

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE
TANTAL KATKILI ELMAS BENZERİ KARBON FİLM ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilüfer ORHON

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE
TANTAL KATKILI ELMAS BENZERİ KARBON FİLM ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nilüfer ORHON

506091439

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI

OCAK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091439 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nilüfer ORHON**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE TANTAL KATKILI ELMAS BENZERİ KARBON FİLM ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI
İstanbul Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi: **18 Aralık 2011**

Savunma Tarihi: **26 Ocak 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince laboratuvar imkanları sağlayan, deneyimlerini ve bilgisini paylaşmaktan çekinmeyen ve bana yol gösteren saygıdeğer hocam Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, tecrübe ve yardımlarından faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e,

Tez çalışmam süresince laboratuvarımda bana yardımcı olan kaplama sistemlerindeki bilgilerini benimle paylaşan Semih ÖNCEL ve Münevver UZUN'a,

Elektron mikroskopu ve X-ışını analizlerinde tecrübelerinden faydalandığım Dr. Erdem ARPAT'a, analizlerim esnasında yardımcı olan Sevgin TÜRKELİ'ye,

Raman spektroskopisi analizlerimde yardım ve bilgilerini benimle paylaşan Beril AKINCI'ya, SEM çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Talat ALPAK'a, nano sertlik analizlerim için yardımlarını esirgemeyen Onur MEYDANOĞLU'na,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımı ve tecrübeleriyle bana yol gösteren sevgili arkadaşlarım Semih OTMAN'a, Nagihan SEZGİN'e, Sinan AKKAYA'ya,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana iyi birer arkadaş olan Sinem ERASLAN'a, Dilek DEMİROĞLU'na, Özcan BİRSÖZ'e, Dursun EKREN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Benim bugünlere gelmemde maddi ve manevi hiçbir yardımı esirgemeyen, kararlarımda yanımda duran ve beni her zaman destekleyen annem Gürcan AŞAR ve babam Sait ORHON'a teşekkürlerimi sunarım.

OCAK 2012

Nilüfer ORHON

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. ELMAS BENZERİ KARBON.....	3
2.1. Tarihçe.....	3
2.2. Elmas Benzeri Karbon.....	3
2.3. EBK Kaplamaların Uygulama Alanları.....	5
3. TANTAL KARBÜR KAPLAMA.....	7
3.1. Tarihçe.....	7
3.2. Tantal.....	7
3.3. Tantal Karbür	8
3.4. TaC Kaplamaların Uygulama Alanları.....	10
3.4.1. Literatürdeki çalışmalar	10
3.4.2. Endüstride uygulama alanları.....	11
4. PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME.....	13
4.1. Tarihçe.....	13
4.2. Çalışma Prensibi.....	13
4.3. Manyetik Alan Sıçratma Yöntemi.....	15
4.4. Manyetik Alan Sıçratma ile Birleştirilmiş Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi	16
4.4.1. Katot zehirlenmesi	18
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
5.1. Numune Hazırlama.....	19

5.2.	Kaplama Parametreleri	20
5.2.1.	Numune temizleme	20
5.2.2.	Kaplama	20
5.3.	Karakterizasyon	21
5.3.1.	SEM ile kalınlık ölçümü – EDS analizi	21
5.3.2.	XRD analizi.....	22
5.3.3.	Raman spektroskopisi	23
5.3.4.	Mekanik özelliklerin belirlenmesi.....	24
5.3.5.	Tribolojik özelliklerin belirlenmesi.....	25
6.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	27
6.1.	Ar/CH ₄ Oranı Etkisi.....	27
6.2.	Basınç Etkisi	27
6.3.	Bias Etkisi.....	34
6.4.	Katoda Uygulanan Güç Etkisi	40
6.5.	Biriktirme Süresinin Etkisi	41
7.	GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	43
	KAYNAKLAR.....	45
	ÖZGEÇMİŞ	47

KISALTMALAR

TaC	: Tantal Karbür
KBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
EBK	: Elmas Benzeri Karbon
HSS	: Yüksek hız çeliği
XRD	: X-Işınları Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Saçılım Spektrometresi
DC	: Doğru Akım
Sccm	: Dakikada Standart Santimetreküp
ağ%	: Ağırlıkça Yüzde
Pa	: Pascal

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 :	Elmas, Grafit ve EBK Malzemelerin Özellikleri(Robertson, 2002). ...	5
Çizelge 3.1 :	Tantalın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri..	7
Çizelge 3.2 :	TaC'nin fiziksel özellikleri (25 °C).	9
Çizelge 5.1 :	Kaplama sistemi parametre aralıkları.	19
Çizelge 5.2 :	Yapılan tüm deneylerin kaplama parametreleri.	21
Çizelge 5.3 :	Sertlik test parametreleri.	24
Çizelge 5.4 :	Elmas, grafit, C60 ve bazı amorf karbonların bağ ve sertlik özellikleri (Robertson, 2002).	25
Çizelge 6.1 :	Ar/CH ₄ oranının optimizasyonu için yapılan deneyler.	27
Çizelge 6.2 :	%25 ve %60 CH ₄ oranında yapılan N9 ve N12 kodlu kaplamaların kalınlık ve konsantrasyon değerleri.	29
Çizelge 6.3 :	Basınç etkisini görmek amacıyla yapılan deneyler.	31
Çizelge 6.4 :	Bias etkisinin belirlenmesi için yapılmış denemeler.	34
Çizelge 6.5 :	350 V, 400 V, 450 V, 500 V ve 550 V bias potansiyellerinde yapılan N2, N4, N5, N6 ve N7 kodlu numunelerin sertlik değerleri.	39
Çizelge 6.6 :	0,2 kW güçle yapılmış tüm kaplamalar.	40
Çizelge 6.7 :	0,2 kW güçte yapılan bazı kaplamaların altlıktan yüzeye doğru ağırlık Ta değişimi.	41
Çizelge 6.8 :	2 saat süreyle yapılan deneylere örnek olarak Ta-27, Ta-28 ve Ta-29 kaplamalarının parametreleri.	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: sp^3 , sp^2 , sp^1 hibritleşmeleri.	3
Şekil 2.2	: Amorf karbon-hidrojen alaşımlarındaki bağların üçlü faz diyagramı. (Robertson, 2002).	4
Şekil 3.1	: Tantal-Karbon faz diyagramı.....	8
Şekil 3.2	: C6 ve L'3 yapısının şematik gösterimi.....	9
Şekil 4.1	: PDKBB sistemi şematik gösterimi.	14
Şekil 4.2	: Soğuk katot deşarjının basit gösterimi (Martin, 2009).	15
Şekil 4.3	: Soğuk katot manyetik alan sıçratma sisteminin şematik gösterimi.	16
Şekil 4.4	: Manyetik alanda sıçratma ile birleştirilmiş plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi.	17
Şekil 5.1	: Taramalı elektron mikroskobu (URL-1, 2011).....	22
Şekil 5.2	: X ışınları difraktometre cihazı.	22
Şekil 5.3	: Raman spektrometre cihazı.....	23
Şekil 5.4	: EBK filmlerin Raman spektrumu (Marcondes, 2004).....	23
Şekil 5.5	: Nanoindentasyon cihazı.....	24
Şekil 5.6	: Tribometre cihazı.....	25
Şekil 6.1	: CH ₄ oranları; a) %25 olan N1, b) %50 olan N2 ve c) %75 olan N3 kaplamalarının XRD paternleri.....	28
Şekil 6.2	: CH ₄ oranları a) %25 olan N9 ve b) %60 olan N12 kodlu kaplamaların kesitten alınmış SEM görüntüleri.	29
Şekil 6.3	: CH ₄ oranları a) %25 olan N9, b) %50 olan N11 ve c) %60 olan N12 kodlu kaplamaların XRD paternleri.....	300
Şekil 6.4	: CH ₄ oranları a) %25 olan N9 ve b) %60 olan N12 kodlu kaplamaların Raman spektrumları.....	30
Şekil 6.5	: CH ₄ oranları a) %25 olan N9 ve b) %60 olan N12 kodlu kaplamaların sertlik grafikleri ve değerleri.	31

Şekil 6.6 :	Kaplama sırasındaki basıncı; a) 0,95 Pa olan N16 ve b) 0,5 Pa olan N20 kodlu kaplamaların SEM ile çekilmiş kesit görüntüleri.....	32
Şekil 6.7 :	Kaplama sırasındaki basıncı; a) 0,41 Pa olan N8, b) 0,5 Pa olan N20, c) 0,95 Pa olan N16 ve d) 2 Pa olan N18 kodlu kaplamaların XRD paternleri.....	33
Şekil 6.8 :	Kaplama sırasındaki basıncı; a) 0,95 Pa olan N16 ve b) 0,5 Pa olan N20 kodlu kaplamaların Raman spektrumları.	333
Şekil 6.9 :	Kaplama sırasındaki basıncı; a) 0,95 Pa olan N16 ve b) 0,5 Pa olan N20 kodlu kaplamaların sertlik grafikleri ve değerleri.	34
Şekil 6.10 :	Numuneye uygulanan biasın Ta konsantrasyonuna etkisi.	35
Şekil 6.11 :	Biasın kalınlık üzerine etkisi.	35
Şekil 6.12 :	Bias potansiyelleri; a) 350 V olan N2, b) 400 V olan N4, c) 450 V olan N5, d) 500 V olan N6 ve e) 550 V olan N7 kodlu numunelerin kesitten çekilmiş SEM görüntüleri.	36
Şekil 6.13 :	Bias potansiyelleri; a) 350 V olan N2, b) 400 V olan N4, c) 450 V olan N5, d) 500 V olan N6 ve e) 550 V olan N7 kodlu numunelerin XRD paternleri.....	37
Şekil 6.14 :	Bias potansiyelleri; a) 350 V olan N2, b) 400 V olan N4, c) 450 V olan N5, d) 500 V olan N6 ve e) 550 V olan N7 kodlu numunelerin Raman spektrumları.....	38
Şekil 6.15 :	Bias potansiyelleri; a) 350 V olan N2, b) 400 V olan N4, c) 450 V olan N5, d) 500 V olan N6 ve e) 550 V olan N7 kodlu numunelerin sertlik grafikleri ve değerleri.	39
Şekil 6.16 :	0,2 kW katot gücünde yapılan bazı kaplamalarda altlık malzemesinden yüzeye doğru yapıdaki ağ% Ta değişimi.	40
Şekil 6.17 :	a) Ta-27, b) Ta-28 ve c) Ta-29 denemelerinin kesitten alınmış SEM görüntüleri.	422
Şekil 6.18 :	Ta-29 kodlu kaplamanın aşınma grafiği.....	42

SEMBOL LİSTESİ

V	: Volt
A	: Amper
W	: Watt
kW	: Kilowatt
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
K	: Kelvin
°C	: Derece celcius

PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE TANTAL KATKILI ELMAS BENZERİ KARBON FİLM ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada manyetik alan sıçratma ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sistemi ile tantal katkılı elmas benzeri karbon ince film üretimi, üretim parametrelerinin optimizasyonu ve filmlerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu sistemde temel özellik kaplama sıcaklığının düşük olmasıdır. Altlık malzemesi olarak tek kristal silisyum plaka veya paslanmaz çelik numuneler üzerine öncelikle 2 dk süreyle metalik Ta kaplanmış, üzerine a-C:H yapısı büyütülmeye çalışılmıştır. Metalik Ta kaplanmasının nedeni filmin yüzeye tutunmasını iyileştirmektir. Kaplama parametrelerinin optimizasyonu için basınç, bias potansiyeli, katot gücü, gaz akış oranı, kaplama süresi gibi temel değişkenlerin etkileri incelenmiştir.

Yapılan kaplamaların faz analizi için X-ışını difraktometresi, kalınlık ve yapı analizi için taramalı elektron mikroskobu, yapıdaki karbon atomlarının bağ yapılarını belirlemek için de Raman spektrometresi yöntemleri kullanılmıştır.

Karakterizasyon sonucunda karbür fazının oluşumu için en iyi katot gücünün 0,2 kW, fakat katot zehirlenmesinin önüne geçmek için kullanılması gereken güç değerinin 0,3 kW olduğu belirlenmiştir. Kaplama basıncı olarak 0,5 Pa, gaz akış oranı $CH_4/Ar \approx 1$ ve kaplama süresi 1 sa olarak optimize edilmiştir. 350 V bias potansiyelinde daha kalın bir kaplama elde edilmiştir. Tüm incelemeler sonucunda en büyük problem katot zehirlenmesi, dolayısıyla kaplama homojenizasyonunun sağlanamaması olmuştur.

PRODUCTION OF TANTALUM DOPED DIAMOND-LIKE CARBON FILM BY MEANS OF PLASMA ASSISTED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AND ITS CHARACTERISATION

SUMMARY

Diamond-like carbon films is a metastable form of amorphous carbon structure that containing significant amounts of sp^3 bond. Diamond like carbon is a wide band gap semiconductor with a high mechanical hardness, chemical stability and optical transmittance. Diamond-like carbon films are widely used as a protective coating of the optical windows, magnetic storage discs, car parts, biomedical coatings and micro-electro mechanic storage discs.

Tantalum is a very hard, malleable, ductile and quite heavy transition metal. Tantalum is a very heavy silvery white highly refractory metal. Its heaviness is not only an enabling factor in its concentration from the cassiterite-bearing sands, but also in some industrial applications. Tantalum carbide is one of the hardest substances known and it is used in tools for cutting very hard metals and alloys. Hardness and high melting point makes it suitable for making high temperature dies in combination. In this study, to take advantage of tantalum and tantalum carbide because of good wear characteristic were used for doping in diamond-like carbon films.

Variety of materials derived from carbon films for replacement and improvement of properties of diamond-like carbon films. These materials are similar to diamond-like carbon film structure, but also may contain metal atoms (Me-DLC) in addition to carbon and hydrogen. Many modifications to the diamond-like carbon films, is to reduce the high internal stress of diamond-like carbon films of by lowering the already low friction coefficient in order to reduce the surface energies.

The objectives of this study are; the production of tantalum doped diamond-like carbon thin films in a magnetron based plasma assisted chemical vapor deposition system, characterization of these films and the optimization of production parameters. Sputtering and doping of the metal into the a-C:H structure within the system was intended. Observation of carbide formation, and its effects on the mechanical and tribological properties of the films was aimed. The key feature of this system is very low coating temperatures. Therefore, this system is very suitable for polymer-like coatings. DLC has very good wear resistance and low friction coefficient. It was proposed that doping of tantalum into DLC may further improve wear behaviors of the structure due to the known wear resistance enhancing effects of tantalum.

In experiments, single crystal silicon wafer and stainless steel substrates were used. Prior to loading the substrate into the deposition chamber, the substrate was cleaned in ultrasonic cleaner with acetone for duration of 10 min. The substrate piece was cleaned with alcohol, air dried and placed in the deposition chamber. The samples

were placed in front of the target, in an upright position on the anode. The distance between the cathode and the sample was determined as 9 cm. The samples were subjected to atomic sized final cleaning with glow discharge in chamber. Plasma was generated with argon gas at 5 Pa chamber pressure for duration of 10 min. Bias voltage was 650 V, frequency was 150 kHz, argon gas flow was 65 sccm used for the formation of plasma, respectively. Metallic tantalum was coated on the samples for 2 minutes and a-C:H structure was tried to be grew on the metallic tantalum film. The reason of the coating metallic tantalum on the surface was to improve the adherence to DLC structure. Ta doped DLC films were then produced with previously optimized parameters .The basic variables such as bias potential, target power, gas flow rate; deposition time and pressure to optimize coating parameters were investigated.

X-ray diffractometer was used for the phase analysis of the coatings. Cu-K α radiation that produced in 40 kV and 40 mA was used for the determination of phase. $\theta=2^\circ$ scanning angle was chosen and scans were carried out between 20° - 120° . All diffractograms were normalized according to the highest violence in this study and qualitative information was obtained about the rate of the phases.

Thickness measurements were taken with the cross-sectional view by scanning electron microscopy and EDS analysis was performed from the cross-sectional view for elemental content analysis. Accelerating voltage was chosen during EDS analyzes of the 10 kV, for cross sectional views 5 kV.

Raman spectroscopy was used to analyze the carbon bonds in DLC films. HeNe laser source was used, working with power 17mW. 632,817 nm wavelength used in the analysis and were screened between the wavelengths of 400 - 2000 cm^{-1} . All analyzes were taken 3x3 mode and this mode has been sufficient for the appearance of the expected peaks. 10X magnification of the lens on the device that options were chosen.

Berkovich nanoindenter was used to determine the mechanical properties. 5 mN forces were used for each test during analysis. Each sample was measured over 20 points and the average results were evaluated. Elasticity modulus of the films as a result of the hardness tests was examined.

Ball on disc tribometer method was used to determine to wear properties. Tribology test using stainless steel balls were made in dry conditions on the stainless steel samples. 4 mm radius of gyration, 5 cm/s rotation speed and 4 N loads were used during the test.

One of the most important parameters affecting the coating structure is the ratio of argon/methane and the appropriate coatings can be obtained when this ratio is approximately equal to 1. Increases the amount of methane is observed cathode poisoning and decreases the amount of methane is observed in the metallic coating. Decomposition in the plasma and the formed homogeneous coatings provided the best way, the pressure value determined to 0.5 Pa. Over this pressure value, amount of carbon reduces in the structure.

Increase the potential of bias reduces the amount of tantalum in the structure. Therefore, decreasing the formation of tantalum carbide, declining rate of crystallization and more graphitic structure was observed. Accordingly, it is preferred to be 350 V bias potential.

