

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SICAK FİLAMAN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE TaC
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berk KESKİN

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SICAK FİLAMAN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE TaC
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Berk KESKİN
521081018**

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

HAZİRAN 2011

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521081018 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Berk KESKİN**'in ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Sıcak Filaman Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile TaC Üretimi ve Karakterizasyonu**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Adı Kürşat KAZMANLI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **12 Mayıs 2011**
Savunma Tarihi : **09 Haziran 2011**

ÖNSÖZ

Öncelikle sonsuz güvenlerinden dolayı aileme, çalışmamda özgür laboratuvar olanaklarını sağlayan Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e, numunelerin kaplanmasıdaki büyük yardımları, yönlendirmeleri ve teşviklerinden dolayı Dr. Mubarak Ali'e, SEM'de arayüzey çekimlerini alan Talat Tamer Alpak'a, sonsuz desteği ve yardımları için Nihan Sönmez'e teşekkür ederim.

HAZİRAN 2011

Berk Keskin
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
2. Ta-C GENEL ÖZELLİKLERİ VE YAPISI.....	3
2.1 Ta-C Faz Diyagramı ve Mikroyapı Özellikleri.....	7
2.2 Kullanım Alanları.....	8
3. Ta-C ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	11
4. SICAK FİLAMAN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME.....	17
4.1 SFKBB Hazne Bölgeleri.....	18
4.2 Elmas Film Kaplamada SFKBB’i Etkileyen Faktörler	18
4.2.1 Gaz akış hızının etkisi.....	18
4.2.2 Sürenin etkisi.....	19
4.2.3 Filaman-altlık mesafesi ilişkisi	20
4.2.4 Sıcaklık ve basıncın etkisi.....	21
4.2.5 Ta Filamanın karbürlenmesi ve buharlaşması	22
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
5.1 Deneylerin Yapılışı.....	25
5.2 Karakterizasyon Yöntemleri	26
5.3 Deney Sonuçları ve İrdelenmesi	27
5.3.1 XRD ölçümleri	27
5.3.2 Sertlik Karakterizasyonu.....	29
5.3.3 Optik profilometre karakterizasyonu.....	30
5.3.4 Raman spektrokopisi	31
5.3.5 Arayüzey incelemeleri	33
6. GENEL SONUÇLAR	39
REFERANSLAR	41
EKLER.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	55

KISALTMALAR

SFKBB:	Sıcak Filaman Kimyasal Buhar Biriktirme
KBB:	Kimyasal Buhar Biriktirme
FBB:	Fiziksel Buhar Biriktirme
HFCVD:	Hot Filament Chemical Vapour Deposition
CVD:	Chemical Vapour Deposition
TaC:	Tantal Karbür
VSI:	Vertical Scanning Interferometry
XRD:	X-ray Diffraction
SEM:	Scanning Electron Microscopy

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Hagg'ın sınıflandırması.....	4
Çizelge 2.2: TaC Özellikleri	6
Çizelge 2.3: Kararsız tantal karbürlerin kadmiyum halojenür oranı ile kararlı hale gelen ergime sıcaklıkları ve tantal yüzdeleri	8
Çizelge 5.1: SFKBB Kaplama Parametreleri.....	26
Çizelge 5.2: Numune-Tane Boyutu	29
Çizelge 5.3: 3 mN normal yük kullanılarak alınan sertlik ölçüm sonuçları	30
Çizelge 5.4: VSI modunda numunelerin farklı saçaklarda taranması sonucu elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri.....	31
Çizelge 6.1: Numunelerin kaplama sonrası ölçüm değerleri	40

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: TaC ve Ta ₂ C bileşiklerinin kristal yapı görüntüleri.....	3
Şekil 2.2: 4., 5., ve 6. Periyot geçiş metallerinin ve karbürlerinin ergime sıcaklıkları	4
Şekil 2.3: Ta-C Faz Diyagramı	7
Şekil 3.1: RF-FBB yöntemiyle TaC kaplamalarının kaplama süresine karşı sertlik, TaC/Ta ₂ C ve kalınlık değerleri	12
Şekil 3.2: Ergimiş tuz metoduyla film kaplamada 1000 °C reaksiyon süresine karşı oluşan kaplama kalınlığı değişimi.....	13
Şekil 3.3: Elektrokimyasal olarak Ta altlığın karbürleme yöntemiyle kaplanması ile sıcaklık ve akım yoğunluğu değişimi sonucu ortaya çıkan mikroyapı görüntüleri a)T: 700 C j:60 b)700, j:130 c)800, j:60 d)T:800, j: 130; (T:°C, J: mA/cm ²	14
Şekil 4.1: SFKBB reaktörü	18
Şekil 4.2: SFKBB yönteminde büyüme hızının, akış hızıyla olan bağlantısı.....	19
Şekil 4.3: Auger Spektroskopisinin sonuçlarının normalize edilmesiyle ortaya çıkan karbon fazlarının zamana bağlı faz değişimi	20
Şekil 4.4: SFKBB’de 8mbar ve 200mbar basınçta filaman-altlık uzaklığının elmas film kalınlığıyla olan ilişkisi	20
Şekil 4.5: Birkaç filamanın sebep olduğu x ve y yönündeki sıcaklık dağılımı.....	21
Şekil 4.6: Basıncın relatif kalınlık üzerine etkisi; deneysel ve teorik grafik uyumu..	22
Şekil 4.7: Karbürleme süresi ile filamanda oluşan katman yarıçapı ilişkisi ve bunun sonucunda oluşan fazlar.....	23
Şekil 5.1: 860°C, 60 Torr, 18sccm/282(CH ₄ /H ₂) 3A numunesi.....	28
Şekil 5.2: Üretilen numunelerin tane boyutlarının grafiksel gösterimi	29
Şekil 5.3: 860°C, 60 Torr, 18sccm/282(CH ₄ /H ₂) 3A numunesi.....	32
Şekil 5.4: 860°C, 60 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂) parametrelerinde kaplanan 1A ve 1T nolu referans numuneler	33
Şekil 5.5: 960°C, 60 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂) parametrelerinde kaplanan 2A ve 2T nolu numuneler.....	34
Şekil 5.6: 860°C, 60 Torr, 18sccm/282(CH ₄ /H ₂) parametrelerinde kaplanan 3A ve 3T nolu numuneler.....	35
Şekil 5.7: 860°C, 100 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂) parametrelerinde kaplanan 4A ve 4T nolu numuneler.....	36
Şekil 5.8: 860°C, 25 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂) parametrelerinde kaplanan 5A ve 5T nolu numuneler.....	37
Şekil A.1.1: 1A numunesinin XRD spektrumu.....	46
Şekil A.1.2: 1T numunesinin XRD spektrumu	46
Şekil A.1.3: Yüksek sıcaklıkta kaplanan 2A numunesinin XRD spektrumu.....	47

Şekil A.1.4: Yüksek sıcaklıkta kaplanan 2T numunesinin XRD spektrumu.....	47
Şekil A.1.5: Yüksek metan oranında kaplanan 3T numunesinin XRD spektrumu ...	48
Şekil A.1.6: Yüksek hazne basıncında kaplanan 4A numunesinin XRD spektrumu..	48
Şekil A.1.7: Yüksek hazne basıncında kaplanan 4T numunesinin XRD spektrumu..	49
Şekil A.1.8: Düşük hazne basıncında kaplanan 5A numunesinin XRD spektrumu...	49
Şekil A.1.9: Düşük hazne basıncında kaplanan 5T numunesinin XRD spektrumu...	50
Şekil A.2.1: 1A numunesinin Raman Spektrumu	50
Şekil A.2.2: 1T numunesinin Raman Spektrumu	51
Şekil A.2.3: Yüksek sıcaklıkta kaplanan 2A numunesinin Raman Spektrumu	51
Şekil A.2.4: Yüksek sıcaklıkta kaplanan 2T numunesinin Raman Spektrumu	52
Şekil A.2.5: Yüksek metan oranında kaplanan 3T numunesinin Raman Spektrumu..	52
Şekil A.2.6: Yüksek hazne basıncında kaplanan 4A numunesinin Raman Spektrumu	53
Şekil A.2.7: Yüksek hazne basıncında kaplanan 4T numunesinin Raman Spektrumu	53
Şekil A.2.8: Düşük hazne basıncında kaplanan 5A numunesinin Raman Spektrumu	54
Şekil A.2.9: Düşük hazne basıncında kaplanan 5T numunesinin Raman Spektrumu	54

SICAK FİLAMAN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ (SFKBB) İLE TaC ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmanın amacı SFKBB yöntemi kullanarak Tantal Karbür (TaC) kaplamalar üretebilmektir. Deneylerde Si (111) altlık kullanılmıştır. Kaplamalarda kullanılan altlıklar, hem üzerlerindeki oksit varlığında hem de asit dağlama ile oksidin giderilmiş olduğu durumda kullanılmıştır. Ta-C kaplama üretimi için kullanılan diğer yöntemlerden farklı olarak SFKBB haznesindeki Ta filaman; hidrojen ve metan varlığında, farklı sıcaklık ve toplam basınç değerlerinde buharlaştırılmıştır. Kaplamalar sırasında elmas oluşturmaya izin vermeyecek H_2/CH_4 oranları kullanılmaya özen gösterilmiştir. Kaplamalar, XRD, Raman Spektroskopisi, optik profilometre, mikro sertlik ve SEM kullanılarak incelenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda 200-600 nm arasındaki kalınlıklarda, değişik oranlarda karbon içeren TaC yapısında kaplamalar elde edilebileceği ilk defa bu çalışma kapsamında ortaya konulmuştur.

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF TaC WITH METHOD OF HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (HFCVD)

SUMMARY

Tantalum carbide (TaC) is a salient material with its features as high hardness, high melting temperature and resistance to oxidation, high thermal and electrical conductivity. It is intriguing how little research is conducted on Ta-C as coating with its outstanding properties. Deposite TaC on Si substrate by using hot filament chemical vapour deposition (HFCVD) method was studied in this thesis.

TaC coatings are used in various ways, according to their features. Since TaC coatings keep their hardness in high temperatures, they are used in C-C composites to improve their oxidation resistance; they are also used in tribological applications due to their hardness. Their electrical conductivity and low solubility in copper and silicone allows TaC coatings to be used as diffusion barriers, their thermal shock resistance allows TaC coatings to be used as coating materials on rocket nozzles. In addition to these usages, TaC coatings are used in diverse ceramic materials to prevent grain growth.

Previous literature presents several methods on production of Ta-C coatings such as RF-Plasma PVD, cathodic arc plasma PVD, molten salt method, vacuum plasma sprayed tantalum carbide, preparing in inductive RF plasma, CVD method with Ta-C precursor and carburization of substrate with HF-CVD.

Tantalum metal is one of the most widely used filament materials along with tungsten and rhenium in growing diamond coatings with the method of hot filament chemical vapour deposition (HFCVD). Main reasons Tantalum is preferred rather than Re and W are its ductility and ability to wrap in complex patterns on filaments without snapping.

It is observed that diamond structures in HFCVD method can be produced between 850⁰C*960⁰C, 1-795 Torr, total pressure, in low methane concentration as %0,03-2. Low methane concentration is necessary to form diamond structures and %2 is an important limit for diamond coatings since it is possible to produce coatings without any quality loss within this low methane concentration. Research shows that diamond structures lose their purity, as well as formation of graphite and amorph carbon is observed and a low amount of filament material that contains Ta atoms are added into film structure in rising methane concentrations.

In HFCVD method as filament temperatures are held between 1900⁰C-2900⁰C it is observed that Ta filaments vaporize, even partially, within this temperature rate. Limited number of studies explains the vaporization mechanism as follows: The

vaporization ratio of Ta filament is increased with Ta vaporization temperature yet it also carburizes Ta filament. Within specific temperatures, vaporization is diminished due to passivity of filament. Once temperature is raised, carbides are vaporized from Ta filament but temperature fluctuations occur. Another study found Ta filament's temporal vaporization rate for 2400°C as 0,279 $\mu\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$, based on Langmuir vaporisation formulation.

Based on the information presented above, the aim of this study is defined as vaporization of Ta filament as the source material, causing it to react with methane and coating TaC on Si surface. In the experiments conducted, the vaporization of Ta filament is used instead of carburization of substrate with HF-CVD and CVD method with Ta-C precursor and it is successfully proven that it is possible to produce TaC coatings in high methane/hydrogen rates to avoid diamond generations.

The aim of this study is to produce tantalum carbide (TaC) coatings by using HFCVD method. Si (111) substrate is used in the study. Substrates that are used in coatings are both used, while they contain oxide and after oxide is removed by acid etching. As distinct from other methods which are used to produce TaC coatings, Ta filament in HFCVD chamber is vaporized in the presence of hydrogen and methane, in different temperature and total pressure values.

In the experiments, Si (111) crystal was used with thickness of 500 μm . Samples that were coded as T are processed in %50 HF solution for 5 minutes to clarify oxidation on the surface. xA and xT coded samples were coated within the same HFCVD chamber.

XRD, Raman Spectroscopy and micro hardness methods were used for characterizations of produced samples. SEM was used for interface analysis and optic profilometry was used for surface roughness.

Profilometer characterization was performed in VSI mode in Veeco device, with %10 modulation value and slope was disregarded in the results. Scanned area was 120,6 x 91,8 micrometer and measurements were analyzed in 200X, in VSI mode.

Hardness experiments was conducted in micro hardness device Fischerscope H100, with 3 mN load and in a way that will allow entering approximately 0,15 micrometer depth. Experiments were repeated at 1 mN and 5 mN yet it was observed that the results remained stable.

Interface analyses were conducted at Jeol JSM-7000FEG SEM device, with 10 kV power and it was magnified at 30.000X. Both thickness of the films and growth morphologies were analyzed.

Proper H_2/CH_4 proportions to avoid diamond generations were elaborately used over the course of coatings. Duration and filament-substrate distance were controlled and stabilized during experiments, and effects of temperature, pressure and flow rate on microstructure were examined. Properties of produced coatings were compared with each other and their relations were examined.

In the experiments conducted, TaC structure was fully produced in all the samples. Pressure, temperature and methane concentration differences were also studied. Total pressure used for the samples in the same conditions of 860⁰C temperature and 9 sccm methane concentrations were as follows: 25 Torr for 5A, 60 Torr for 1A, 100 Torr for 4A. For samples 1A and 2A, difference for 100⁰C degrees were studied for 60 Torr pressure and 9 sccm methane concentration. For samples 1A and 3A, temperature was kept at 860⁰C and total pressure was kept at 100 Torr and methane concentration is doubled to study concentration differences.

At 5A/T-1A/T-4A/T, samples which were processed with increased pressure, film thickness was increased. As the pressure increased, columnar grain structure was observed and became apparent in the structure. Even small increase in total pressure caused increase in surface roughness and grain size is escalated as the pressure is increased.

At 1A/T-2A/T, samples which were studied in terms of temperature rise, film thickness was decreased. The lowest thickness was observed on 2A, the sample that was coated in the highest temperature. At samples 2A/2T, which were deposited in high temperatures, increased in grain size was observed; in addition to more columnar structures and decreased hardness caused by temperature rise.

For 1A/T-3A/T, samples which were studied in terms of methane concentration, apparent increase in thickness, as well as more distinct glassy carbon formation was observed for the sample 3A. Increased methane concentration caused increased in grain size and formation of distinct columnar structures. At samples 3A/3T, which were deposited at high methane concentration, distinct decrease in hardness was observed and this was regarded as a result of increased glassy carbon formation.

In samples that were etched with acid, general result were decreased hardness and surface roughness along with increased grain size.

Within the scope of this experiment, it is shown that TaC structured for the first time and the coatings which contain different amounts of carbon, in 200-600 nm thickness, might be produced. It is observed that temperature and pressure have influence on film thickness and increasing methane concentration has influence on thickness and glassy carbon formation.

Surface roughness and hardness of treated samples with acid took lower values than samples that were not treated. An increase in crystallite size was observed in conditions of high methane concentration and temperature. Morphologically, significant columnar grain structure was found in high proportions of pressure and methane.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Tantal karbür; yüksek sertliği, yüksek ergime sıcaklığı, oksidasyon direnci, yüksek termal ve elektriksel iletkenliği ile oldukça dikkat çeken bir malzemedir.

TaC kaplamalar; yüksek sıcaklıkta sertliğini koruduğu için C-C kompozitlerin oksitlenme direncini arttırmak amacıyla [1], yüksek sertliği sebebiyle tribolojik uygulamalarda [2], elektriksel iletkenlik ve bakır ve silikon içindeki düşük çözünürlük özelliklerinden dolayı difüzyon bariyeri oluşturmada [3], termal şok dayanımı yüksek olduğu için roket nozullarında kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır [4]. Bunların yanında çeşitli seramik malzemelerde tane büyümesini engellemek için kullanılır [1].

Üstün özelliklerine rağmen Ta-C kaplama olarak az çalışılmış olması şaşırtıcıdır. Literatürde Ta-C kaplamaların üretilmesine yönelik RF-Plazma FBB [5], katodik ark plazma FBB [6], ergimiş tuz metodu [1], vakum destekli plazma sprej [4], elektrokimyasal hücrede kaplama [5], Ta-C prekürsörü ile KBB yöntemi [8, 9] ve SFKBB ile altlığın karbürlenmesi [10] gibi yöntemlere rastlanmaktadır.

Tantal metali sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile elmas kaplamaların büyütülmesinde tungsten ve renyum ile birlikte en çok kullanılan filaman malzemedir. Re ve W'e göre tercih edilmesinin sebebi daha sünek olması ve kopmadan hazne içinde altlık üstüne karmaşık şekillerde sarılabilesidir [11].

