

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MOLİBDEN KATKILI ELMAS-BENZERİ KARBON FİLMLERİN ÜRETİMİ,  
KARAKTERİZASYONU VE TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Emre ALP**

**(521091023)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI**

**AĞUSTOS 2012**







## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım ve tüm laboratuvar imkânlarını bana sunan sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e ve fikir ve deneyimlerini benden esirgemeyen tez danışman hocam sayın Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. XRD ve SEM analizlerinde yardımcı olan sayın Sevgin TÜRKELİ'ye teşekkürü borç bilirim. Yüksek lisans tezim boyunca benimle zamanını ve emeğini paylaşan sevgili arkadaşlarım Nilüfer ORHAN'A, Münevver UZUN'a, Serkan OKTAY'a, Sinem ERASLAN'a, , Erkan KAÇAR'a, Dursun EKEN'e, Özcan BİRSÖZ'e, Nagihan SEZGİN'e, Sinan AKKAYA'ya, Dilek DEMİROĞLU'na, Mortaza MOHAMMADI'ye ve Semanur BAYLAN a teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca bana verdikleri desteklerden dolayı sevgili AİLEM'e sonsuz teşekkürler.

Ağustos 2012

Emre ALP

Metalurji ve Malzeme Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                  |      |
|------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                       | v    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                 | vii  |
| KISALTMALAR.....                                                 | ix   |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                             | xi   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                               | xiii |
| ÖZET.....                                                        | xvii |
| SUMMARY.....                                                     | xix  |
| 1. GİRİŞ.....                                                    | 1    |
| 2. Mo-C SİSTEMİ.....                                             | 5    |
| 3. ELMAS BENZERİ KARBON KAPLAMALAR.....                          | 9    |
| 3.1 Temelleri ve Özellikleri.....                                | 9    |
| 3.1.1 Karbon.....                                                | 9    |
| 3.1.2 Amorf karbon.....                                          | 10   |
| 3.1.3 Raman spektroskopisi.....                                  | 14   |
| 3.2 İnce Film Büyüme Mekanizması.....                            | 16   |
| 3.3 İnce Film Biriktirme Yöntemleri.....                         | 19   |
| 3.3.1 İyon demeti tekniği.....                                   | 19   |
| 3.3.2 Seçili kütleli iyon demeti tekniği.....                    | 19   |
| 3.3.3 Sıçratma tekniği.....                                      | 19   |
| 3.3.4 Katodik ark tekniği.....                                   | 20   |
| 3.3.5 Darbeli lazer biriktirme tekniği.....                      | 20   |
| 3.3.6 Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme tekniği.....     | 20   |
| 3.4 İnce Film Özellikleri ve Tribolojisi.....                    | 21   |
| 3.5 Uygulama Alanları.....                                       | 30   |
| 4. VAKUM ORTAMINDA ELMAS BENZERİ KARBON İNCE FİLM KAPLAMA.....   | 33   |
| 4.1 Doğru Akım Plazma.....                                       | 35   |
| 4.2 Darbeli Manyetik Sıçratma.....                               | 38   |
| 5. KATKILANDIRILMIŞ ELMAS BENZERİ NANO KOMPOZİT İNCE FİMLER..... | 45   |
| 5.1 Katkılandırma ve Alaşımlamanın Etkileri.....                 | 45   |
| 5.1.1 Molibden katkılı elmas benzeri karbon ince filmler.....    | 46   |
| 5.2 Nano Yapının Mekanik Özelliklere Etkisi.....                 | 51   |
| 5.2.1 Süpersertlik ve tokluk.....                                | 51   |
| 5.2.2 Artık gerilme ve yapışma.....                              | 56   |
| 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....                                      | 69   |
| 6.1 Numune Hazırlama.....                                        | 70   |
| 6.2 Numune Temizleme.....                                        | 70   |
| 6.3 Molibden Katkılı Elmas Benzeri Karbon Filmlerin Üretimi..... | 71   |
| 6.4 Yapılan Ön Çalışmalar.....                                   | 71   |
| 6.5 Triboloji Testi İçin Hazırlanan Kaplamalar.....              | 76   |
| 6.6 İnce Filmlerin Karakterizasyon Analizleri.....               | 78   |
| 6.6.1 Faz analizleri.....                                        | 78   |
| 6.6.2 Kaplamaların kalınlık ve bileşim analizleri.....           | 78   |
| 6.6.3 Kaplamaların sertlik ölçümleri.....                        | 78   |
| 6.6.4 Kaplamaların raman spektroskopisi.....                     | 78   |
| 6.7 İnce Filmlerin Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi.....   | 79   |
| 6.7.1 Disk üzeri top (Ball On Disc) testi.....                   | 79   |
| 6.7.2 Kaplamaların yüzey aşınma izlerinin ölçümü.....            | 80   |

|                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.7.3 Kaplamaların çizik ve rockwell testi .....                                  | 80         |
| <b>7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER.....</b>                                     | <b>81</b>  |
| 7.1 Kaplamaların Faz Analizlerinin ve Kimyasal Bileşimlerinin Tespiti.....        | 81         |
| 7.2 Kaplamaların Kalınlık Ölçümleri.....                                          | 82         |
| 7.3 Kaplamaların Sertlik Ölçümleri.....                                           | 84         |
| 7.4 Kaplamaların Raman Spektroskopisi.....                                        | 85         |
| 7.5 Mo-EBK Kaplı 440C Topun Karakterizasyonu.....                                 | 87         |
| 7.6 Kaplamaların Disk Üzeri Top Deneyi Davranışlarının İncelenmesi.....           | 88         |
| 7.6.1 440C top kullanılarak uygulanan disk üzeri top deney sonuçları.....         | 88         |
| 7.6.2 Mo-EBK kaplı top kullanılarak uygulanan disk üzeri top deney sonuçları..... | 89         |
| 7.6.3 Disk üzeri top deneylerinin aşınma izleri ve kıyaslanması.....              | 90         |
| 7.6.4 Çizik testi ve rockwell testi sonuçları.....                                | 92         |
| <b>8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....</b>                                 | <b>95</b>  |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                             | <b>99</b>  |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                              | <b>105</b> |