The amount of power applied to magnetron, understood that a precise position for the problem of the cathode poisoning. Tantalum carbide structure clearly not been seen in samples coated with 0.3 kW and sufficiently Ta is not sputtered with 0.2 kW because of cathode poisoning. Using different power units is thought to be achieved optimization with scanning range in these two values.

Optimum coating time is observed for 1 hour. Again, because of the forming nonconductive layer on the cathode, the coating is weakened or stopped for a while after the plasma is considered and as a result of this is thought to decrease the deposition rate. 2 and 4 hours no difference in the thickness of coatings also provides support to this idea.

As a result of the measurement of mechanical properties, Vickers hardness ranged from 797-928 in structures containing tantalum carbide. Other structures were measured the average hardness of 650 Vickers. Understood that the forming of tantalum carbide is increases the hardness.

Result of the hardness tests, modulus of elasticity values were measured between 88-105 GPa. In the literature, diamond-like carbon film is given lower elasticity modulus. Accordingly, the addition of tantalum in diamond-like carbon film to increase the modulus of elasticity and thus can be said to reduce the elastic feature. Compared to modulus of elasticity, moduli of elasticity of structures including tantalum carbide are higher than others. Had a negative effect on the elastic properties can be proposed that the formation of tantalum carbide.

Tribological analysis result, coefficient of friction of the a-C:H structure including tantalum was determined as 0.1. As a result of all investigations, the biggest problem was cathode poisoning, therefore, been of making a homogeneous coating.

1. GİRİŞ

Elmas benzeri karbon (EBK) filmler oldukça ilgi uyandıran kimyasal, termal, biyolojik, mekanik ve elektriksel özellikler sayesinde son yirmi yıldır birçok araştırmaya konu olmuşlardır. Günümüzde EBK kaplamalar ile ilgili, EBK kaplamaların, elmasa yakın yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, kızılötesi transparanlık, düşük sürtünme, kimyasal inertlik, düşük termal genleşme, yüksek termal iletkenlik ve yüksek elektriksel direnç gibi olağan üstü özelliklerini ortaya koyan araştırmalar mevcuttur.

EBK filmlerin özelliklerinin değiştirilmesi ve geliştirilmesi için karbon filmlerden çeşitli malzemeler türetilmiştir. Bu malzemeler yapı olarak EBK filmlere benzerdir ancak karbon ve hidrojene ek olarak metal atomları da (Me-EBK) içerebilmektedir. EBK' ya yapılan çoğu modifikasyonlar EBK' nın yüksek olan iç gerilmelerini azaltmak veya zaten düşük olan sürtünme katsayılarını yüzey enerjilerini düşürmek suretiyle azaltmak içindir (Venables, 1990).

Tantal karbür, TaC, bilinen en yüksek ergime sıcaklığına sahip bileşiklerden biridir. TaC kaplamalar korozyon sıvılarına karşı yüksek sıcaklıklarda kimyasal direnç gösterirler. Yüksek mekanik dayanımı, toksik olmaması, doku ile uyum sağlaması ve korozyon direnci özelliği nedeniyle, tıp ve dişçilik malzemelerinin üretiminde sertleştirme elemanı olarak kullanılır. Stabil oksit tabakası sayesinde vücut içinde tamamıyla bioinert davranır. Bununla birlikte elektronik sistemlerde kapasitör olarak, jet motor parçalarında kullanılmak üzere süper alaşım yapımında, nükleer reaktörlerde, kimyasal ekipmanlarda kullanımı da mevcuttur. Sert ve sünek özelliği nedeniyle zırh delici ağır füze üretiminde kullanılması üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Chatterjee, 2007) (Ullmann, 2006).

Tantal karbürün film üretiminde birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Temel KBB sisteminde $Ar+CH_4$ atmosferi içinde yaklaşık $1000^{\circ}C$ sıcaklıklarda $TaCl_5$ çözeltisinin buharlaştırılması ile kuvars numuneler üzerine TaC biriktirme

yapılmıştır. (Gesheva, 1987) Yine benzer şekilde grafit altlıklar üzerine C_3H_6 , Ar, $TaCl_5$ atmosferinde 1200 °C sıcaklıkta TaC üretimi sağlanmıştır (Xiong, 2008).

TaC toz kullanılarak Vakum Plazma Sprey (VPS) yöntemi ile TaC kaplama yapmak da mümkündür. Oldukça homojen ve kalın kaplamalar elde edilebilmektedir. (Balani, 2006) Bir başka yöntemde, femtosecond lazer kaynağı kullanılarak, grafit ve tantal katottan çevrimli şekilde parça sıçratılması ile nanokompozit karbon-tantal film üretimi sağlanmıştır. Oda sıcaklığında silikon altlık üzerine amorf karbon ve metalik tantal tabakalar halinde biriktirilmiştir (Benchikh, 2006).

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle TaC üretimi üzerine çalışmalara literatürde rastlanmıştır. Tantal altlık üzerine yapılan bu kaplamalar $Ar+H_2+CH_4$ atmosferinde gerçekleştirilmiş, RF güç kaynağı kullanılmıştır. Kaplama sistemi benzerlik gösterse de yapmış olduğumuz çalışmada önemli farklılıklar vardır.

Yaptığımız çalışmada manyetik alanda sıçratma ile birleştirilmiş plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sistemi ile metalin sıçratılarak a-C:H yapı içerisine katkılanması, bunun sonucunda oluşan yapılar, karbür oluşumu ve bu yapıların oranlarının filmlerin mekanik ve tribolojik özelliklerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu sistemde kaplama sıcaklığı oldukça düşüktür ve sistem polimer-benzeri kaplamalar için oldukça uygundur. Aşınma direnci ve sürtünme katsayısı oldukça iyi olan a-C:H yapılar, yine aşınma özelliklerine katkısı oldukça iyi olan Ta metali ile katkılандığında aşınma özelliklerinin iyileşeceği öngörülmüştür.

2. ELMAS BENZERİ KARBON

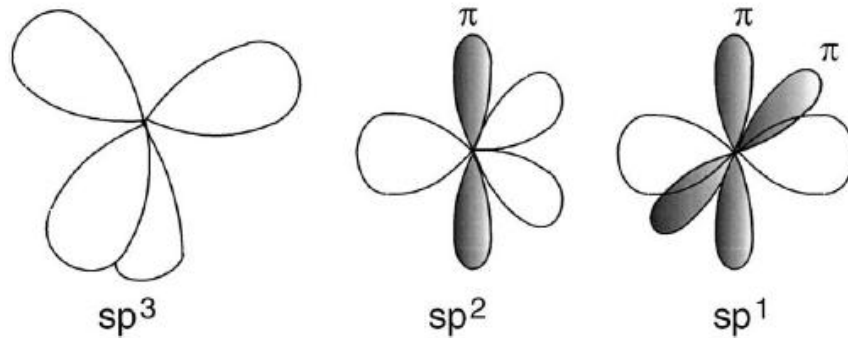
2.1. Tarihçe

Son 50 yılda elmas, EBK, karbon nitrür, bor karbür ve birçok geçiş metal karbürleri ile karbonitrürlerinin sentezlenmesinde karbon anahtar element olmuştur. Bu kaplamaların olağanüstü mekanik ve tribolojik özelliklerinden dolayı mühendislik uygulamalarında aşınma ve sürtünme kontrolünde geniş kullanıma sahiptir.

EBK kaplamalar ailesi diğer tüm kaplamalar arasında belki de en fazla üzerinde araştırma yapılan gruptur. Bu kaplamalar 1950' lerin başlarında Schmellenmeier tarafından ilk olarak keşfedilmiştir. Fakat yaklaşık 20 yıl sonra Eisenberg ve Chabot' un yaptığı çalışmalara kadar dikkat çekmemiştir. 80' li yıllarda bir grup araştırmacı bu kaplamalara ilgi duymuş, 90' lı yıllarda ise araştırmalar hız kazanmıştır (Erdemir, 2008).

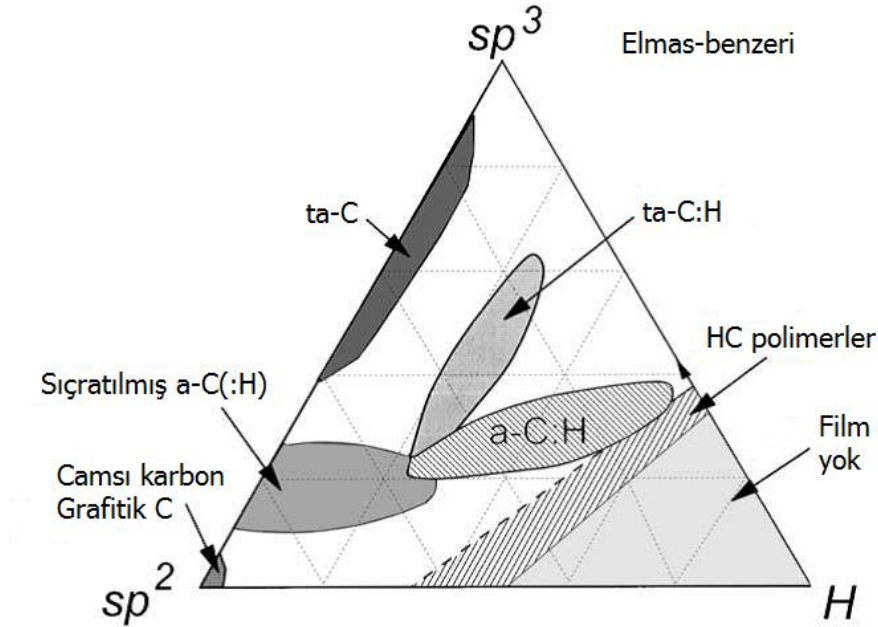
2.2. Elmas Benzeri Karbon

Elmas benzeri karbon kaplamalar önemli miktarda sp^3 bağı içeren amorf karbon yapısının yarı kararlı bir formudur. Yüksek mekanik sertliğe, kimyasal kararlılığa, optik geçirgenliğe sahip geniş bant aralıklı bir yarıiletkenidir. EBK filmler koruyucu kaplama olarak optik pencerelerde, manyetik depolama disklerinde, araba parçalarında, biyomedikal kaplamalarda ve mikro-elektromekanik aygıtlarda yaygın olarak kullanılır (Robertson, 2002).



Şekil 2.1 : sp^3 , sp^2 , sp^1 hibritleşmeleri.

Karbon formları kristalin ve düzensiz yapıların çeşitli halleridir ve oldukça fazladır, çünkü karbon üç farklı hibritleşme (sp^3 , sp^2 , sp^1) (Şekil 2.1) gerçekleştirebilmektedir. Sp^3 yapılanmasında, elmasta olduğu gibi, her bir karbon atomunun dört valans elektronu, komşu atomun yönlendirilmiş sp^3 orbitaliyle tetrahedral bağ yapar ve güçlü σ bağı oluşturur. Sp^2 yapılanmasında, grafitte olduğu gibi, üç veya dört valans elektronu bir düzlemde σ bağı olarak, yönlendirilmiş trigonal sp^2 orbitallerine girer. Sp^2 atomunun normalde σ bağı düzlemine uzanan dördüncü elektronu, $p\pi$ orbitaline uzanır. Bu π orbital formu, bir veya daha fazla komşu atomun π orbitaliyle görece zayıf π bağı oluşturur. Sp^1 yapısında ise dört valans elektronunun ikisi $\pm x$ ekseninde yönelmiş σ orbitaline, diğer iki elektron ise y ve z yönlerindeki $p\pi$ orbitallerine girer (Robertson, 2002).



Şekil 2.2 : Amorf karbon-hidrojen alaşımlarındaki bağların üçlü faz diyagramı. (Robertson, 2002).

EBK' deki sp^3 bağ yapısı, elmasın mekanik sertlik, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık ve geniş bant aralığı gibi iyi özelliklerin görülmesini sağlar. EBK yapısında amorf karbon (a-C) yapısıyla beraber hidrojenlenmiş alaşımlar (a-C:H) da bulunur. Amorf C-H alaşımlarının çeşitli formlarının kompozisyonları Şekil 2.2' de görüldüğü gibidir. Filmin yapısındaki bağ yapısı ve hidrojen miktarı değiştikçe filmin yapısı ve özellikleri değişir.

Hidrojenin, karbon filmler içindeki tek bağı C-H olmasına rağmen, bu bağın çeşitli kombinasyonları (CH , CH_2 ve CH_3 gibi) filmin bağ yapısı karakterizasyonunu

komplike ve zor bir hale getirmektedir. Bunun yanında karbon filmler genelde sadece karbon ve hidrojen içermesine rağmen, çok farklı özellikteki çökelti halindeki materyallere bağlanabilmektedirler. Hidrojenlenmiş elmas benzeri karbon filmlerde hidrojen oranı %10 ile %60 arasında değişebilmektedir (amorft karbonlarda %1' den az) ve atom numarası yoğunlukları 0,19 g-atom/cm³' ten fazladır. Elmas benzeri özelliklerin elde edilmesinde hidrojen önemli bir rol oynamaktadır. a-C:H filmlerin atom numarası yoğunluğu geleneksel hidrokarbonların aksine hidrojen içeriği arttıkça yükselmektedir. Bu yükselişin nedeni, hidrojen içeriği arttıkça, karbonun ortalama koordinasyon numarasının 3' ten 4' e çıkmasıdır. Elmas benzeri karbonlar (a-C) çok az hidrojen içeren veya içermeyen, atom numarası yoğunlukları ise yaklaşık 0,19 ile 0,28 g-atom/cm³ arasında değişen farklı sınıf bir malzemedir. Bu yoğunluklar belirgin sp³ tetrahedral bağların işaretçisidir (Venables, 1990).

Çizelge 2.1 : Elmas, Grafit ve EBK Malzemelerin Özellikleri (Robertson, 2002).

	a-C	a-C:H	Grafit	Elmas
Kristal Yapı	Amorf	Amorf	Kübik	Hegzagonal
Form	Düzgün veya pürüzlü	Düzgün	-	Kristalize
Sertlik (H _v)	1200-1300	900-1300	-	7000-10000
Yoğunluk (g/cm ³)	1,6-2,2	1,2-2,6	2,26	3,51
Hidrojen Oranı (H/C)	-	0,25-1	-	-

2.3. EBK Kaplamaların Uygulama Alanları

EBK en temel olarak spesifik tribolojik özelliklere sahip sert kaplama olması nedeniyle geniş kullanım alanına sahiptir. Diğer elementlerle bu özelliklerinin iyileştirildiği de saptanmıştır. Otomotiv endüstrisinde aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı nedeniyle parçalar üzerinde yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Hidrofobik özelliğe sahip olduğu için sıvı ile temas eden parça ve cihazlarda uygulamaları vardır. Aşınmaya karşı dirençli ve saydam oluşu EBK kaplamaların optik cihazlarda kullanılmasına da imkan sağlamaktadır. Korozyona ve aşınmaya karşı koruma amacıyla elektronik cihazlarda, manyetik sabit disklerde kullanılmaktadır. Vücutta herhangi bir tepkime göstermemesi nedeniyle biyoloji ve tıp alanında kullanılabilmektedir (Corbella, 2005).

3. TANTAL KARBÜR KAPLAMA

3.1. Tarihçe

Tantal 1802 yılında Anders Ekeberg tarafından İsveç’ te keşfedilmiştir. İsmi Yunan tanrısı Zeus’ un oğlu Tantalus’ tan almıştır. İlk başlarda tantaldan bir yıl önce keşfedilen niyobyum metali ile aynı metaller oldukları uzun süre düşünülse de yaklaşık 40 sene sonra tantalik asit ve niyobik asidin birbirinden tamamen farklı davranışları görülmüş ve farklı metaller olduğu anlaşılmıştır. (Chatterjee, 2007)

3.2. Tantal

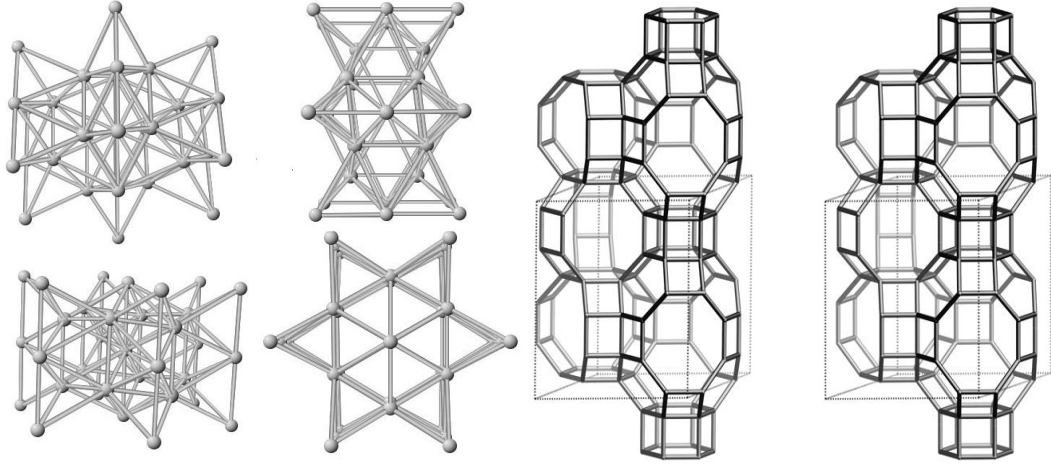
Tantal çok sert, dövülebilir, eğilebilir ve oldukça ağır bir geçiş metalidir. İnce levha halinde dövülebilir ve ince tel şeklinde çekilebilir. Parlatılmamış hali gümüşü mavi, parlatılmış hali ise parlak gümüşü görünümündedir. Ergime sıcaklığı 2996 °C, kaynama sıcaklığı 5425 °C’dir ve yüksek refrakter özellik gösterir. Tungsten ve renyumdan sonraki üçüncü yüksek ergime noktasına sahiptir. Yoğunluğu 16,69 g/cm³’tür.