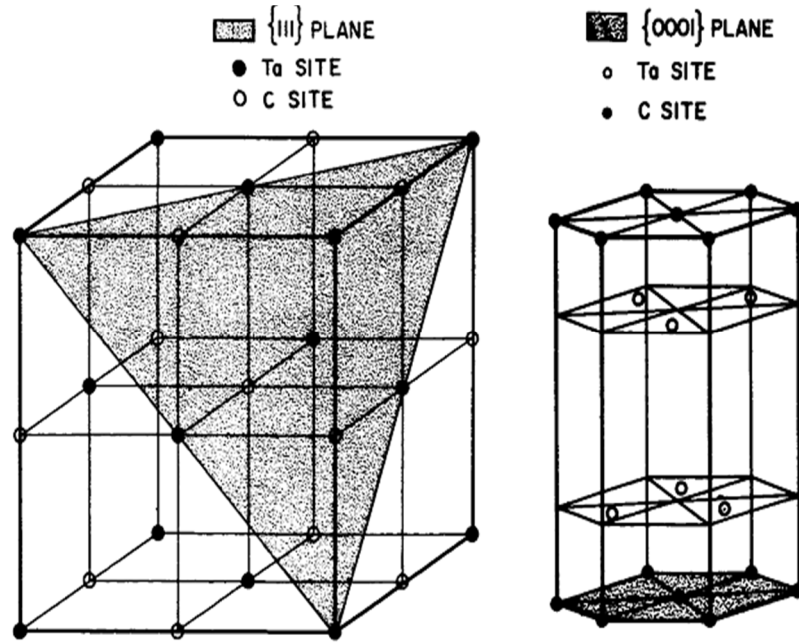
SFKBB yönteminde elmas yapıların 850-960°C aralığında 1-795 Torr toplam basınçta, %0,03-2 [12] gibi düşük metan oranlarında oluşturulabildiği görülmüştür. Yani elmas yapıların oluşturulabilmesi için oldukça düşük oranda metan oranı gerekmektedir. %2 oranı dahi elmas kaplama için önemli bir sınırdır ve bu orana kadar herhangi bir kalite kaybı olmadan kaplamalar oluşturulabilmektedir. Artan metan oranıyla elmas yapılarda bozulmalara, grafit ve amorf karbon oluşumuna rastlanmış ve yine düşük miktarda filaman malzemesinin film yapısına geçtiği gözlemlenmiştir [5, 12, 13].

SFKBB yönteminde filaman sıcaklıkları 1900 °C-2900 °C aralığında olmaktadır ve bu sıcaklıklarda kısmen de olsa Ta filamanda buharlaşma gözlemlenmektedir. Buharlaşma mekanizması ise yapılan az sayıda çalışmada şu şekilde açıklanmıştır: Ta filamanın buharlaşma oranı, Ta buharlaşma sıcaklığı ile artmakta fakat aynı zamanda Ta filamanı karbürlenmektedir. Belli sıcaklık değerinde filamanın pasif olması sebebiyle buharlaşma azalmaktadır. Sıcaklığın yükseltilmesi halinde ise filaman karbürlerden arınmakta fakat sıcaklık dalgalanmaları görülmektedir [11]. Yapılan bir diğer çalışmada 2400°C'da Ta filamanın zamana bağlı buharlaşma hızı Langmuir buharlaşma formülasyonundan $0,279 \mu gcm^{-2}s^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada ise yukarıda belirtilen bilgiler ışığında, Ta filamanın kaynak malzeme olarak buharlaştırılıp metan ile reaksiyona sokularak Si yüzeyinde TaC kaplanması hedeflenmiştir[14]. Yapılan deneylerle SFKBB yöntemi ile Tantal altlığı karbürlemek veya prekürsör kullanımıyla TaC kaplamak yerine Ta filamanın buharlaşmasından yararlanılarak, elmas biriktirmeye izin vermeyecek kadar yüksek metan/hidrojen oranıyla TaC kaplanabileceği başarıyla gösterilmiştir.

Tezin 1. bölümünde çalışmanın giriş ve amacından bahsedilmiştir. 2. bölümde TaC özelliklerine değinilmiş; 3. bölümde ise reaktif FBB, elektrolitik biriktirme, prekürsör yardımıyla biriktirme, KBB ile Ta altlığın karbürlenmesi vb. yöntemler incelenmiştir. 4. bölümde, çalışmada seçilen SFKBB üretim yöntemine ve bu yöntemi etkileyen parametrelere değinilmiştir. 5. bölümde, üretilen numunelerin XRD, SEM, Raman, mikro sertlik, yüzey profilometresi yöntemleri sonucunda ortaya çıkan analiz sonuçları gösterilmiştir. 6. bölümde ise elde edilen karakterizasyon sonuçları irdelenmiştir.

2. Ta-C GENEL ÖZELLİKLERİ VE YAPISI

Tantal karbürlerin termodinamik olarak kararlı 2 fazı mevcuttur, bunlardan biri TaC, diğeri ise Ta₂C'dür. TaC üstün özellikleri sebebiyle daha çok tercih edilmektedir. TaC, sıkı paket yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşen bir bileşiktir. Ta ve C atomları arasındaki elektronegativite yüksektir. Karbon atomları oktahedral veya tetrahedral ara boşluklara yerleşebilir; TaC bileşiğinde karbon atomları oktahedral boşluklara yerleşmiştir ve bu sebeple de mono-karbürdür. Koordinasyon numarası 12, C-Ta atomik çap oranı 0,529'dur. Ta₂C ise hegzagonal sıkı paket yapıya sahip bir bileşiktir [15].



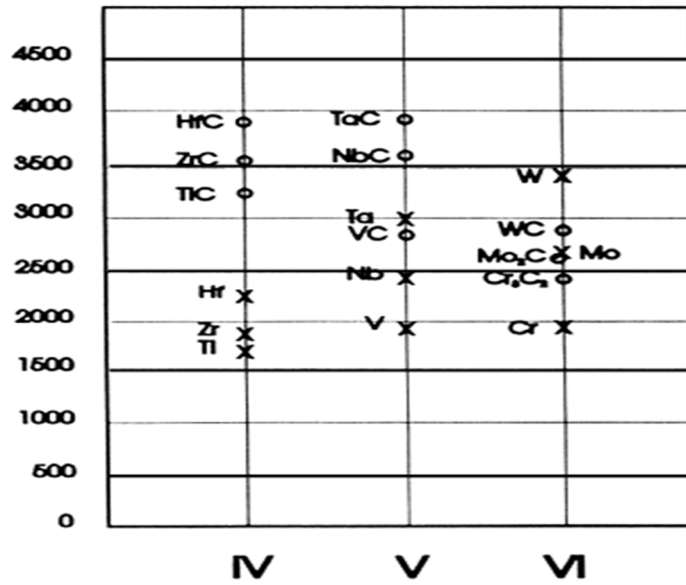
Şekil 2.1: TaC ve Ta₂C bileşiklerinin kristal yapı görüntüleri [16].

Hagg isimli bilim adamı tarafından 1931 yılında yakın özellikler taşıyan geçiş metalleri, d kabuğunun elektronlar tarafından doldurulmasına ve bulundukları periyotlara göre 3 gruba ayrılmıştır [Çizelge 2.1].

Çizelge 2.1: Hagg'ın sınıflandırması [15].

Periyot	Metaller
4. Periyot	Ti, Va, Cr
5. Periyot	Zr, Ni, Mo
6. Periyot	Hf, Ta, W

Elektronların dağılımı 4. periyot üyelerinde en dıştaki 4s kabuğu aynıken, 3d alt kabuğu elektronlar tarafından giderek artacak şekilde dolmaktadır; bu sebeple 3d geçiş elementleri olarak da bilinirler. 5. periyottakilerin 4f kabuğu boşken, 4d iç alt kabuğu giderek artan elektronlar ile doludur ve 4d geçiş elementleri olarak bilinirler. 6. periyottakilerin ise 5f kabuğu boşken, 5d iç kabuğu kısmi olarak doludur ve 5d geçiş elementi olarak bilinirler, TaC de 5d geçiş elementidir. TaC'nin taşıdığı yakın özellikleri diğer periyot üyeleri de taşır.



Şekil 2.2: 4., 5., ve 6. periyot geçiş metallerinin ve karbürlerinin ergime sıcaklıkları [15].

TaC bu ailede 5. periyota dahildir. Diğer üyeler gibi metalik bağ da oluşturmaları sebebiyle elektriksel ve termal iletkenlikleri yüksektir, kimyasal olarak inerttir. Karbür bileşiği olmaları sebebiyle oldukça yüksek sıcaklıklarda ergirler. TaC bu ailede en yüksek sıcaklıkta ergiyen bileşiktir. Hem metal-metal, hem de metal-karbon bağları güçlüdür [15].

Genel özellikleri şu şekildedir:

- Yüksek ergime sıcaklığı.
- Yüksek sertlik.
- Yüksek radyasyon direnci.
- Yüksek plastisite.
- Refrakter özellikte olması.
- Yüksek elektriksel iletkenlik.
- Yüksek sıcaklıkta karbon kadar sert olması.
- Kimyasal olarak inert olması.
- Opak olması.

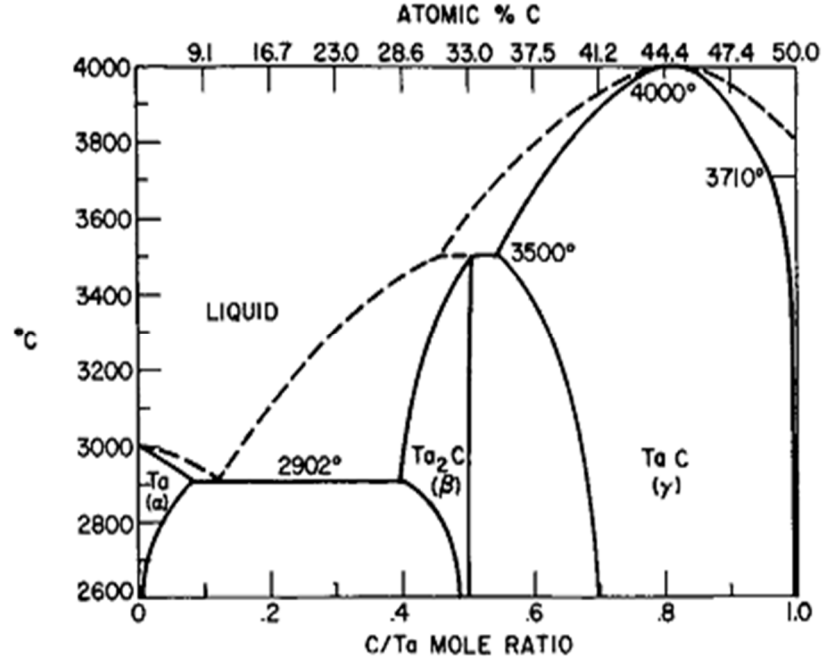
TaC elektriksel ve termal iletkenliği, yoğunluğu, latis parametresi, ergime sıcaklığı ve Ta₂C fazının bazı özellikleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2: TaC Bileşiğinin Özellikleri [15].

Özellikler	Değerler
Ta latis parametresi:	0,3306 nm (BCC)
Yoğunluk:	14,5 g/cm ³
C-Ta elektronegativite oranı:	1.0
Ergime Sıcaklığı:	3950 ⁰ C (TaC) ve 3330 ⁰ C (Ta ₂ C)
Spesifik ısı:	36,4 J/mol.K
Termal İletkenlik:	22,1 W/mK
Termal Genleşme:	6.3x10 ⁻⁶ (20 ⁰ C)
Özdirenç:	25μΩ .cm (20 ⁰ C)
Sertlik:	16,7 GPa
Magnetik Geçirgenlik:	12x10 ⁻⁶ emu/mol
Elestik Modül:	285-600 GPa
Kayma Modülü:	214 GPa
Kopma Mukavemeti:	350-400 GPa
Molekül Ağırlığı:	373,91 g/mol
Debye Sıcaklığı:	489 ⁰ C (TaC) ve 378 ⁰ C (Ta ₂ C)

2.1 Ta-C Faz Diyagramı ve Mikroyapı Özellikleri

TaC bileşiği C-Ta faz diyagramında atomik olarak %7-10 C bölgesinde 2600-4000°C arasında gama fazı olarak bulunur ve diğer Ta-C bileşiklerine göre en yüksek sıcaklıkta ergiyen bileşiktir [15].



Şekil 2.3: Ta-C Faz Diyagramı [16].

TaC {111} ile Ta₂C {0001} alan ailesinin latis parametreleri arasında bağlantı olduğu görülmüştür ve aralarında %0,5'lik bir uyumsuzluk mevcuttur. TaC ile Ta₂C arasındaki bölgede çökelti reaksiyonu sonucu Widmanstatten yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir [2]. Termodinamik olarak kararlı stokiometrik fazlarının yanında, farklı fazları da teorik ve deneysel olarak araştırılmıştır ve bunların farklı bileşikler ile kararlılıkları incelenmiştir. Stokiometrik olmayan karbürlerin kadmiyum ve halojenürlerin KBB haznesinde bulunmasıyla düşük sıcaklıklarda kararlı halde bulunabilecekleri gösterilmiş ve faz diyagramları çizilmiştir. Bu fazlar Çizelge 2.3'de görülebilir [17].

Çizelge 2.3: Kararsız tantal karbürlerin kadmiyum halojenür oranı ile kararlı hale gelen ergime sıcaklıkları ve tantal yüzdeleri [17].

Karbürler	T, K	$Ta/(Ta + C)$	$Cd/(Cd + Hal)$
$TaC_{0.91}$	913	0.6	0.75
$TaC_{0.875}$	1053	0.6	0.91
$TaC_{0.878}$	1133	0.67	0.5
$Ta_{1.91}C$	933	0.71	0.333
$Ta_{1.915}C$	973	0.75	0.333
$Ta_{1.90}C$	1073	0.75	0.4
$Ta_{1.88}C$	1093	0.75	0.4

KBB ile üretimde bazı gazların yapıyı emprütelerden arındırdığı gözlemlenmiştir. Örneğin bromürleri kullanmanın oksijeni kendine bağlayarak yapıya girmesini engellediği görülmüştür. Üretimde Ta_2C fazının Gibbs serbest enerjisinin daha düşük olmasından dolayı öncelikle ortaya çıktığı ve ardından TaC oluştuğu görülmüştür. Olabilecek minimum sıcaklıklarda biriktirme yapmak, iç gerilimi düşürür ve saflığı yükseltir [17].

2.2 Kullanım Alanları

TaC karakteristik özellikleri sayesinde birçok uygulamada kullanılabilir:

- İletken bileşik ve düşük çözünürlükte olmaları sebebiyle metallerde difüzyona bariyer oluşturmada kullanılmaktadır. Örneğin Si ve Cu arasına kaplanması ile elektrik iletkenliğini sağlarken, Cu ile Si'nin birbirine olan difüzyonunu engellemektedir [3].
- WC temelli bileşiklerde ve sermetlerde tane büyümesini engellemekte ve sertliklerinde artış sağlamaktadır [18, 19].
- Roket nozullarında ve uzay uygulamalarında termal yöntemlerle kaplanarak nozul termal şok dayanımını artırır. Düşük termal etkinlik değerleri sayesinde kaplamalar yüksek sıcaklıklarda, yüzeye rahatça tutunabilmektedir [4].
- Karbon-karbon kompozitlere uyumludur ve üstlerinin kaplanması ile oksidasyon dirençlerini artırır [1]

- Yüksek sıcaklıklarda yapılarını korumaları, termal şok dirençleri ve inert özellikleri sayesinde aşınmaya karşı kullanılabilirler. Sürtünme katsayısı düşük olduğu için çelik veya alüminyum yüzeylere kaplanarak ana malzemeyi aşınmadan korudukları rapor edilmiştir [2].
- Takım çeliklerinin yüzeylerinin kaplanmasıyla tribolojik özelliklerinde artış sağladığı gözlemlenmiştir [20].

3. Ta-C ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Ta-C bileşiklerinin birçok yöntemle üretildiği rapor edilmiştir. Kitlesel olarak toz metalurjisi ve sünger metalden üretilebildikleri gibi; KBB, FBB, sıvı prekürsör yöntemi, elektrolitik, termal plazma yöntemleriyle de üretilebilmektedirler [1-20].

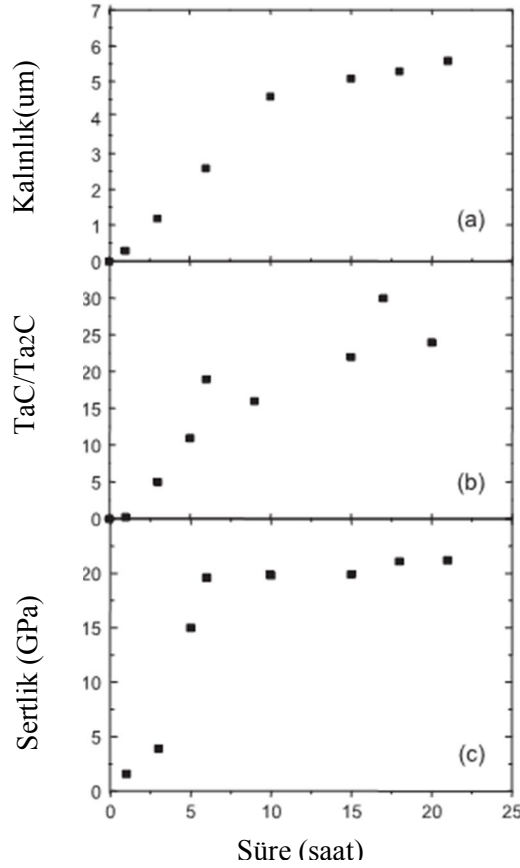
-TaC, kitlesel yöntemlerle sünger formundaki Ta₂O₃'nun C ile 1700⁰C'de reaksiyona sokulmasıyla ve H₂ ortamında elde edilir, yine kitlesel olarak TaC sıvı prekürsör yöntemiyle de üretilmektedir. TaCl₅, hidroflorik asit, etanol, furon rezinesi karışımı, asidik solüsyon ile karıştırılır. Oluşan sıvı prekürsör katılaştırılır. Son aşama ise karbonizasyon ve yüksek sıcaklık işlemidir. Böylece TaC ve karbon kompozit yapılar oluşturulur. Suyun ve etanolün buharlaştırılmasına sırayla 80-100⁰C ve 150⁰C'da 5-10 saat boyunca devam edilir. Karbonizasyon işlemi 900 ⁰C civarında yapılır, yüksek sıcaklık işlemi ise 1600-1800-2000⁰C civarında 1'er saatte gerçekleştirilir [13].