## KISALTMALAR

|               |                                                  |
|---------------|--------------------------------------------------|
| <b>XRD</b>    | : X-Işınları Difraktometresi                     |
| <b>SEM</b>    | : Taramalı Elektron Mikroskobu                   |
| <b>EDS</b>    | : Enerji Saçılım Spektrometresi                  |
| <b>Hac.%</b>  | : Hacimce yüzde                                  |
| <b>At.%</b>   | : Atomik yüzde                                   |
| <b>µm</b>     | : Mikrometre                                     |
| <b>µk</b>     | : Mikro-kristalin                                |
| <b>Pa</b>     | : Pascal                                         |
| <b>°C</b>     | : Celcius sıcaklığı                              |
| <b>nm</b>     | : Nanometre                                      |
| <b>FKVA</b>   | : Filtrelenmiş Katodik Vakum Ark                 |
| <b>PDKBB</b>  | : Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme      |
| <b>MS</b>     | : Manyetik-Alanda Sıçratma                       |
| <b>ES</b>     | : Elektron Siklotron                             |
| <b>PDIİB</b>  | : Plazma-Daldırma İyon İmplantasyonlu Biriktirme |
| <b>FBF</b>    | : Fiziksel Buhar Biriktirme                      |
| <b>İDDB</b>   | : İyon Demeti Destekli Biriktirme                |
| <b>KADMMS</b> | : Kapalı-Alan Dengelenmemiş Manyetik Sıçratma    |
| <b>EBK</b>    | : Elmas Benzeri Karbon                           |
| <b>HPBK</b>   | : Hidrojenlenmiş Polimer Benzeri Karbon          |
| <b>HEBK</b>   | : Hidrojenlenmiş Elmas Benzeri Karbon            |
| <b>HGBK</b>   | : Hidrojenlenmiş Grafit Benzeri Karbon           |
| <b>DMMS</b>   | : Dengelenmemiş Manyetik Alanda Sıçratma         |
| <b>UYV</b>    | : Ultra yüksek vakum                             |
| <b>a-C</b>    | : Amorf karbon                                   |
| <b>ta-C</b>   | : Tetrahedral amorf karbon                       |
| <b>ta-C:H</b> | : Hidrojenlenmiş tetrahedral amorf karbon        |
| <b>D.A.</b>   | : Doğru akım                                     |
| <b>R.F</b>    | : Radyo frekansı                                 |
| <b>SK</b>     | : Sürtünme katsayısı                             |
| <b>DLB</b>    | : Darbeli Lazer Biriktirme                       |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 2:1:</b> Farklı molibden karbür fazlarının metalik düzlemlerinin istif sırası, yapısı ve isimleri [6]. ....                        | 6  |
| <b>Çizelge 3:1:</b> Elmas, grafit, C <sub>60</sub> ve polietilen malzemeler ile amorf karbonun temel özelliklerinin karşılaştırması [8]. .... | 13 |
| <b>Çizelge 3:2:</b> Farklı yöntemler ile üretilmiş karbon temelli ince filmlerin mekanik özellikleri [12]. ....                               | 23 |
| <b>Çizelge 6:1:</b> Plazma ile yüzey temizleme ve aktifleştirme parametreleri .....                                                           | 70 |
| <b>Çizelge 6:2:</b> Darbeli manyetik sıçratmada kullanılan parametreler .....                                                                 | 76 |
| <b>Çizelge 6:3:</b> Molibden ara yüzeyin biriktirilmesinde uygulanan parametreler. ....                                                       | 77 |
| <b>Çizelge 6:4:</b> Farklı Argon gaz akışı ile biriktirilen kaplamaların parametreleri .....                                                  | 77 |
| <b>Çizelge 7:1:</b> Kaplamaların EDS analizleri. ....                                                                                         | 82 |
| <b>Çizelge 7.2:</b> Taramalı elektron mikroskobu kesit görüntülerinden alınan kaplama kalınlıkları. ....                                      | 84 |
| <b>Çizelge 7.3:</b> Dinamik ultra mikro sertlik cihazında ölçülmüş kaplamaların sertlik değerleri. ....                                       | 84 |
| <b>Çizelge 7:4:</b> 440C top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri. ....             | 89 |
| <b>Çizelge 7:5:</b> Mo-EBK kaplı top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri .....     | 90 |
| <b>Çizelge 7.6:</b> Aşınma izlerinin genişlik ve derinlik ölçümleri. ....                                                                     | 91 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1: Mo-C sisteminin faz diyagramı [33].                                                                                                                                                         | 5  |
| Şekil 2.2: Tane boyutu-büyüme hızı arasındaki ilişki (a) süper-doygunluk durumunda (b) indirgenmiş yüzey difüzyonu uzunluğu durumunda [7].                                                             | 7  |
| Şekil 3.1: Karbon atomunun (a) sp <sup>2</sup> , (b) sp <sup>2</sup> ve (c) sp <sup>3</sup> hibritleşmesindeki orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi [8].                                                 | 9  |
| Şekil 3.2: (a) 3 amorfizasyon bölgesi boyunca sp <sup>2</sup> konfigürasyon değişimi. (b) sp <sup>2</sup> (siyah çizgi) kümelerinin boyutu ve sp <sup>3</sup> (kırmızı çizgi) içeriğinin değişimi [9]. | 10 |
| Şekil 3.3: Amorf karbonun üçlü faz diyagramı [9].                                                                                                                                                      | 11 |
| Şekil 3.4: Amorf karbonun üçlü faz diyagramı [8].                                                                                                                                                      | 12 |
| Şekil 3.5: Karbonun tipik Raman spektrumlarının karşılaştırması [10].                                                                                                                                  | 14 |
| Şekil 3.6: Karbonun amorfizasyonunun 3 bölgede düzensizliğe bağlı değişimi [10].                                                                                                                       | 15 |
| Şekil 3.7: L <sub>a</sub> uzunluğu ile ilişkili Raman G piki' nin genişlik değişimi [10].                                                                                                              | 16 |
| Şekil 3.8: Biriktirme iyon enerjisi ile (a) a-C ve (b) a-c:H karakter değişiminin şematik gösterimi [3].                                                                                               | 17 |
| Şekil 3.9: Alt-plantasyondaki temel proseslerin şematik gösterimi [10].                                                                                                                                | 18 |
| Şekil 3.10: Katı yağlayıcı film ve tribolojik uygulamalarda kullanılan kaplamaların tarihsel gelişimi [11].                                                                                            | 22 |
| Şekil 3.11: Ta-C filmin tribolojik davranışına nemli havanın etkisi [13].                                                                                                                              | 25 |
| Şekil 3.12: EBK filmlerin sürtünme davranışlarıyla ilişkili bağ tipi ve enerjisi [13].                                                                                                                 | 26 |
| Şekil 3.13: Farklı tip ve yöntemlerle üretilen amorf karbon filmlerin farklı yüklemelerdeki sürtünme katsayıları değişimleri [12].                                                                     | 27 |
| Şekil 3.14: Kullanılan gaz kimyasının EBK filmin sürtünme ve aşınmasına etkisi (test şartları: yük: 10 N, hız: 0.5 m/s) [14].                                                                          | 28 |
| Şekil 3.15: Nem oranına göre sürtünmeyi kontrol eden mekanizmalar [3].                                                                                                                                 | 29 |
| Şekil 4.1: Basınç-ortalama serbest yol ilişkisi [20].                                                                                                                                                  | 33 |
| Şekil 4.2: Turbomoleküler pompanın şematik gösterimi [20].                                                                                                                                             | 34 |
| Şekil 4.3: Plasma deşarjının karakteristik akım-gerilim eğrisi [21].                                                                                                                                   | 36 |
| Şekil 4.4: Işıltılı deşarj yapısının şematik gösterimi [21].                                                                                                                                           | 37 |
| Şekil 4.5: Plazma karakteristiğinin şematik gösterimi [20].                                                                                                                                            | 37 |
| Şekil 4.6: Statik simülasyon kodu kullanılarak hesaplanan 300 eV sabit enerjili argon gazıyla sıçratma verimleri [21].                                                                                 | 39 |
| Şekil 4.7: Geleneksel ve dengelenmemiş manyetik alanda plazmanın şematik gösterimi [22].                                                                                                               | 40 |
| Şekil 4.8: 0.75 µs açık ve 0.25 µs kapalı 100 kHz darbeli doğru akım sisteminin gösterimi [23].                                                                                                        | 41 |
| Şekil 4.9: Manyetik alanda sıçratmada yüksek ve düşük güçlü tekniklerin şematik gösterimi [24].                                                                                                        | 42 |