Tantal en reaktif olmayan metallerden birisidir. Oda sıcaklığında florin gazı ve belirli flor bileşikleri ile reaksiyona girer. Daha yüksek sıcaklıklarda daha aktif davranır. 150 °C civarında asit ve alkalilerle reaksiyona girer. Tantal iyi bir elektriksel iletkenidir. Elektriksel özellikleri -55 °C ile 125 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında stabildir. Bu benzersiz bir özelliktir. Tantal, karbon ve bazı metallerle alaşım oluşturabilir (Ullmann, 2006).

Çizelge 3.1 : Tantalın bazı fiziksel ve mekanik özellikleri.

Fiziksel özellikleri		Mekanik Özellikleri (yumuşak, tavlanmış)	
Kristal yapı	HMK	Gerilme dayanımı	240 MPa
Kafes sabiti	$a=0,33025$ nm	Akma dayanımı	210 MPa
Yoğunluk	16,69 g/cm ³	Vickers sertliği	60-120 HV
Ergime noktası	2996°C	Elastisite Modülü	177-186 MPa
Kaynama noktası	5425°C	Poisson Oranı	0,35
Süperiletkenlik	4,3 K		
Elektriksel iletkenlik (20°C de)	0,081 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$		

dekompoze olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta L'3, düşük sıcaklıkta C6 olmak üzere iki modifikasyonu vardır ve dönüşüm sıcaklığı 2000 °C civarındadır.



Şekil 3.2 : C6 ve L'3 yapısının şematik gösterimi.

Ayrıca metastabil Ta_3C_2 vardır ve Brauer veya ζ -fazı olarak adlandırılır. Benzer yapılar V-C ve Nb-C sistemlerinde bulunmuştur fakat tam olarak çözülememiştir (Ullmann, 2006).

Monokarbür olan TaC, ticari olarak ilgilenilen tek fazdır. Kahverengi toz haldedir ve genelde 1-5 μm tane boyutundadır. Sinterlenmiş ve parlatılmış parçalar sarı-altın parlaklıktadır. Kimyasal direnci yüksektir. Hidrojen ve azot ortamında 3000 °C' ye kadar ısıtılabilir fakat hava ortamında 800 °C' de oksitlenmektedir (Ullmann, 2006).

Çizelge 3.2 : TaC'nin fiziksel özellikleri (25 °C).

Molekül ağırlığı	192.96
Karbon içeriği (teorik), ağırlık %	6.23
Kristal yapısı	YMK, B1
Latis sabiti	445.5
Yoğunluk, g/cm ³	14.48
Ergime sıcaklığı, °C	3985
Mikrosertlik, kg/mm ²	1800
Elastisite modülü, GPa	285
Özısı, J/mol.K	36.4
Elektrik Direnci, $\mu\Omega.cm$	42.1
Süperiletkenlik dönüşüm sıcaklığı, K	10.3
Manyetik duyarlılık, $10^{-6}emu/mol$	+9.3

3.4. TaC Kaplamaların Uygulama Alanları

3.4.1. Literatürdeki çalışmalar

Hedeflediğimiz çalışmanın literatürde uygulamasına rastlanmamıştır. Yöntem veya sonuç olarak benzerlik gösteren çalışmalar incelenmiş ve çalışmada ön bilgi olarak değerlendirilmiştir.

Petrov ve ekibi doğru akım manyetik alan sıçratma yöntemi ile TaC ince film üretip, kompozisyon ve yapı incelemelerini yapmışlardır. Bu çalışmada HSS numuneler üzerine Ar-CH₄ veya Xe-CH₄ ortamında tek fazlı TaC film üretimi gerçekleştirilmiştir. Kaplama sırasında inert gaz basıncı 0,4 Pa da sabit tutulmuş, toplam basınç ise en fazla 0,7 Pa dolaylarında tutulmuştur. Bu çalışmada en temel fark numune sıcaklığının 650 °C (0,22 T_e) 'de tutulmasıdır. Çalışma sonuçları CH₄ artışıyla filmin karbon içeriğinin lineer olarak arttığını göstermiştir. Ar-CH₄ ortamında biriktirilen filmlerin Xe-CH₄ ortamında biriktirilenlere göre daha yüksek gerilimli oldukları belirlenmiştir. Tane boyutu ise C oranı azaldıkça 40 nm' den 3 nm' ye kadar düşmektedir. C içeriği arttıkça tane yönelimleri (200)' dan (111)' a doğru gitmektedir (Petrov, 1990).

Grubumuzda yapılmış bir başka TaC üretimi çalışması mevcuttur. Bu çalışmada sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme (SFKBB) yöntemi kullanılmış, si-wafer numuneler üzerinde, 850-965 °C altlık sıcaklıklarında, H₂-CH₄ atmosferinde, sistemdeki Ta filaman buharlaştırılarak TaC üretimi gerçekleştirilebilmiştir. Kaplamalarda TaC fazı belirgin olarak görülebilmişken, camsı C-C fazı oluşumu nedeniyle beklenenden düşük sertlik değerleri ölçülmüştür. Kaplama basıncının film morfolojisi üzerine oldukça fazla etki ettiği gözlemlenmiş, 25 Torr basınçta piramidal şekil alan film 60 Torr basınçta küresel şekil almaya başlamıştır. Basınç 100 Torr' a çıkarıldığında ise şekil değişimi olmamakta ancak daha büyük ve kaba teneler oluşmaya başlamıştır. Altlık sıcaklığı ve CH₄ konsantrasyonunun artması tane boyutunu büyütmüş, yapı homojenliğini bozmuştur. Metan konsantrasyonunun ve kaplama basıncının artması ile büyüme hızı artmış, fakat poroz yapı oluşmaya başlamıştır. Sonuçta bu yöntemle yapılan filmin yapısının grafit ve TaC kompoziti olduğu görülmüştür. (Keskin, 2012) (Ali, 2011).

3.4.2. Endüstride uygulama alanları

TaC takım çeliklerinde kesme uygulamaları için WC alaşımları ile birlikte kullanılmaktadır. TaC kaplamaların çelik ve alüminaya karşı kayma ve sürtünmeye dirençli davrandıkları görülmüştür. Döküm kalıplarında aşınma ve sürtünmeye karşı koruyucu malzeme olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda korozif sıvı ve gaz ortamlarında korozyona karşı direnç gösterir (Martinez, 2002).

TaC yüksek ergime sıcaklığına sahip olması nedeniyle yüksek sıcaklık tekniklerinde kullanılmıştır, fakat ana uygulamaları sert metallere aittir. Sert metaller içinde kullanılan en pahalı karbür olmasına rağmen kazandırdığı dikkat çekici özellikler nedeniyle sert metallerde kullanımı gitgide artmaktadır (Ullmann, 2006).

Sert metal içinde WC-Co ile beraber kombine edilmesi ağırlık % 0,2-2 TaC oranlarında ince taneli WC (1,5 µm ve altında) oluşturur. Başka bileşikler de bunun için tercih edilebilir fakat TaC negatif etkisi olmadığı bilinen tek bileşiktir. Sert metaller içine ağırlık % 2-15 oranlarında ilavesi ise termal şok direnci, yüksek sıcaklık sertliği, aşınma ve oksidasyona karşı direnç gibi farklı özel etkiler görülmesine neden olmaktadır (Ullmann, 2006).

4. PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME

4.1. Tarihçe

Kimyasal buhar biriktirme yeni bir yöntem değildir. İlk pratik kullanımı 1880' lerde akkor lambaların geliştirilmesinde görülmektedir. Lamba içindeki filamanın dayanımını artırmak için uygulanan metal veya karbonla kaplama işlemi bu yöntemin bilinen ilk uygulamasıdır. Aynı yıllarda Ludwig Mond ve diğerleri tarafından saf nikel üretimi için karbonil prosesi geliştirilmiştir.

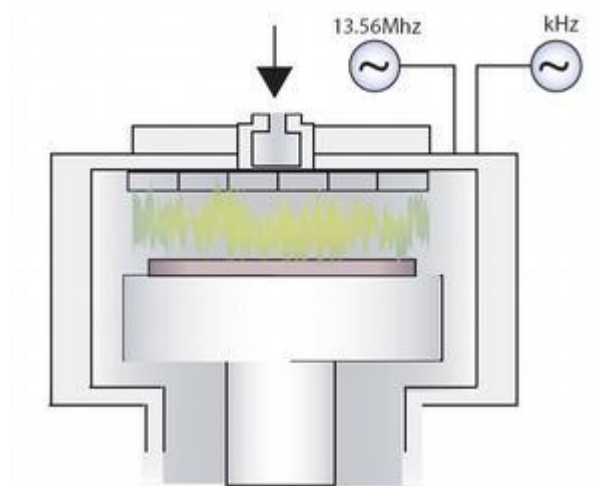
KBB, II. Dünya Savaşı'nın sonlarında avantajlarının anlaşılmasıyla birlikte hızla gelişmiştir. Yöntem geliştikçe önemi de artmaktadır. Aşağıda KBB'nin gelişiminde önem taşıyan tarihler belirtilmiştir. 60' lı yıllarda KBB' nin FBB' den ayırt edilmesinden sonra 60' ların sonlarına doğru endüstriyel alanda kullanıma başlanmıştır. 80' lerde KBB ile elmas kaplamalar yapılmaya, 90' larda ise seramik ve metallerin biriktirilmesi için metalo-organik KBB geliştirilmeye başlanmıştır. Aynı yıllarda KBB ve FBB kombine şekilde kullanılarak takım çeliklerinin geliştirilmesine başlanmıştır. Bu, optik ve optoelektronikler için de önemli bir gelişmedir (Pierson, 1999).

4.2. Çalışma Prensibi

KBB oldukça karmaşık bir sistemdir. Tür, vakum odasının büyüklüğü ve şekli, gaz akış oranı, diziliş gibi kaplama özelliklerine etki edecek birçok faktör vardır. Genel olarak, düşük ve yüksek sıcaklık, düşük ve yüksek basınç, soğuk ve sıcak duvar, açık ve kapalı sistem gibi çeşitli durumlara göre sınıflandırılır ve kategorize edilmiştir. Temelde bir KBB sisteminde olması gereken üç unsur; vakum odasına girecek başlangıç bileşenlerinin kontrolünü ve iletimini sağlayan bir kontrolör, kimyasal reaksiyonu yürütecek bir enerji kaynağı ve üretilmiş ve tüketilmiş gazları vakum odasından uzaklaştıracak bir boşaltma sistemidir.

Plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme olarak da bilinen plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yönteminin temel özelliği, reaksiyonun plazma ile aktive

KBB ve PDKBB sırasında aynı öncül malzemeler kullanılabilir fakat farklı biriktirme mekanizması sayesinde farklılıklar oluşur. KBB sisteminde yüksek sıcaklık söz konusudur, dolayısıyla biriktirme termodinamik kurallar kontrolünde gerçekleşir. Aynı öncül malzemeler PDKBB sisteminde kullanıldığında sıcaklık birkaç yüz santigrat derece düşer ve biriktirme kinetik kontrolünde gerçekleşir. Daha düşük biriktirme sıcaklıkları hassas yüzeyli malzemelerin kaplanmasında veya biriktirme sırasında yarı kararlı fazların oluştuğu durumlarda avantaj olabilir (Tracton, 2007).

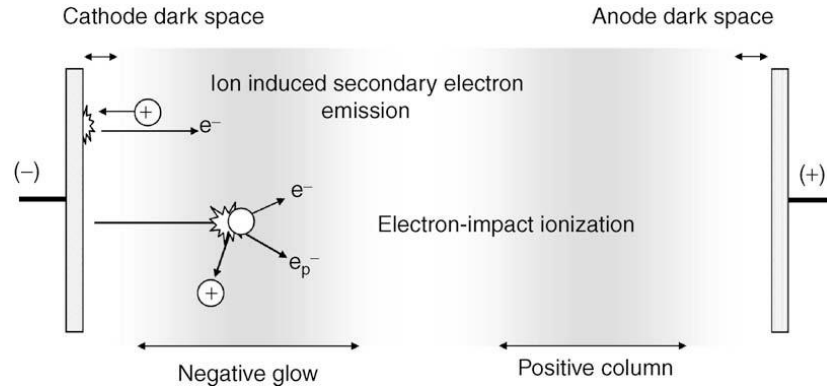


Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB), KBB'nin altlık reaktif bir gaz yardımıyla plazma oluşturularak altlık malzeme üzerine birikmenin sağlandığı bir yöntemdir. Plazma reaktif gazların bulunduğu boşluğa yerleştirilmiş iki elektrot arasında, genellikle RF, DC veya mikrodalga discharge ile oluşturulur (Martin, 2009).

14

enerji dağılım fonksiyonu, elektriksel potansiyel iç parametreler olarak adlandırılır (Martin, 2009).

Bu sistemde bir gazda düşük basınçta yeterli yüksek voltajda elektriksel güç uygulanır. Bunun sonucunda gazda breaking down meydana gelir ve elektronlar, iyonlar ve uyarılmış atomlar ihtiva eden plazma elde edilir. Buhar reaktanları elektron çarpışmaları sonucu iyonize olur ve ayrışır. Böylece kimyasal olarak aktive olan iyonlar ve radikaller malzeme yüzeyinde veya yakınında kimyasal reaksiyon geçirirler. Sonrasında ince film birikimi gerçekleşir (Choy, 2000).

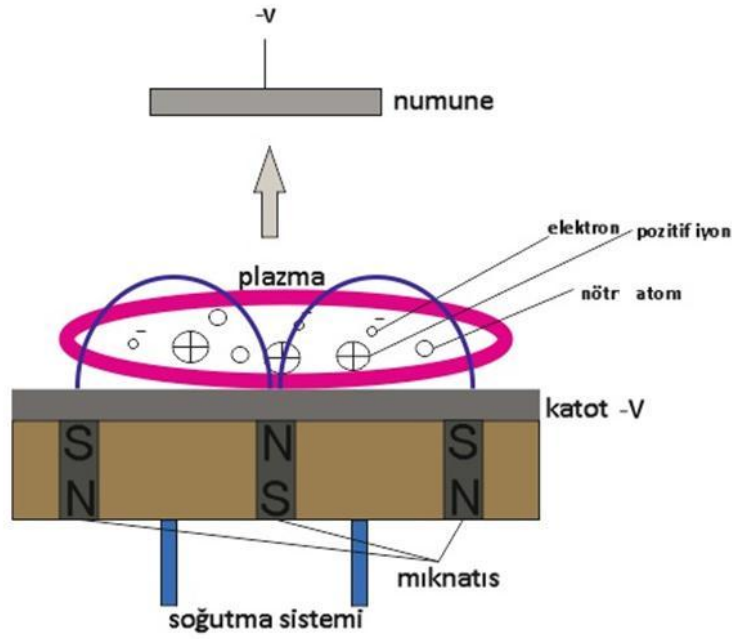


Şekil 4.2 : Soğuk katot deşarjının basit gösterimi (Martin, 2009).

4.3. Manyetik Alan Sıçratma Yöntemi

Manyetik alan sıçratma, endüstride geniş bir seçme alanı sağladığı için oldukça önemli bir yöntem haline gelmiştir. Spesifik optik ve elektronik özelliklere sahip sert, aşınmaya karşı, düşük sürtünmeli, korozyona karşı, dekoratif kaplamalar bunlara örnektir.

Temel sıçratma işleminde, bir hedef (katot) plaka, glow discharge plazma içinde enerji yüklenmiş iyonlar ile bombardıman edilir. Bombardıman işlemi katot yüzeyinden katot atomlarının kopmasına neden olur ve bu atomlar altlık yüzeyinde yoğunlaşarak ince film oluştururlar. Katot yüzeyinden çıkan ikincil elektronlar da iyon bombardımanının sonucudur ve bu elektronlar plazma içeriğinde önemli rol oynar. Bu sistem uzun yıllardır bilinmektedir fakat düşük birikme hızı, yüksek altlık sıcaklığı, düşük iyonizasyon etkisi gibi kısıtlamalar nedeniyle geliştirmeye ihtiyaç duyulmuştur (Kelly, 1999).



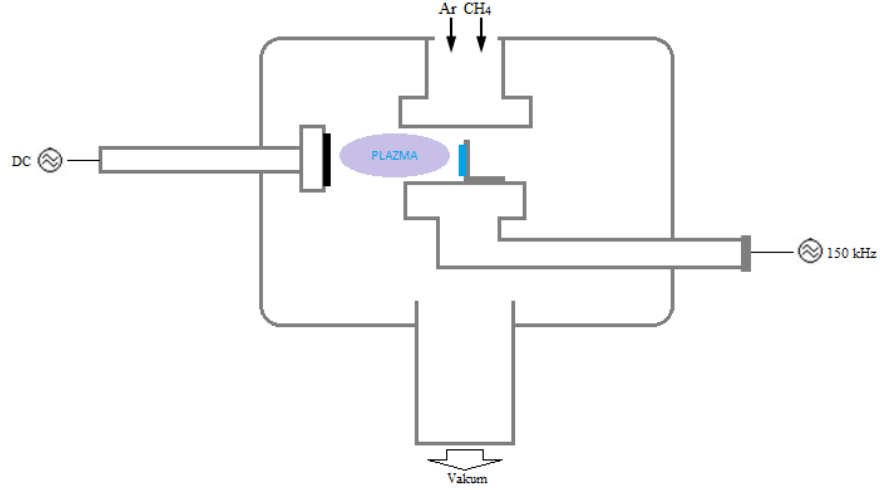
Şekil 4.3 : Soğuk katot manyetik alan sıçratma sisteminin şematik gösterimi.