Ta-C kitlesel malzeme dışında kaplama olarak da üretilmektedir. Ta-C kaplamalar üretmeye yönelik teknikler aşağıda özetlenmiştir:

-FBB yönteminde DC ve RF sıçratma ile üretilebildiği gözlemlenmiştir. RF-Plazma yöntemiyle Ta altlık 500-850⁰C değişen altlık sıcaklıklarında, %0,4 CH₄ oranında karbürleşmiş; 6 saat sonunda p<30 Torr'da %0 ve %15-50 H₂'de yaklaşık 1 μ m kalınlığında Ta₂C yapısı, 40<p<60 Torr %1-5 H₂'de oranında ise 1-8 μ m kalınlığında TaC yapısını gözlemiştir. %0-50 H₂'de daha da yüksek basınç şartlarında ise sadece amorf karbon gözlemlenmiştir. Metan oranının artması durumunda C difüzyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Bunlar yanında H₂ oranının azalması TaC birikmesine sebep olurken, H₂ oranının artmasıyla Ta₂C elde edilmiştir. Her durumda AES ile alt tabakalarda Ta₂C olduğu gözlemlenmiştir [5].

-Plazma destekli RF-FBB yöntemiyle 13,56 Mhz'de 140 mm yarıçaplı, 50 cm uzunluğunda, 10 kW güçle Ta altlık karbürlenebilmektedir. Bu yöntemde Ta tabakaları 5 cm yarıçaplı tutucu yardımıyla hazneye yerleştirilir ve 30 dakikalık Ar boşalımından sonra 9,97 Torr, 1200 W gücünde Ar-CH₄-H₂ karışımında kaplanır, bu

haznede CH₄ 0,4 ve H₂ 1 sccm oranındadır. Çalışma basıncı 40 Torr, altlık yaklaşık 777⁰C'dir. Bu yöntem ve şartlar altında kaplamaların özellikleri Şekil 3.1'de listelenmiştir. Bu çalışmada biriktirme sonrası ısıtıl işlemin de yapıyı etkilediği görülmüştür [5].



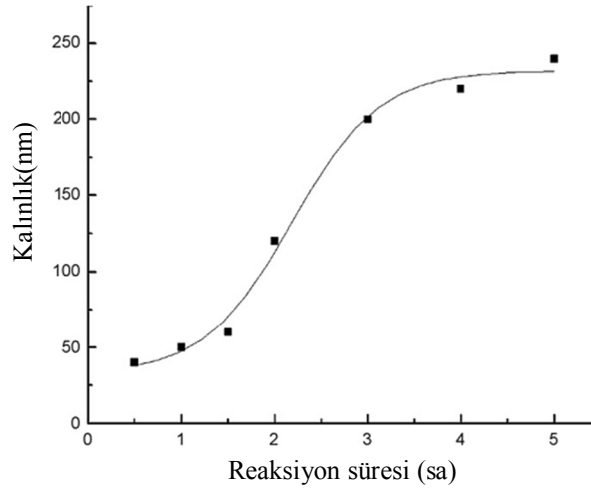
Şekil 3.1: RF-FBB yöntemiyle TaC kaplamalarının kaplama süresine karşı sertlik, TaC/Ta₂C ve kalınlık değerleri [5].

-TaC katodik ark plazma reaktif biriktirme yöntemiyle de TaC kaplamaların üretilbileceği gösterilmiştir. Bu yöntemde DC biası 1200 V kadardır, düşük basınç şartları altında yapılmıştır; katod Ta olarak seçilmiş ve reaktif hidrokarbonlar arasında ve argon karışımında kaplama gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık TaC kalınlığı yüksek C oranında 920 nm, düşük C oranında ise 830 nm olarak bulunmuştur [6].

-Vakum destekli plazma sprey yöntemiyle de TaC yüzeyde biriktirilebilmektedir, bu yöntem de esas olan haznedeki bileşimi yüzeyde de oluşturabilmektir. Yüzde olarak 6,24 C, 0,134 O ve geri kalanı Ta olan tozlardan yapılan karışımdan boyuna püskürtmede uyumsuz kaba taneler, yeni fazlar, rafine poroziteler görülmüş; sertlik değeri ise yaklaşık 21,25 GPa bulunmuştur. Enine püskürtmede yoğun, düzgün ve lamel kaplama ve daha büyük porozitelere rastlanmıştır; sertlik değeri yaklaşık 26,90

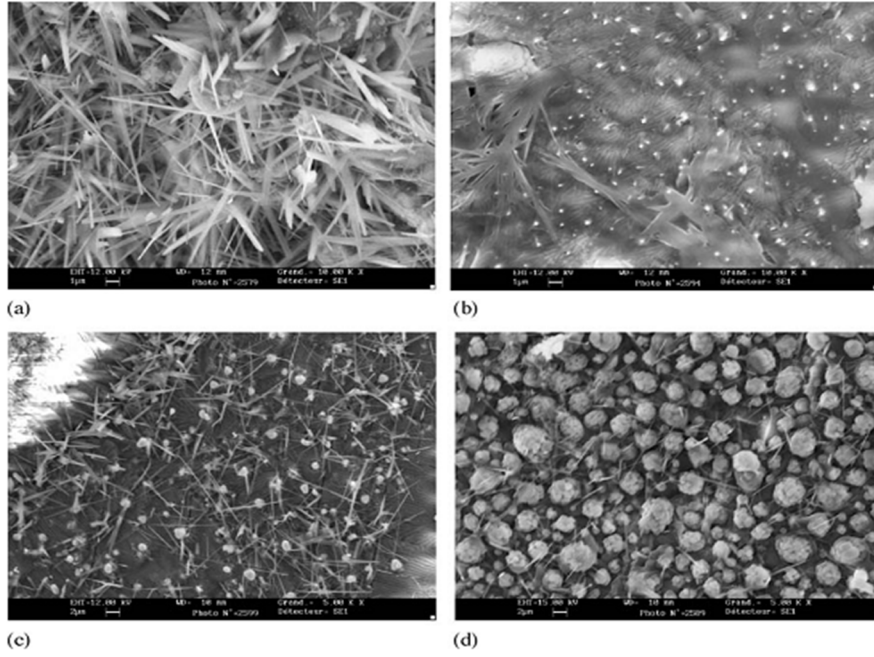
GPa olarak elde edilmiştir. Stokiyometrik olarak ise C/Ta oranlarının 0,83'den 0,94'e değiştiği görülmüştür. XRD sonuçlarında hem TaC hem Ta₂C görülmüştür [4].

-Bir diğer metod ergimiş tuz metoduyla film kaplamadır. Ergimiş tuz metoduyla karbon fiber üzerine 950-1100⁰C gibi sıcaklıklarda Ta tozu ve LiCl-KCL-KF tuz karışımı kullanılarak yüksek kalite TaC tabakası biriktirilebilmektedir. Bu çalışmada reaksiyon süresi ile ulaşılan kalınlık grafiği Şekil 3.2'de gösterilmiştir [1].



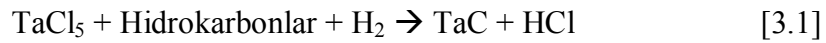
Şekil 3.2: Ergimiş tuz metoduyla film kaplamada 1000 ⁰C reaksiyon süresine karşı oluşan kaplama kalınlığı değişimi [1].

-Ta altlığın elektrokimyasal hücrede C kaplanması da incelenen yöntemler arasındadır. LiF-NaF+K₂TaF₇ elektrolitinde 750-900⁰C sıcaklıkları arasında 60-130 mA/cm²yoğunluğunda 7-9 μ m kalınlığında üretilebildiği görülmüştür. Yöntem hızlı üretim için uygundur. Yüksek akım yoğunluklarında daha düşük tane boyutu ve belirlenen en düşük sıcaklıklarda daha homojen bir yapı elde edilmiştir [7].



Şekil 3.3: Elektrokimyasal olarak Ta altlığın karbürleme yöntemiyle kaplanmasıyla sıcaklık ve akım yoğunluğu değişimi sonucu ortaya çıkan mikroyapı görüntüleri a)T: 700 C j:60 b)700, j:130 c)800, j:60 d)T:800, j: 130; (T: $^{\circ}\text{C}$, J: mA/cm^2) [7].

- Ta-C prekürsörü, TaCl_5 prekürsörü ve hidrokarbon gibi geleneksel metodlar mevcuttur, fakat bu metodlarda zehirli gazlar oluşmaktadır. Bu yöntemde düşük sıcaklıkta parçalanarak TaCl_5 , hidrokarbonla reaksiyona girerek altlık üstünde TaC oluşturur. Yapılan bir çalışma da $1000\text{-}1301^{\circ}\text{C}$, $0,2\text{-}0,5\text{ MPa}$ basınçta $30\text{-}40\text{ ml/dk}$ C_3H_6 , 600 ml/dk H_2 ve 2000 ml/dk Ar akış hızında SiC üstüne biriktirme yapılmış ve SiC-TaC arasında oluşan reaksiyonlar ve gerilim incelenmiştir. Reaksiyon genel olarak şu şekilde ifade edilir [8]:



-Yine bir prekürsör olan $\text{Me}_3\text{CCHLTa}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)$ ve $\text{Me}_3\text{CNLTa}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ yardımıyla $10\text{-}40\text{ sccm}$ H_2/Ar , $0,75 \times 10^{-2}\text{-}0,75\text{ Torr}$ basınç altında üretilen numunelerde 500°C 'de $0,3\text{ nm/dk}$ ve 550°C H_2 $4,2\text{ nm/dk}$ kalınlıkların elde edilebileceği gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda amorf karbonun, yüksek sıcaklıklarda ise yüzey pürüzlülüğünün arttığı belirtilmiştir [9].

- TaCl_5 prekürsörü ile KBB'de yapılan bir çalışmada 6 saat kaplama süresinde değişen kısmi TaCl_5 basınçlarında 800 ve 1200°C 'da $\text{TaCl}_5\text{-Ar-C}_3\text{H}_6$ karışımında Ta-C kaplamalar üretilmiştir. 800°C derecede $\%3,4$ kısmi basınçta yapının kaba ve

gevşek olduğu, basıncın %12,4'e gelmesiyle yapının kabalaştığı rapor edilmiştir. Reaksiyon yüzey kinetiği kontrollüdür. Artan basıncın kristal şekline etkisi sınırlıdır, genel olarak yapıda yuvarlak şekilli taneler gözlemlenmiştir. Arayüzey incelemelerinde ise iğne benzeri yapılar görülmüştür. 1200⁰C'da kısmi basıncın yüzey morfolojisine etkisinin yüksek olduğu görülmüştür, çünkü difüzyon kontrollüdür. %3,4 kısmi basınçta piramit şekilli kristaller, %6,6'da eş eksenli taneler, %9,5-12,4 ise kompleks eş eksenli taneler ve merceksi yapılar gözlemlenmiştir. 800⁰C'de 30 μm , %6,6-12,4 kısmi basıncında ve 1200⁰C'de ise kalınlığın 80 μm olduğu rapor edilmiştir [21].

-Bilinen tek SFKBB çalışmasında ise Ta altlığın yüksek sıcaklıkta karbon buhar fazı tarafından karbürlenmesiyle üretilebileceği görülmüştür. Bu çalışmada karbonun geçiş metal yüzeylere kolaylıkla kemisorpsiyon ile bağlanabileceği rapor edilmiştir. Altlık 800⁰C'de H₂ oranı 250 sccm ve 1 sccm metan karşımı ile tungsten filamanda ve filaman nozıl mesafesi 0,015 metre iken büyüme hızının $1,4 \times 10^{-10} m/sn$ olduğu rapor edilmiştir. Sertlik sonuçlarının ise farklı sertlik modellerine göre 11,5 GPa (film plastik davranış gösteriyorsa) ile 17,8 GPa (film sert ve kırılğan ise) arasında değiştiği şeklinde rapor edilmiştir [14].

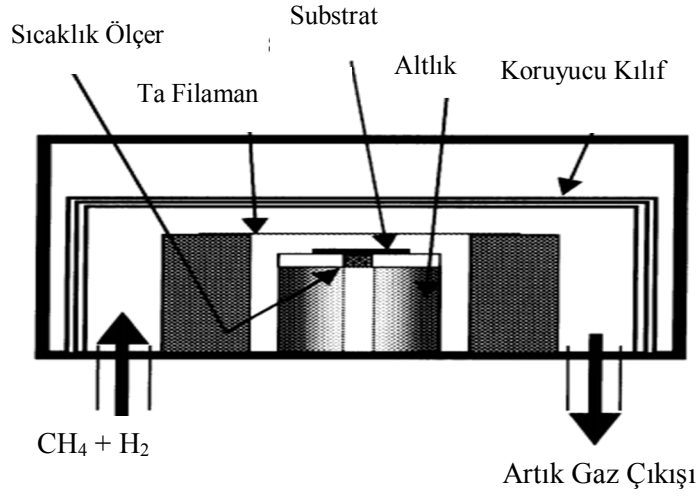
4. SICAK FİLAMAN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME

SFKBB, sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme olarak bilinen bir film kaplama metodudur. Diğer KBB yöntemlerinden farklı olarak, altlığa paralel bulunan bir filaman yardımıyla reaksiyon enerjisi sağlanır. Filamanın altlığa yakın olması sebebiyle kaplama daha kontrollü gerçekleşir, fakat kaplanan bölge dardır; kaplanan filmler, filaman uzaklığından, filaman yarıçapından, filaman uzunluğundan ve sarım şeklinden bile etkilenebilmektedir [22]. Ancak yapının kimyasal olarak kaplanma aşaması geleneksel KBB yöntemlerinde olduğu gibidir; haznede parçalanabilir nitelikteki gazlar, birbirleriyle yüzeyde reaksiyona uğrayarak yüzeye önce fiziksel sonra kimyasal olarak katı fazda adsorbe olarak çekirdeklenir ve istenen yapı katı fazda birikir. Reaksiyon sonrası parçalanmış gazlar, gaz çıkış pompası ile kontrollü olarak zararsız hale getirilip atmosfere verilir.

SFKBB sistemi özellikle elmas ve elmas benzeri yapıların biriktirilmesinde popüler olarak kullanılmaktadır [22, 23]. Biriktirme genellikle yüksek oranda taşıyıcı gaz ile yapılır; bu oran %98-99 civarındadır, geri kalan ise biriktirilmek istenen katının gaz fazıdır. Elmas biriktirmede genellikle metan gibi bir hidrokarbon kullanılır. Seyreltilmiş olarak sisteme verilen gazlar, filaman etrafında parçalanmaya başlarlar ve yüzeyde birikirler. Sistemin bir diğer avantajı, bölgesel ısıtma sebebiyle duvarlarda kirlenmeye daha az sebep olmasıdır. Sistem şematik olarak Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

SFKBB elmas oluşumunda temelde 3 reaksiyon meydana gelir [24], bunlar:





Şekil 4.1: SFKBB reaktörü.

4.1 SFKBB Hazne Bölgeleri

SFKBB reaktörü şu bölümlerden oluşur:

- Hazne.
- Altık.
- Basınç ve akış kontrol ünitesi.
- Sıcaklık ölçerler.
- Reaksiyon gazlarının tüpleri.
- Geri, kaba ve ultra pompa üniteleri.
- Artık gaz çıkış pompası.

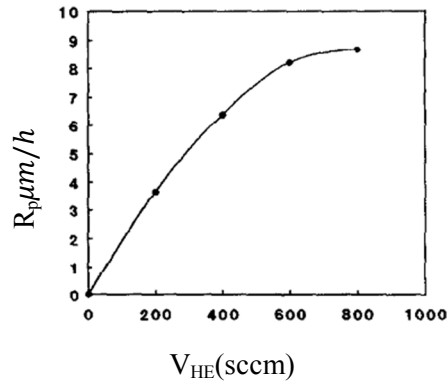
4.2 Elmas Film Kaplamada SFKBB’i Etkileyen Faktörler

TaC kaplanmasında SFKBB’de yüksek oranda metan kullandığından ve farklı karbon fazlarına rastlandığından, kaplama parametreleri için elmas film oluşturmada kullanılan parametrelerden yararlanılmıştır.

4.2.1 Gaz akış hızının etkisi

Düzgün bir biriktirme için H’in CH₃ gibi komplekslerle olan oranının iyi ayarlanması gerekir. Kaplama için sıcaklık ve CH₄-H₂ oranı değiştirilmeden birim alandaki gaz akışı hızlandırılmalı, lokal bölgede kütle transfer kontrolü sağlanmalıdır. Buradan

gaz akış hızının birikme hızı için önemli olduğu sonucuna varılır fakat gaz akış hızı belli bir sınır değerinin üzerine çıkarılırsa kaplamayı etkilemez (Şekil 4.2) [24].

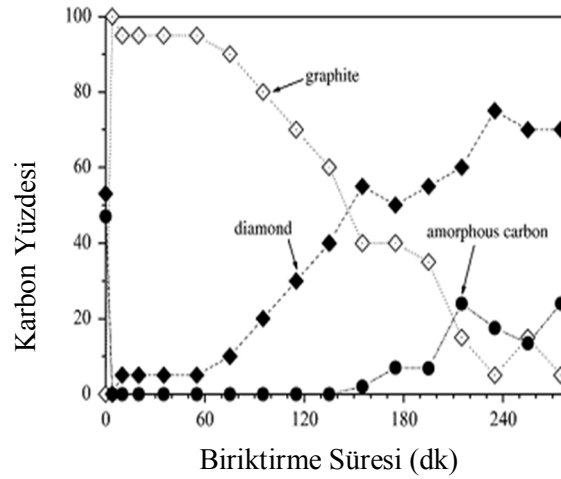


Şekil 4.2: SFKBB yönteminde büyüme hızının, akış hızıyla olan bağlantısı [21].