|                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.10:</b> Teer kaplamalar Ltd. farklı manyetik sıçratma sistemleri için akım-gerilim karakteristiği [23].                                                                  | 43 |
| <b>Şekil 4.11:</b> Darbeli D.A. bias şartları için altık iyon akımının bias potansiyeli ve darbe frekansı ile değişimi [23].                                                        | 44 |
| <b>Şekil 5.1:</b> Özelliklerin geliştirilmesi için EBK bileşimine eklenen elementler[3].                                                                                            | 46 |
| <b>Şekil 5.2:</b> Farklı Mo içeren EBK yapının XRD grafikleri [25]                                                                                                                  | 47 |
| <b>Şekil 5.3:</b> Mo-EBK ince filmlerin XRD grafikleri [26].                                                                                                                        | 48 |
| <b>Şekil 5.4:</b> Değişen Mo oranına göre EBK filmlerin aertlik değerleri [27].                                                                                                     | 49 |
| <b>Şekil 5.5:</b> Farklı sıçratma akımlarında kaplanan EBK'ların gerilme değişimi[28].                                                                                              | 49 |
| <b>Şekil 5.6:</b> Mo içeriği-sürtünme katsayısı değişimi [29].                                                                                                                      | 50 |
| <b>Şekil 5.7:</b> İki farklı akımda yapılan kaplamanın Mo içeriğine göre sürtünme katsayısı ve aşınma hızı grafiği (üçgen: 1 A, kare: 0.5 A). [25].                                 | 50 |
| <b>Şekil 5.8:</b> Kimyasal bağlanmanın değişimi ile özelliklerdeki değişimler ve bağ üçgeninde nano-kompozit kaplamalar için sert malzemeler [31].                                  | 53 |
| <b>Şekil 5.9:</b> Tane boyutunu fonksiyonu olarak malzeme sertliğinin değişimi [31].                                                                                                | 54 |
| <b>Şekil5.10:</b> Bukalemun benzeri uyarlanabilir davranış gösteren tribolojik kaplamaların tasarımı [32].                                                                          | 55 |
| <b>Şekil 5.11:</b> SUS440C ve SACM645 altlıklarına Silisyum içeren EBK filmlerin yapışma mukavemeti [34].                                                                           | 57 |
| <b>Şekil 5.12:</b> Altlık ve filmin birleştirilmesiyle değişen serbest-enerji değişimi [3].                                                                                         | 58 |
| <b>Şekil 5.13:</b> Atom başına çarpma enerjisine karşı çizilmiş iç gerilmeler [3].                                                                                                  | 61 |
| <b>Şekil 5.14:</b> Karbon filmin pozitif iyon enerjisi-iç gerilme ilişkisi. Kesikli ve düz çizgi Davis'in önerdiği modele göre teorik hesaplama, noktalar deneysel sonuçlardır [3]. | 64 |
| <b>Şekil 5.15:</b> Silisyum içeren EBK filmlerin negatif bias gerilimiyle artık basma gerilimi değişimi [41].                                                                       | 66 |
| <b>Şekil 5.16:</b> Farklı titanyum ara yüzeyli EBK filmlerin yapışma mukavemeti [42].                                                                                               | 67 |
| <b>Şekil 6.1:</b> Deney sistematığının akış diyagramı.                                                                                                                              | 69 |
| <b>Şekil 6.2:</b> Yüzey kaplama laboratuvarındaki hibrit kaplama sisteminin görünümü.                                                                                               | 71 |
| <b>Şekil 6.3:</b> Raman Spektroskopisi Eğrisi.                                                                                                                                      | 72 |
| <b>Şekil 6.4:</b> Kaplamanın Raman ve SEM analizi.                                                                                                                                  | 73 |
| <b>Şekil 6.5:</b> Kaplamanın XRD analizi.                                                                                                                                           | 73 |
| <b>Şekil 6.6:</b> Kaplamanın XRD analizi.                                                                                                                                           | 74 |
| <b>Şekil 6.7:</b> Farklı argon gazı geçişli kaplamaların raman spektroskopisi.                                                                                                      | 75 |
| <b>Şekil 6.8:</b> Farklı argon gazı geçişli kaplamaların XRD pikleri.                                                                                                               | 75 |
| <b>Şekil 6.9:</b> Disk üzeri top deney düzeneği[43].                                                                                                                                | 79 |
| <b>Şekil 7.1:</b> Mo-DLC kaplamaların XRD paternleri.                                                                                                                               | 81 |
| <b>Şekil 7.2:</b> Mo-EBK-1 'in taramalı elektron mikroskobu arakesit görüntüsü.                                                                                                     | 83 |
| <b>Şekil 7.3:</b> Mo-EBK-2 'nin taramalı elektron mikroskobu arakesit görüntüsü.                                                                                                    | 83 |
| <b>Şekil 7.4:</b> Mo-EBK-3 'ün taramalı elektron mikroskobu arakesit görüntüsü.                                                                                                     | 83 |
| <b>Şekil 7.5:</b> Kaplamaların Raman Spektroskopisi ölçümü; (a) Mo-EBK-1 (b) Mo-EBK-2 (c) Mo-EBK-3.                                                                                 | 85 |
| <b>Şekil 7.6:</b> Kaplamaların Raman spektrumlarının Gaussian uyumlandırma yöntemiyle çizilmiş grafiklerinin gösterimi.                                                             | 86 |
| <b>Şekil 7.7:</b> Kaplı topun raman spektroskopisi.                                                                                                                                 | 87 |

|                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 7.8:</b> Mo-EBK kaplı topun taramalı elektron mikroskobu arakesit görüntüsü...                                                                                                                                                                 | 88 |
| <b>Şekil 7.9:</b> 440C top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi. ....                                                                                                       | 88 |
| <b>Şekil 7.10:</b> Mo-EBK kaplı top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi. ....                                                                                              | 89 |
| <b>Şekil 7.11:</b> Mo-EBK-1 ‘ in disk üzeri top deneyi sonrası aşınma yüzeyi: iç halka 440C topun, dış halka Mo-EBK kaplı 440C topun. ....                                                                                                              | 90 |
| <b>Şekil 7.12:</b> Kaplamaların disk üzeri top deneyi sonrası aşınma yüzeyleri; (a) Mo-EBK-2 ‘deki 440C topun izi (b) Mo-EBK-2 ‘deki Mo-EBK kaplı 440C topun izi (c) Mo-EBK-3 ‘deki 440C topun izi (d) Mo-EBK-3 ‘deki Mo-EBK kaplı 440C topun izi. .... | 91 |
| <b>Şekil 7.13:</b> 440C ve Mo-EBK kaplı 440C toplar ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri.....                                                                                                 | 92 |
| <b>Şekil 7.14:</b> Kaplamada oluşan Rockwell C testi izleri; (a) Mo-EBK-1 (b) Mo-EBK-2 (c) Mo-EBK-3. ....                                                                                                                                               | 93 |
| <b>Şekil 7.15:</b> Mo-EBK-1 ‘in çizik testi verileri ve izin optik mikroskop görüntüsü. ...                                                                                                                                                             | 93 |
| <b>Şekil 7.16:</b> Mo-EBK-2 ‘nin çizik testi verileri ve izin optik mikroskop görüntüsü...                                                                                                                                                              | 94 |
| <b>Şekil 7.17:</b> Mo-EBK-3 ‘ün çizik testi verileri ve izin optik mikroskop görüntüsü. ...                                                                                                                                                             | 94 |





## **MOLİBDEN KATKILI ELMAS-BENZERİ KARBON FİLMLERİN ÜRETİMİ , KARAKTERİZASYONU VE TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİ**

### **ÖZET**

Karbon temelli kaplamalar birçok bilim dalına konu olmakta ve endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Karbon doğada bol bulunan ve endüstriyel anlamda ekonomik bir elementtir. Karbon temelli malzemeler, elmasa olduğu gibi yüksek sertlik ve termal iletkenlik gösterirken, grafitte yumuşak ve yağlayıcı özellik göstermektedir. Bunların yanında karbonun karbon nano tüp, fuleren, karbon-karbon kompozit camı karbon ve karbon nano fiberler gibi allotropları vardır.

Elmas benzeri karbon ince filmler yüksek sertlik, düşük sürtünme ve yüksek aşınma dirençlerinden dolayı katı yağlayıcı olarak tribolojik uygulamalarda kullanımı oldukça yaygındır. Elmas benzeri karbon filmler ilk olarak 1950’lerde Schmellenmeier tarafından keşfedilmiştir ancak Eisenberg ve Chabot’un 1970’lerde yaptıkları çalışmalar ile ilgi çekmiştir. Daha sonra ki yıllarda hakkında bir çok bilimsel yayın yapılmış ve patent alınmıştır. Elmas benzeri karbon filmlerin tribolojik uygulamalardaki performansı büyük oranda onun altlığa yapışma özelliğine bağlıdır. Silikon ve titanyum gibi karbür yapabilen altlıklara ve arakatman kullanılarak yapılan uygulamalarda yapışma mukavemeti iyidir.

Elmas benzeri karbon filmlerin doğasından kaynaklanan yüksek basma gerilmeleri içermesi ve yüksek sıcaklıklarda faz değiştirmesi dezavantajlarındandır. Nano kristal yapılar ya da nano fazlar içeren elmas benzeri karbon filmler fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme teknikleriyle zorlu şartlarda kullanım için üretilebilmektedir. Son yıllarda hibrit buhar biriktirme sistemlerinin geliştirilmesiyle elmas benzeri karbon filmlerin özelliklerinin daha kolay kontrol edilebilmesiyle endüstriyel uygulamalardaki dayanım gereklilikleri ve performansları arttırılmıştır. Metaller (Ti, Cu, W, Mo, Ta, Cr, Ni...), hafif elementler (B,Si, N, O, F) veya bunların kombinasyonlarıyla alaşımlanan ya da katkılanan elmas benzeri karbon filmlerin sertlik, iç gerilme, yapışma, tribolojik özellikleri, elektrik ve termal iletkenlikleri ve biyo-uyumlulukları değiştirilebilmektedir.