Plazma genellikle katot yüzeyinde 60 mm sonra yoğunlaşır. İnce film bu bölge dışına yerleştirilen altlık üzerinde oluşur. İyon bombardımanı film yüzeyini yapısını ve özelliklerini etkilediği için numune yoğun plazma bölgesine yerleştirilmez, düşük yoğunluklu plazma bölgesine yerleştirilir.

Numuneye uygulanan negatif bias artırıldıkça, iyon bombardıman enerjisi artar. Fakat bu durum film içindeki hataları ve film gerilimini artırır. Dolayısıyla filmin tüm özellikleri için zarar verici olabilir. Bu yüzden geniş veya karmaşık yüzeylerde tamamıyla yoğun kaplamalar yapmak oldukça zordur.

4.4. Manyetik Alan Sıçratma ile Birleştirilmiş Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Sistemi

Manyetik alan sıçratma ile birleştirilmiş plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sistemi (MAS+PDKBB) inorganik ve polimer-benzeri kaplamaların aynı plazma ortamında kaplanabilmesine imkân sağlar. Bunun nedeni kaplama sırasında altlık sıcaklığının düşük (yaklaşık 100-150 °C) olmasıdır. Çalışmada kullanılan PDKBB sistem EBK film kaplama için tasarlanmıştır. Bu sistem, manyetik alan sıçratma yöntemi ile desteklenerek sıçratma eşiği ve iyonlaşma oranı düşük olan geçiş metal karbürlerinin elde edilmesi amacıyla modifiye edilmiştir.



Şekil 4.4 : Manyetik alanda sıçratma ile birleştirilmiş plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sisteminin şematik gösterimi.

Sistemde numuneye darbeleri doğru akım güç kaynağı ile 350 V ile 550 V arasında değişen voltajlarda bias uygulanmıştır. Sabit çevrim sayısı ile uygulanan darbeleri doğru akımın tercih sebebi plazma içindeki pozitif yüklü iyonların numune önünde yoğunlaşarak, gittikçe artan bir kararsızlıkla kaplama oluşturmalarını önlemektir. Magnetron üzerine bağlanmış olan metal hedefe ise 200-300 W gücünde doğru akım uygulanmaktadır. Doğru akımın hedef metal üzerinden maksimum atom sıçratılması için en uygun çıkış formu olduğu, deneysel olarak belirlenmiştir.

Kaplama prensibi temel olarak hidrojenlenmiş amorf elmas benzeri karbon (a-C:H) yapı içine tantal metali katkılanmasıdır. Kaplamanın karbon bileşeni, sisteme verilen metan gazının parçalanması sonucu ayrılarak, altlık yüzeyinde birikmesi ile elde edilir. Metanın parçalanma mekanizması, plazma içindeki iyonlar, elektronlar ve nötr gaz moleküllerinin verilen enerji ile uyarılması sonucu birbirleriyle çarpışması ile açıklanır. Kaplama karakteristiği karbon atomlarının birbiri ile yaptığı sp^2 ve sp^3 bağlarının birbirlerine oranları ile belirlenir. Bu oran kaplama parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Ortamdaki argon atomlarının katoda çarparak sıçratıldığı tantal atomları da kaplama kompozisyonuna katılır, metalik halde veya karbür fazı oluşturarak altlık yüzeyine yerleşir. Kaplama parametrelerinin doğru bir şekilde dengelenmesi ile karbür fazı oluşması sağlanmaktadır.

Numune sıcaklığı oldukça düşük olduğu için birikme sonrasında kristalizasyon gerçekleşmediği, oluşan bileşiklerin yüzeye tutunmadan önce veya tutunma sırasında olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle kaplamada grafitik eğilim oldukça yüksektir.

Kristalizasyon sağlanamayıp grafitte yakın karbür kaplama içine metalik tantal doplanması gerçekleşmektedir.

Elmas eğilimi yüksek kaplama elde edilmesi içinse daha yüksek kaplama basıncı gerekmektedir, fakat yüksek basınçlarda sıçratma prosesi başarılı olarak gerçekleştirilememiştir. Düşük kaplama basıncında tantal atomu sıçratması etkili şekilde gerçekleşmekte, fakat elmas benzeri karbon kaplama için gerekli koşulları sağlamamaktadır. Bu nedenle düşük basınçta karbür fazı elde edilmesi hedeflenmiştir.

4.4.1. Katot zehirlenmesi

Yüksek yalıtkanlığa sahip malzemelerin manyetik alanda sıçratılması sırasında bazı sorunların ortaya çıktığı belirlenmiştir. Hedef malzemedde (katot), biriktirme işleminin devam ettiği sırada, sıçratılan bölgenin dışındaki alanlar yalıtkan bir tabaka ile kaplanmaktadır. Katottaki bu reaksiyon ürünü kaplanma “katot zehirlenmesi” olarak adlandırılır. Zehirlenen bölgeler arkin bir formu şeklinde eşik voltaj değerine gelene kadar yüklenir. Ark oluşumu katot yüzeyinde droplet oluşumuyla sonuçlanabilmektedir. Dropletlerden fırlayan malzeme film büyümesinin bozulmasına neden olabilmekte, optik veya korozyona dirençli filmlerin performansını kötü etkilemektedir. Ark oluşumu, biriktirme parametrelerinde hızlı dalgalanmalara neden olarak kaplama sürecinin kararlılığını bozar. Bu durum büyüyen filmin stokiyometrisini bozabilmektedir. Özetle, sıçratma süresince ark görülmesi ciddi bir problemdir. Çünkü kaplamanın yapısına, kompozisyonuna ve filmin büyüme özelliklerine etki eder. Ayrıca ark, magnetron güç ünitesine de zarar verebilmektedir (Kelly, 1999).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada MAS+PDKBB yöntemi kullanılmıştır. Literatürdeki TaC kaplama uygulamalarında bu sistemin kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Grubumuzda daha önce çalışması yapılan gümüş metali için optimize edilmiş parametreler ve tantal metali kullanılarak yapılan ön çalışmalar sonunda kaplama sırasında kullanılabilecek parametre aralıkları belirlenmiştir. Teorik ve deneysel ön çalışmalar sonucunda belirlenen kaplama parametre aralıkları Çizelge 5.1’ de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 : Kaplama sistemi parametre aralıkları.

Parametre	Çalışma Aralığı
Ar akışı (sccm)	15-110
CH ₄ akışı (sccm)	15-110
Numune bias voltajı (V)	350-600
Numune bias frekansı (kHz)	150
Katot bias gücü (kW)	0,2
Numune bias duty cycle (μs)	2

Sistemde kullanılan katoda bağlı DC çıkış modundaki güç ünitesi güç kontrollü, anoda bağlı darbeli DC çıkış modundaki güç ünitesi voltaj kontrollü olarak kullanılmıştır. Duty cycle değeri 2 μs’ de sabitlenmiştir.

5.1. Numune Hazırlama

Kaplama sırasında kullanılan altlık malzemeleri silisyum altlık, cam, paslanmaz çelik ve yüksek hız çeliğidir. Paslanmaz çelik ve yüksek hız çeliği numuneler numune parlatma cihazında parlatılmıştır. Silisyum altlıklar p-tipi, (100) yönünde yönlenmiş tek kristaldir. Cam numuneler 22x22 mm boyutlarında 0,13-0,17 mm kalınlığında mikroskop lamelidir. Tüm numuneler kaplama öncesinde aseton içine konarak ultrasonik titreşim temizleme cihazında temizlenmiştir. Numune yüzeyleri aseton ve alkolle temizlendikten sonra numune tutuculara tutturularak cihaza yerleştirilmiştir. Vakum odasının anot yüzeyi, iç duvarları ve katot yüzeyi her kaplama öncesinde zımparalanarak ve aseton ve alkolle silinerek temizlenmiştir. Numuneler katodun

karşısına, anot üzerine dik konumda yerleştirilir. Katot ile numune arasındaki mesafe 9cm olarak belirlenmiştir.

5.2. Kaplama Parametreleri

5.2.1. Numune temizleme

Numuneler vakum odasında atomik boyutta son temizleme işlemine tabi tutulur. Argon gazı ortamında 5 Pa basınç altında 10 dakika süreyle plazma oluşturulur. Plazma oluşumu için kullanılan bias voltajı 650 V, frekansı 150 kHz olarak, Ar gazı akışı ise 65 sccm belirlenmiştir. Altlık malzemesi yüzeyindeki kalıntıların da bu işlem sayesinde giderilmesi sağlanır.

5.2.2. Kaplama

Temizleme sona erdikten sonra sisteme metan gazı verilerek basınç ayarı yapılmış ve güç üniteleri üzerinde kaplama parametreleri ayarlanmıştır. Çizelge 5.2’ de görülen deney parametreleri belirlenmeden önce ortalama 40 adet deney yapılmıştır.

Kaplama başlatılmadan önce numuneye yapışmanın sağlanması için 2 dakika süreyle kaplama için seçilen katot parametreleriyle tantal kaplanmıştır. Bu sırada bias güç kaynağı açılmamış, sisteme sadece argon gazı verilmesi ile magnetrondan tantal sıçratılarak altlık yüzeyinde metal biriktirme sağlanmıştır. 2 dakikadan sonra CH₄ gazı verilerek ve bias güç kaynağı çalıştırılarak kaplama başlatılmıştır. Bu işlem her deney için standart olarak uygulanmıştır.

Yapılan kaplama parametrelerinin belirlenmesinde en önemli sınırlandırıcı faktör katot zehirlenmesi olmuştur. Ar/CH₄ kısmi basınç oranının azalmasıyla katot üzeri grafit-EBK benzeri bir yapıyla kaplanarak tantal atomlarının sıçratılmasına engel olmaktadır. Benzer şekilde 0,3 kW katot gücü uygulanan kaplamalarda 0,2 kW uygulananlara göre daha az katot zehirlenmesi görülmüştür. Numune bias voltajı ise artırıldıkça daha fazla katot zehirlenmesine neden olmaktadır. Anoda bağlı güç kaynağının frekansının etkisini görmek amacıyla 150 kHz yerine 100 kHz’ de bir deneme yapılmış (N22) fakat başarılı olmamıştır. Ayrıca katoda bağlı güç kaynağının çıkış modu DC modda kullanılırken asimetrik formda etkiyi görebilmek adına bir deneme yapılmış (N19) ve hiçbir birikme sağlanamamıştır. Bu faktörler göz önünde bulundurularak yapılan 22 kaplamalık seride de başarısız olan kaplamalar

görülmüştür. Karakterizasyon için uygun görülebilecek 10 adet kaplama belirlenmiştir.

Çizelge 5.2 : Yapılan tüm deneylerin kaplama parametreleri.

Kod	Süre (dk)	Ar	CH4	Anot		Katot		
		Akışı [sccm]	Akışı [sccm]	Voltaj (V)	Frekans (kHz)	Güç [kW]	Çıkış Modu	Frekansı [kHz]
N1	60	15	45	350	150	0,2	DC Mode	X
N2	60	30	30	350	150	0,2	DC Mode	X
N3	60	45	15	350	150	0,2	DC Mode	X
N4	60	30	30	400	150	0,2	DC Mode	X
N5	60	30	30	450	150	0,2	DC Mode	X
N6	60	30	30	500	150	0,2	DC Mode	X
N7	60	30	30	550	150	0,2	DC Mode	X
N8	60	30	30	350	150	0,3	DC Mode	X
N9	60	45	15	550	150	0,3	DC Mode	X
N10	60	45	15	350	150	0,3	DC Mode	X
N11	60	30	30	550	150	0,3	DC Mode	X
N12	60	24	36	550	150	0,3	DC Mode	X
N13	60	15	45	600	150	0,2	DC Mode	X
N14	60	30	30	600	150	0,2	DC Mode	X
N15	60	45	15	600	150	0,2	DC Mode	X
N16	60	80	80	350	150	0,3	DC Mode	X
N17	60	80	80	550	150	0,3	DC Mode	X
N18	60	110	110	350	150	0,3	DC Mode	X
N19	60	110	3	550	150	0,3	Asym Bp	50
N20	60	50	50	350	150	0,3	DC Mode	X
N21	60	30	30	350	150	0,4	DC Mode	X
N22	60	30	30	350	100	0,3	DC Mode	X

5.3. Karakterizasyon

Kaplamaların karakterizasyonunda kalınlık belirlemesi ve bileşimi belirlemek için FEG-SEM, faz analizi için XRD, fazların bağ yapılarını belirlemek için raman spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Mekanik özelliklerini belirlemek için Nanoindentation cihazı ile sertlik ölçümü yapılmış, tribolojik özelliklerini görmek için de aşınma testi yapılmıştır.

5.3.1. SEM ile kalınlık ölçümü – EDS analizi

Numunelerin yüksek büyütmedeki yüzey ve kesit incelemeleri ve elementel içerik tayini için JEOL JSM-7000F model taramalı elektron mikroskop ve birlikte çalışan Oxford Instruments 7557 analiz sistemi kullanılmıştır.



Şekil 5.1 : Taramalı elektron mikroskobu (URL-1, 2011).

Kesitten yapılan incelemeler için silisyum wafer numuneler kırılarak bir yapıştırıcı ile numune tutuya yerleştirilmiş ve bu şekilde vakuma alınmıştır. Kesit incelemeleri sırasında hızlandırma voltajı 5 kV, EDS analizleri sırasında ise 10 kV olarak ayarlanmıştır.

5.3.2. XRD analizi

Numunelerin x-ışınları ile faz tayini, Philips PW 3710 ve X'ccelerator ataçmanlı XPert Pro XRD model x-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır.



Şekil 5.2 : X ışınları difraktometre cihazı.

Faz tayinlerinde 40 kV ile 40 mA' de üretilen Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır. Asimetrik, bir diğer deyişle sabit giriş açılı, tarama ve simetrik tarama geometrileri kullanılmıştır. Asimetrik taramada giriş açısı $\theta=2^\circ$ olarak seçilmiş ve her iki simetride de taramalar 20° - 120° arasında yapılmıştır. Çalışmada bulunan

difraktogramların tümü en yüksek şiddete göre normalize edilerek ilgili fazların oranları hakkında kalitatif bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

5.3.3. Raman spektroskopisi

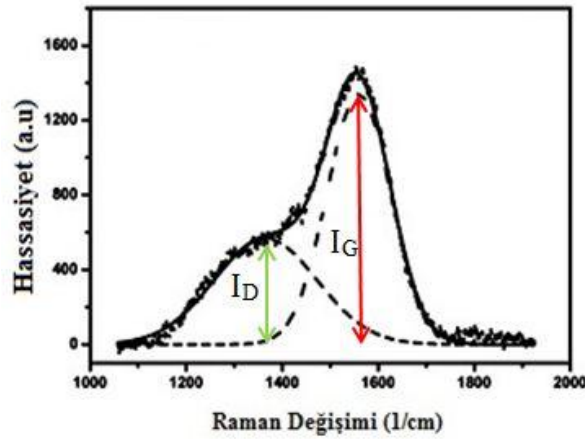
Yapılan kaplamalarda karbon bağlarının analizini yapmak için Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Bunun için JOBIN YVON HORIBA marka, HR800 modeli cihaz kullanılmıştır.



Şekil 5.3 : Raman spektrometre cihazı.

Kullanılan lazer kaynağı HeNe olup, 17 mW güçle çalışmaktadır. Analizlerde 632,817 nm dalga boyu kullanılmış ve 400-2000 cm^{-1} dalga boyları arası taranmıştır. Çekimlerin tamamı 3x3 modda yapılmıştır ve istenen piklerin görülmesinde yeterli olmuştur. Cihazın mercek büyütme opsiyonları arasından 10X olanı tercih edilmiştir.

Çekilen Raman spektrumları, karbon atomlarının yaptığı bağları değerlendirmek amacıyla EBK' nın Raman spektrumu üzerinden incelenmiştir. EBK filmlerin Raman spektrumu genel olarak Şekil 5.4' deki gibi bir görüntü verir.



Şekil 5.4 : EBK filmlerin Raman spektrumu (Marcondes, 2004).

1550-1590 cm^{-1} aralığında bulunan pik G bandı piki olarak tanımlanır ve sp^3 bağ oranını temsil eder. Kısa dalga boylarına doğru kayan pik sp^3 bağı yapan karbon miktarının arttığını ifade eder. 1360 cm^{-1} civarında bulunan pik ise D bandını temsil eder. I_D/I_G oranı elde edilen filmin yapısını tayin eder.

5.3.4. Mekanik özelliklerin belirlenmesi

Mekanik özelliklerin belirlenmesi için CSM Instruments marka Berkovich Nanoindenter cihazı (Şekil 5.5) kullanılmıştır.



Şekil 5.5 : Nanoindentasyon cihazı.

Analizler sırasında her test için 5mN kuvvet kullanılmıştır. Her numuneden 20 nokta üzerinden değerler alınıp ortalama sonuçlar değerlendirilmiştir. Diğer test parametreleri Çizelge 5.3’ deki gibidir.

Çizelge 5.3 : Sertlik test parametreleri.

Maksimum Yük	5 mN
Yükleme Oranı	5 mN/min
Geri Yükleme Oranı	5 mN/min
Bekleme	1 s
Toplama Oranı	10 Hz

Testler sonucunda elde edilen değerlerin kıyaslaması ve değerlendirmesi için Çizelge 5.4’ de verilmiştir.