4.2.2 Sürenin etkisi

Sürenin ise biriktirme üzerinde farklı etkileri mevcuttur. Literatürdeki bir Auger elektron spektroskopisi çalışmasında, zamanın biriktirme süresine olan etkisi normalize edilmiş ve Şekil 4.3'deki grafik elde edilmiştir [25]. Kaplama 22,5 Torr'da 650⁰C ortam, 2151⁰C filaman sıcaklığında ve %0,5 metan oranında gerçekleştirilmiştir. Buradan biriktirme süresinin etkisi şu şekilde özetlenebilir:

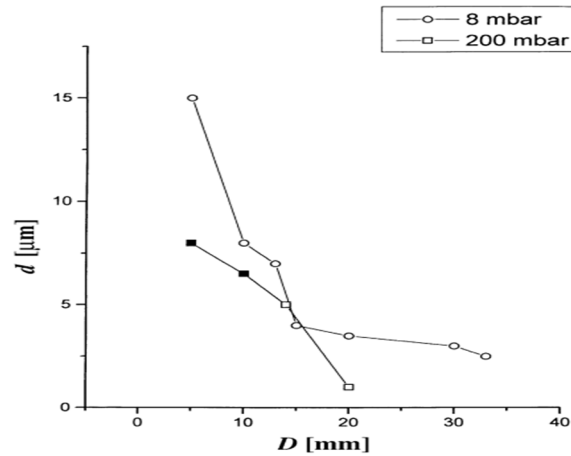
- 1) İlk 50 dakika için amorf karbon veya elmas ayırt edilememektedir.
- 2) Grafitik yapı oranı fazladır. Dönüşüm 60. dakika sonrası gerçekleşir.
- 3) İlk biriktirmede grafit bazal düzleminde büyür.
- 4) 55 dakika sonrasında grafit hızla elmasa dönüşmekte ve elmas düzenli çekirdeklenmektedir (%5 hata ile).
- 5) 155 dakika üstünde amorf karbon katkısı %20 civarındadır. Ani amorf karbon artışları gözlemlenebilir.



Şekil 4.3: Auger Spektroskopisinin sonuçlarının normalize edilmesiyle ortaya çıkan karbon fazlarının zamana bağlı faz değişimi [25].

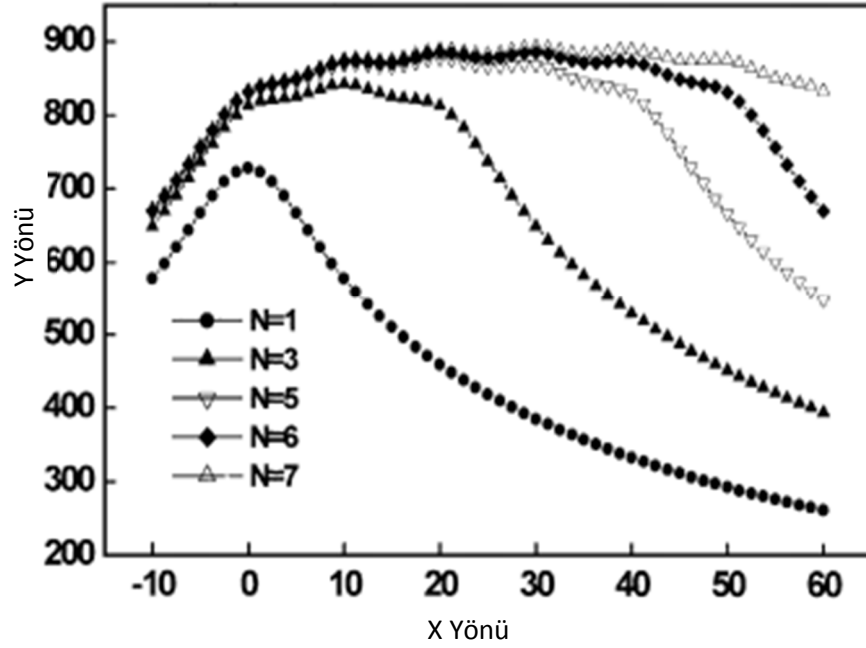
4.2.3 Filaman altlık mesafesi ilişkisi

Filaman altlık mesafesi de SFKBB sistemi için önemlidir. %99 H_2 – 1 CH_4 karışımında filaman sıcaklığı $2402^{\circ}C$, altlık sıcaklığı: $850-960^{\circ}C$ ve basınç: 6-150 Torr (8-200 mbar) iken yapılan bir araştırmada filamanın altlığa yaklaştıkça oluşan film kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir [23]. Buradan sıcaklığın film kalınlığını arttırdığı sonucu çıkartılabilir.



Şekil 4.4: SFKBB’de 8mbar ve 200 mbar basınçta filaman-altlık uzaklığının elmas film kalınlığıyla olan ilişkisi [23].

Farklı bir çalışmada da, filamanın ideal uzaklığının 6-8 mm olduğu belirtilmiş ve düzenli sıcaklıklar için birkaç adet filamanın birlikte aynı sıcaklıkta ısıtılacağı önerilmiştir. Böylece homojen altlık sıcaklığı ve düzgün büyüyen filmler elde edilebilir [21].



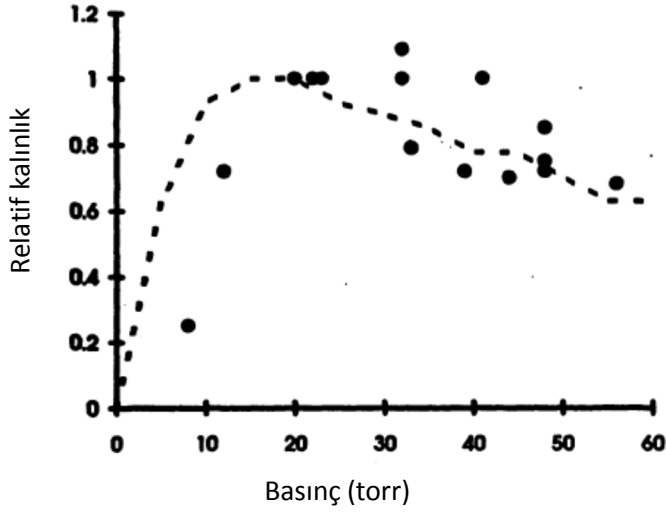
Şekil 4.5: Birkaç filamanın sebep olduğu x ve y yönündeki sıcaklık dağılımı [21].

4.2.4 Sıcaklık ve basıncın etkisi

Aşırı yüksek filaman sıcaklıklarının düşük metan ortamında, kaplamanın büyümesi üzerinde bir etkisi olmamaktadır; ancak düşük metan oranının kaplama kompozisyonunun saflığının bozulmasına sebep olduğu bildirilmiştir.

Gerek altlık sıcaklığı gerekse gazların sıcaklığı basıncın bir fonksiyonudur. Basıncın, film kalınlıklarına belli bir kalınlığa kadar olumlu etki yapsa da belli bir orandan sonra film kalınlıklarını azaltmaktadır.

Sıcaklığın etkisi ise şu şekilde açıklanmaktadır; artan sıcaklıkla birlikte film biriktirmek için yüzeye adsorbe olan CH_3 gibi moleküller heterojen olarak reaksiyona uğrayamadan desorpsiyona uğramakta ve yüzeyden ayrılmaktadırlar (Şekil 4.6) [26].



Şekil 4.6: Basıncın relatif kalınlık üzerine etkisi, deneysel ve teorik grafik uyumu [26].

4.2.5 Ta filamanının karbürlenmesi ve buharlaşması

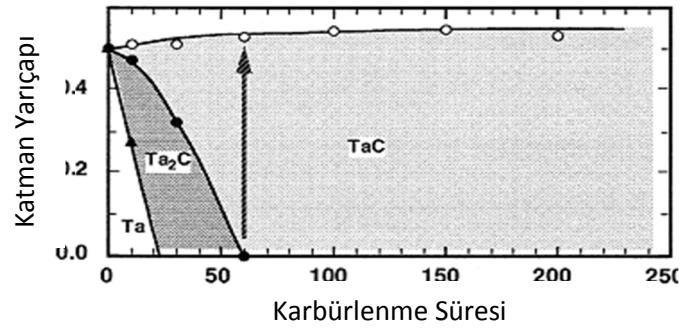
Tantal metali renyum ve tungsten ile birlikte en çok kullanılan filaman malzemesidir. Filamanın zamana ve sıcaklığa bağlı olarak karbürlenmesi buharlaşan tantal miktarını ve kaplanan film yapısını etkilemektedir. Genel olarak, CH_4 konsantrasyonunun ve gaz basıncının artışı filamanın karbürlenmesini hızlandırır [13].

Literatürdeki bir çalışmada Re, W ve Ta metalleri arasında elmas filmin içine en çok Re ve Ta metallerinin geçtiği gözlemlenmiştir. Belli sıcaklık değerlerinde tantal filamanın karbürlenerek pasifleşmeye uğraması sebebiyle elmas filme daha az geçtiği bildirilmiştir. Fakat 2900°C gibi yüksek sıcaklıklarda filamanın kimyasal oranını bozmadan TaC'ün de stokiometrik olarak buharlaşmaya başladığı ve hatta tekrardan filamanın karbürlerden arındığı belirtilmiştir [11].

Ta filaman ile çalışılırken en önemli sorun, Ta'nın karbürlenmesi sonucu veriminin düşmesidir. Literatürde yüksek metan ortamında çalışırken yüksek sıcaklıkların kullanılması gerektiği belirtilmiş, aksi halde Ta filamanın kararsızlaştığı ifade edilmiştir. Metan atmosferinde karbürlerin oluşabildikleri gibi parçalanabilecekleri de unutulmamalıdır. Yapılan bir araştırma çalışmasında, artan sıcaklıkla karbürlenmiş filamanın karbürleri çözünürken ani sıcaklık yükselmeleri rapor edilmiştir. Bu geçişleri hesaplamak için H_2 'nin parçalanma enerjisinden yararlanılmışlardır. 2200°C 'den 3000°C 'a çıkıldığında parçalanmanın 4,5 kat oranında arttığı bulunmuştur. Bunların yanı sıra CH_4 konsantrasyonunun artmasının kararsız

bölge diye adlandırılan sıçrama bölgelerindeki sıcaklıkları yükselttiği belirtilmiştir. Sonuç olarak, kirlenmemiş Ta filamanda yüksek metan oranında elmas kaplama yapabilmek için yüksek filaman akımı gerekmektedir. Aksi takdirde Ta karbürlenebilir veya karbürlenmiş Ta sebebiyle filaman sıcaklıklarında ani düşüşler gözlemlenebilir [12].

Başka bir çalışmada ise %0,5-1 CH_4 konsantrasyonunda 10-40 Torr arası basınç artışının Ta filamanın karbürlenme hızında çok etkili olmadığı, yüksek metan basıncında 2000 ve 2200⁰C'de filamanın karbürlendiği fakat 2400⁰C'de filamanın karbürlenmeden kaldığı gözlemlenmiştir [12].



Şekil 4.7: Karbürleme süresi ve filamanda oluşan katman yarıçapı ilişkisi ve bunun sonucunda oluşan fazlar [14]

Bu konu üzerine yapılan diğer bir araştırmada ise, Ta filamanın karbürlenmesi ile süneklik değerlerinde değişiklik olduğu ve filamanın önce mukavemetinin düştüğü ardından yükseldiği, elektrik iletkenliğinde azalma ve telde uzama olduğu rapor edilmiştir. Mikroyapı olarak ise önce Ta_2C 'nin ardından TaC yapısının oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.7) [14].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı, SFKBB yöntemi kullanılarak değişen basınç, sıcaklık ve metan konsantrasyonu değerlerinde altlık malzeme üstünde TaC kaplamalar oluşturmaktır. Kaplama sırasında SFKBB’de kullanılan Ta filamanların H₂ ve CH₄ içeren gaz ortamında buharlaşma özelliklerinden yararlanılmıştır. Kaplamalar, elmas birikmesinin olmayacağı kadar yüksek CH₄/H₂ gaz oranlarında yapılmıştır.

5.1 Deneylerin Yapılışı

Kullanılan Altlıklar: Deneylerde (111) düzleminde olan Si tek kristali kullanılmıştır ve kalınlığı 500 μm ’dir. Örneklerden T kodlu olanlar, yüzeydeki oksitlenmeyi temizlemek için %50 HF çözeltisinde 5 dk. işlem görmüşlerdir. xA ve xT kodlu numuneler aynı SFKBB haznesinde kaplanmışlardır.

Deneylerde kullanılan kaplama parametreleri Çizelge 5.1 de verilmiştir. Kaplamalar sırasında taban malzeme sıcaklığı, CH₄/H₂ oranı ve toplam basınç değişken olarak kullanılmıştır.

Kaplama işlemleri, Genertec Firmasının HL-400 kodlu SFKBB reaktöründe yapılmıştır. 0,5 mm kalınlığındaki tantal filamanlar, gergin şekilde çapraz olarak W şeklinde 16 adet molibden metal tutacağa sarılmıştır. Metal tutacakların mesafesi yaklaşık olarak 7 mm’dir ve altlığa paraleldir. Gaz akışı, kütle akış-metresiyle kontrol edilmiş, sıcaklık ise numunelerin üzerine konulduğu molibden plakaya bağlanan K ve B tipi termokapıl yardımıyla gözlemlenmiştir. Deneylerde akım, kısa aralıklarla arttırılarak filaman sıcaklığı istenen değere getirilmiş ve filamanın genişmesi koruyucu gözlükle gözlemlenmiştir. Son filaman sıcaklıkları ise dikkatlice kontrol edilerek akım-metre ile sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.1: SFKBB Kaplama Parametreleri.

Numune İsimleri	1A ve 1T	2A ve 2T	3A ve 3T	4A ve 4T	5A ve 5T
Altlık Sıcaklıkları (°C)	850	965	850	850	850
Hazne Toplam Basıncı (Torr)	60	60	60	100	25
Filaman Akımı (Amper)	290-260	300-280	300-280	300-280	280-260
CH ₄ /H ₂ oranı (sccm)	9/291	9/291	18/282	9/291	9/291

Bütün numunelerde kaplama süresi 2,5 saattir.

5.2 Karakterizasyon Yöntemleri

Üretilen numunelerin karakterizasyonu için XRD, mikro sertlik, Raman spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Arayüzeylere SEM analizi yapılmış, yüzey pürüzlülüğü için de optik profilometreden yararlanılmıştır.

X ışınları ile karakterizasyon Philips PW 371/RE 1806 model cihazda Cu $K\alpha$ x-ışınıyla, ince film modunda 2 tetada, 1 derece açı girilerek 0-105 derece arasında taranarak alınmıştır. XRD verileri kullanılarak Scherrer formülü yardımı ile kristalit boyutu hesaplanmış ve grafik haline getirilmiştir (Şekil 5.2) [25].

Scherrer Formülasyonu:

$$\tau = \frac{0,9x\lambda}{\beta x \cos \theta} \quad (5.1)$$

τ =Kristalit boyut

λ =X ışını dalga boyu

β =Radyan cinsinden FWHM

θ =Açı

Profilometre karakterizasyonu Veeco cihazında %10 modülasyon değeriyle VSI modunda yapılmıştır. Sonuçlarda eğim yok sayılmıştır. Taranan alan 120,6'a 91,8 mikrometredir. Ölçümler VSI modunda 200X de incelenmiştir.

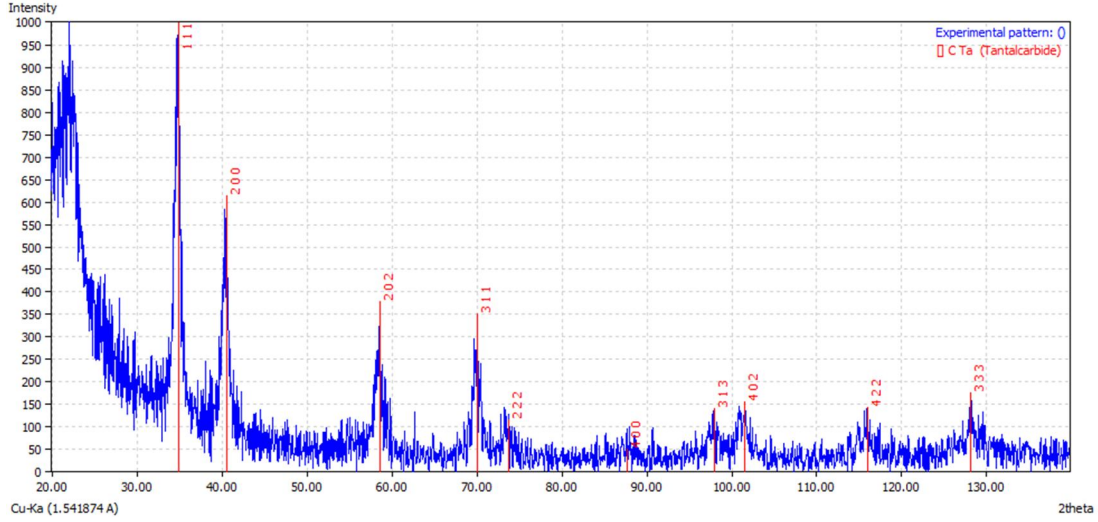
Sertlik deneyleri Fischerscope H100 isimli mikro sertlik cihazında 3 mN yük altında yaklaşık 0,15 mikrometre derinliğe girecek şekilde yapılmıştır. Deneyler 1 mN ve 5 mN'da tekrarlanmış fakat sonuçların neredeyse sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Arayüzey incelemeleri Jeol JSM-7000FEG SEM cihazında 10 kV gücüyle 30.000 büyütmede yapılmıştır. Hem filmlerin kalınlıkları hem de büyüme morfolojileri incelenmiştir.