Amorf yapı içerisine gömülen katkılandırılmış elementler matriks içerisinde tek bir faz olarak ya da ayrı bir ikincil faz olarak nano ölçeklerde oluşturulabiliyor. Bu nano kompozit ya da çok katmanlı filmler geliştirilmiş sertlik, tokluk ve yapışma özellikleriyle üstün aşınma dirençleri sergilemektedirler. Elmas benzeri karbon filmlere Nb, Ti, W ve Mo gibi karbür yapma afiniteleri yüksek metalik elementlerin katkılanması onun amorf matriks içerisinde nano kristal karbür taneleri olarak dağılmasına yol açmaktadır. Bu nano kompozit kaplamaların sertlik değerleri 30 Gpa’ ın üstüne çıkan değerler gösterebilmektedir. Hatta hidrojen içermeyen atmosferlerde üretilen elmas benzeri karbon ince filmlerin sertliklerinin neredeyse 90 GPa’ a kadar çıktığı belirtilmiştir. Elmas benzeri karbon filmlerin tribolojik uygulamalarda kullanımının çok büyük bir ilgi görmesinin nedeni yüksek sertlik ve yüksek kimyasal kararlılık göstermesiyle birlikte çok düşük sürtünme katsayısı ve

aşınma katsayısı göstermesidir. Son yıllarda, elmas benzeri karbon yapıların tribolojik uygulamalarda kullanımı artan bir ivmeyle devam etmektedir.

Bu çalışma, metan ve argon gaz ortamında yüksek vakum değerlerinde paslanmaz çelik altlık üzerine darbeli manyetik alanda sıçratma ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme hibrit yöntemiyle amorf karbon matriks içerisine molibden katkılamaı amaçlamaktadır. Metan-argon gaz karışımındaki argon miktarının değiştirilmesiyle amorf matriks içerisinde farklı molibden içerikleri oluşturulmuştur. Elmas benzeri karbon amorf matrikste artan oranda molibden katkısının oluşumu metan gazının kaplama ünitesine akış hızı sabit tutularak argon gazının kaplama ünitesine giriş hızı artırılarak yapılmıştır. Değişen molibden içeriğiyle matriks içerisinde oluşan nano-molibden karbür fazlarının aşınma ve sürtünme davranışlarına etkisi irdelenmiştir.

Üretilen farklı molibden içerikli elmas benzeri karbon filmlerin yapısal ve kompozisyonel değerleri Raman spektrometresi, XRD ve EDS tekniklerini kullanan cihazların yardımıyla incelenirken sertlik ve tribolojik özellikleri mikrosertlik ve disk üzeri top aşınma cihazlarının yardımıyla incelenmiştir. Molibden katkılı elmas benzeri karbon filmlerin paslanmaz çelik altlığa yapışma özellikleri için kaplamalara çizik testi uygulanmıştır. Bunun yanında çizik testinin doğruluğunu pekiştirmek ve kaplamada oluşacak kırık tiplerine göre yorumlamak amacıyla Rockwell Testi uygulanmıştır. Bütün sonuçlar irdelendiğinde molibden katkısının kritik bir değere kadar elmas benzeri karbon kaplamaların sürtünme ve aşınma özellikleri makul bir değerdeyken molibden katkısının artmasıyla kaplamaların sürtünme ve aşınma özellikleri kötüleşmiştir.

# **PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF MOLYBDENUM DOPED DIAMOND-LIKE CARBON FILMS**

## **SUMMARY**

Thin films whose thickness is typically less than several microns are produced by the deposition of individual atoms on any substrate. Historically, thin films have been used for about half a century in producing instrument hard coatings, optical coatings, thin-film batteries, electronic devices, photovoltaic devices, memory devices and decorative parts. Thin film technology is still being developed by a technological advancement since it is a key factor in the twenty-first century development of new materials such as nanometer materials and/or a man-made superlattices. Thin film materials are also suitable for minimization of toxic materials. Thin film processing also saves on energy consumption in production and is considered an environmentally benign material technology for the next century.

Among all physical phenomena, friction perhaps is one of the greatest challenges for the industrial and scientific communities. Friction has a direct connection about to energy efficiency and environmental cleanliness of all moving mechanical systems. We rarely think about friction or appreciate the value of its importance in daily life. However, there is no doubt that it is a major cause of lost energy, and as well as hazardous emissions to our world. Consequently, the search for further reducing friction in engineering systems has real-life effects for not only conserving our limited energy resources, but also saving our planet from hazardous emissions. The friction between two solid surfaces in solid-state contact is the resistance to tangential motion of one surface over the other. In the field of tribology, the term friction coefficient is frequently used to describe the resistance to tangential motion. When the extent of physical and/or chemical interactions is extremely small or essentially absent, the surfaces can slide over one another without causing much friction. For this situation, the word “superlubricity” was first used by Motohisa Hirano. Historically, the earliest studies on superlubricity started in mid-1980s, but the real progress occurred during the 1990s.

The abundance of raw material and the economic value of the material produced for engineering applications is the most important issue. When we look at from this point, carbon, which exists in more than 90% of all known substances, is one of the most abundant elements in our planet. Carbon has the largest number of allotropes, including diamond, white carbon, graphite, buckyballs, carbon nanotubes, and other forms of fullerenes. Besides these allotropes, there exist several more carbon-based non-crystalline materials, including carbon-carbon composites, bulk glassy carbons, and amorphous Diamond-like carbon films. DLC is the subject of this study because of its low friction property and well wear behaviour.

Diamond-like carbon thin films was first reported in the early 1950s. However, base progress and systematic studies started in the 1970s. Over the years, diamond-like carbon films have attracted huge scientific and commercial interest mainly because

of their superlow friction and wear, excellent optical, high chemical inertness and dielectric properties. Especially, Diamond-like carbon films have attracted great interest in tribological applications due to their low friction and good wear behaviour. Unlike synthetic diamond films, the production of diamond-like carbon is rather easy and can be achieved over a broad range of deposition conditions and temperatures.

Physical vapor deposition (PVD) and chemical vapor deposition (CVD) methods can be used to produce diamond-like carbon thin films on substrate materials which include metals, ceramics, and certain polymers. The carbonaceous precursors used and the deposition conditions, such as deposition temperature, gas pressure and applied bias voltage on substrate, strongly change the type of bonds (i.e.,  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) that hold carbon atoms together in diamond-like carbon thin films. If a hydrocarbon gas (such as methane, ethane or acetylene) is used as the carbon source, diamond-like carbon films may contain considerable amounts of hydrogen in their microstructures. These highly hydrogenated DLC films (containing more than 40 at.% hydrogen) can be relatively soft but exhibit some of the lowest friction and wear coefficients. Tribological behaviour of diamond-like carbon films strongly depends on test conditions. Friction coefficient of diamond like carbon films can vary in the wide range of 0,01-1 depending on test conditions.

In recent years, many scientists in this field have invented more forms of DLC by incorporating certain elements; such as H, N, B, F, Mo, Ta, Ti, Cr, W, and S into their amorphous microstructures. Some of these films are extremely hard -as high as 90 GPa-, while others are rather soft but provide some of the lowest friction and wear coefficients. Diamond-like carbon coatings are often used to prevent wear due to its excellent tribological properties. Diamond-like carbon thin films are very resistant to abrasive and adhesive wear. These films are now used in too many industrial applications, such as metal cutting tools, razor blades, magnetic hard disks, critical engine parts and microelectromechanical systems.

Recent investigations have provided special materials with hardness in the range of diamond. The most common compounds developed in hardness applications are basically nitrides, carbides and borides of groups IV, V and VI of the transition metals. TiN, TiC, TiCN, TiAlN, CrN and  $Al_2O_3$  can be exemplary given such compounds. Diamond-like carbon, WC/C and  $MoS_2$  are adequate for tribological applications containing lubrication due to their excellent tribological properties.

Both of nitrides and carbide particles embedded in diamond-like carbon have also been produced. The doping of diamond-like carbon with metallic elements leads to structures presenting carbide nanocrystals distributed within the amorphous diamond-like carbon matrix. Metal-containing diamond-like carbon (Me-DLC) films exhibit hardness values above 30 GPa.

Alloyed diamond-like carbon coatings is an important category of diamond-like carbon characterized by the incorporation of different elements in their structure to accomplish improved properties in respect to pure diamond-like carbon films. Dopant elements and their combinations are added to modify their properties via controlling content and distribution of the dopant elements such as hardness, internal stress, adhesion, tribological properties, electrical conductivity or biocompatibility.

In this study, molybdenum-containing diamond-like carbon films were deposited on stainless steel via hybrid system of pulsed magnetron sputtering (PVD) and plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) in an argon and methane atmosphere. The aim of this study is to change molybdenum contents in the amorphous matrix of

diamond-like carbon. Different molybdenum contents in the amorphous matrix was formed by changing amount of argon gas in the methane-argon gas mixture. Formed nano-molybdenum and nano-molybdenum carbide phases in the amorphous matrix by changing molybdenum contents has been investigated how effects of friction and wear behaviour become.

The structure and composition of the molybdenum-containing diamond-like carbon films were characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Scratch test has been applied to determine its adhesive strength to substrate. Thin film hardness has been determined by ultra submicron hardness test. A ball-on-disc test was carried out to analyze the wear behavior and frictional properties of different molybdenum-containing diamond-like carbon films.