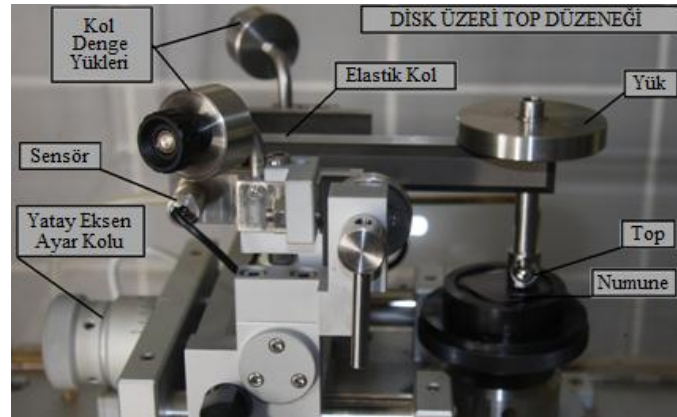
Yapılan sertlik testleri sonucunda kaplamaların elastisite modülü değerleri de irdelenmiştir. Sertlik grafiklerine bakıldığında az miktarda plastik deformasyona uğradıkları görülmüştür. Literatürde EBK filmlerin elastisite modülü 87 ± 18 GPa olarak belirtilmiştir (Sung-Jin Cho, 1999).

Çizelge 5.4 : Elmas, grafit, C₆₀ ve bazı amorf karbonların bağ ve sertlik özellikleri (Robertson, 2002).

	sp ³	Sertlik (GPa)	Sertlik (HV)
Elmas	100	100	10196
Grafit	0	-	-
C ₆₀	0	-	-
ta-C	80-88	80	8157
a-C:H sert	40	10-20	1020-2040
a-C:H yumuşak	60	<10	<1020
ta-C:H	70	50	5098

5.3.5. Tribolojik özelliklerin belirlenmesi

Aşınma özelliklerinin belirlenmesi için CSM Instruments marka Plint and Partners TE79 model çok eksenli tribometre cihazıyla (Şekil 5.6) disk üzerinde bilye yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 5.6 : Tribometre cihazı.

Triboloji testi paslanmaz çelik bilye kullanılarak kuru ortamda paslanmaz çelik üzerine yapılan kaplamalar üzerinde yapılmıştır. Test sırasında 4 mm dönme yarıçapı, 5 cm/s dönme hızı, 4 N yük, uygulanmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Ar/CH₄ Oranı Etkisi

Yapmış olduğumuz çalışmalar ve literatür incelemeleri sonucunda kaplama yapısına en fazla etki eden parametrelerden birinin CH₄ miktarı olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle öncelikli denemeler Ar/CH₄ oranını optimize etmek adına yapılmıştır (Çizelge 6.1). Çizelge 5.2’ de görüldüğü üzere N1, N2, ve N3 numuneleri sabit 350 V bias, 0,2 kW katot gücünde ve 0,4 Pa basınçta yapılmıştır.

Çizelge 6.1 : Ar/CH₄ oranının optimizasyonu için yapılan deneyler.

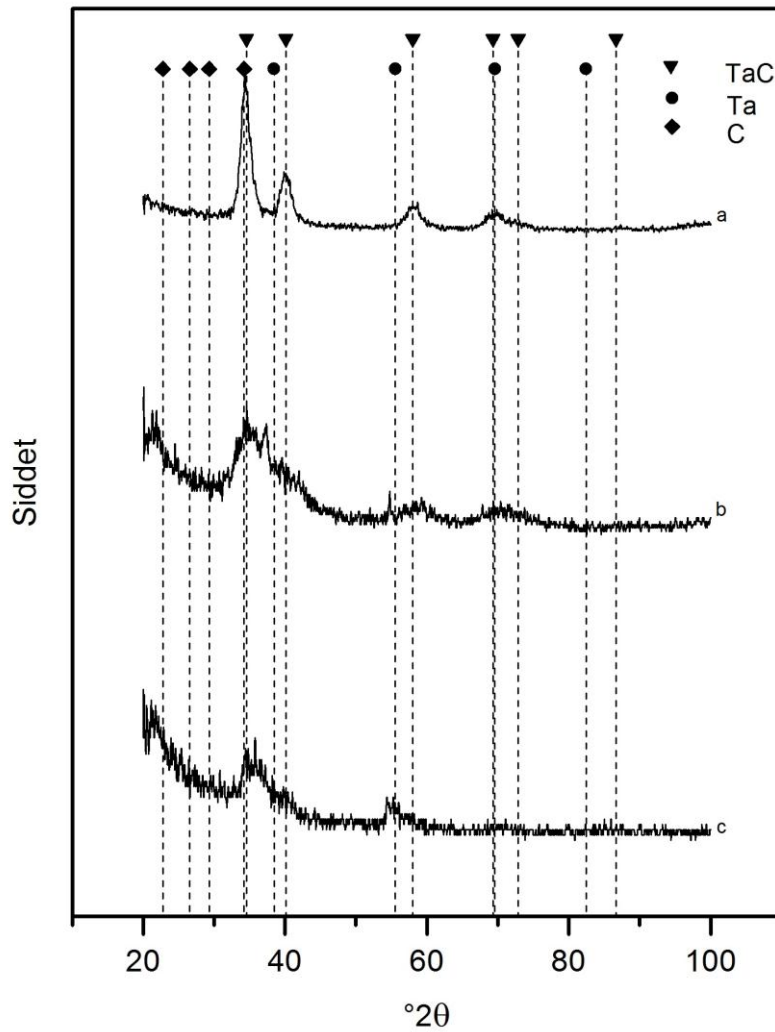
Deney Kodu	CH ₄ Akışı (sccm)	Ar Akışı (sccm)
N1	45	15
N2	30	30
N3	15	45
N9	15	45
N11	30	30
N12	36	24

Sırasıyla %25, %50 ve %75 CH₄ oranlarında kaplamalar yapılmış ve sonuçları incelenmiştir. Buna göre %25 CH₄ ortamında yapılan kaplama metalik bir görüntüde ve büyük kısmı dökülmüş halde biriktirilebilmiştir. %50 CH₄ oranında koyu siyah bir kaplama oluşmuştur. %75 CH₄ verilen denemede ise yine yapışma sağlanamamış, pul pul görümlü bölgesel siyah bir görüntü elde edilmiştir. Dolayısıyla N1 ve N3 kodlu kaplamalar karakterize edilememiştir. Bu 3 deneme sonucunda sisteme verilmesi gereken gaz akış oranının, Ar/CH₄ $\approx$ 1 olduğuna karar verilmiştir.

Daha kesin karar verebilmek adına 550 V bias ve 0,3 kW katot gücünde yapılan N9, N11 ve N12 kodlu denemeler sırasıyla, %25, %50 ve %60 CH₄ oranında denenmiştir. Bu denemelerden en pürüzsüz ve iyi tutunmaya sahip olanı %60 CH₄ oranıyla yapılan kaplama olmuştur fakat bu deney sırasında katot zehirlenmesi oldukça fazla görülmüştür. Bu nedenle kaplamadaki Ta içeriği oldukça düşüktür. Katot zehirlenmesi nedeniyle yeterince Ta sıçratılamamıştır. %25 CH₄ oranıyla yapılan kaplama da iyi tutunma göstermiş, bazı bölgelerinde hareler oluşmuştur. %50 CH₄ oranında yapılan kaplama ise düzgün yapışma göstermemiş, metalik bir görüntü

oluşturmuştur. Bu durumun sebebi olarak bias potansiyeli ve katot gücünün yüksek olması düşünülmüştür. 0,2 kW katot gücünde yapılan kaplamalar her biasta yapılabilmişken (N2, N4, N5, N6, N7), 0,3 kW güç uygulandığında aynı gaz akışı ve basınçta, herhangi bir biasta (N8, N11) kaplama yapılamamıştır.

N1, N2 ve N3 kodlu kaplamaların XRD paternlerine baktığımızda (Şekil 6.1) ilk iki kaplamada karbür yapısının görülebildiği, N3 kodlu kaplamada ise karbür oluşturulamadığı görülmektedir. Bu sonuç sisteme giren CH_4 miktarı belirli bir seviyenin altına indiğinde, yapıda TaC oluşturulamadığını gösterir. Daha fazla irdelendiğinde %75 CH_4 içeren N1 kaplamasında daha belirgin şekilde TaC oluştuğu görülür. N2 kodlu kaplamada ise kristalizasyonun daha düşük olmasıyla beraber yapıda karbür oluşturulabilmiştir. N3 kodlu kaplamada ise yapıda tantal ve karbon ayrı ayrı biriktirilmiş fakat karbür oluşturulamamıştır.



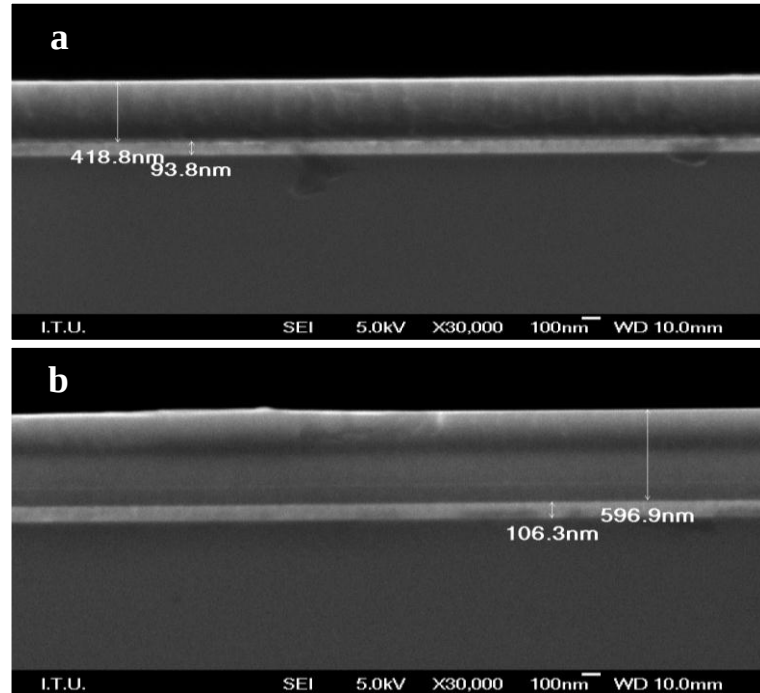
Şekil 6.1 : CH_4 oranları; a) %25 olan N1, b) %50 olan N2 ve c) %75 olan N3 kaplamalarının XRD paternleri.

N9, N11 ve N12 kodlu kaplamaların XRD paternlerini incelediğimizde (Şekil 6.3) bir önceki üçlü seriye göre karbür oluşumunun daha az gerçekleştiği görülmektedir. N9 kodlu kaplamada karbür oluşumu görülemezken, N11’ de grafitik karbon yapısı içinde oluşmuş oldukça az karbür yapısı görülmektedir. N12 kodlu kaplamada da karbür oluşturulamamıştır. Burada etkili parametreler katot gücü ve bias potansiyelinin yüksek olmasıdır. 0,3 kW katot gücü yeterli Ta sıçratma için uygun bir değerdir ancak 550 V bias potansiyeli yüksektir. Buna rağmen N9 ve N12 kodlu kaplamalarda tutunma sağlanırken, N11 kodlu kaplamada tutunma sağlanamamıştır. %25 CH₄ oranında yapılan N9 kodlu kaplamada tutunma gerçekleşmiş fakat yapıda kübik karbon ve metalik halde Ta görülmüştür. %60 CH₄ oranında yapılan N12 kodlu kaplamada ise metalik halde Ta görülmüştür. Her iki kaplamada da ağırlık % Ta oranı birbirine çok yakındır (Çizelge 6.2).

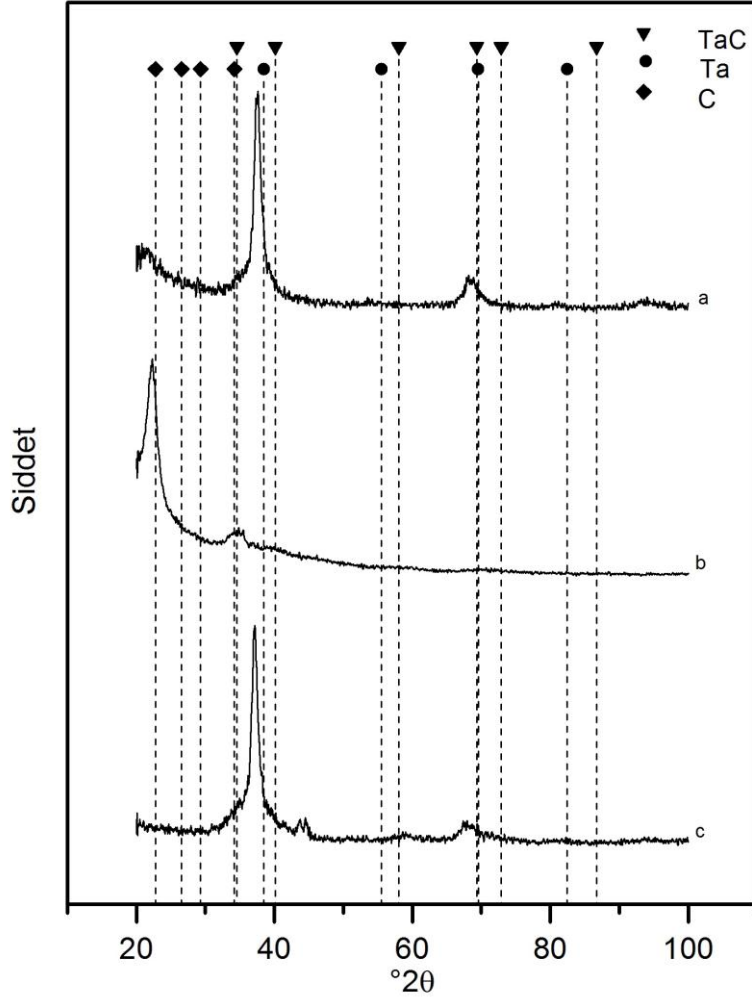
Çizelge 6.2 : %25 ve %60 CH₄ oranında yapılan N9 ve N12 kodlu kaplamaların kalınlık ve konsantrasyon değerleri

Deney Kodu	Kalınlık (nm)	Ağırlık % Ta
N9	512,6	25,59
N12	703,2	28,87

N9 ve N12 kodlu kaplamaların kalınlıkları da (Şekil 6.2) diğer kaplamalara göre düşüktür.

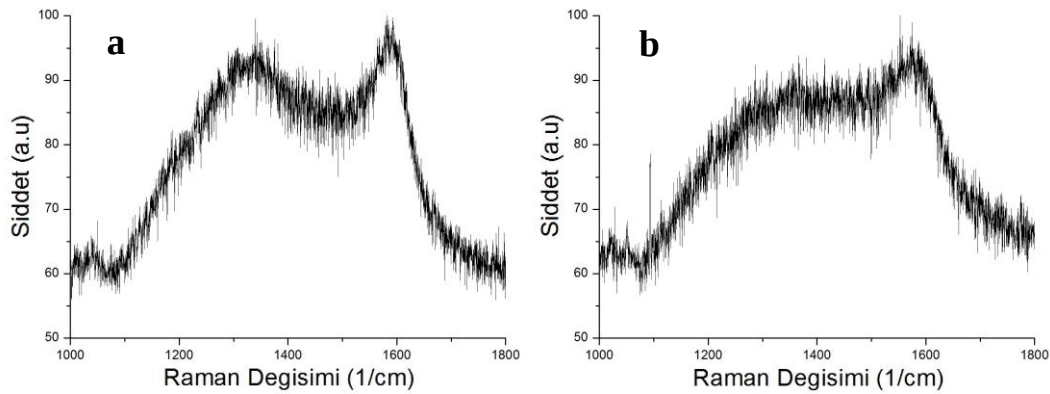


Şekil 6.2 : CH₄ oranları a) %25 olan N9 ve b) %60 olan N12 kodlu kaplamaların kesitten alınmış SEM görüntüleri.



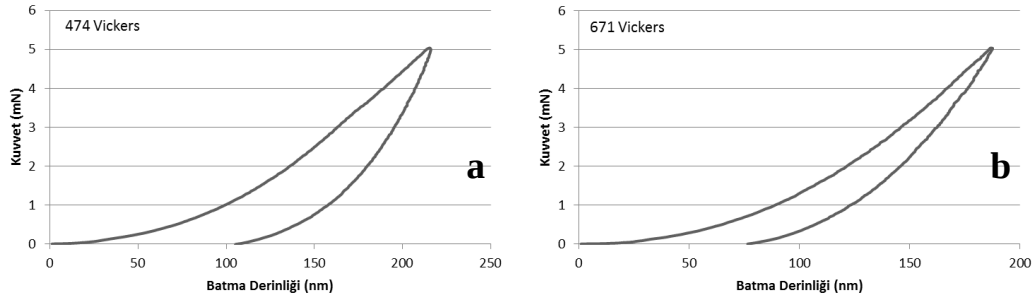
Şekil 6.3 : CH₄ oranları a) %25 olan N9, b) %50 olan N11 ve c) %60 olan N12 kodlu kaplamaların XRD paternleri.

Tutunması sağlanabilen N9 ve N12 kodlu kaplamaların Raman spektrumlarını (Şekil 6.4) incelediğimizde $I_D/I_G \approx 1$ olduğu görülmektedir. Bu durumda yapıda sp^2 ve sp^3 bağlarının bir arada bulunduğu amorf karbon yapısı elde edildiği sonucuna varılır.



Şekil 6.4 : CH₄ oranları a) %25 olan N9 ve b) %60 olan N12 kodlu kaplamaların Raman spektrumları.

N9 ve N12 kodlu kaplamaların sertlikleri sırasıyla 474 ve 671 Vickers olarak, elastisite modülleri ise 88 ve 89 GPa olarak ölçülmüştür (Şekil 6.5).