5.3 Deney Sonuçları ve İrdelenmesi

5.3.1 XRD ölçümleri

XRD ile Ta-C hangi bileşiklerinin olduğu gözlemlenmiştir. Bütün numunelerde farklı genişliklerde de olsa TaC'in bütün piklerine rastlanmakta ve herhangi bir Ta₂C piki görülmemektedir. Sonuçlar "Crystallography Open Database" (COD) içeriğindeki 96-900-8732 kodlu TaC referans pikleriyle birebir örtüşmektedir.



Şekil 5.1: 860⁰C, 60 Torr, 18sccm/282(CH₄/H₂) 3A numunesi.

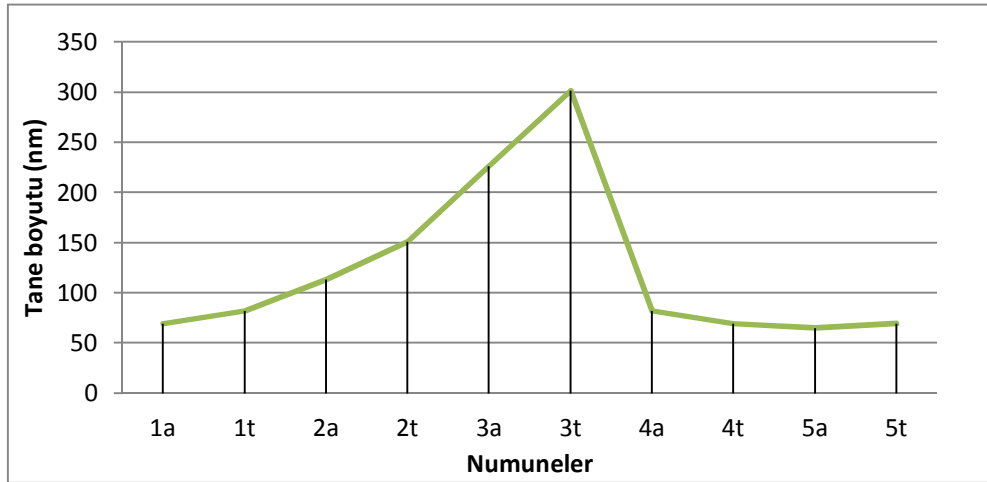
3A ve 3T isimli numunelerde 22 derece civarında yoğun bir amorf faz gözlemlenmiş ve yüksek arka plan gürültüsüne rastlanmıştır [Şekil 5.1]. 4T numunesinin 4A numunesine göre daha gürültülü olduğu gözlemlenmiş ve amorf fazın 4A'a göre daha yüksek olduğu fark edilmiştir [Şekil A.1.6-A.1.7]. XRD karakterizasyonu esnasında görülen amorf fazın cinsinin saptanması için Raman Spektroskopisi yöntemine başvurulmuştur. Raman Spektroskopisi sonuçları daha sonra detaylı olarak anlatılacaktır.

Yüksek hazne basıncında XRD verilerinin daha sağa doğru kaydığı yani kristal kafeste büzülme olduğu, yüksek metan oranında ise sola kaydığı yani kristal kafeste genleşme olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.2: Numune-Tane Boyutu.

Numune	Kristalit Boyutu (nm)
1A	69,59
1T	82,25
2A	113,1
2T	150,8
3A	226,2
3T	301,6
4A	82,25
4T	69,59
5A	64,62
5T	69,59

Tane boyutu hesaplamalarında 3A ve 3T nolu numunelerde tane boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Benzer sonuç SEM arayüzey incelemesinde doğrulanmıştır. 3A ve 3T nolu numuneler dışında diğer tüm numunelerde tane boyutunun genel olarak 65-70 nm civarında değiştiği görülmüştür [Şekil 5.7].



Şekil 5.2: Üretilen numunelerin tane boyutlarının grafiksel gösterimi.

5.3.2 Sertlik karakterizasyonu

Yapılan sertlik deneylerinde sertliklerin beklenen değerin altında olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde biriktirilen saf TaC filmlerin sertliklerinin 13,72 GPa'dan 19,13 GPa'a değişebileceği bildirilmiştir [10]. Bu çalışmada ise biriktirilen filmlerde belli miktarda camsı karbon fazın varlığından dolayı ve morfolojinin de

etkisiyle düşük sertlik değerleri elde edilmiştir. Mikro sertlik analiz sonuçlarının genel değerlendirilmesi aşağıda belirtilmiştir:

1) 3. ve 4. nolu numune serisinde sertliklerin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalmanın, numunelerin yüksek oranda camsı karbon fazı içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

2) Asitle işlem görmüş numunelerin sertlikleri daha düřüktür.

Çizelge: 5.3: 3 mN normal yük kullanılarak alınan sertlik ölçüm sonuçları.

Basınç (Mpa)	TaC 1	TaC 2	TaC 3	TaC 4	TaC 5
H A	8515	7447	3251	3553	8429
H T	7305	6644	3750	2182	7997
$E/(1-\nu^2)$ A	99,69	92,84	69,81	71,66	92,08
$E/(1-\nu^2)$ T	108,64	91,15	73,26	72,19	92,14

5.3.3 Optik profilometre karakterizasyonu

VSI modunda alınan sonuçlar şekil 5.2’de gösterilmiştir. Numuneler arasında az da olsa farklı pürüzlülük sonuçlarına ulaşılmıştır.

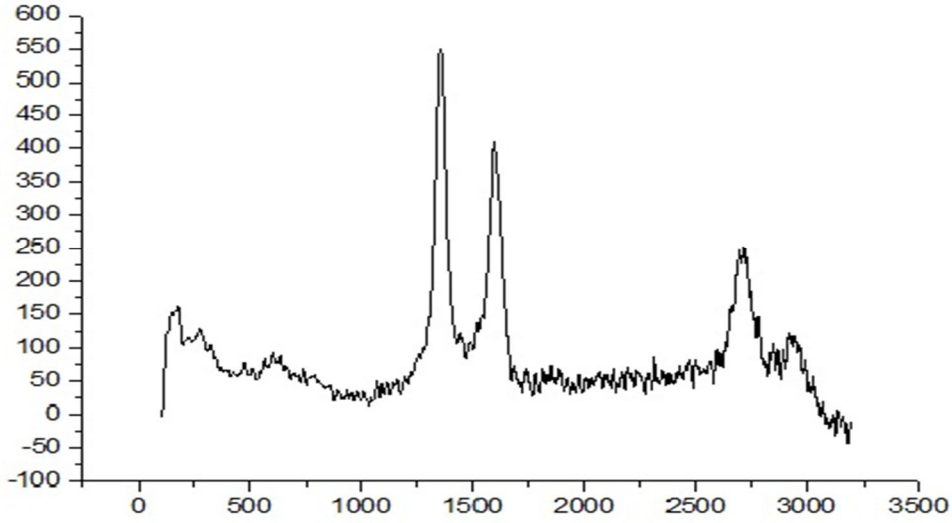
Çizelge 5.4: VSI modunda numunelerin farklı saçaklarda taranması sonucu elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri.

Numune	(VSI) Ra (nm)
TaC-1A	9,1
TaC-1T	6,59
TaC-2A	11,35
TaC-2T	8,25
TaC-3A	17,07
TaC-3T	8
TaC-4A	8,07
TaC-4T	6,36
TaC-5A	10,27
TaC-5T	7,23

- 1) En önemli fark işlem görmüş numunelerde yüzey pürüzlülüğünün azalmasıdır.
- 2) En düşük yüzey pürüzlülüğü 4. numune serisinde gözlemlenmiştir. Bu serilerde yüzey daha düzgündür. Dolayısıyla artan basıncın yüzey pürüzlülüğünü azalttığı sonucuna varılabilir.

5.3.4 Raman spektroskopisi

TaC biriktirme esnasında, XRD sonuçlarında amorf pikler gözlemlenmiştir. Söz konusu piklerin cinsini saptamak için Raman ölçümleri alınmıştır.



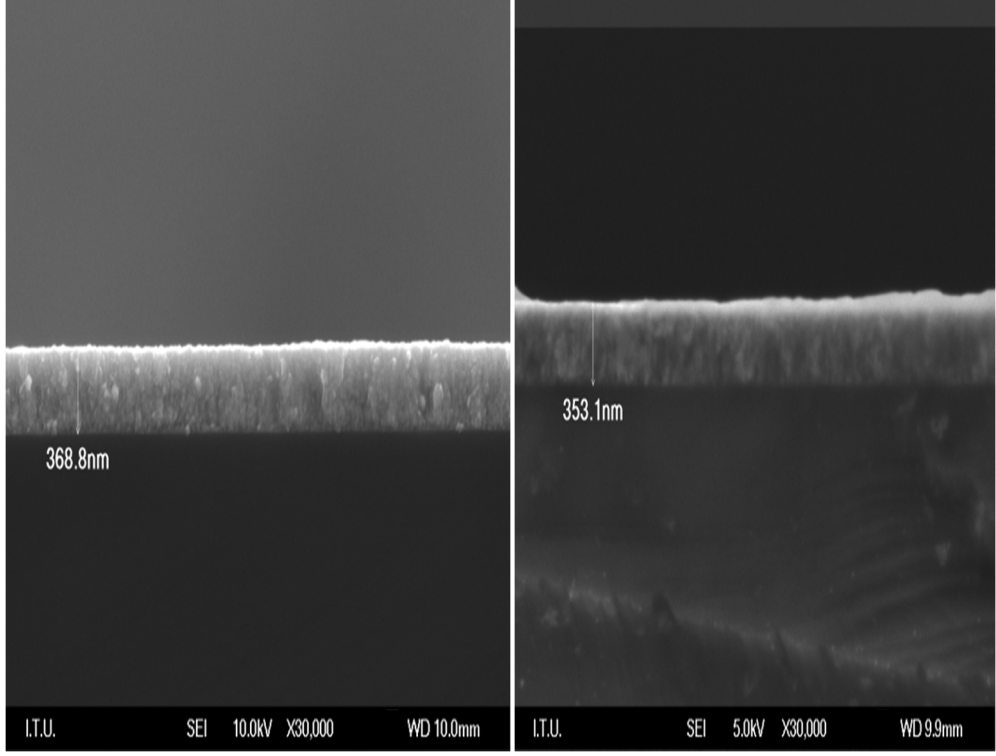
Şekil 5.3: 860⁰C, 60 Torr, 18sccm/282(CH₄/H₂) 3A numunesi.

1) Şekil 5.4.1’de ve ekler bölümünde belirtilen tüm Raman grafiklerinde karbona ait D bandının yaklaşık 1348-1352 cm^{-1} ve G bandının 1592-1595 cm^{-1} çıktığı görülmüştür. Aynı şekilde 2700 cm^{-1} dalga sayısında G^l bandına rastlanmıştır. Grafiklerin tümü incelendiğinde, bütün numunelerde keskin D ve G piklerine rastlanmaktadır. Piklerin keskin olması ve D pikinin G pikine göre daha yüksek şiddette olması camısı karbon oluşumunu işaret etmektedir [27, 28]. 3 kodlu numune serisinde 2700-2720 cm^{-1} civarındaki pikin daha keskin olması camısı fazın diğer numunelere oranla belirgin olarak ortaya çıktığını göstermektedir. 3A ve 3T nolu numunelerde G ve D bantlarının şiddetleri en yüksek aralığına sahiptir, yani daha fazla miktarda camısı karbon mevcuttur. Asitle işlem görmüş numunelerde camısı-karbon yapısı biraz daha belirgindir.

2) Sertlik sonuçlarında da görüldüğü gibi, asitle işlem görmüş numunelerin sertlikleri daha düşük çıkmıştır. Raman sonuçlarında da T kodlu numunelerde camısı karbon fazının yüksek olduğu görülmüştür, bu sebeple sertliklerin düşük olduğu sonucuna varılmıştır [Şekil 5.3].

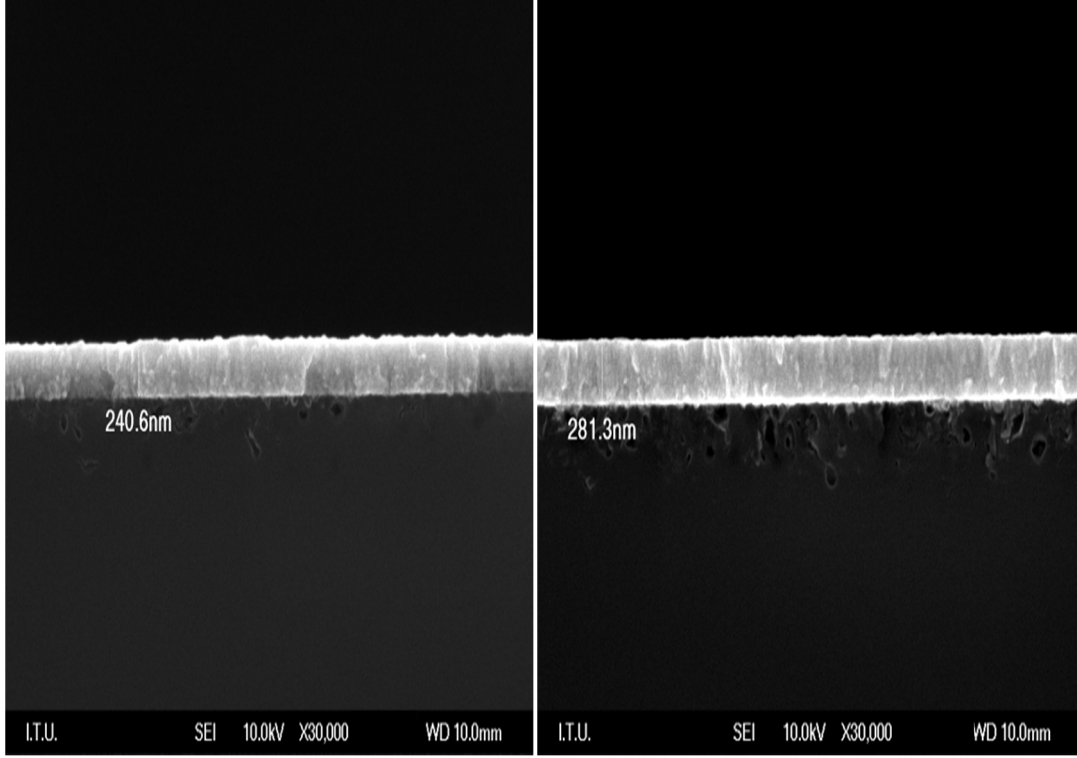
5.3.5 Arayüzey incelemeleri

SEM ile incelemeler sonucunda filmlerin kalınlıklarının 200-600 nm arasında değiştiği ve morfolojinin değişen sıcaklık, basınç ve akış hızı ile farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Yüksek metan oranının ve basıncın birikme hızını arttırmada önemli bir parametre olduğu görülmüştür.



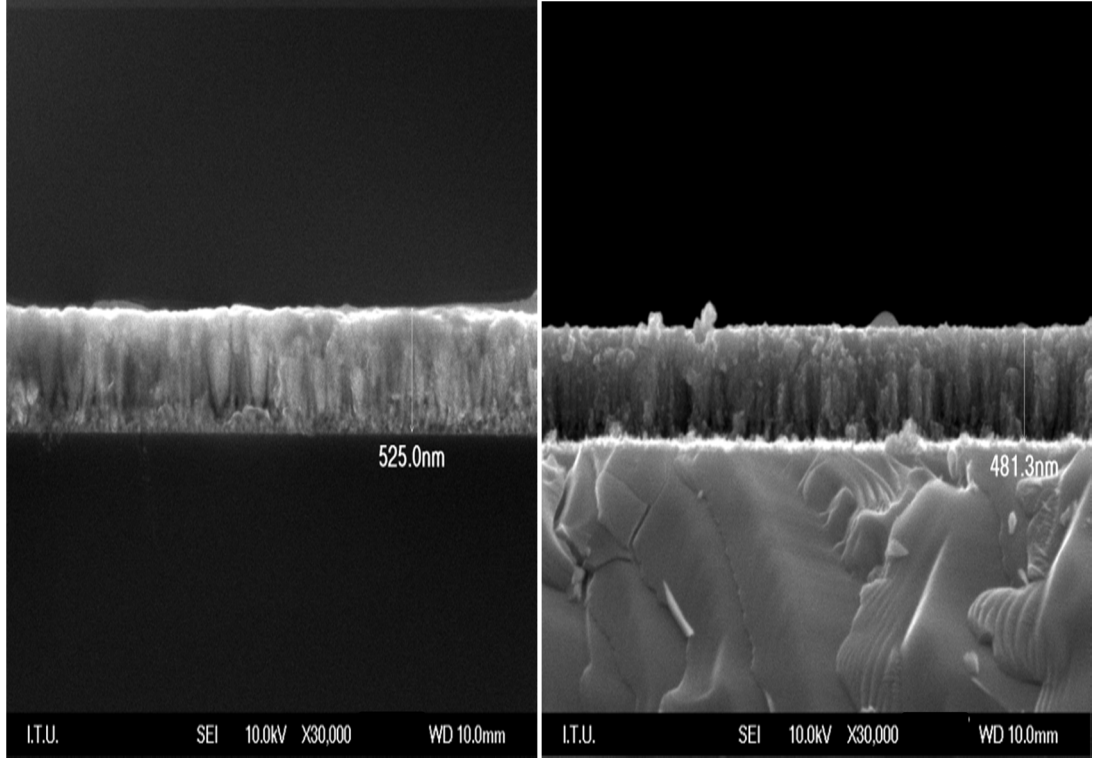
Şekil 5.4: 860⁰C, 60 Torr, 9sccm/391(CH₄/H₂) parametrelerinde kaplanan 1A ve 1T nolu referans numuneler.

İlk kaplanan numunelerde küçük tane boyutu dikkat çekmektedir. Tane sınırları birbirinden belirgin bir şekilde ayrılamamaktadır. XRD sonuçları da bunu doğrulamaktadır. Yapı düzgün ve homojendir.