## 1. GİRİŞ

İnce film, tipik olarak birkaç mikrometre kalınlığında altlık üzerine ayrı ayrı atomların-moleküllerin-iyonların teker teker biriktirilmesi olarak tanımlanmaktadır. İnce filmler, elektronik cihaz, optik kaplama, dekoratif-sanatsal amaçlı ve altttaki ana malzemeyi korozyondan ya da aşınmalardan korumak amacıyla yaklaşık yarım yüzyıldan daha fazla zamandır kullanılmaktadırlar. İnce filmler, termal buharlaşma, kimyasal parçalanma ya da enerjik parçacıklarla uyarılan kaynağın buharlaştırılması gibi birçok farklı yöntemle üretilmektedirler [1].

Sürtünme, fiziksel olguların herbiri için hem endüstriyel hem de bilimsel anlamda karşılaşılan en büyük problemlerden biridir. Sürtünmenin enerji tüketimi ve çevre kirliliği üzerine olumsuz etkleri vardır. Hem kullanılan sistemin verimini düşürmekte hem de kullanılacak enerjinin artışına meyil vererek var olan çevre kirliliğinin artışına katkı yapmaktadır. Sürtünme ve aşınma kaynaklı malzeme kaybı, ekonomik kayıp ve çevreye zararı hepsi beraber düşünüldüğünde daha düşük sürtünme ve aşınma değerlerinin elde edilmesinin ekonomik anlamda, enerji tüketimi ve çevre kirliliğinin hepsini ne kadar olumlu etkileyeceği aşıkardır. Son yıllarda geliştirilen bilgisayar sistemleri ve teknolojik cihazlar sayesinde nona seviyede dahi oluşan ya da oluşacak fiziksel ve kimyasal etkiler daha kesin belirlenerek tasarımlar ya da analizler yapılabilmektedir. İlk olarak Motohisa Hirano tarafından adlandırılan “Süperkayganlık” kavramı, yüzeylerin birbiri üzerinde neredeyse yok denecek kadar küçük sürtünme ile hareket etmesidir. Süperkayganlık ile ilgili çalışmalar 1980’lerin ortasında başlayarak günümüze kadar artan bir ivmeyle devam etmektedir [2].

Son 30 yıldır , mükemmel mekanik ve tribolojik özellikler gösteren elmas, elmas benzeri karbon, karbo nitrür ve geçiş metallerin karbürleri ince film olarak mühendislik uygulamalarında sürtünme ve aşınmayı kontrol etmek için kullanılmaktadır. Özellikle elmas benzeri karbon yapının tribolojik uygulamalarda ki kullanımı ve akademik anlamda araştırmalara konu olması gün geçtikçe artmaktadır. Elmas benzeri karbon kaplamalar ailesi diğer tüm kaplamalar arasında en çok ilgiyi çeken ince film kaplamalardan biridir. İlk olarak 1950’lerde Schmellenmeier

tarafından keşfedilmesine rağmen bundan yaklaşık 20 yıl sonra Eisenberg ve Chabot 'un çalışmaları kadar pek ilgi görmemiştir [3].

Elmas benzeri karbon yapı,  $sp^3$  hibritleşmesiyle birbirine bağlanmış amorf karbon matriks içerisinde  $sp^2$  bağlı grafit benzeri yapıların karışımıdır. Genel olarak, kullanılan karbon kaynağına ve üretim yöntemine bağlı olarak değişen önemli miktarda hidrojen bulunmaktadır. En önemli yapı parametresi kaplamadaki hidrojen içeriği ve  $sp^3/sp^2$  oranıdır. Elmas benzeri karbon yapı elmasa benzer mekanik, optik, elektriksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Bunun yanında amorf yapısından dolayı elmas kaplamalardan daha az kırılındır. Her türlü metal ve seramiğe iyi yapışma özelliği gösterebilmesinden dolayı da tercih nedenidir. Genel olarak 0.01-2  $\mu m$  kalınlık aralığında biriktirilerek uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Elmas benzeri karbon film doğası gereği var olan yüksek basma iç gerilmeleri içermesidir. Literatürde, film kalınlığına bağlı olarak 0.2-3 GPa aralığında basma iç gerilmesi içeren, hatta 5 GPa 'a kadar çıkan değerler bildirilmiştir. Bu değer film kalınlığı arttıkça artış göstermekte ve filmin yüksek gerilmelerden dolayı dökülmesine neden olmaktadır. Amorf yapı içerisine alaşım elementleri eklenerek ya da kaplama-altlık arayüzüne geçiş katmanı atılmasıyla bu artık gerilmelerin düşürülmesi ve kaplamanın altlığa yapışmasının artırılması sağlanmıştır [4].

Elmas benzeri karbon filme Si, Ta, N, Mo, Ti, W, B, F ve benzeri elementler yapıya eklenerek elde edilen kaplamalar ile kaplamanın sertlik, tokluk, iç gerilme, termal kararlılık, elektriksel özellikleri, adhezyon, sürtünme ve aşınma gibi özellikleri geliştirilebilmektedir. Metallerin elmas benzeri karbon yapıya katkılanması genellikle metal bir hedeften sıçratılarak olup yapı içerisinde ya saf nano-kristal olarak ya da nano-kristal karbür olarak oluşturulmaktadır. Bu katkıların yapılmasıyla yapıda oluşan kristallin taneler vasıtasıyla iç gerilmeler düşmekte ve filmin altlığa yapışma mukavemeti artmaktadır. Alaşımlanan metale göre sürtünme katsayısı çok farklılık gösterse de sürtünme katsayısını 0.10–0.25 gibi düşük değerlerde tutarken eklenen metale bağlı olarak kritik bir metal içeriğinin üstünde sürtünme katsayısını yüksek bir değere yükselttiği bildiriliyor. Elmas benzeri karbon kaplamaların aşınma-sürtünme uygulamalarında kullanımlarından yüksek verim elde edebilmek için elmas benzeri karbon kaplamalarda oldukça yüksek olan iç gerilmelerin sönmülenererek kaplamanın dökülmesinin engellenmesi gerekmektedir. Kaplamanın altlığa yüksek bir adhezyon kuvvetiyle yapışması için metalik arayüzey kullanımı,



altlıktan elmas benzeri karbon filme geçişte kademeli olarak metal-metal karbür geçişiyle ya da kaplamada oluşan iç gerilmelerin düşürülmesine katkı sağlayan metalik elementlerin eklenmesiyle sağlanabilmektedir. Dolayısıyla çelik tabanlı malzemelerin endüstriyel olarak tribolojik uygulamalarda kullanılmasında metal ile katkılanmış olanlar saf elmas benzeri karbonlara nazaran daha çok tercih edilmektedir. Metal katkılandırmayla adhezyonda artış sağlanırken bunun yanında ince filmin tokluğunun da artırılması sağlanmaktadır. Amorf yapı içerisine gömülen 10-50 nm aralığında değişim gösteren kristalin taneler dislokasyon oluşumuna katkı sağlarken çatlak başlangıcı oluşturmak için oldukça küçüktürler. Amorf matriks içerisine gömülen metal ya da metal karbür taneleriyle oluşan bu nanokompozit yapı ince filmin sertlik, adhezyon ve tokluk değerlerini iyileştirmekte dolayısıyla tribolojik özelliklerini de iyileştirmektedir [3].