Şekil 6.5 : CH₄ oranları a) %25 olan N9 ve b) %60 olan N12 kodlu kaplamaların sertlik grafikleri ve değerleri.

6.2. Basınç Etkisi

Kaplama basıncının kaplama üzerine ne şekilde etki ettiğini görmek için yapılan 4 farklı denemede (Çizelge 6.3) bias 350 V, katot gücü 0,3 kW değerlerinde sabitlenmiş, gaz oranları da %50 olacak şekilde ayarlanmıştır. N8 kodlu numunede sisteme 30 sccm CH₄ ve 30 sccm Ar verilirken, N20 kodlu numunede 50 sccm, N16 kodlu numunede 80 sccm, N18 kodlu numunede ise 110 sccm olarak ayarlanmıştır.

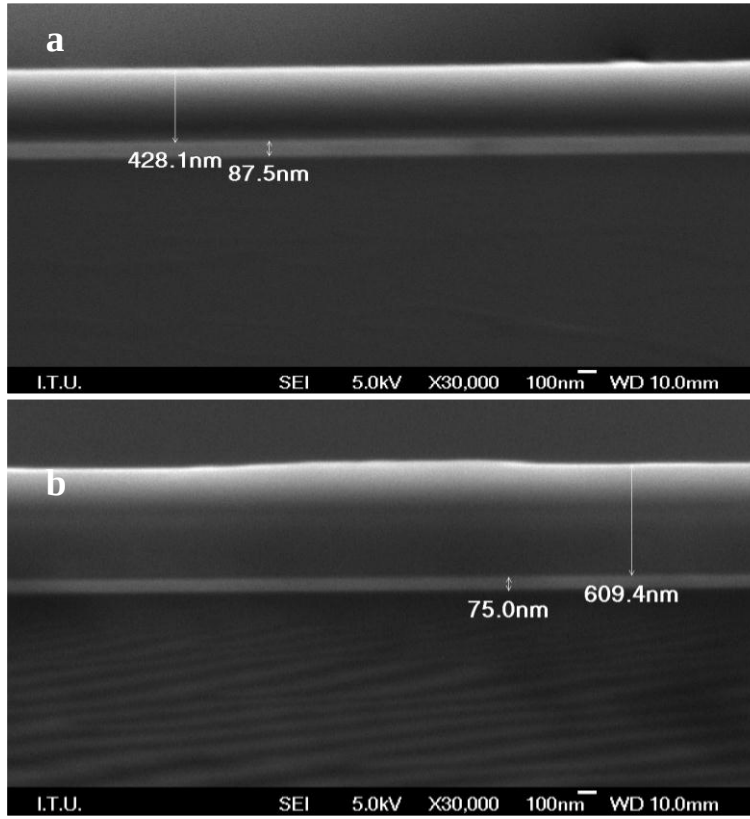
Çizelge 6.3 : Basınç etkisini görmek amacıyla yapılan deneyler.

Deney Kodu	CH ₄ Akışı (sccm)	Ar Akışı (sccm)	Basınç (Pa)
N8	30	30	0,41
N20	50	50	0,50
N16	80	80	0,95
N18	110	110	2

Bunlardan en düşük basınçla yapılan N8 kodlu kaplama bölgesel olarak dökülmüş, metalik bir kaplama olmuştur. En yüksek basınçla yapılan N18 kodlu kaplamada ise sisteme giren gaz miktarı çok fazla olduğu için ark görülmüş, yarıda kesilmiştir. N20 kaplaması 684 nm, N16 kaplaması ise 515 nm kalınlıktadır (Şekil 6.6).

Bu iki numunenin EDS analizleri sonucunda yüksek basınçta yapılan N16 kaplamasında ağırlık % 51 Ta bulunurken, N20 numunesinde ağırlık % 83,68 Ta görülmüştür. N20 ve N16 kodlu kaplamaların tutunması gerçekleşmiş olduğu için N8 kodlu kaplamanın düşük basınç, N18 kodlu kaplamanın ise yüksek basınç nedeniyle gerçekleşmediği ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla basınç için en uygun değer

kaplama görüntüsüne, kalınlığına ve yapıya giren tantal miktarına bakılarak 0,5 Pa dolaylarında olduğu söylenebilir.

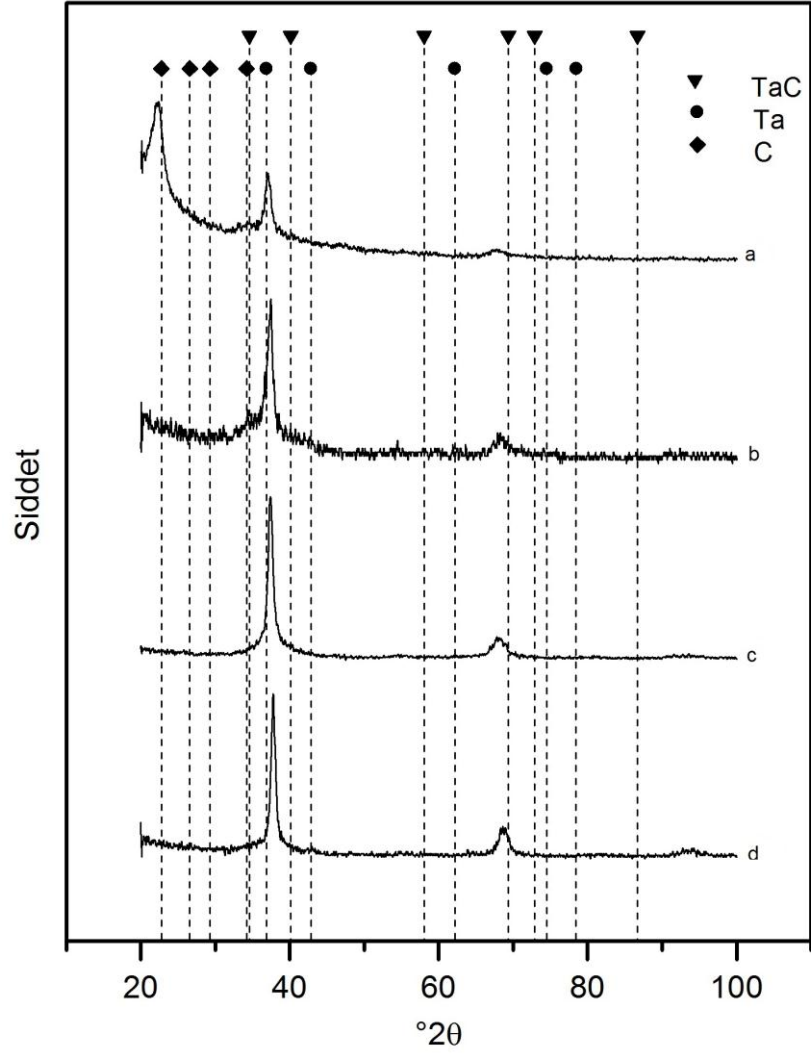


Şekil 6.6 : Kaplama sırasındaki basıncı; a) 0,95 Pa olan N16 ve b) 0,5 Pa olan N20 kodlu kaplamaların SEM ile çekilmiş kesit görüntüleri.

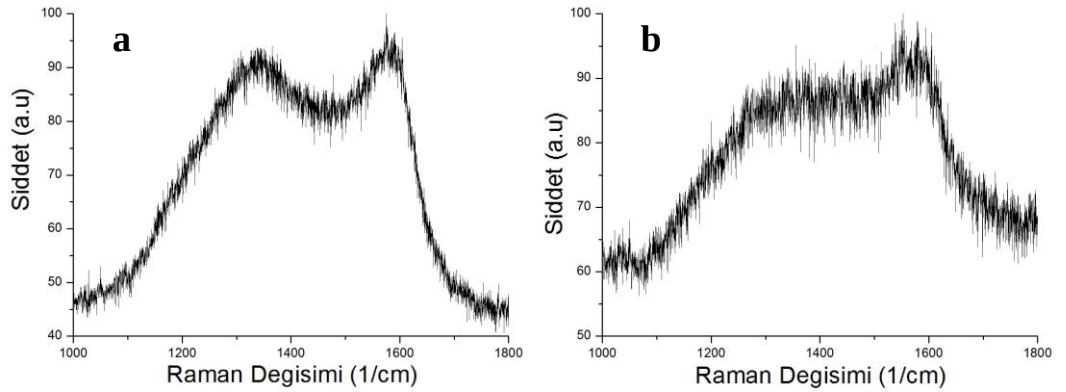
N8, N20, N16 ve N18 kodlu kaplamaların XRD paternleri incelendiğinde (Şekil 6.7) karbür oluşumunun gerçekleşmediği görülmektedir. N8 kodlu kaplamada yapıda Ta metalik halde bulunmakla beraber karbon atomları ile bağ yapamamıştır. N18 kodlu kaplamanın ise paterne bakılarak metalik tantal kaplama olduğu açıkça söylenebilir. N20 kodlu kaplamada Ta, altlık malzemesiyle bileşik oluşturmuştur ve paternde SiTa_2 ile düşük hassasiyetlerde tantal piki görülmüştür. N16 kaplamasında da N18' de olduğu gibi yapıda fazlaca metalik Ta bulunduğu gözlemlenmiştir.

N20 ve N16 kodlu kaplamaların Raman spektrumlarında (Şekil 6.8) D ve G piklerinin neredeyse eşit hassasiyette oldukları görülmektedir. Karbür yapısı oluşturulan diğer kaplamaların Raman spektrumlarına bakıldığında, D pikinin düşük hassasiyet gösterdiği, karbür oluşmayan yapılarda ise D pikinin G pikine neredeyse eşit hassasiyette olduğu görülmektedir. N20 kodlu kaplamada da karbür yapısına uygun Raman spektrumu görülmektedir. Bu nedenle N20 kodlu kaplamanın kısmen

TaC ve elmas benzeri karbon içerisinde sıçratılmış metalik Ta kaplama, N16 kodlu kaplamanın ise ise metalik yapıda Ta kaplama olduğu söylenebilir.

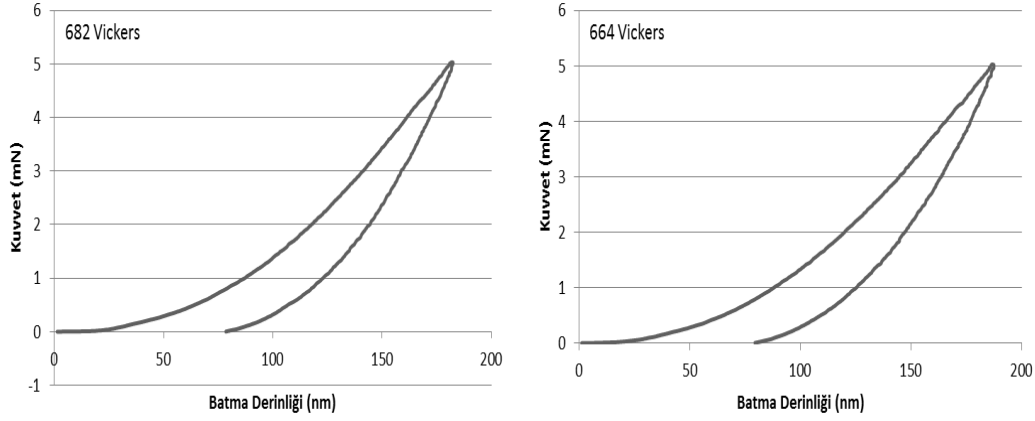


Şekil 6.7 : Kaplama sırasındaki basıncı; a) 0,41 Pa olan N8, b) 0,5 Pa olan N20, c) 0,95 Pa olan N16 ve d) 2 Pa olan N18 kodlu kaplamaların XRD paternleri.



Şekil 6.8 : Kaplama sırasındaki basıncı; a) 0,95 Pa olan N16 ve b) 0,5 Pa olan N20 kodlu kaplamaların Raman spektrumları.

N20 ve N16 kodlu kaplamaların mekanik özelliklerini belirlemek için sertlik ölçümleri yapılmış ve sonuç olarak Şekil 6.9’ da görülen grafikler elde edilmiştir. Buna göre N20 ve N16 kodlu kaplamaların sırasıyla sertlikleri 682 ve 664 Vickers olarak, elastisite modülleri ise 91 ve 99 GPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.9 : Kaplama sırasındaki basıncı; a) 0,95 Pa olan N16 ve b) 0,5 Pa olan N20 kodlu kaplamaların sertlik grafikleri ve değerleri.

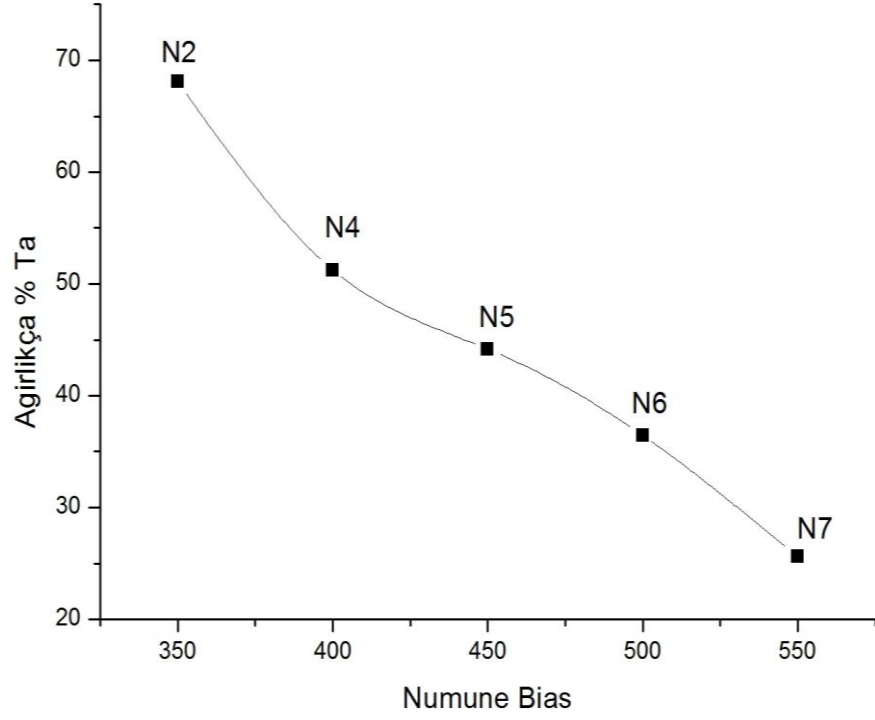
6.3. Bias Etkisi

0,2 kW katot gücünde ve eşit Ar/CH₄ oranında yapılan N2, N4, N4, N6 ve N7 kodlu kaplamalar numuneye uygulanan biasın etkisini açıkça göstermiştir.

Çizelge 6.4 : Bias etkisinin belirlenmesi için yapılmış denemeler.

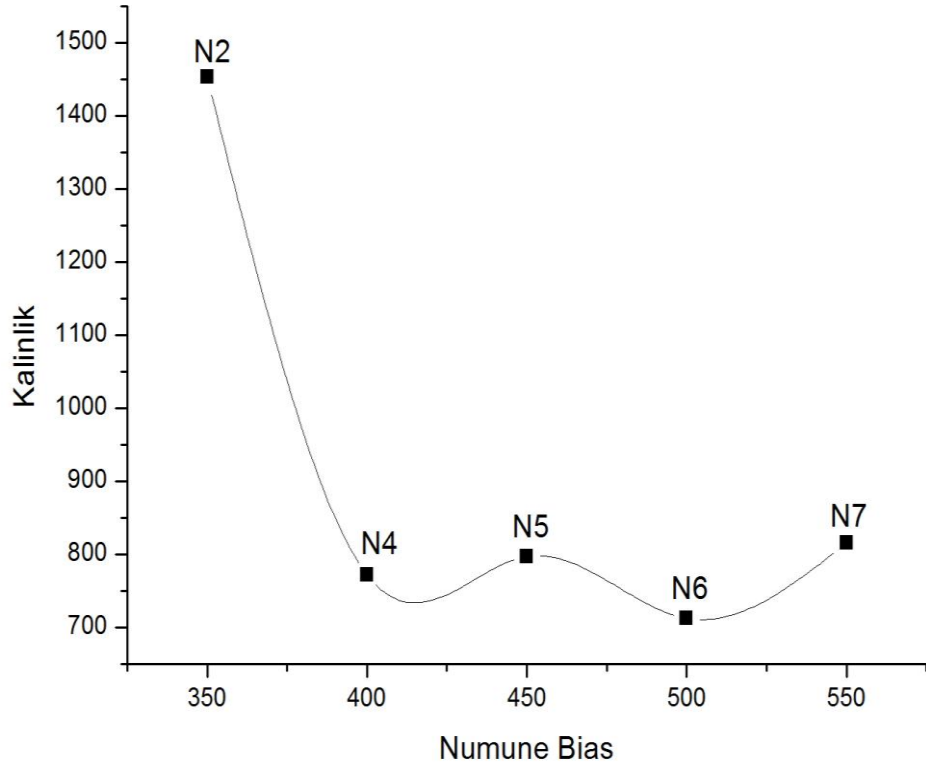
Deney Kodu	Bias (V)	Ağ% Ta	Kalınlık (nm)
N2	350	68,06	1453,3
N4	400	51,23	771.9
N5	450	44,17	797.2
N6	500	36,44	712.6
N7	550	25,59	815.9

Buna göre numuneye uygulanan bias potansiyeli arttıkça kaplamanın içerdiği Ta miktarı düşmektedir. Bu sonuca dayanılarak numuneye uygulanan bias potansiyeli artışının, numuneye tutunan tantal atomlarının geri sıçramasına neden olduğu söylenebilir. Bias potansiyeli arttıkça numune yüzeyine çekilen atom sayısı artar. Numuneye tutunan atom sayısı arttığı gibi geri sıçratılan atom sayısı da artar. Karbon atomunun sıçratılması tantala göre çok daha fazla zor olduğundan geri sıçrayan atom, tantal atomları olur. Numuneye uygulanan bias potansiyeli artışıyla kaplama yapısındaki tantal atomu miktarının düşmesinin nedeni bu teoriye dayandırılabilir.