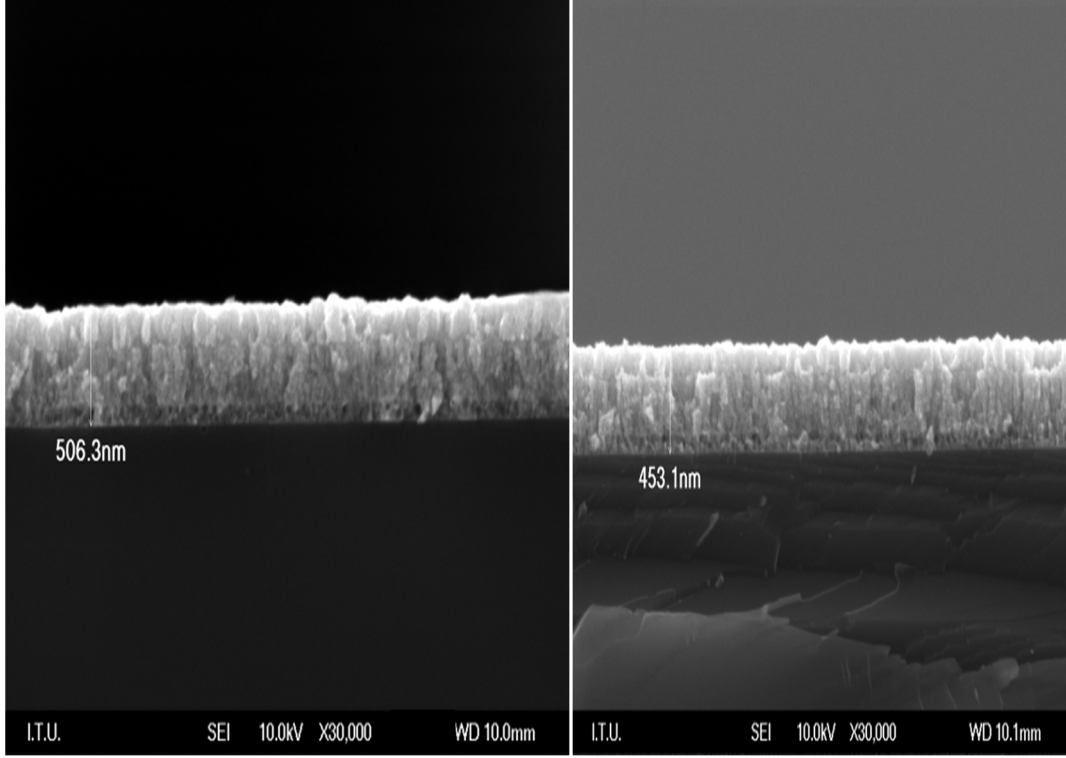
Şekil 5.5: 960⁰C, 60 Torr, 9sccm/391(CH₄/H₂) parametrelerinde kaplanan 2A ve 2T nolu numuneler.

2A ve 2T nolu numunelerde yer yer belirsiz kolonsal taneler dikkat çekmektedir, genel olarak yapı homojendir. Bütün numuneler içinde sıcaklık artmasına rağmen en düşük kalınlık bu numunelerde elde edilmiştir. Düşük kalınlığın sebebinin 4. bölümde açıklandığı gibi desorpsiyon ile ilgili olduğu düşünülmektedir.



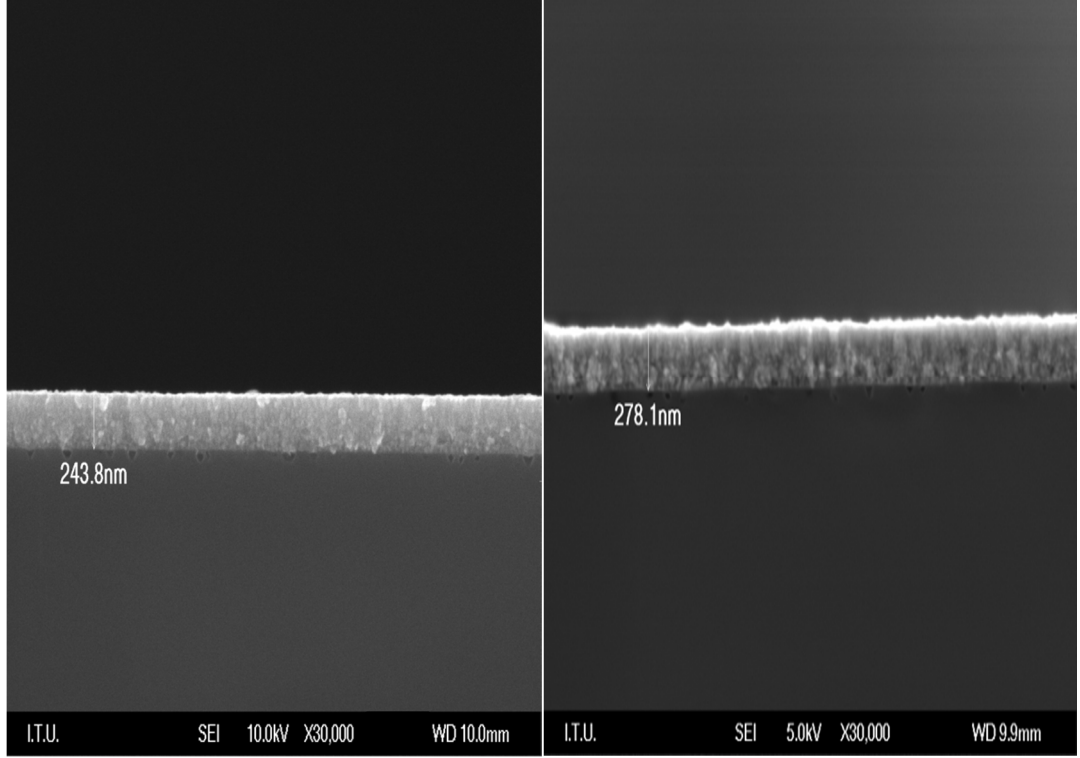
Şekil 5.6: 860⁰C, 60 Torr, 18sccm/282(CH₄/H₂) parametrelerinde kaplanan 3A ve 3T nolu numuneler.

3A ve 3T nolu numunelerde belirgin kolonsol yapı dikkat çekmektedir. 3A nolu numunede taneler önce eş eksenli çekirdeklenmiş, ardından kolonsal olarak büyümüşür. 3T nolu numunede ise taneler tabandan itibaren net olarak kolonsal büyümüşlerdir. Taneler ayırt edilebilir niteliktedir; sertlik ve XRD tane boyutu ölçümü de bu sonucu doğrulamaktadır. Bütün numuneler içinde en yüksek kalınlık bu numunelerde elde edilmiştir. Bunun yüksek CH₄ konsantrasyonu ile ilgili olduğu görülmüştür.



Şekil 5.7: 860⁰C, 100 Torr, 9sccm/391(CH₄/H₂) parametrelerinde kaplanan 4A ve 4T nolu numuneler.

4A ve 4T nolu numelerde yer yer eş eksen, yer yer kolonsal büyümeye rastlanmıştır. Kolonsal yapılar 3A ve 3T kadar net değildir fakat halen ayırt edilebilir niteliktedir. Yapılarda önce eşeksenli çekirdeklenme, ardından kolonsal büyümeye rastlanmıştır. 3 nolu numune serisinden sonra en yüksek kalınlığa bu kaplamalarda rastlanmıştır.



Şekil 5.8: 860⁰C, 25 Torr, 9sccm/391(CH₄/H₂) parametrelerinde kaplanan 5A ve 5T nolu numuneler.

5A ve 5T nolu numunelerde 1A ve 1T'e benzer bir yapı gözlemlenmiştir.

Altılığı HF ile işlem görmüş numunelerin hepsinde taneler daha rahat seçilmekte ve tane boyutunun daha büyük olduğu gözlemlenmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada Ta filaman SFKBB haznesinde buharlaştırılmış ve metan ile reaksiyona sokularak TaC üretilmiştir. Diğer yöntemlerden farklı olarak elmas birikmeye izin verilmeyecek miktarda yüksek oranda metan kullanılmıştır. Yapılan deneylerde süre, filaman-altlık mesafesi sabit tutulmuş; sıcaklık, basınç, akış hızının mikroyapıya etkisi incelenmiştir. İncelenen numunelerin özellikleri birbirleriyle karşılaştırılarak sertlik, pürüzlülük, mikroyapı ve tane boyutu arasında ilişki kurulmuştur.

Yapılan çalışmalarda bütün numunelerde TaC yapısı tam olarak elde edilmiştir. Deneylerde basınç, sıcaklık ve metan konsantrasyonunun farkı incelenmiştir. Aynı koşullarda 5A'da 25 Torr, 1A'da 60 Torr, 4A'da 100 Torr toplam basınç kullanılmış, sıcaklık 860°C'da, metan konsantrasyonu ise 9 sccm'de tutulmuştur. 1A ve 2A nolu numunelerde basınç 60 Torr'da ve metan konsantrasyonu 9sccm iken 100°C derece sıcaklık farkı ile incelenmiş; 1A ve 3A nolu numunelerde ise sıcaklık 860°C, toplam basınç 100 Torr iken metan konsantrasyonu 2 katına çıkartılarak, konsantrasyon farkı incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 6.1'de irdelenmiştir.

5A/T-1A/T-4A/T'li basıncın arttırıldığı numunelerde film kalınlıkları artmış, yükselen basınç değeri ile yapılarda kolonsal taneler gözlemlenmiş, taneler belirgin olarak ayırt edilebilir hale gelmiştir. Az miktarda da olsa artan toplam basınç, pürüzlülükte artışa sebep olmuştur. Basıncın artmasıyla tane boyutunda artış gözlemlenmiştir.

1A/T-2A/T sıcaklık artışının incelendiği numunelerde kalınlıkta düşüş gözlemlenmiştir. En düşük kalınlık yüksek sıcaklıkta kaplanan 2A numunesinde ortaya çıkmıştır. Yüksek sıcaklıkta biriktirilen 2A/2T nolu numunelerde ise tane boyutunda artış söz konusudur. 2A/2T nolu numunelerde yapılar daha kolonsaldır, bu numunelerde sıcaklık artışıyla sertlik düşüşü gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.1: Numunelerin kaplama sonrası ölçüm değerleri.

Özellik Numune	Kalınlık (nm)	Sertlik (Mpa)	Profilometre Ra (nm)	Tane Boyutu (nm)
1A (860 ⁰ C, 60 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂))	368,8	8515	9,1	69,59
1T(860 ⁰ C, 60 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂))	353,1	7305	6,59	82,25
2A (960 ⁰ C, 60 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂))	240,6	7447	11,35	113,1
2T (960 ⁰ C, 60 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂))	281,3	6644	8,25	150,8
3A (860 ⁰ C, 60 Torr, 18sccm/282(CH ₄ /H ₂))	525	3251	17,07	226,2
3T (860 ⁰ C, 60 Torr, 18sccm/282(CH ₄ /H ₂))	481,3	3750	8	301,6
4A (860 ⁰ C, 100 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂))	506,3	3553	8,07	82,25
4T (860 ⁰ C, 100 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂))	453,1	2182	6,36	69,59
5A (860 ⁰ C, 25 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂))	221,2	8429	10,27	64,62
5T (860 ⁰ C, 25 Torr, 9sccm/391(CH ₄ /H ₂))	278,1	7997	9,1	69,59

1A/T-3A/T nolu metan konsantrasyonunun incelendiği numunelerde; yüksek metan oranında kaplanan 3A numunesinde belirgin kalınlık artışı gözlemlenmiştir ve camı faz oluşumu çok daha keskindir. Metan oranı artışı tane boyutunda da artışa sebep olmuş ve belirgin kolonsal yapıların oluşturulmasını sağlamıştır. Yüksek metan oranında biriktirilen 3A/3T numunelerinde belirgin sertlik düşüşü gözlemlenmiş, bunun da artan camı faz oranıyla ilgili olduğu düşünülmüştür.

Asitle işlem görmüş olan numunelerde genellikle sertlik ve yüzey pürüzlülüğü azalmış, tane boyutu ise artmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Z.J. Dong a, X.K. Li, G.M. Yuan, Y. Cong, N.Li, Z.J. Hu b, Z.Y. Jiang, A. Westwood**, “*Fabrication of protective tantalum carbide coatings on carbon fibers using a molten salt method*”, Elsevier, Applied Surface Science, Volume 254, Issue 18, 15 July 2008, pp 5936-5940.
- [2] **E. Mart’inez, U. Wiklund, J. Esteve, F. Montalà , L.L. Carreras**, “*Tribological performance of TiN supported molybdenum and tantalum carbide coatings in abrasion and sliding contact*”, Elsevier, Wear, Volume 253, Issues 11-12, December 2002, pp 1182-1187.
- [3] **Junji Imahori, Takeo Oku, Masanori Murakami**, “*Diffusion barrier properties of TaC between Si and Cu*”, Elsevier, Thin Solid Films, Volume 301, Issues 1-2, 1 June 1997, pp 142-148.
- [4] **Kantesh Balani, Gabriela Gonzalez, and Arvind Agarwal, Robert Hickman and J. Scott O’Dell, Sudipta Sea**, “*Synthesis, Microstructural Characterization, and Mechanical Property Evaluation of Vacuum Plasma Sprayed Tantalum Carbide*”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 89, 2006, pp 1419-1425.
- [5] **A. Raveh, A. Danon, J. Hayon, A. Rubinshtein, R. Shneck, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu**, “*Characterization of carburized tantalum layers prepared in inductive RF plasma*”, Elsevier, Thin Solid Films, Volume 392, Issue 1, 23 July 2001, pp 56-64.
- [6] **J. Esteve , E. Martinez , A. Lousa , F. Montala , L.L. Carreras**, “*Microtribological characterization of group V and VI metal-carbide wear-resistant coatings effective in the metal casting industry*”, Elsevier, Surface and Coating Technology, Volumes 133-134, November 2000, pp 314-318.
- [7] **L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil** “*Preparation of tantalum carbide films by reaction of electrolytic carbon coating with the tantalum substrate*”, Elsevier, Journal of Alloys and Compounds, Volume 424, Issues 1-2, 9 November 2006, pp 199-203.

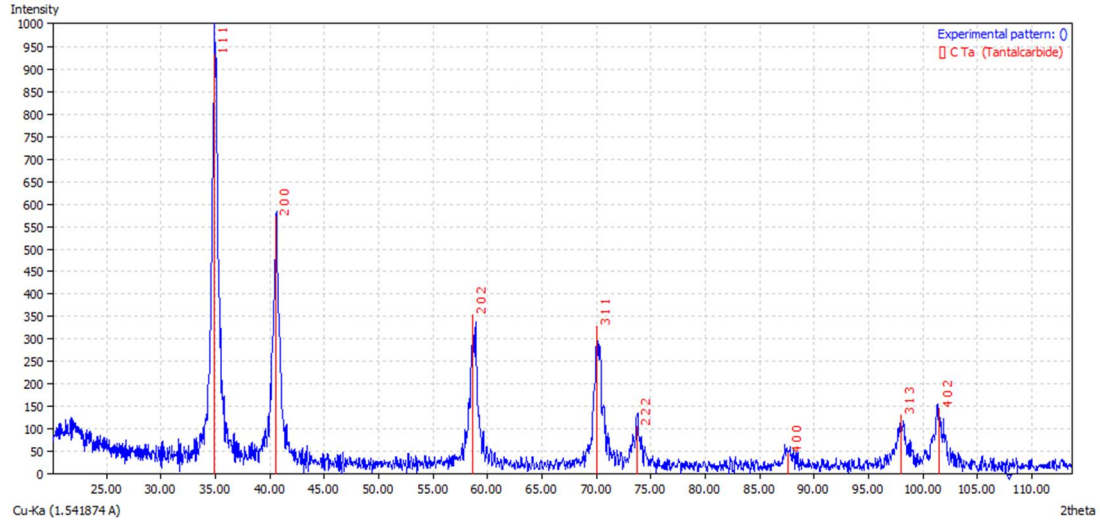
- [8] **LI Guo-dong, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun, HUANG Ke-long**, “*Structural characteristics and formation mechanisms of crack-free multilayer TaC/SiC coatings on carbon-carbon composites*”, Science Press, Transactions of Nonferrous Metals Society Of China, Volume 18, Issue 2, April 2008, pp 255-261.
- [9] **Yu-Hsu Chang, Jin-Bao Wu, Pei-Ju Chang and Hsin-Tien Chiu**, “*Chemical vapor deposition of tantalum carbide and carbonitride thin films from $Me_3CE=Ta(CH_2CMe_3)_3$ ($E=CH, N$)*”, Journal Of Material Chemistry, Volume 13, 2003, pp 365-369.
- [10] **A. K Dua, V.C. George**, “*TaC coating prepared by hot filament chemical vapour deposition: characterization and properties*”, Elsevier, Thin Solid Films, Volume 247, Issue 1, 1 July 1994, pp 34-38.
- [11] **P. Mehta Menon, A. Edwards, C.S. Feigerle, R.W. Shaw, D.W. CoVey, L. Heatherly, R.E. Clausing, L. Robinson, D.C. Glasgow**, “*Filament metal contamination and Raman spectra of hot filament chemical vapor deposited diamond films*”, Diamond and Related Materials, Volume 8, Issue 1, 1 January 1999, pp 101-109.
- [12] **S. Okoli, R. Haubner and B. Lux**, “*Carburization of tungsten and tantalum filaments during low-pressure diamond deposition*”, Surface and Coatings Technology, Volume 47, Issues 1-3, August 1991, pp 585-599.
- [13] **Hua Xiang, Yongdong Xu, Litong Zhang and Laifei Cheng**, “*Synthesis and microstructure of tantalum carbide and carbon composite by liquid precursor route*”, Elsevier, Volume 55, Issue 4, August 2006, pp 339-342.
- [14] **Takahiro Tsutsumoto**, “*Improvement of Ta filament for diamond CVD*”, Elsevier, Thin Film Solid, Volume 317, Issues 1-2, 1 April 1998, pp 371-375.
- [15] **Hugh O. Pierson**, “*Handbook Of Refractory Carbides and Nitrides*”, Noyes Publication, 1996.
- [16] **G. Santoro ve H. B. Probst**, “*An Explanation Of Microstructures In The Tantalum-Carbon System*”, Lewis Research Center, Proceedings of the Twelfth Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis, 1963.
- [17] **O. Yu. Goncharov**, “*Thermodynamics of the Chemical Vapor Deposition of Carbides in the System $TaBr_5-CCl_4-Cd$* ”, Inorganic Materials, Volume 37, Issue 3, 2000, pp 237-242.