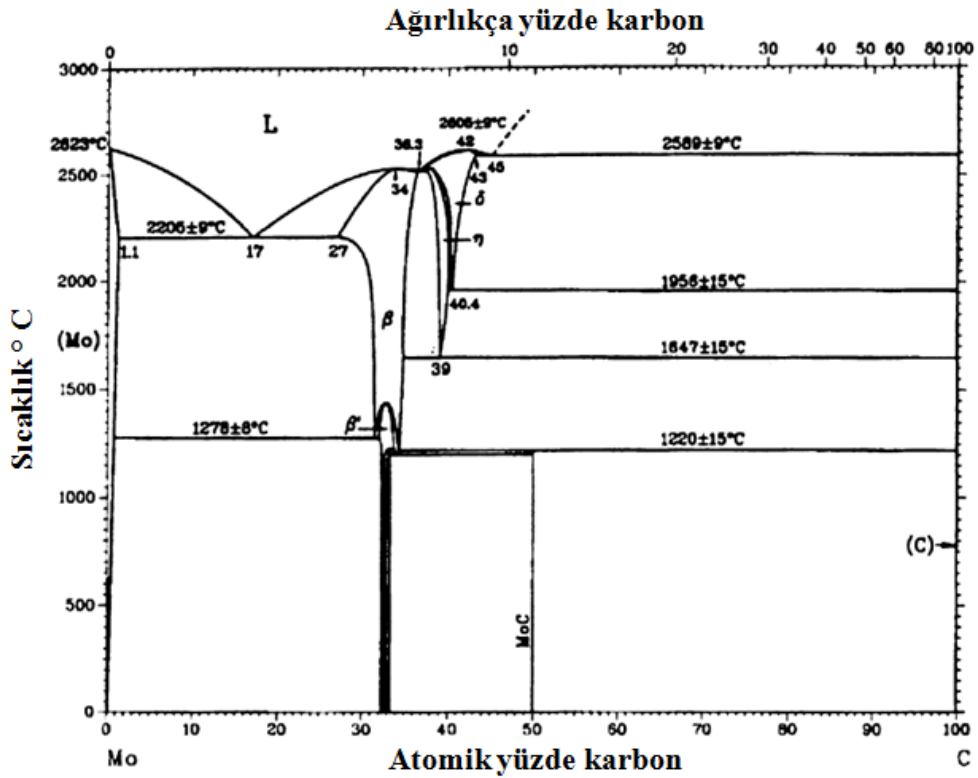
Bu çalışma, metan ve argon gaz ortamında yüksek vakum değerlerinde paslanmaz çelik altlık üzerine hibrit darbeli manyetik alanda sıçratma ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle amorf karbon matriks içerisine molibden katkılamaı amaçlamaktadır. Amaç, ince film biriktirme esnasında gaz karışımındaki argon oranlarının değiştirilerek oluşacak ince filmin hem elmas benzeri karbon karakterinin hem de değişecek olan molibden içeriğinin tribolojik özellikleri nasıl etkileyeceği incelemektir. Amorf matriks içerisine farklı oranlarda katkılanmış molibdenin saf molibden kristallerinden molibden karbür kristal tanelerine geçişi irdelenmiştir. Üretilen farklı oranlardaki molibden katkılı elmas benzeri karbon filmlerin yapısal ve kompozisyonel değerleri Raman spektrometresi, XRD ve EDS tekniklerini kullanan cihazların yardımıyla incelenirken sertlik ve tribolojik özellikleri mikrosertlik ve disk üzeri top aşınma cihazlarının yardımıyla irdelenmiştir.



## 2. Mo-C SİSTEMİ

Kütlesel molibden karbür geleneksel olarak inert atmosferde ya da vakumda molibden oksitlerin grafit ile karbotermal redüksiyonu ile  $\text{MoCl}_5$ 'nin metal hidrit redüksiyonu ve oksidinin ya da metalik molibdenin grafit ile ark ergitme yöntemiyle üretilabiliyor. Son yıllarda mekanik alaşımlama, dietilentriamin oksomolibdenin termal parçalanmasıyla ve yüksek-sıcaklık elektrokimyasal sentezleme yöntemleriyle de üretilmektedir. Ayrıca ince film şeklinde kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle üretilirler. Heptamolibdat ve  $\text{MoO}_3$  hammaddelerinin  $700\text{ }^\circ\text{C}$  'de hidrojenle indirgenmesiyle ultra ince karbon yüzeyler ve aktif karbon üzerinde nano boyutta molibden karbür kristalleri elde edilebilmektedir [5].

Molibden karbürler yüksek katalizör aktivitesi ve yüksek sertlik gibi özelliklerinden dolayı ince film kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır. Molibden karbür sentezlenmesi için oldukça karışık ve çok sayıda stabil ve metastabil faz içeren Mo-C sistemini iyi anlamak gerekir[6].



Şekil 2.1: Mo-C sisteminin faz diyagramı [33].

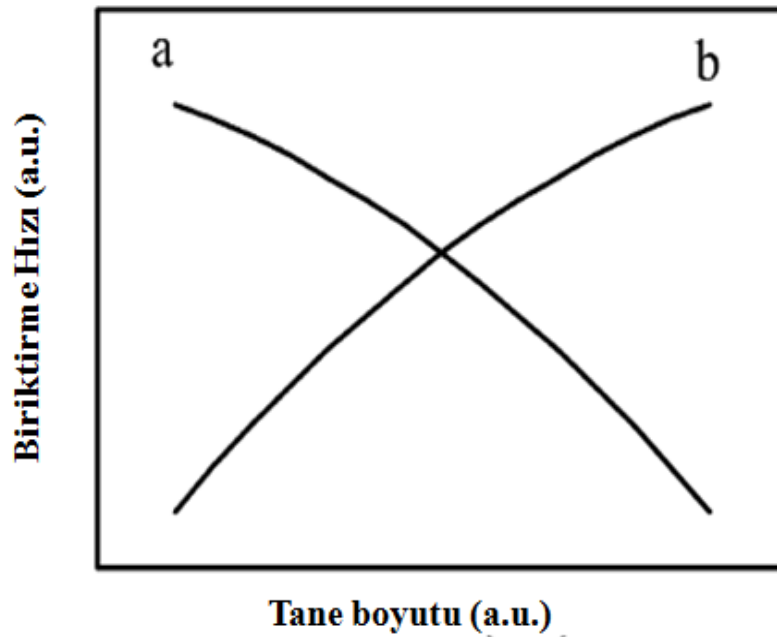
Farklı fazlar arasındaki ilişki sıkı paket molibden düzlemlerin arayerlerine yerleşen karbon atomunun oluşturduğu istif düzeninin belirlenmesiyle tanımlanır. Hekzagonal  $\gamma$ -MoC faz, WC'lü eşyapıda ve AAAA tipi paketlenme dizisine sahiptir. Hekzagonal  $\eta$ -MoC<sub>1-x</sub> ve kübik  $\delta$ -MoC<sub>1-x</sub> olmak üzere 2 tane yüksek sıcaklık fazı vardır. Bunlardan hekzagonal  $\eta$ -MoC<sub>1-x</sub> fazı ABCACB şeklinde daha karmaşık istif dizisi gösterirken NaCl-tip yapılı kübik  $\delta$ -MoC<sub>1-x</sub> fazı ABCABC şeklinde istif dizisi gösterir. Sekizyüzlü bölgelerdeki karbon atomlarının düzensiz dağılımı ve ABAB istif dizisine sahip hekzagonal yüksek sıcaklık faz yapılı daha az karmaşık 2 tane Mo<sub>2</sub>C fazı gözlenir. Daha düşük sıcaklıklarda biri, sıkı paket düzlemlerdeki molibdenin hafif çarpılmış ve hala ABAB düzeninde istiflenmiş fakat arayerlerdeki karbon atomlarının düzenli dağılımı olmayan hafif bir distorsiyona uğramış ortorombik faz (  $\beta'$ -Mo<sub>2</sub>C ) olan diğerine dönüşmektedir. Velikanova ve çalışma arkadaşları,  $\beta'$ -Mo<sub>2</sub>C 'nin daha karmaşık bir versiyonu olan  $\beta''$ -Mo<sub>2</sub>C fazının varlığını öne sürmüşlerdir fakat bu fazın yapısı bilinmiyor dolayısıyla buradaki Mo-C sisteminde bulunmamaktadır. Birçok araştırmacı hekzagonal AABB istif dizisine sahip  $\gamma'$ -MoC<sub>1-x</sub> metastabil fazın varlığını bildirmiştir ama bu fazın metastabil doğası tam olarak açık değildir. Bu fazın oksijen tarafından stabilize edildiği ve bir oksikarbür olarak tanımlanması gerektiği düşünülmektedir.  $\gamma'$ -MoC<sub>1-x</sub> fazın CO atmosferinde sentezlenmesiyle oluştuğu gerçeği de bu fikri desteklemektedir [6].