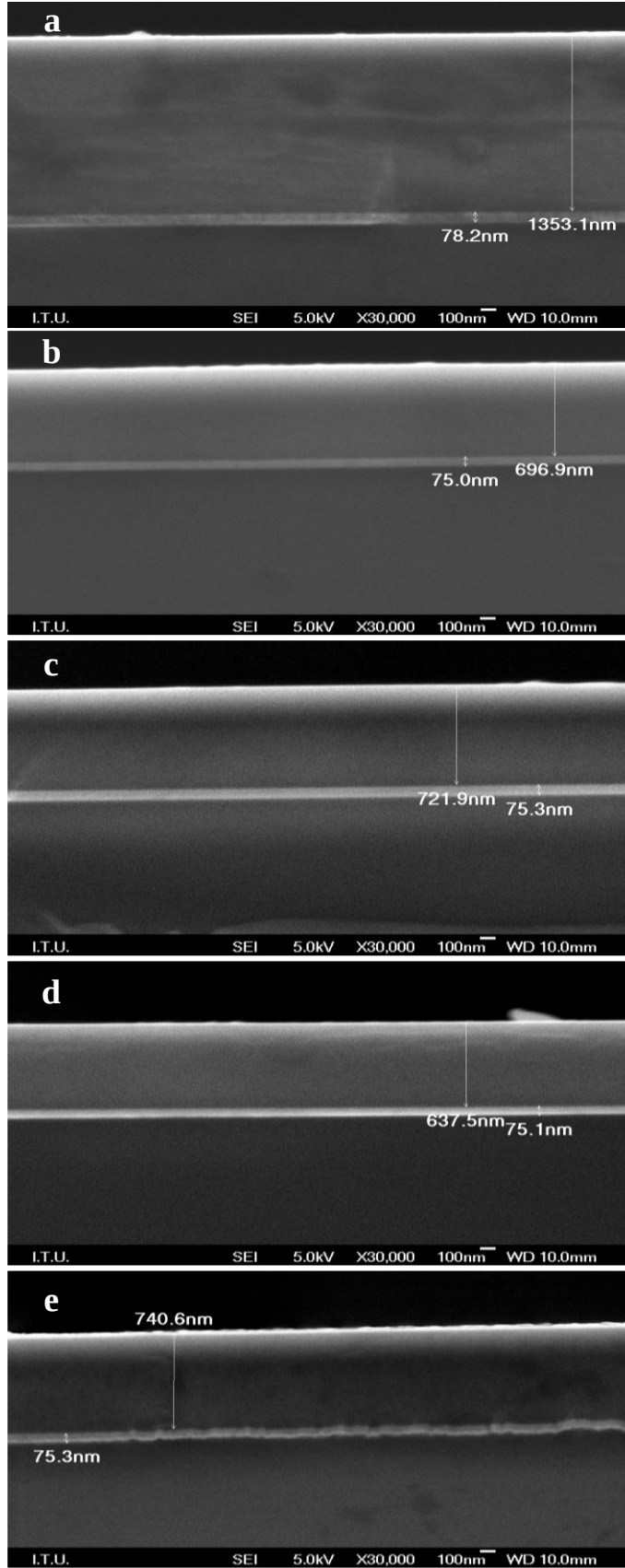


Şekil 6.10 : Numuneye uygulanan biasın Ta konsantrasyonuna etkisi.

Yine aynı numuneler göz önüne alındığında bias artışının kalınlığa olumsuz etkisi gözlemlenmiştir. (Şekil 6.11, Şekil 6.12)

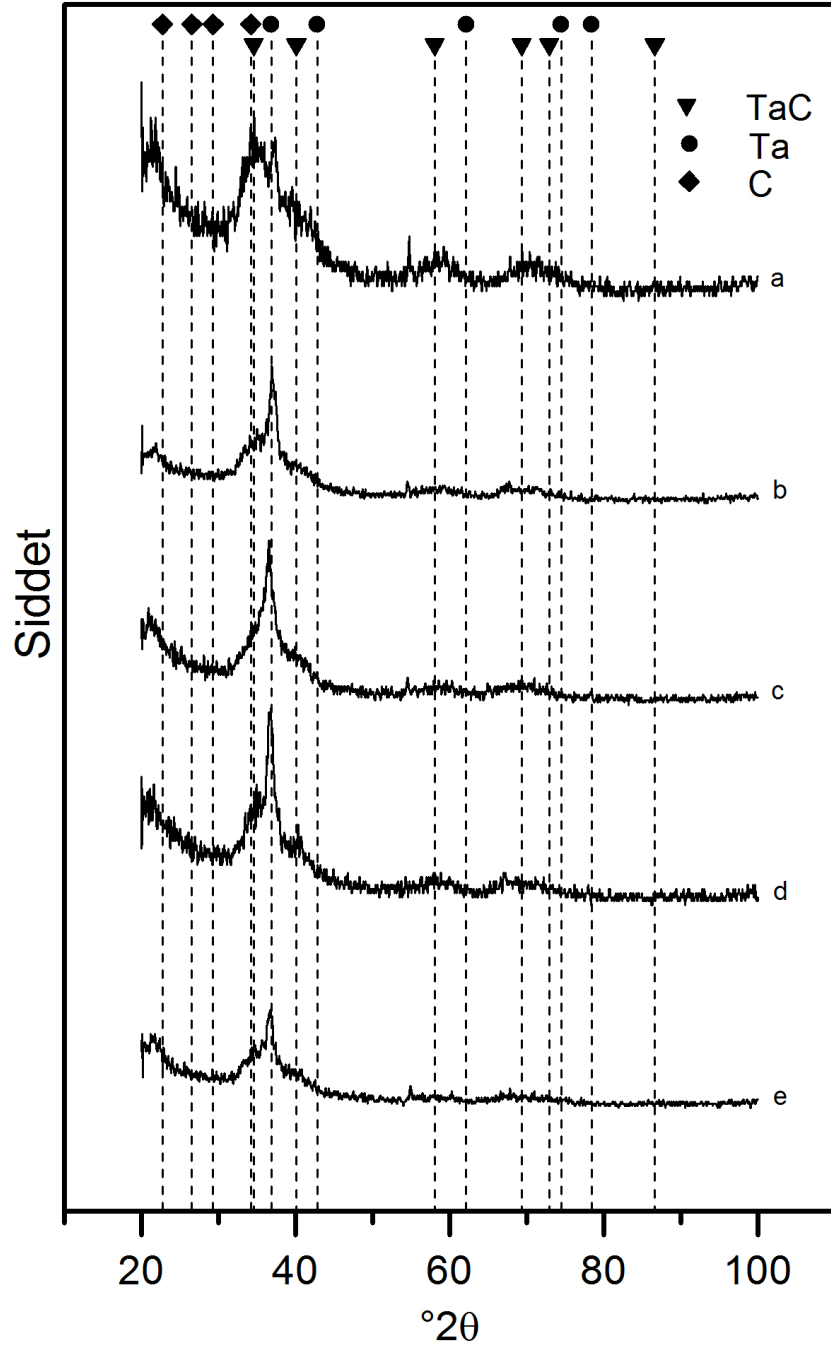


Şekil 6.11 : Biasın kalınlık üzerine etkisi.



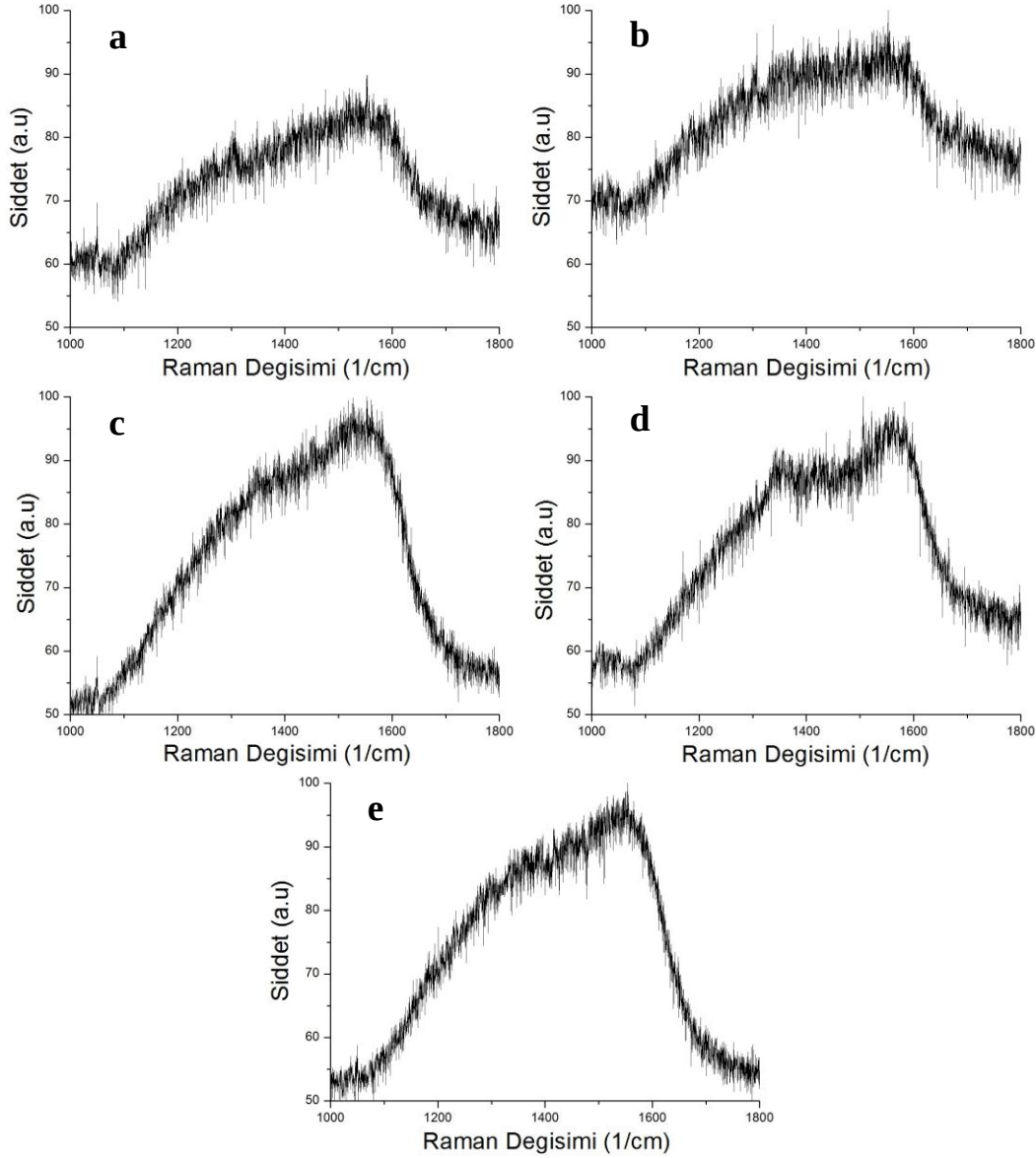
Şekil 6.12 : Bias potansiyelleri; a) 350 V olan N2, b) 400 V olan N4, c) 450 V olan N5, d) 500 V olan N6 ve e) 550 V olan N7 kodlu numunelerin kesitten çekilmiş SEM görüntüleri.

N2, N4, N5, N6 ve N7 kodlu numunelerin XRD paternlerine baktığımızda (Şekil 6.13) net şekilde TaC yapısı gözlemlenebilmektedir. Bias potansiyelinin artışıyla yapıda bağ yapmadan metalik halde bulunan Ta miktarının arttığı da görülebilmektedir. Benzer şekilde grafitik karbon piki de yapılarda bulunmaktadır. Dolayısıyla kristalizasyonun kısmen gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 6.13 : Bias potansiyelleri; a) 350 V olan N2, b) 400 V olan N4, c) 450 V olan N5, d) 500 V olan N6 ve e) 550 V olan N7 kodlu numunelerin XRD paternleri.

N2, N4, N5, N6 ve N7 kodlu numunelerin Raman spektrumları incelendiğinde (Şekil 6.14) genel görüntü iki ayrı pikli yapıdan uzaktır. N2 ve N4 kodlu kaplamalarda I_D/I_G oranı küçük, N5, N6 ve N7 kodlu kaplamalarda ise daha büyük olduğu görülmektedir. Buna göre düşük biaslarda karbür yapısının daha fazla oluştuğu anlaşılmaktadır.



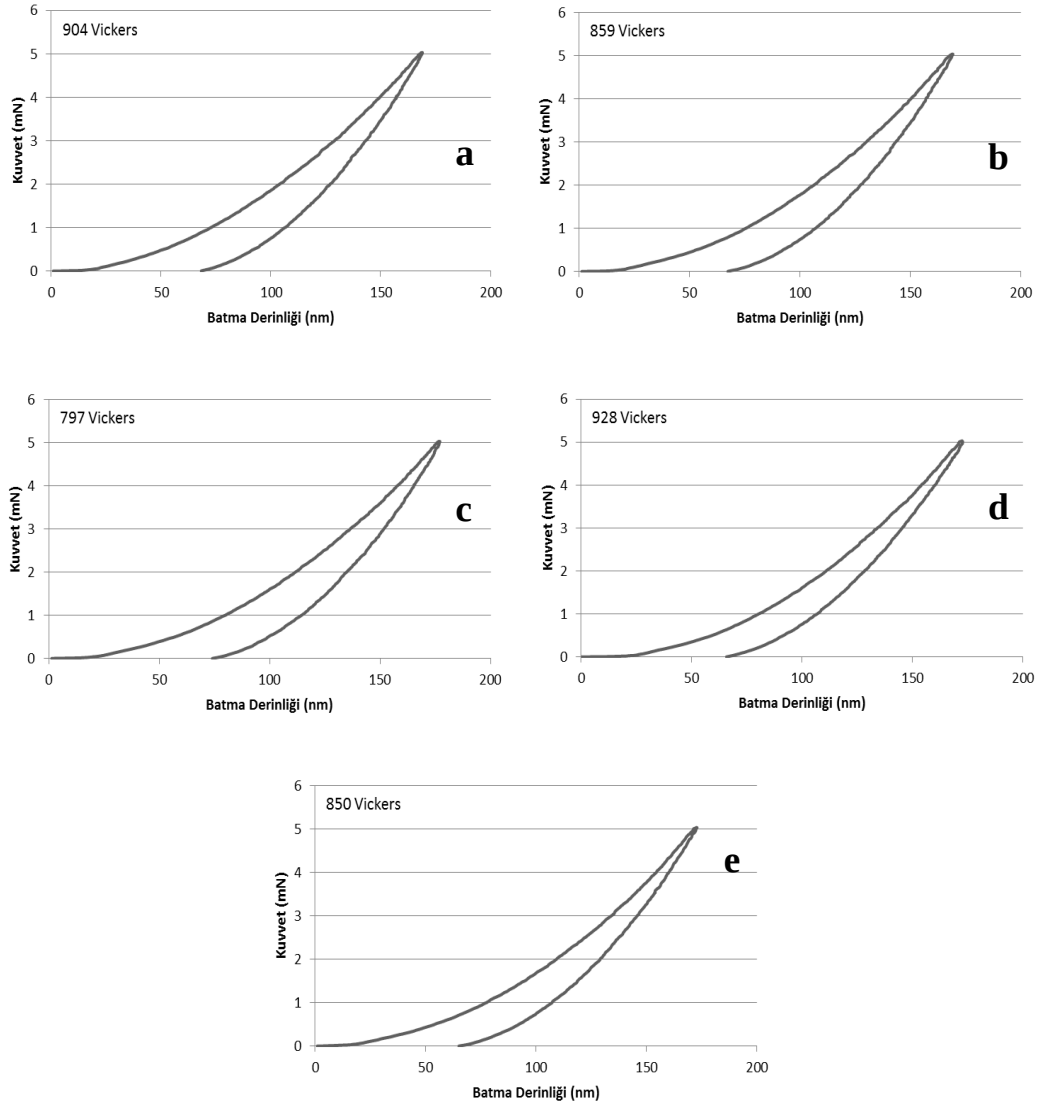
Şekil 6.14 : Bias potansiyelleri; a) 350 V olan N2, b) 400 V olan N4, c) 450 V olan N5, d) 500 V olan N6 ve e) 550 V olan N7 kodlu numunelerin Raman spektrumları.

N2, N4, N5, N6 ve N7 kodlu numunelerin sertlik grafik ve değerleri Çizelge 6.5 ve Şekil 6.15’ deki gibidir. Görüldüğü üzere artan bias potansiyelinin değişimiyle sertlikte belirgin bir değişim olmamaktadır. Grafiklerden de anlaşılaçağı üzere

kaplamalar elastik davranış göstermektedir ve 91-105 GPa arası elastisite modülü değeri ölçülmüştür.

Çizelge 6.5 : 350 V, 400 V, 450 V, 500 V ve 550 V bias potansiyellerinde yapılan N2, N4, N5, N6 ve N7 kodlu numunelerin sertlik değerleri.

Deney Kodu	Sertlik (Vickers)	Elastisite Modülü (GPa)
N2	904	105
N4	859	91
N5	797	94
N6	928	95
N7	850	94



Şekil 6.15 : Bias potansiyelleri; a) 350 V olan N2, b) 400 V olan N4, c) 450 V olan N5, d) 500 V olan N6 ve e) 550 V olan N7 kodlu numunelerin sertlik grafikleri ve değerleri.