- [18] **B. K Kim, G.H HA, G.G. Lee, D.W. Lee**, “*Stucture And Proporties of Nanophase WC/Co/VC/TaC Hardmetal*”, Elsevier, Nanostructured Materials, Volume 9, Issues 1-8, 1997, pp 233-236.
- [19] **Ji Xiong, Zhixing Guo , Baoluo Shen, Ding Cao**, “*The effect of WC, Mo₂C, TaC content on the microstructure*”, Materials and Design, Volume 28, Issue 5, 2007, pp 1689-1694.
- [20] **B. Podgornik, S. Hogmark , O. Sandberg**, “*Influence of surface roughness and coating type on the galling properties of coated forming tool steel*”, Surface and Coatings Technology, Volume 184, Issues 2-3, 22 June 2004, pp 338-348.
- [21] **CHEN Zhao-ke, XIONG Xiang, Long Ying** “*Influence of TaCl₅ partial pressure on texture structure of TaC coating deposited by chemical vapor deposition*”, Applied Surface Science, Volume 257, Issue 9, 15 February 2011, pp 4044- 4050.
- [22] **G.H. Song, J.H. Yoon, H.S. Kimb, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen**, “*Influence of hot filaments arranging on substrate temperature during HFCVD of diamond films*”, Elsevier, Material Letters, Volume 56, Issue 5, November 2002, pp 832-837.
- [23] **Burkhard Heimann, Vadim Raiko, Volker Buck**, “*Search for scaling parameters for growth rate and purity of hot-filament CVD diamond*”, Elsevier, Refractory Metals and Hard Materials, Volume 19, Issue 3, May 2001, pp 169-175.
- [24] **Jie Yu , Rongfang Huang, Lishi Wen, Changxu Shi**, “*Enhancement of the HFCVD diamond growth process by directed gas flow*”, Elsevier, Materials Letters, Volume 32, Issues 2-3, August 1997, pp 143-146.
- [25] **L. Constanta and F. Le Normand**, “*HF CVD diamond nucleation and growth on polycrystalline copper: A kinetic study*”, Thin Solid Films, Volume 516, Issue 5, 15 January 2008, pp 691-695.
- [26] **Stephen J. Harris, Anita M. Weiner**, “*Pressure and Temperature Effects on the Kinetics and Quality of Diamond Films*”, Journal Of Applied Physics, Volume 75 Issue 10, January 1994, pp 5026 - 5032.
- [27] **R. J. Nemanich**, “*First and second order Raman scattering from finite fize crystal of graphite*”, Physical Review B, Volume 20, Issue 2, July 15, 1979, pp.392-401.
- [28] **K. Kawamura, S. Ozawa , H. Endo**, “*Volume expansion of glass-like carbon upon high temperature heat treatment*”, Carbon, 41 (1), January 2003, pp 191-194.

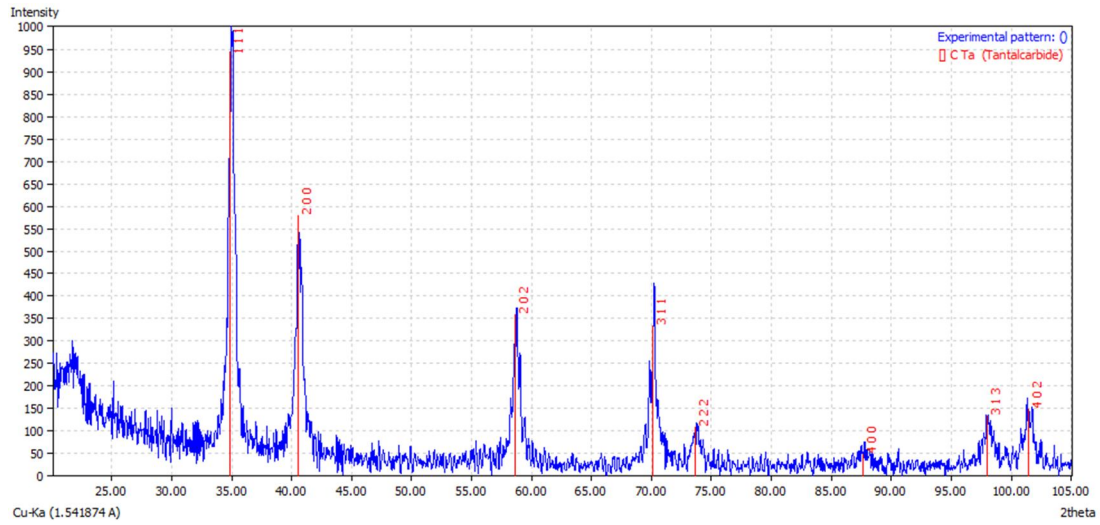
EKLER

Şekil A.1: XRD Spektrumları

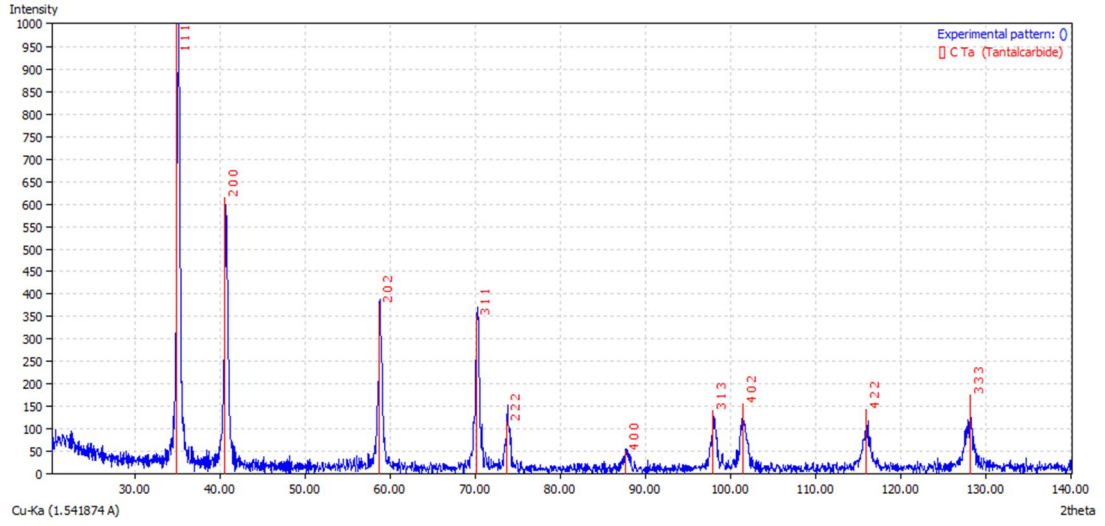
Şekil A.2: Raman Spektrumları



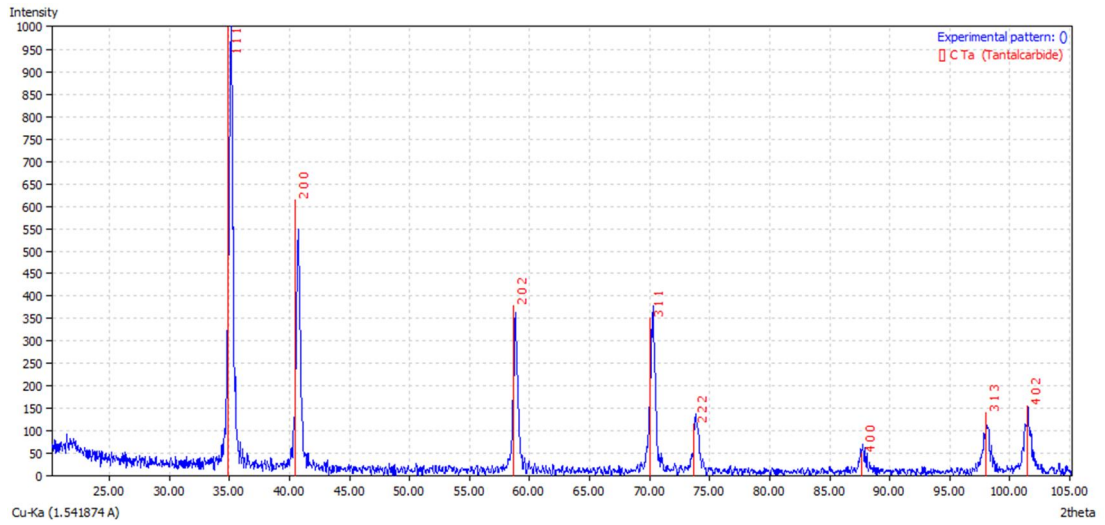
Şekil A.1.1: 1A numunesinin XRD spektrumu.



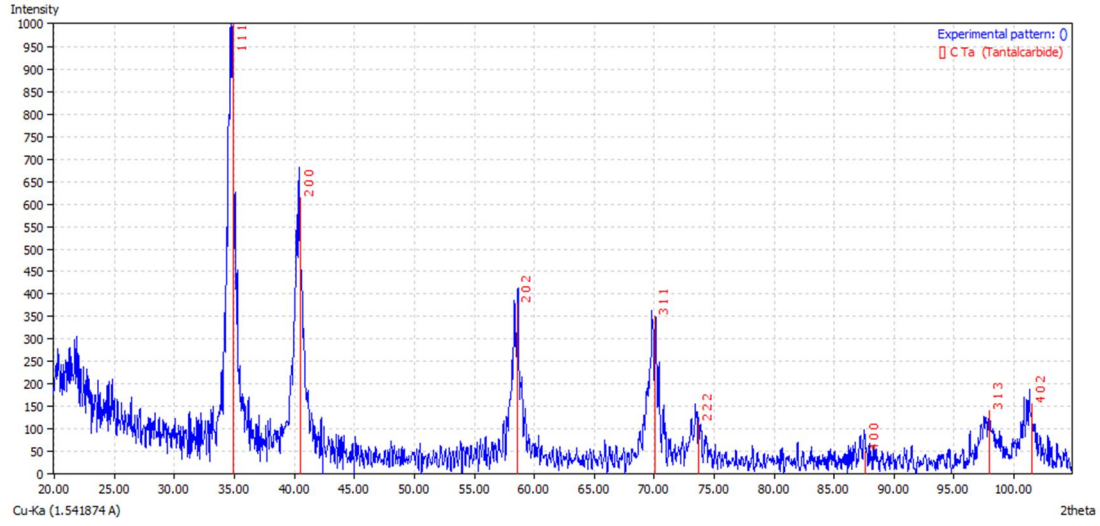
Şekil A.1.2: 1T numunesinin XRD spektrumu.



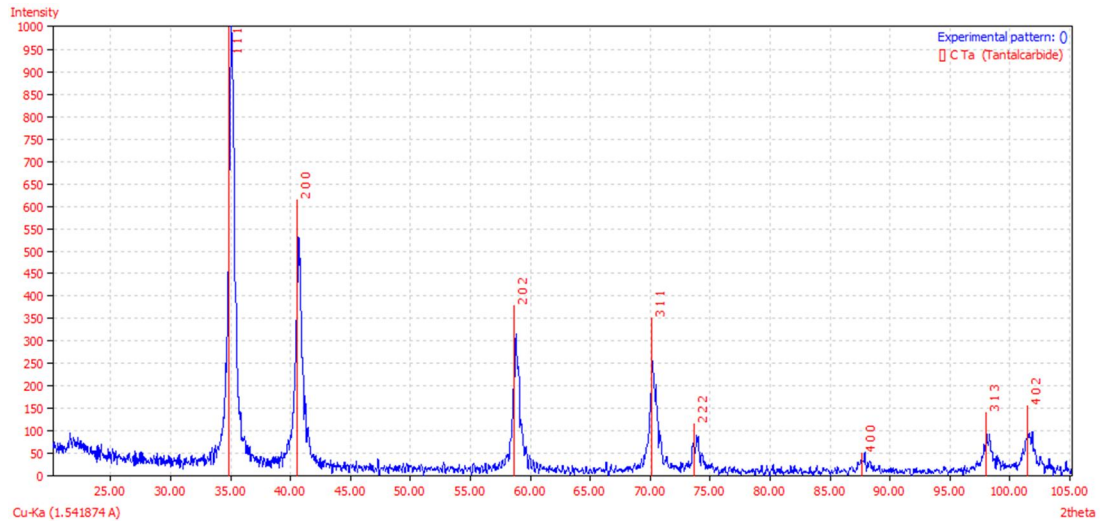
Şekil A.1.3: Yüksek sıcaklıkta kaplanan 2A numunesinin XRD spektrumu.



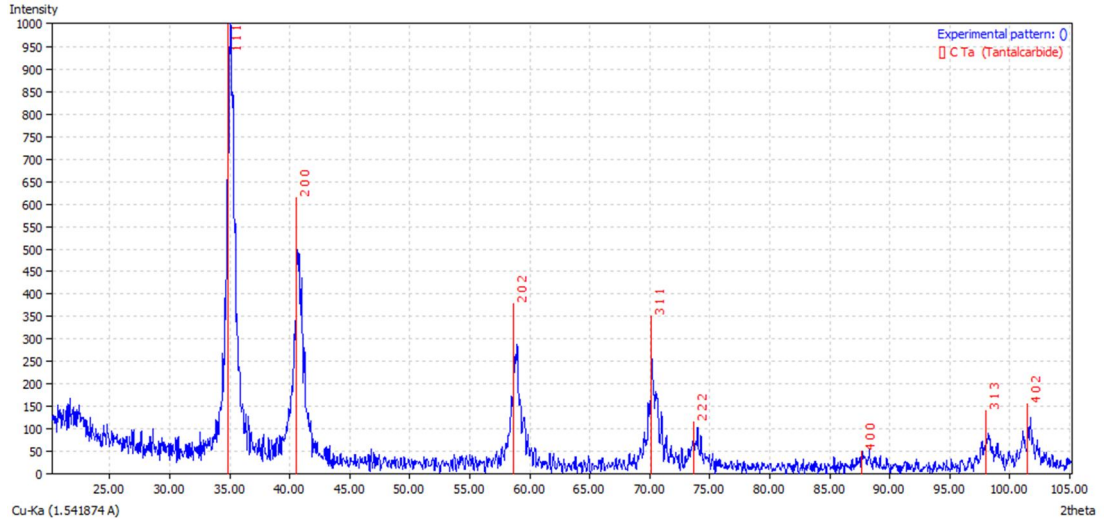
Şekil A.1.4: Yüksek sıcaklıkta kaplanan 2T numunesinin XRD spektrumu.



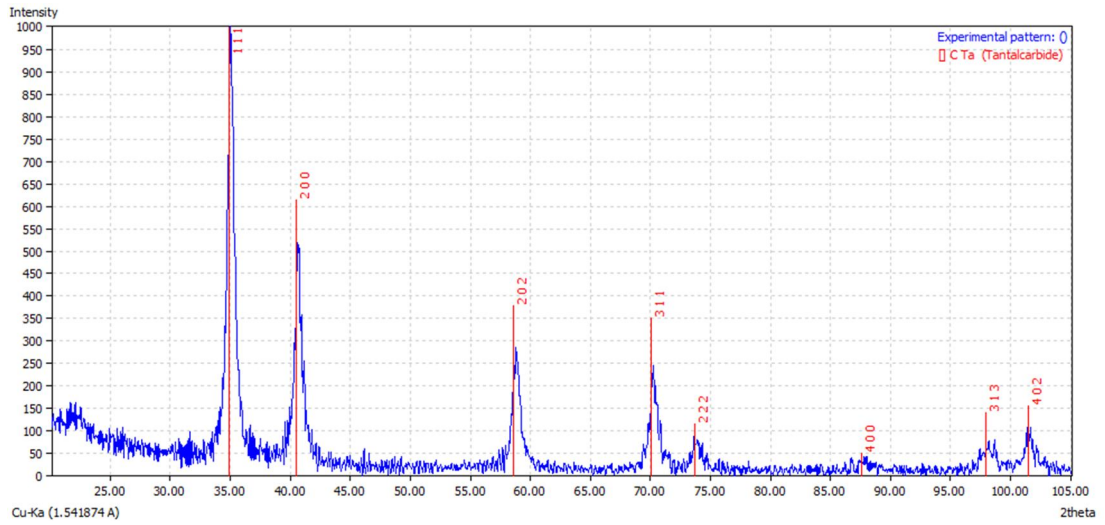
Şekil A.1.5: Yüksek metan oranında kaplanan 3T numunesinin XRD spektrumu.



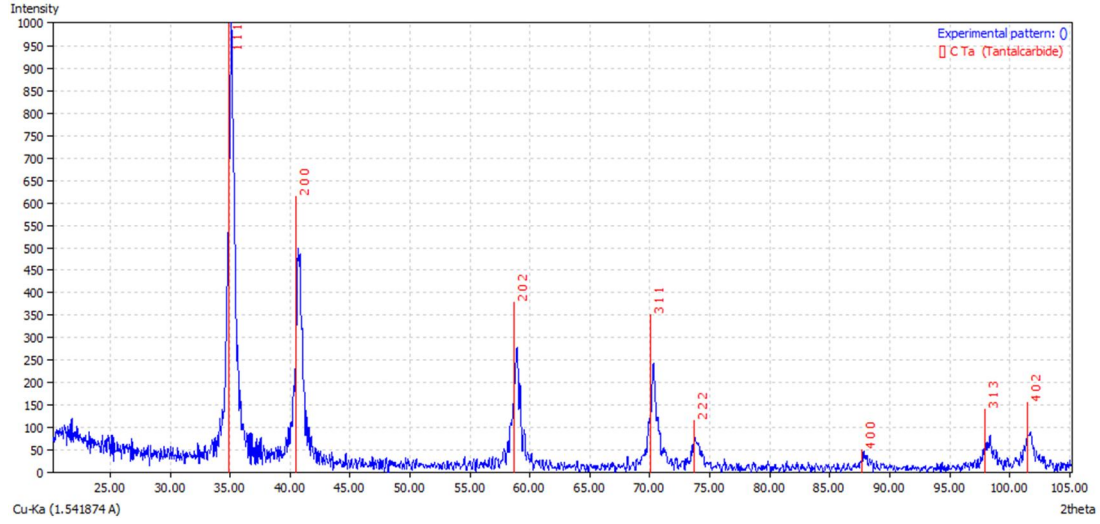
Şekil A.1.6: Yüksek hazne basıncında kaplanan 4A numunesinin XRD spektrumu.