**Çizelge 2:1:** Farklı molibden karbür fazlarının metalik düzlemlerinin istif sırası, yapısı ve isimleri [6].

| Faz                           | Yapı       | İstif Sırası |
|-------------------------------|------------|--------------|
| $\beta$ -Mo <sub>2</sub> C    | Hekzagonal | ABAB         |
| $\beta'$ -Mo <sub>2</sub> C   | Ortorombik | ABAB         |
| $\eta$ -MoC <sub>1-x</sub>    | Hekzagonal | ABCACB       |
| $\delta$ -MoC <sub>1-x</sub>  | Kübik      | ABCABC       |
| $\gamma$ -MoC                 | Hekzagonal | AAAA         |
| $\gamma'$ -MoC <sub>1-x</sub> | Hekzagonal | AABB         |

Nano kristal yapıların üstün mekanik ve kimyasal özellikler gösterdiği bilinmektedir fakat bunların yanında nano kristal boyut dağılımının ve tane sınırlarındaki serbest karbon miktarlarının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Birçok

geleneksel yöntemle nano kristal karbürler üretilebilmektedir. Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme gibi ileri teknolojik yöntemlerle de ince filmler üretilebilir. Sıçratma yönteminde direk olarak nano kristaller ya da ilk başta amorf olan yapıya daha sonra uygulanan ısı işlem ile nano kristal yapılar oluşturulur. Çok karmaşık şekilli yapıların kaplanması kimyasal buhar biriktirme yöntemi oldukça avantajlıdır ve kristal boyutları sıcaklık, toplam basınç ve ortamdaki gazların kompozisyonları ve daha birçok parametre vasıtasıyla kontrol edilebilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde yüzeye adsorplanan atom ya da iyonların yüzey difüzyonlarının ve süperdoygunculuktaki değişimler ile oluşacak karbür kristallerinin tane boyutları kontrol edilebilir. Klasik çekirdeklenme teorisine göre arttırılmış süperdoygunculuk, çekirdeklenme için gerekli aktivasyon enerjisini ve çekirdeklenme kritik çapını düşürmektedir. Aynı zamanda çekirdeklenme hızını ve ince film biriktirme hızını arttıracak. Yüzey bölgelerini bloklayan farklı mekanizmalarla çekirdeklenme hızını ve dolayısıyla da tane boyutunu kontrol eden yüzey difüzyonu uzunluğunun düşürülmesiyle daha küçük taneler elde edilebilir. Fakat yüzey difüzyon uzunluğunun düşürülmesi süperdoygunculuktaki gibi tane boyutunu küçültse de ince film biriktirme hızını arttırmamaktadır. Şekil 2.2’de , süperdoygunculuk ve indirgenmiş yüzey difüzyonu uzunluğu durumunda tane boyutu ve biriktirme hızı arasındaki ilişki grafik olarak gösterilmiştir [7].



**Şekil 2.2:** Tane boyutu-büyüme hızı arasındaki ilişki (a) süper-doygunluk durumunda (b) indirgenmiş yüzey difüzyonu uzunluğu durumunda [7].

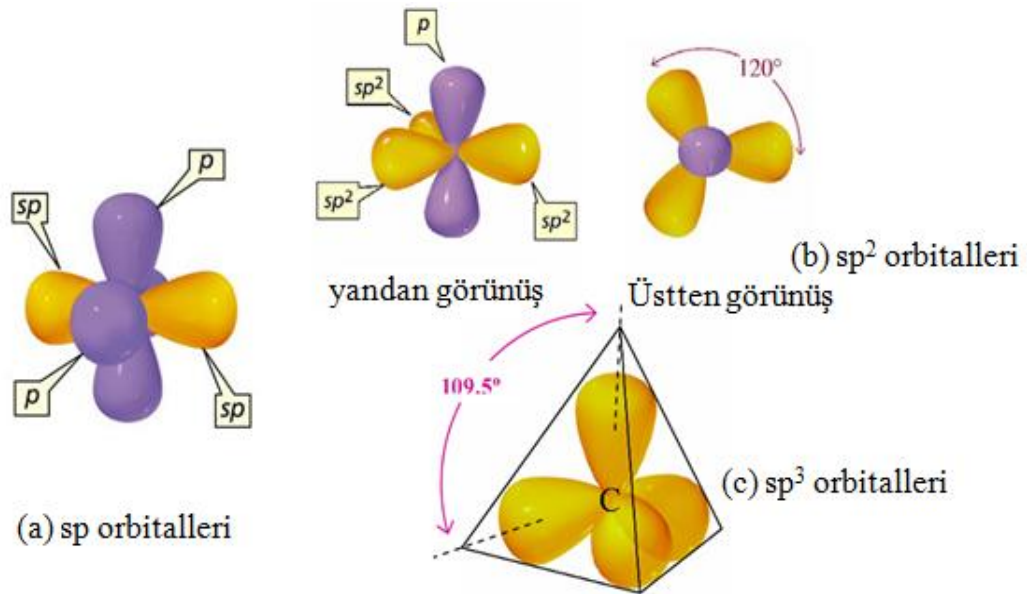
Molibden karbür ince filmler birçok farklı kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilen kristalin molibden karbür filmlerde gözlemlenen ilginç bir durum ise filmlerin  $\text{Mo}_2\text{C}$  ve/veya kübik  $\delta\text{-MoC}_{1-x}$  fazlarını içeriyor olmasıdır. Şu ana kadar, herhangi bir  $\eta\text{-MoC}_{1-x}$ ,  $\gamma\text{-MoC}$  ya da  $\gamma'\text{-MoC}_{1-x}$  yapıya sahip ince filmin bildirilmediği akılda bulundurulmalıdır [6].

### 3. ELMAS BENZERİ KARBON KAPLAMALAR

#### 3.1 Temelleri ve Özellikleri

##### 3.1.1 Karbon

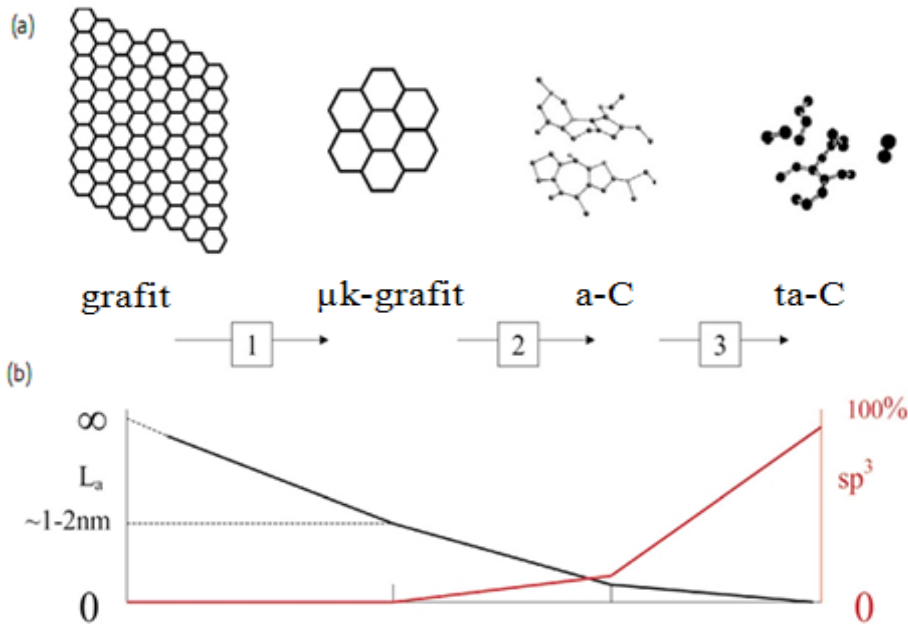
Karbon,  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektronik konfigürasyonuna sahip, diğer elementlerle kombinasyon yapma olasılığı eşsiz, endüstriyel malzeme üretiminde oldukça geniş kullanım alanı olan ve doğada bolca bulunan bir elementtir. S ve p atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu hibrit orbitaller olarak adlandırılan yapıları oluşturur. Hibritleşme 3 şekilde teşekkül etmektedir: s orbitalinin 1 tane p orbitali ile 2 tane sp, 2 tane p orbitali 1 tane s orbitaline eklenmesiyle 3 tane  $sp^2$  meydana gelir ve ikinci katmandan gelen bütün orbitallerin hibritleşmesiyle 4 tane  $sp^3$  meydana getirmesidir. Şekil 3.1’de karbon atomunun hibritleşme tipine bağlı olarak geometrik biçimlerinin gösterimi yer almaktadır. Karbonun sp hibritleşmesinde, sp orbitalleri güçlü  $\sigma$  bağı yaparken p orbitalleri zayıf  $\pi$  bağı ile bağlanırlar.  $sp^2$  tipi hibritleşmesinde p orbitalleri yine zayıf  $\pi$  bağı ile bağlanırken  $sp^2$  orbitalleri güçlü  $\sigma$  bağı yaparlar.  $sp^3$  tipi hibritleşme ise bütün orbitaller hibritleşmiş ve düzgün dörtyüzlünün köşelerinde güçlü  $\sigma$  bağı şeklinde oluşmaktadır [8].