6.4. Katoda Uygulanan Güç Etkisi

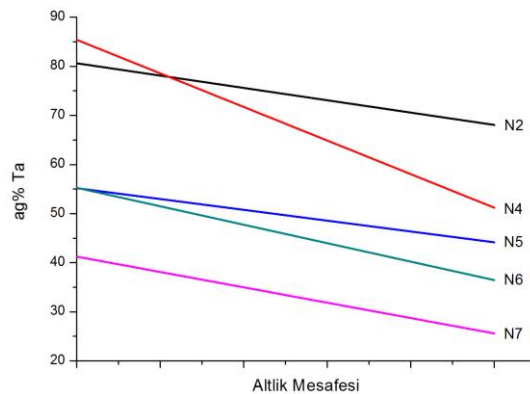
EDS analizleri sonucunda ise 0,2 kW katot gücünde yapılan kaplamalarda (Çizelge 6.6) katot zehirlenmesi nedeniyle altlık malzemesinden yüzeye doğru Ta konsantrasyonunun azaldığı görülmüştür. 0,4 kW katot gücünde yapılan N21 kodlu denemede ise sıklıkla ark meydana gelmesi nedeniyle kaplama sürdürülememiştir. 0,3 kW katot gücünde yapılabilecek kaplamalar denenmiş ve bu gücün yeterli miktarda tantal sıçratma için uygun olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 6.6 : 0,2 kW güçle yapılmış tüm kaplamalar.

Deney Kodu	CH ₄ Akışı (sccm)	Ar Akışı (sccm)	Bias (V)
N1	45	15	350
N2	30	30	350
N3	15	45	350
N4	30	30	400
N5	30	30	450
N6	30	30	500
N7	30	30	550
N13	45	15	600
N14	30	30	600
N15	15	45	600

N2, N4, N5, N6 ve N7 kodlu numunelerin kesitlerinden kalınlık ve EDS analizleri yapılmış, altlıktan yüzeye doğru azalan Ta konsantrasyonu görülmüştür. (Çizelge 6.7) Bunun nedeni katot zehirlenmesi sonucu katot yüzeyinde oluşan tabaka nedeniyle Ta sıçratmasının azalmasıdır. Dolayısıyla homojen bir kaplama elde edilememektedir.

Yapıdaki ağ% Ta değerlerine bakıldığında ortalama %20 azalma görülmektedir. Bu ciddi azalma kaplama özelliklerini fazlasıyla etkilemektedir (Şekil 6.16).



Şekil 6.16 : 0,2 kW katot gücünde yapılan bazı kaplamalarda altlık malzemesinden yüzeye doğru yapıdaki ağ% Ta değişimi.

Çizelge 6.7 : 0,2 kW güçte yapılan bazı kaplamaların altlıktan yüzeye doğru ağ% Ta değişimi.

Deney Kodu	Ağ% Ta (altlık)	Ağ% Ta (yüzey)
N2	80,62	68,06
N4	85,4	51,23
N5	55,17	44,17
N6	55,26	36,44
N7	41,21	25,59

6.5. Biriktirme Süresinin Etkisi

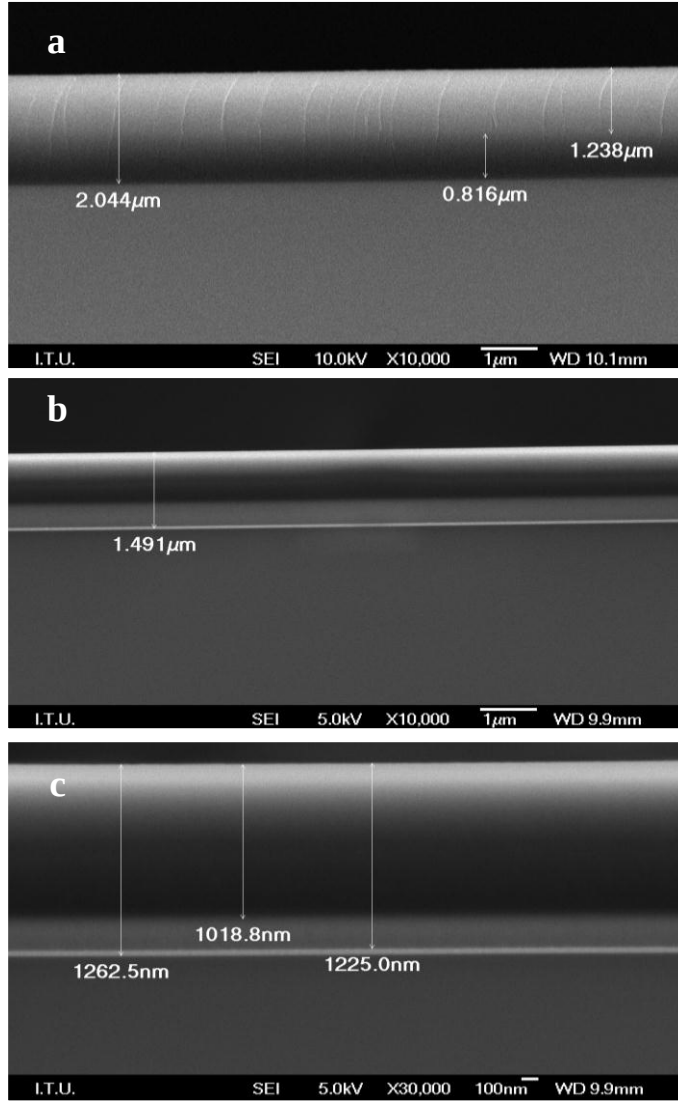
Kaplama süresinin etkisini gözlemlemek adına 1, 2 ve 4 saatlik deneyler yapılmıştır. Çizelge 5.2’ deki tüm deneylerde 1 saat süreyle kaplama yapılmıştır. Daha önce yapılan deneylerde ise 2 saat ve 4 saat süreyle kaplamalar yapılmış fakat kalınlık üzerine ciddi bir etkisi görülemedi. 4 saat süreyle yapılan kaplamalarda kaplama hızının oldukça düştüğü, kalınlığın bir süre sonra değişmediği fark edilmiştir. Bunun üzerine 2 saatlik deneyler yapılmıştır (Çizelge 6.8).

2 saat süren kaplamalarda (Şekil 6.17) ise tantal sıçratmanın bir noktada durduğu anlaşılmış ve yapıya sadece karbon girdiği görülmüştür. 2 saat süren üç deney için üst kısımlardaki tabakalardan yapılan EDS analizleri sonucunda tantal bulunamamıştır. Bu nedenle biriktirme süresi 1 saat olarak değiştirilmiştir.

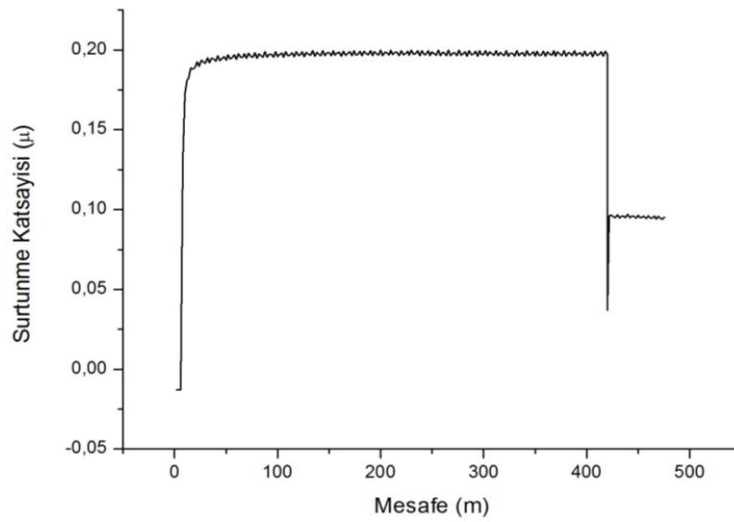
Çizelge 6.8 : 2 saat süreyle yapılan deneylere örnek olarak Ta-27, Ta-28 ve Ta-29 kaplamalarının parametreleri.

Deney kodu	Basınç (Pa)	Ar Akışı (sccm)	CH ₄ Akışı (sccm)	Bias (V)	Power (kW)
Ta-27	0,6	20	70	100	0,2
Ta-28	0,4	40	40	50	0,2
Ta-29	0,4	40	40	100	0,2

Ta-29 kodlu kaplamanın tutunması ve homojenliği oldukça iyi olduğundan, aşınma testi için tercih edilmiş ve bir deneme yapılmıştır. Yine katmanlı yapı bu kaplamada da gözlenmiştir. 1018 nm kalınlıktaki Ta içermeyen film üstte, 207 nm kalınlıktaki Ta ve C’ nin bir arada bulunduğu yapı altta bulunmaktadır. Bu filmin aşınma testi sırasında sürtünme katsayısı Ta içermeyen bölgede 0,2 olarak okunurken, bu film aşınıp Ta içeren bölgeye ulaşıldığında sürtünme katsayısının 0,1’ e düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 6.18)



Şekil 6.17 : a) Ta-27, b) Ta-28 ve c) Ta-29 denemelerinin kesitten alınmış SEM görüntüleri.



Şekil 6.18 : Ta-29 kodlu kaplamanın aşınma grafiği

7. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

- Kaplama yapısına etki eden en önemli parametrelerden biri Ar/CH₄ oranıdır ve bu oran yaklaşık 1' e eşit olduğunda uygun kaplamalar elde edilebilmektedir. CH₄ miktarı arttığında katot zehirlenmesi, azaldığında ise metalik kaplama oluştuğu gözlemlenmiştir.
- Plazma içinde parçalanmanın en iyi şekilde sağlandığı ve en homojen kaplamaların oluşturulduğu basınç değerinin 0,5 Pa olduğu belirlenmiştir. Bunun üzerinde yapıya giren C miktarı azalmaktadır.
- Bias potansiyelinin artışı yapıya giren Ta miktarını azaltmaktadır. Dolayısıyla TaC daha az görülmekte ve kristalizasyon oranı düşmekte ve grafitik yapı daha fazla görülmektedir. Buna göre tercih edilmesi gereken bias potansiyeli 350 V' dir.
- Magnetrona uygulanan güç miktarının, katot zehirlenmesi problemi için hassas bir konumda olduğu anlaşılmıştır. 0,3 kW güçte yapılan kaplamalarda TaC yapısı belirgin şekilde görülememiş, 0,2 kW güçte ise katot zehirlenmesi nedeniyle yeterli metal sıçratılamamıştır. Farklı güç üniteleri kullanılarak aralıktaki değerlerin taranması ile optimizasyonun sağlanabileceği düşünülmektedir.
- Kaplamanın yapıldığı süre için 1 saat uygun görülmüştür. Yine katot üzerinde oluşan tabaka nedeniyle kaplama sırasında belli bir süre sonra plazmanın zayıfladığı veya durduğu, bunun sonucu olarak kaplama hızının düştüğü düşünülmektedir. 2 saat süren kaplamalar ile 4 saat süren kaplamalar arasında kalınlık farkı olmaması da bu düşünceye destek olmaktadır.
- Mekanik özelliklerin ölçümü sonucunda TaC' nin bulunduğu yapılarda sertliğin 797-928 Vickers arasında değiştiği görülmüştür. Diğer yapılarda ise ortalama 650 Vickers sertlik ölçülmüştür. TaC katkısının sertliği artırdığı anlaşılmaktadır.

- Yapılan sertlik testlerinin sonucunda elastisite modülleri 88-105 GPa arası değerlerde ölçülmüştür. Literatürde EBK filmlerin elastisite modülleri daha düşük ölçülmüştür. Buna göre Ta ilavesinin EBK filmlerin elastisite modülünü artırdığı dolayısıyla elastik özelliği azalttığı söylenebilmektedir. Elastisite modüllerine bakıldığında TaC bulunan yapılarda daha yüksek elastisite modülü ölçüldüğü görülmektedir. TaC oluşumunun da elastik özelliğe olumsuz etki ettiği söylenebilmektedir.
- Tribolojik analiz sonucu Ta bulunan a-C:H yapıda sürtünme katsayısı 0,1 olarak tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ali, M., Ürgen M., Atta M.A.,** (2011). Tantalum carbide films synthesized by hot-filament chemical vapor deposition technique. *Surface&Coatings Technology*, 206 (2011) 2833-2838, doi:10.1016/j.surfcoat.2011.12.002.
- Balani, K., Gonzalez G., Agarwal A., Hickman R., O'Dell J. S.,** (2006). Synthesis, Microstructural Characterization, and Mechanical Property Evaluation of Vacuum Plasma Sprayed Tantalum Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 [4] 1419–1425 (2006), doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00899.x.
- Benchikh, N., Garrelie F., Donnet C., Wolski K., Fillit R. Y., Rogemond F., Subtil J. L., Rouzaud J. N., Laval J.Y.,** (2005). Nanostructured coatings of metal containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation. *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 6272–6278, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.056.
- Benchikh, N., Garrelie F., Donnet C., Wolski K., Fillit R. Y., Rogemond F., Subtil J. L., Rouzaud J. N., Laval J.Y.,** (2006). Nanocomposite tantalum–carbon-based films deposited by femtosecond pulsed laser ablation. *Thin Solid Films*, 494 (2006) 98 – 104, doi: 10.1016/j.tsf.2005.07.161
- Bunshah, R. F.** (1994). Handbook of deposition technologies for films and coatings, Second Edition. Los Angeles, California: Noyes, ISBN: 0-8155-1337-2.
- Corbella, C., Pascual E., Oncins G., Canal C., Andu' jar J.L., Bertran E.** (2005). Composition and morphology of metal-containing diamond-like carbon films obtained by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 482 (2005) 293– 298, doi: 10.1016/j.tsf.2004.11.178
- Chatterjee, K. K.** (2007). Uses of metals and metallic minerals. Nagpur: *New Age International (P) Ltd., Publishers*, ISBN (13) : 978-81-224-2511-6.
- Cho S., Lee K. R., Eun K. Y., Hahn J. H., Ko D. H.,** (1999). Determination of elastic modulus and Poisson's ratio of diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*, 341 (1999) 207±210, PII: S0040-6090(98)01512-0.
- Choy, K. L.,** (2000). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 110-112, 48 (2003) 57–170, PII: S0079-6425(01)00009-3.
- Erdemir, A., Donnet C.,** (2008). Tribology of Diamond-like Carbon Films Fundamentals and Applications-Ali Erdemir. New York: Springer, ISBN 978-0-387-30264-5.
- Ferrari, A. C.** (2002). Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 4, 11 (2002) 1053–1061, PII: S0925-9635Ž01.00730-0.
- Gesheva, K., Vlahov E.,** (1987). Deposition and study of CVD-tantalum carbide thin films. *Materials Letters*, Volume 5, number 7,8, 0167-577x/87 03.50.

- Kelly, P. J., Arnell R. D.,** (1999). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum.*, 56 (2000) 159-172, PII: S0042-207X(99)00189-X.
- Keskin, B.** (2012). Sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme ile TaC üretimi ve karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul, *İstanbul Teknik Üniversitesi*.
- Marcondes A. R., Ueda M., Kostov K. G., Beloto A. F., Leite N. F., Gomes G. F., Lepienski C. M.,** (2004). Improvements of ultra-high molecular weight polyethylene mechanical properties by nitrogen plasma immersion ion implantation. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 34, no. 4B.
- Martin, P. M.** (2009). Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Third Edition, Kennewick, Washington: *Elsevier*, ISBN-13: 978-0-8155-2031-3.
- Martinez E., Wiklund U., Esteve J., Montalà F., Carreras L. L.,** (2002). Tribological performance of TiN supported molybdenum and tantalum carbide coatings in abrasion and sliding contact. *Wear.* 253 (2002) 1182–1187, PII: S0043-1648(02)00245-4
- Petrov, I., Hakansson G., Sundgren J.-E.,** (1990). Growth of TaC thin films by reactive direct current magnetron sputtering: Composition and structure. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 0734-2101/90/053769-10\$01.00.
- Pierson, H. O.** (1999). Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology, and Applications, Second Edition. Albuquerque, New Mexico: *Noyes Publications*, ISBN: 0-8155-1432-8.
- Robertson, J.** (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering*, 2, R 37 (2002) 129-281, PII: S0927-796X(02)00005-0
- Tracton, A. A.** (2007). Coatings technology : fundamentals, testing, and processing techniques. Boca Raton: *CRC Press*. ISBN: 978-1-4200-4406-5.
- Ullmann, F.** (2006). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol 11. Federal Republic of Germany: *Wiley*, 10.1002/14356007.a26 071
- URL-1** <http://www.gfe.rwth-aachen.de/bilder_geraete/REMJeol.jpg> alındığı tarih: 20.10.2011
- Venables, J. D.** (1990). Status and applications of diamond and diamond-like materials [electronic resource] : an emerging technology : report of the Committee on Superhard Materials. Washington, D.C.: *National Academy Press*, ISBN: 0-309-04196-1.
- Xiong X., Chen Z.-k., Huang B.-y., Li G.-d., Zheng F., Xiao P., Zhang H.-b.** (2008). Surface morphology and preferential orientation growth of TaC crystals formed by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 517 (2009) 3235–3239, doi:10.1016/j.tsf.2008.11.058.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı: Nilüfer ORHON

Doğum Yeri ve Tarihi: Uluborlu, 08.10.1987

Adres: Dikilitaş Mh. Şehit Cahit Gökalp Sk.
No:2/9 Beşiktaş/İSTANBUL

E-posta: niluferorhon@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi (2005-2009)

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi (2009-Halen)