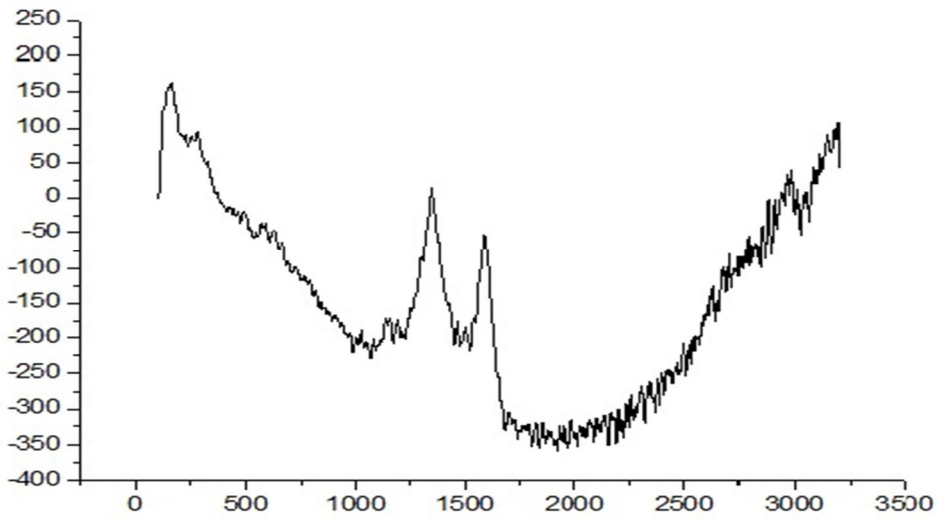
Şekil A.1.7: Yüksek hazne basıncında kaplanan 4T numunesinin XRD spektrumu.



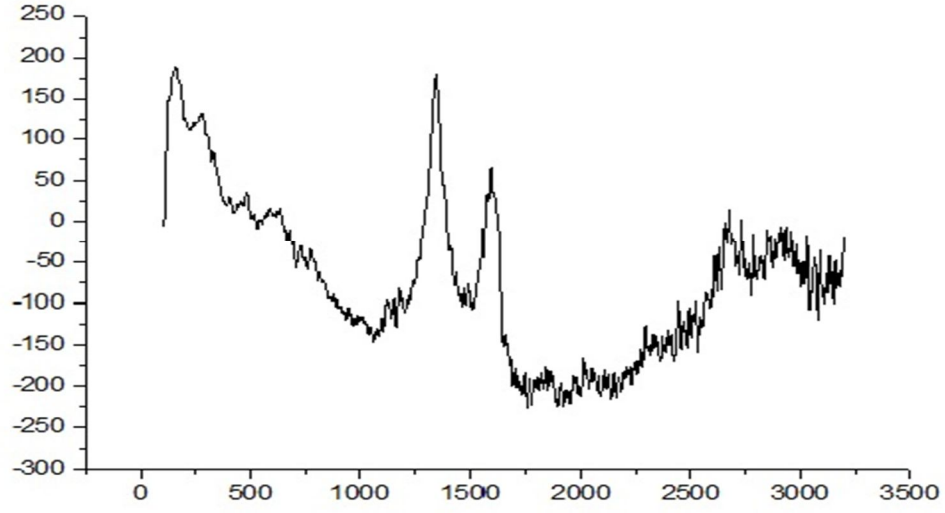
Şekil A.1.8: Düşük hazne basıncında kaplanan 5A numunesinin XRD spektrumu.



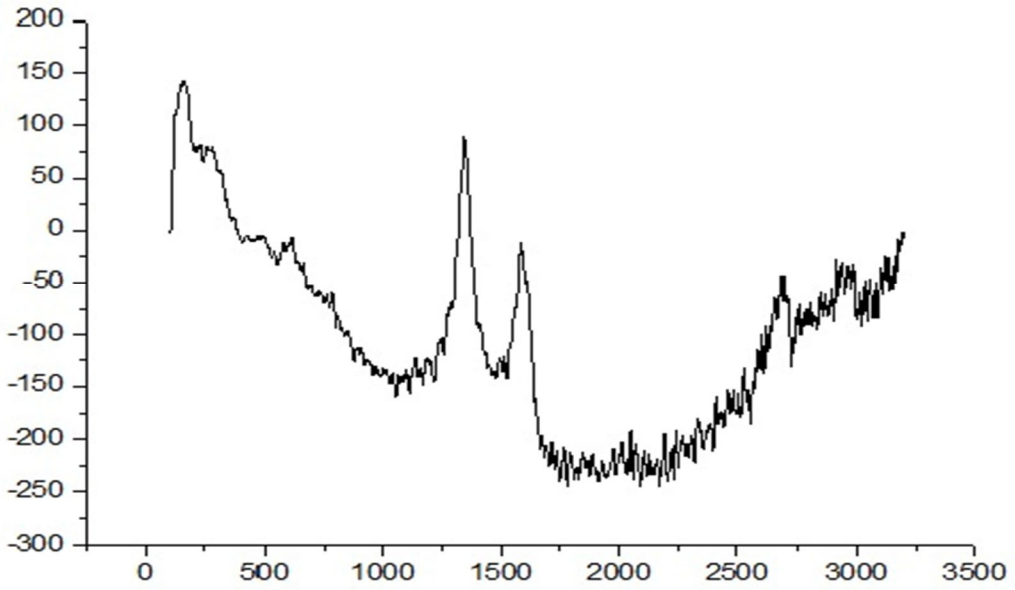
Şekil A.1.9: Düşük hazne basıncında kaplanan 5T numunesinin XRD spektrumu.



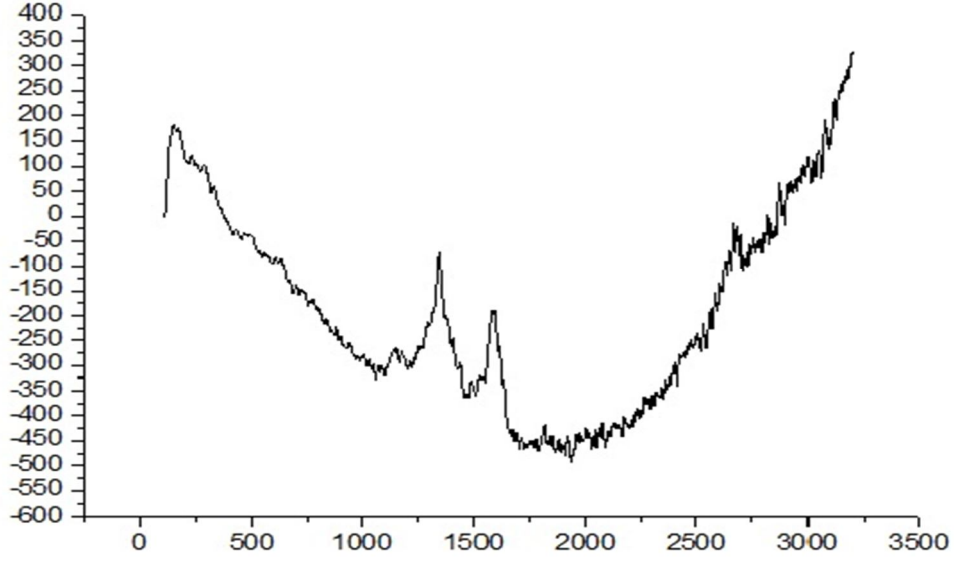
Şekil A.2.1: 1A numunesinin Raman Spektrumu.



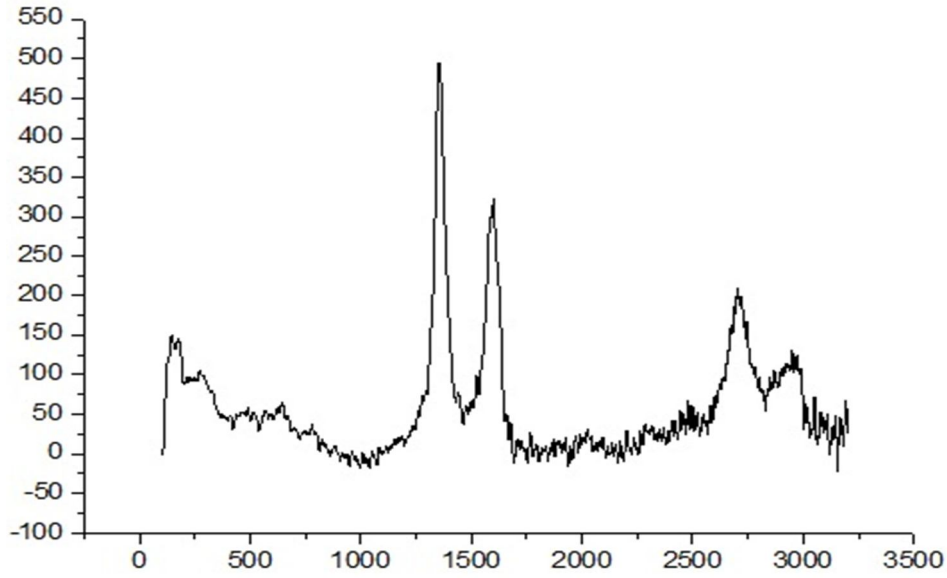
Şekil A.2.2: 1T numunesinin Raman Spektrumu.



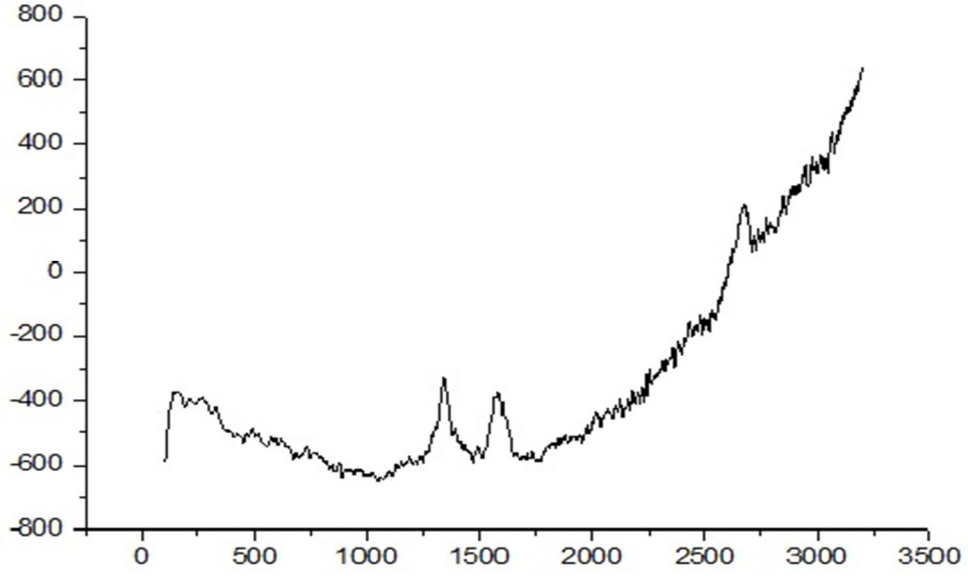
Şekil A.2.3: Yüksek sıcaklıkta kaplanan 2A numunesinin Raman Spektrumu.



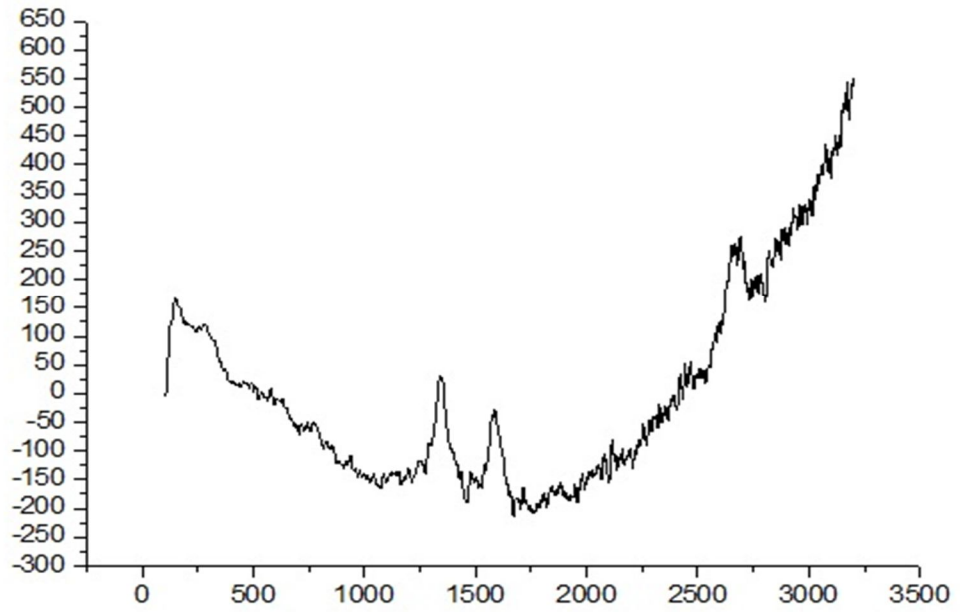
Şekil A.2.4: Yüksek sıcaklıkta kaplanan 2T numunesinin Raman Spektrumu.



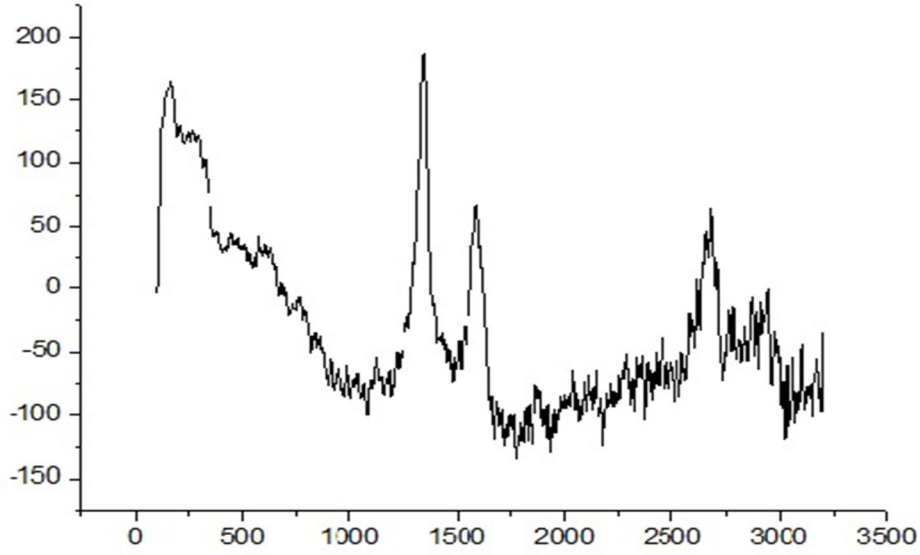
Şekil A.2.5: Yüksek metan oranında kaplanan 3T numunesinin Raman Spektrumu.



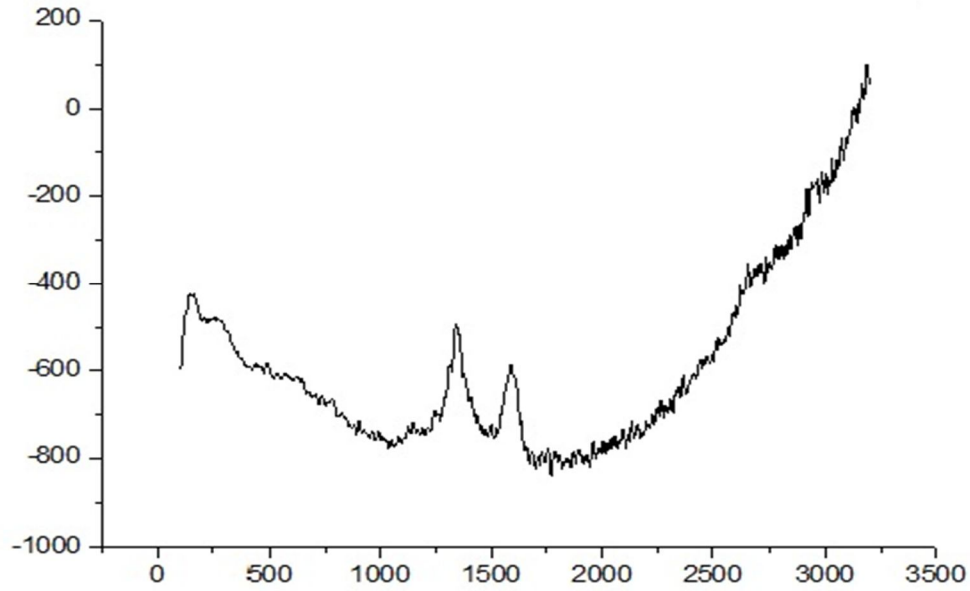
Şekil A.2.6: Yüksek hazne basıncında kaplanan 4A numunesinin Raman Spektrumu.



Şekil A.2.7: Yüksek hazne basıncında kaplanan 4T numunesinin Raman Spektrumu.



Şekil A.2.8: Düşük hazne basıncında kaplanan 5A numunesinin Raman Spektrumu.



Şekil A.2.9: Düşük hazne basıncında kaplanan 5T numunesinin Raman Spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Berk KESK N

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 05.03.1984

E-Posta: keskberk@gmail.com

Lisans: Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği