Kristal  $TiO_2$  ve  $TiN_xO_y$  filmler neredeyse aynı soğurma sınırına sahiptirler. Bu muhtemelen tesadüfen olmuş bir durumdur.

7. Kaplama esnasında oksijen, hava ortamına maruz kalındığında ve kaplama koşullarına bağlı olarak TiN filmlere kolaylıkla sızabilmektedir. Yaklaşık  $400^\circ C$  üzerinde hava ortamında kısa süreli bir ısı yeniden yapılandırma özellikle yüzeyin üst tabakasında nitrojenin oksijenle yer değiştirmesi ile sonuçlanabilir. Bu, yüzeyin optik özelliklerini çok büyük oranda etkiler. Daha az yoğun (veya daha az saf) TiN daha yüksek oksitlenme oranına veya yüksek sıcaklıkta daha az oksitlenme direncine sahiptir. Bu geleneksel  $TiN_xO_y$  solar seçici yüzeylerin yüksek miktarda oksijen içerdiğini ve yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye dirençli olmadığını gösterir. Isıl olarak yeniden yapılandırılmış TiN filmlerin sağlamlığının azalmadığı tersine arttığı bulunmuştur.

8.  $TiO_2$  filmler gibi geniş bant aralığına sahip yarıiletken oksitler optik özelliklerinden ötürü talep görmektedirler. Filmin yüksek kırılma indisi ve kızılötesi bölgedeki mükemmel saydamlığı onu dielektrik girişim filtresi olarak çok uygun bir bileşik yapmaktadır. Bu tür filmler kontrol edilebilirlik özelliğinden dolayı seramik hedeflerden DC magnetron saçırma yöntemiyle kaplanırlar. Seramik titanyum oksit hedefler ise  $TiO_2$  rutile tozun soğuk sıkıştırılmasıyla elde edilir. Artan  $O_2$  mol kesri kaplanan tabakalarda ve kırılma indisinde azalmaya neden olur. Aynı zamanda artan mol kesri ile birlikte bant aralığı genişliği artar.

9.  $TiO_2$  en iyi fotokatalitik malzeme olarak bilinir. Bu malzemenin temel dezavantajı fotokatalitik etkinliğini çalışır hale getirmek için morötesi ışığa ihtiyaç duymasıdır.  $TiO_2$  malzemenin fotokatalitik aktivitesi katkılama ile geliştirilebilir.  $TiO_2$  malzemenin kırılma indisi, reaktif magnetron saçırma metodunda  $N_2$  gazını bir reaktif gaz olarak kullanarak nitrojen katkılama ile kontrol edilebilir. Kırılma indisi n ve film kalınlığı d iletim spektrumundan elde edilebilir. N-katkılı  $TiO_2$  filmin kırılma indisinin değeri katkısız  $TiO_2$  filmin kırılma indisinden büyük olmaktadır. Bu sonuçlar  $TiO_2$  filmin kırılma indisinin  $N_2$  gazını bir reaktif gaz olarak kullanarak kontrol edilebileceğini göstermektedir.

10. Katkısız  $\text{TiO}_2$  kristallerin iletkenliği  $10^{-13}$  S/cm'den küçüktür. Elektriksel iletkenliği geliştirmek için titanyum oksit filmler, filmin hazırlanmasından sonra altlığın değişen soğutma hızları ile hazırlanır. Bunun yanı sıra,  $\text{TiO}_2$  filmlerin nitrojen ile katkılanması iletkenliği geliştiren metotlardan biri olarak gözükmetedir. Buradan hareketle hava ortamında ısıl olarak tavlannmış filmlerin elektriksel iletkenliği, kaplanmış ilk duruma kıyasla artış göstermektedir. En iyi iletkenlik sonucu ise  $\text{N}_2$  ortamında ısıl olarak tavlannmış filmlerden elde edilmiştir.

11. Rutile ve anatase yapıların her ikisinde fotokatalitik aktivite gösterir. Anatase titanyum dioksit'in anatase fazın yüzeyinde elektron boşluk yeniden birleşimlerinin daha yavaş olmasından ve organik bileşikler için görece yüksek afinitesinden dolayı rutile titanyum dioksitten daha verimli bir katalizördür. Bu farklılık anatase yapının rutile yapıdan daha geniş bant aralığına sahip olmasına bağlanır. Rutile fazın hidrofiliteyi düşürdüğü gözlenmiştir çünkü rutile fazın oluşumu hidroksil kökler üretilmesinde verimli değildir. Anatase  $\text{TiO}_2$  altlık sıcaklığını değiştirerek elde edilebilir. Kristal yapısı şekilsiz fazdan kristal faza altlık sıcaklığını kontrol ederek değiştirilebilir. Bununla beraber filmin kristal yapısı üzerinde altlık malzemelerin etkisi nadiren rapor edilmiştir.

12. X-ışını kırınımı sonuçları ilk kaplanan  $\text{TiO}_2$  filmlerin esasen biçimsiz olduğunu fakat bu filmlerin yapılarının filmler ısıl olarak daha yüksek sıcaklıklarda tavlandıktan sonra kristal anatase fazına dönüştüğünü göstermektedir.

## 5.1. Sonuç

Türkiye'de mevcut kolektör endüstrisi için seçici tabakaların yurt dışından temini, Türk endüstrisi için bir yöntem geliştirme ihtiyacını doğurmuştur. Bu çalışma kontrollü N içeren  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  ince filmlerin gelişmiş karakteristikler sunduğunu göstermektedir. Gelişmiş solar performans, düşük emisyon ve diğer elektrokimyasal yöntemlere oranla daha az çevre kirliliği sunan reaktif magnetron saçtırma tekniğinin en uygun kaplama yöntemi olduğu kanaatine varılmıştır. Kaplama sırasında altlığın seçimi, sıcaklığı, saçtırma sırasında oluşan plazmanın yoğunluğu, enerjisi ve kaplama hızının belirlenmesiyle, hazırlanan filmin proses parametrelerinin saptanması sağlanabilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Kamil B. Varınca, M. Talha Gönüllü, Türkiye’de Güneş Enerjisi Potansiyeli ve Bu Potansiyelin Kullanım Derecesi ve Yaygınlığı Üzerine Bir Araştırma, I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Eskişehir, 21-23 Haziran 2006.
- [2] Elektrik İdaresi Etüt İşleri Genel Müdürlüğü Resmi internet sayfası, [www.eie.gov.tr](http://www.eie.gov.tr), Erişim Tarihi: Nisan 2006.
- [3] Şen, Z., “Türkiye’nin Temiz Enerji İmkanları”, Mimar ve Mühendis Dergisi, Sayı:33, Nisan-Mayıs-Haziran, 6-12, 2004.
- [4] Türkiye Çevre Vakfı, “Türkiye’nin Çevre Sorunları 2003”, Ankara, 2003.
- [5] C. G. Granqvist, Solar Energy Materials-Overview and some Examples, Applied Physics A, 52 (1991) 83-93.
- [6] C. G. Granqvist and V. Wittwer, Materials for solar energy conversion, Solar Energy Materials & Solar cells, 54 (1998) 39-48.
- [7] G.E. McDonald, Spectral reflectance properties of black chrome for use as a solar selective coatings, Solar Energy, 17 (1975) 119-122.
- [8] G. B. Smith and A. Ignatiev, Black chromium-molybdenum: a new stable solar absorber, Solar Energy Materials, 4 (1981) 119-133.
- [9] M. Koltun, G. Gukhman, A. Gavrilina, Stable selective coating “black nickel” for solar collector surfaces, Solar Energy Materials and Solar Cells, 33 (1994) 41-44.
- [10] E. Wäckelgård, Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chlorine aqueous solution, Solar Energy Materials and Solar Cells, 56 (1998) 35-44.
- [11] J. A. Thornton, J. L. Lamb, Sputter-deposited Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selective absorber coatings-High temperature applications, Thin Solid Films, 83 (1981) 377-385.
- [12] Q. Zhang, Stainless-steel-AlN cermet selective surfaces deposited by direct current magnetron sputtering technology, Solar Energy Materials and Solar Cells, 52 (1998) 95-106.
- [13] R. A. Buhrman and H. G. Craighead, Composite Film Selective-Absorbers, in Solar Materials Science: edited by Lawrence E. Murr, 1980, Academic Press, New York, pp298.
- [14] [www.greenjobs.com](http://www.greenjobs.com) (Erişim Tarihi: Eylül 2007).
- [15] [www.answers.com](http://www.answers.com) (Erişim Tarihi: Eylül 2007).
- [16] [www.srpnet.com](http://www.srpnet.com) (Erişim Tarihi: Eylül 2007).

- [17] [www.fi.edu](http://www.fi.edu) (Erişim Tarihi: Eylül 2007).
- [18] Arif Abbas, Solchrome solar selective coatings-an effective way for solar water heaters globally, *Renewable Energy* 19 (2000) 145-154
- [19] E. Randich and D.D. Allred, Chemically vapor-deposited  $ZrB_2$  as a selective solar absorber, *Thin Solid Films*, 83 (1981) 393-398.
- [20] E. Randich and R.B. Pettit, Solar Selective properties and high temperature stability of CVD  $ZrB_2$ , *Solar Energy Materials*, 5 (1981) 425-435.
- [21] O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, *Solar Selective Surfaces* (Wiley-Interscience, New York, 1981).
- [22] J.J. Cuomo, J.F. Ziegler, and J.M. Woodall, A new concept for solar energy thermal conversion, *Applied Physics Letters*, 26 (1975) 557-559.
- [23] G.L. Harding and M.R. Lake, Sputter etched metal solar selective absorbing surfaces for high temperature thermal collectors, *Solar Energy Materials*, 5 (1981) 445-464.
- [24] B.S. Richard and D.C. George, Optical reflectance and transmission of a textured surface, *Thin Solid Films*, 45 (1977) 19-29.
- [25] B. O. Seraphin and A. B. Meinel, in *Optical Properties of Solids: New Developments*, B. O. Seraphin, ed., (North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1976) Chap. 17.
- [26] John A. Duffie and William A. Beckman, Solar radiation, *Atmosphere attenuation of solar radiation in Solar Energy of Thermal Process*, 1991, John Wiley & Sons, New York, pp7-10, and pp64-68.
- [27] John A. Duffer and William A. Beckman, Flat-plate collector, in *Solar Energy of Thermal Process*, 1991, John Wiley & Sons, New York, pp250-329.
- [28] F. Simonis, M. Van der Leij, and C.J. Hoogendoorn, Physics of doped tin dioxide films for spectral-selective surfaces, *Solar Energy Materials*, 1 (1979), 221-231.
- [29] O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, *Solar Selective Surfaces*, (Wiley-Interscience Pub, New York, NY, 1981), p.126.
- [30] B.O. Seraphin, Chemical vapor deposition of thin semiconductor films for solar energy conversion, *Thin Solid Films*, 39 (1976) 87-94.
- [31] M. Janai, D.D. Allred, D.C. Booth and B.O. Seraphin, Optical properties and structure of amorphous silicon films prepared by CVD, *Solar Energy Materials*, 1 (1979) 11-27.

- [32] B. O. Seraphin, "Chemical vapor deposition of thin semiconductor films for solar energy conversion," *Thin Solid Films*, **39**, 87 (1976); **57**, 293 (1979).
- [33] J.A. Thornton and J.L. Lamb, Thermal stability studies of sputter-deposited multilayer selective absorber coatings, *Thin Solid Films*, 96 (1982) 175-183.
- [34] R.N. Schmidt and K.C. Park, High-temperature space-stable selective solar absorber coatings, *Applied Optics*, 4 (1965) 917-925.
- [35] R.A. Buhrman and H.G. Craighead, Composit Film Selective-Absorbers, in *Solar Materials Science*, edited by Lawrence E. Murr, 1980, Academic Press, New York, pp277-pp292.
- [36] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, Selectively Solar-Absorbing Surface Coatings: Optical Properties and Degraradation, in *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*, edited by C.G. Granqvist, 1991, Pergamon Press, New York, pp70-105.
- [37] E. Wäckelgård, G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, Selectively Solar-Absorbing Coatings, in *Solar Energy-the State of the Art*, edited by Jeffrey Gordon, 2001, James & James Ltd, London, pp123-127.
- [38] European Standard, EN 673, Thermal insulation of glazing – Calculation rules for determining the steady "U" value (thermal transmittance) of glazing (1998).
- [39] C.F. Klingshirn, Maxwell's Equations and Photons, in *Semiconductor Optics*, 1997, Springer-Verlag, New York, pp.4-22.
- [40] *Handbook of Optics* (McGraw-Hill Inc., Washington DC, 1995).
- [41] O. S. Heavens, *Optical properties of thin solid films* (Dover Publications Inc., New York, 1965).
- [42] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 7<sup>th</sup> ed. (John Wiler & Sons, Inc., New York, 1996).
- [43] Frederick Wooten, Absorption and Dispersion, in *Optical Properties of Solids*, 1972, Academic Press, New York, pp42-55.
- [44] H. A. Lorentz *The Theory of Electrons* (Dover, 1952).
- [45] H. A. Lorentz, "Über die Beziehungzwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes der Körperdichte," *Ann. Phys.* **9**, 641-665 (1880).
- [46] L. Lorenz, "Über die Refractionsconstante," *Ann. Phys.* **11**, 70-103 (1880).
- [47] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 7<sup>th</sup> (expanded) edition (Cambridge U. Press, 1999) Ch. 2.

- [48] J. M. Stone, Radiation and Optics (McGraw-Hill, 1963) Ch. 15.
- [49] Kurt E. Oughstun and Natalie A. Cartwright, "On the Lorentz-Lorenz Formula and the Lorentz model of dielectric dispersion," College of Engineering & Mathematics, University of Vermont, Burlington, VT 05405-0156 (2003).
- [50] O.S. Heavens, Thin Film Optics, in Optical Properties of Thin Solid Films, 1954, Dover publications, Inc., New York, pp46-50.
- [51] D.B. Kushev, N.N. Zheleva, Y. Demakopoulou and D. Siapakas, A new method for the determination of the thickness, the optical constants and the relaxation time of weakly absorbing semiconducting thin films, Infrared Physics, 26 (1986) 385-393.
- [52] J.C. Manificier, J. Gasiot and J.P. Fillard, A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film, J. Physics E, 9 (1976) 1002-1004.
- [53] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics, 6<sup>th</sup> edition 1980, Pergamon Press, Oxford.
- [54] A. Guinier, Diffraction of X-rays by Crystals, in X-ray Diffraction in Crystals, 1994, Dover Publications, Inc., New York, pp94-95.
- [55] A. Guinier, Diffraction by an imperfect crystals lattice, in X-ray Diffraction in Crystals, 1994, Dover Publications, Inc., New York, pp159-166.
- [56] B. Karunakaran<sup>a</sup>, R.T. Rajendra Kumar<sup>a</sup>, V. Senthil Kumar<sup>a</sup>, D. Mangaraj<sup>a,\*</sup>, Sa. K. Narayandass<sup>a</sup>, G. Mohan Rao<sup>b</sup>, "Structural characterization of DC magnetron-sputtered TiO<sub>2</sub> thin films using XRD and Raman scattering studies", <sup>a</sup> Thin Film Laboratory, Department of Physics, Bharathiar University, Coimbatore 641-046 Tamil Nadu, India, <sup>b</sup> Department of Instrumentation, Indian Institute of Science (II Sc), Bangalore, India. Materials Science in Semiconductor Processing 6 (2003) 547-550.
- [57] <http://www-group.slac.stanford.edu/sms/xrayspectroscopy.html> (Erişim Tarihi: Ocak 2008).
- [58] B. Carlsson, U. Frei, M. Köhl and K. Möller, (SP-Report 1994: 13 ISBN 91-7848-472-3, 1994).
- [59] Y. Yin, R. E. Collins, J. Appl. Phys. 77 (1995) 6485.
- [60] D. Herman, J. Sicha, J. Musil<sup>\*</sup>, "Magnetron sputtering of TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films", Department of Physics, University of West Bohemia, Univerzitni 22, 306 14 Plzen, Czech Republic. Vacuum 81 (2006) 285-290.

- [61] S. Parikh, L. Akselrod, J. Gardener, K. Armstrong, N. Parekh, "TiN barrier integrity and volcano formation in W-plug application", *Thin Solid Films*, V320, 26-30 (1998).
- [62] L. Hang<sup>1,2</sup>, Y. Yin<sup>1</sup>, S. Zhang<sup>3</sup> and X. L. Bui<sup>3</sup>, "Thermal Oxidation Properties of TiNO<sub>x</sub> Materials for Solar Thermal Selective Surfaces", <sup>1</sup> Applied & Plasma Physics School, University of Sydney, NSW 2006, Australia, <sup>2</sup> Optical Thin Films Lab, Xian Institute of Technology, China, <sup>3</sup> School of Mechanical and Production Engineering, Nanyang Technological University, Singapore.
- [63] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 5789.
- [64] H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, *J. Phys. Chem., B* 102 (1998) 10707.
- [65] M.A. Grela, A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10150.
- [66] H. Poelman<sup>a,\*</sup>, D. Poelman<sup>a</sup>, D. Depla<sup>a</sup>, H. Tomaszewski<sup>b</sup>, L. Fiermans<sup>a</sup>, R. De Gryse<sup>a</sup>, "Electronic and optical characterisation of TiO<sub>2</sub> films deposited from ceramic targets", <sup>a</sup> Surface Physics Division, Department of Solid State Sciences, Ghent University, Krijgslaan 281 S1, B-9000 Gent, Belgium, <sup>b</sup> Institute of Electronic Materials Technology (ITME), Wolczynska 133, 01-919 Warszawa, Poland. *Surface Science* 482-485 (2001) 940-945.
- [67] Kumar PM, Badrinarayanan S, Sastry M. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. *Thin Solid Films* 2000;358:122-30.
- [68] H. Natsuhara<sup>a</sup>, K. Matsumoto<sup>a</sup>, N. Yoshida<sup>a,d</sup>, T. Itoh<sup>b,d</sup>, S. Nonomura<sup>a,d,\*</sup>, M. Fukawa<sup>c</sup>, K. Sato<sup>c</sup>, "TiO<sub>2</sub> thin films as protective material for transparent-conducting oxides used in Si thin film solar cells", <sup>a</sup> Environmental and Renewable Energy Systems Division, Graduate School of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501 1193, Japan, <sup>b</sup> Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 5011193, Japan, <sup>c</sup> Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150 Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221 8755, Japan, <sup>d</sup> Japan Science and Technology Agency, Honmachi 4-1-8, Kawaguchi, Saitama 332 0012, Japan, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2867-2880.
- [69] H. Nozaki, T. Iida, *Kogyo Kagaku* 70 (1967) 1285.

- [70] H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, M. Fukawa, K. Sato, in: Technical Digest of 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Bangkok, Thailand 2003. pp. 307.
- [71] K. Okimura, Surf. Coat. Technol. 135 (2001) 286.
- [72] B. Ohtani, S.J. Nishimoto, Phys. Chem. 97 (1993) 920.
- [73] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.T. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, J. Solid State Chem. 92 (1991) 178.
- [74] Sang Hun Lee<sup>a</sup>, Kee Sun-Lee<sup>a,\*</sup>, Jeong Hwan Kim<sup>b</sup>, “Titanium oxide thin film deposited on metallic Cr substrate by RF-magnetron sputtering”, <sup>a</sup> Division of Advanced Material Science and Engineering. Kongju National University, Kongju City 182, Republic of Korea, <sup>b</sup> Suntech. Co. Ltd, Keumcheon-Gu 481-10, Seoul City, Republic of Korea. Mater. Lett. 61 (2007) 3440-3442.
- [75] Ferrara M. Nanostructured Mater. 1996; 7(7):709.
- [76] Tang H. Sensors and Actuators B-Chemical 1995;26:71.
- [77] Yeung KS, Lamb YW. Thin Solid Films 1993;109:242.
- [78] Nazeeruddin MK. J Amer Chem Soc 1993;115(14):6387.
- [79] Bange K, Ottermann CR, Anderson O, Jeschkowski U, Laube M, Feile R. Thin Solid Films 1991;197:279.
- [80] Sawada Y, Taga Y. Thin Solid Films 1984;116:155.
- [81] Siefering KL, Griffin GL. J Electrochem Soc 1990;137:1206.
- [82] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Nature 388 (1997) 431.
- [83] W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang, Surf. Coat. Technol. 182 (2004) 192-198.
- [84] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, Thin Solid Films 351 (1999) 260-263.
- [85] N. Negishi, K. Takeuchi, Mater. Lett. 38 (1999) 150-153.
- [86] Jimmy C Yu, Jiaguo Yu, Jinca Zhao. Appl Catalysis B: Environ 2002;36:31.
- [87] Lu JP, Wang J, Raj R. Thin Solid Films 1991;204:L13.
- [88] Miyaki S, Kobayashi T, Satou M, Fijimoto F. J Vac Sci Technol A 1991;9:3036.
- [89] Mardare D, Hones P. Mater Sci Eng B 1999;68:42.
- [90] C. E. Kennedy, “Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials”, National Renewable Energy Laboratory, July 2002, NREL/TP-520-31267.

- [91] B. Chapman, *Glow Discharge Processes* (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- [92] Å. Andersson, O. Hunderi, C.G. Granqvist, Nickel pigmented anodic aluminium oxide for selective absorption of solar energy, *J. Applied Physics*, 51 (1980) 754-764.
- [93] S.N. Kumar, L.K. Malhotra, and K.L. Chopra, Nickel pigmented anodized aluminium as solar absorbers, *Solar Energy Materials*, 7 (1983) 439-452.
- [94] Robert K. Waits, *Planar Magnetron Sputtering: In Thin Film Process*, edited by John L. Vossen, Werner Kern, Academic Press, New York, 1978, pp131-162.
- [95] G.L. Li, G.H. Wang, *Nanostruct. Mater.* 11 (1996) 663.
- [96] Y. Lei, L.D. Zhang, J.C. Fan, *Chem. Phys. Lett.* 338 (2001) 231.
- [97] X.S. Ye, J. Sha, Z.K. Jiao, L.D. Zhang, *Nanostruct. Mater.* 8 (1997) 919.
- [98] J. Wang, J. Sun, X. Bian, *Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process.* 379 (2004) 7.
- [99] L.J. Meng, M.P. Dos Santos, *Thin Solid Films* 226 (1993) 22.
- [100] A.R. Bally, E.N. Korobeinikova, P.E. Schmid, F. Levy, F. Bussy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1149.
- [101] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [102] K.I. Ishikashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobio., A Chem.* 134 (2000) 139.
- [103] D. Wicaksana, A. Kobayashi, A. Kinbara, *J. Vac. Sci. Technol. A*10 (1992) 1479.
- [104] A. Kinbara, E. Kusano, S. Baba, *J. Vac. Sci. Technol. A*10 (1992) 1483.
- [105] P. Baroch<sup>a</sup>, J. Musil<sup>a,b,\*</sup>, J. Vlcek<sup>a</sup>, K. H. Nam<sup>c</sup>, J. G. Han<sup>c</sup>, "Reactive magnetron sputtering of TiO<sub>x</sub> films", <sup>a</sup> Department of Physics, University of West Bohemia, P. O. Box 314, Univerzitni 22, 306 14 Plzen, Czech Republic, <sup>b</sup> Institute of Physics, Academy of Sciences of Czech Republic, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Czech Republic, <sup>c</sup> Center for Advanced Plasma Surface Technology, ShungKyunKwan University, 300 ChunChun-Dong, JangAn-Gu, Suwon 440-746, South Korea.

## ÖZGEÇMİŞ

5 Aralık 1981'de İstanbul'da doğdu. İlkokulu ve ortaokulu Giresun/Dereli Atatürk İlköğretim Okulu'nda okul birincisi olarak bitirdi. Bursa Nilüfer Fatih Lisesinde başladığı lise öğrenimini 1999 yılında İstanbul Bayrampaşa Rıfat Canayakın Lisesinde tamamladı. 2000 yılında girdiği Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü 2004 yılında bitirdi. Aynı yıl girdiği Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği ana bilim dalında halen yüksek lisans öğrencisidir.