**Şekil 3.1:** Karbon atomunun (a)  $sp$ , (b)  $sp^2$  ve (c)  $sp^3$  hibritleşmesindeki orbitallerinin 3 boyutlu gösterimi [8].

### 3.1.2 Amorf karbon

Karbonun grafit ve elmas gibi kristalin olarak biçimlenen yapıları olduğu gibi oda sıcaklığında biriktirilen yüksek oranda  $sp^3$  bağı içeren elmas benzeri karbon olarak adlandırılan kristal olmayan bir çok amorf formu vardır. Aynı isimle adlandırılan fakat oldukça farklı özellikler sergileyen amorf karbon ve EBK filmleri sınıflandırmak çok kolay değildir. Amorf karbon ailesini sınıflandırmada kullanılan 5 anahtar parametre şunlardır: 1)  $sp^3$  içeriği 2)  $sp^2$  fazlarının kümelenmesi 3)  $sp^2$  fazlarının yönlenmesi 4) kesit nanoyapısı 5) H ya da N içeriğidir. Enerjik iyon içeren biriktirme teknikleriyle üretilen tetrahedral amorf karbon (ta-C) en yüksek C-C  $sp^3$  içeren EBK' dır. İnce filmler aynı  $sp^3$  ve H içerseler bile farklı  $sp^2$  yönlenmesi ve kümelenmesi farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemesine yol açacaktır[9].



**Şekil 3.2:** (a) 3 amorfizasyon bölgesi boyunca  $sp^2$  konfigürasyon değişimi. (b)  $sp^2$  (siyah çizgi) kümelerinin boyutu ve  $sp^3$  (kırmızı çizgi) içeriğinin değişimi [9].

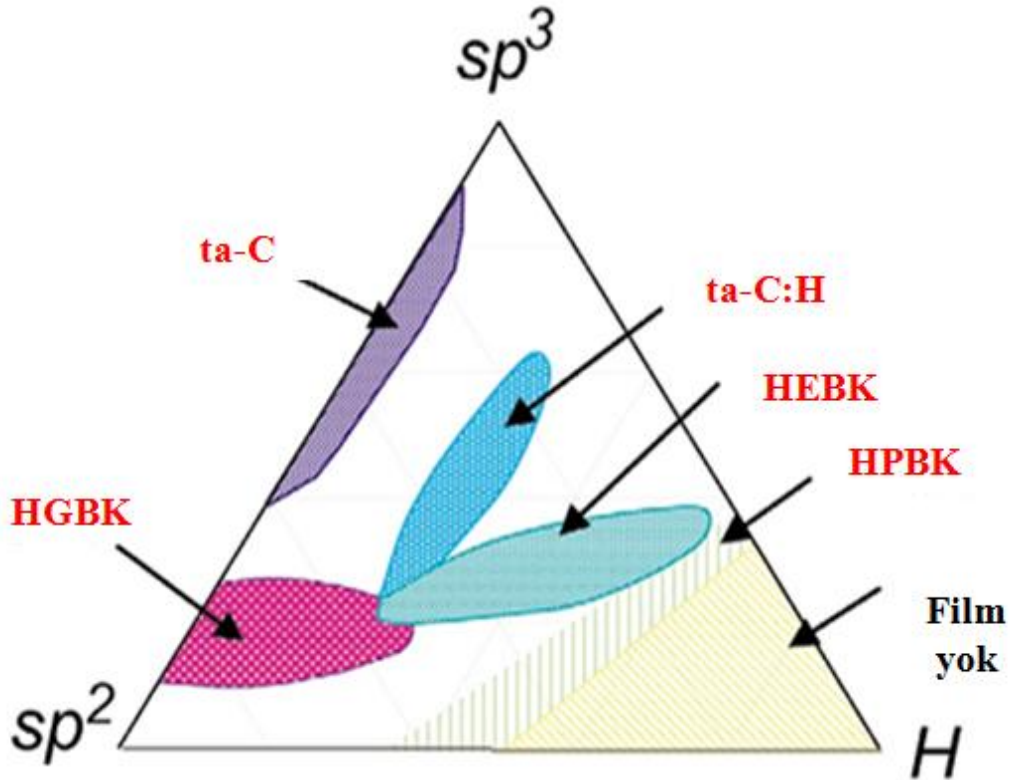
Amorfizasyon, düzenli grafitle başlayıp nanokristalin grafitte (nk-G) sonra amorf karbon (a-C) yapıya en son olarak da  $sp^3$  bağı tetrahedral karbon yapıya evrilmesinin yol haritası şekil 3.2a' da gösterilmiştir. Şekil 3.2b' de,  $sp^2$  kümeleşmesinin ve  $sp^3$  içeriğinin düzenli grafit yapıdan zincir şeklinde yapılanmasına geçişi 2 ayrı eğri ile belirtilmiştir. Kırmızı çizgiyle gösterilen  $sp^3$  içeriğini siyah çizgi ile gösterilen  $sp^2$  kümelenmesinin boyutlarını göstermektedir. İlk 2 bölgede  $sp^3$  oranında küçük bir artışa karşı  $sp^2$  kümeleşme boyutunda şiddetli bir azalış oluşmakta iken 3. bölgede



ise bunun tam tersi olarak  $sp^2$  kümeleşme boyutunda küçük bir azalma  $sp^3$  oranında yüksek bir eğimle artış gözlenmektedir [9].

Elmas benzeri karbon tiplerini gösteren 3'lü faz diyagramında C  $sp^3$ , C  $sp^2$  ve hidrojen (H) atomlarının toplam oranı 1'e eşittir. Faz diyagramı 3 ana bölgeyi içermektedir. 3'lü faz diyagramındaki sol alttaki EBK olmayan  $sp^2$  a-C kısmı buharlaştırmayla ya da hidrokarbon polimerlerin piroliziyle üretilmektedir. EBK olan hidrojen içermeyen yüksek  $sp^3$  içerikli a-C dar bir aralıktaki iyon enerjisine sahip ve yüksek iyonizasyon derecesine sahip lazer ya da iyon demeti tarafından üretilmektedir.  $sp^3$ -H eksen ve  $sp^2$ -H eksen arasında var olan a-C:H yapılar hidrokarbon gazlardan elde edilen iyon demetinden, hidrojen içeren atmosferde grafitten reaktif sıçratma yöntemiyle ya da tipik olarak plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilmektedir [3].

Hidrojenlenmiş amorf karbon filmler şekil 3.3' de gösterildiği gibi 4 kategoride sınıflandırılır:



Şekil 3.3: Amorf karbonun üçlü faz diyagramı [9].

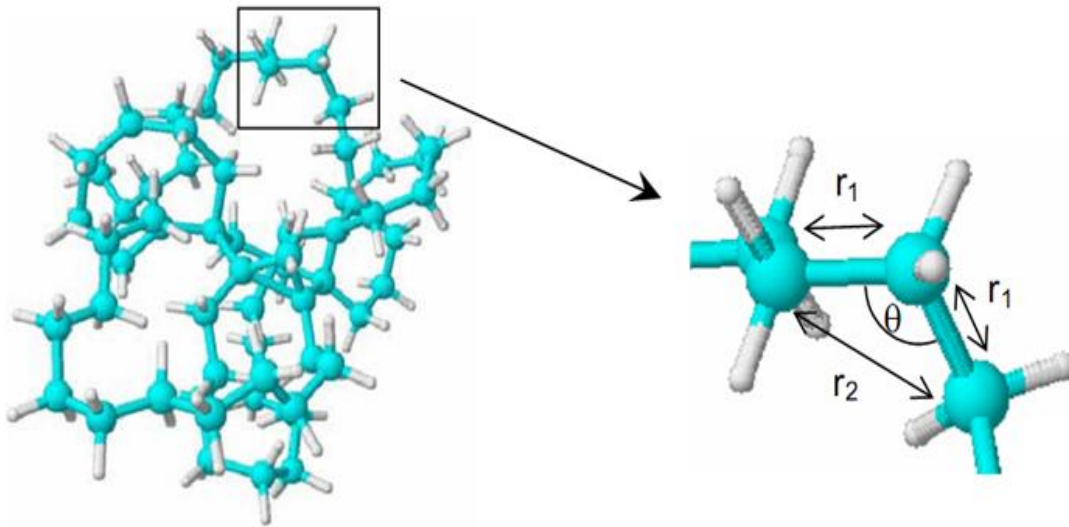
1. hidrojenlenmiş polimer benzeri amorf karbon filmler (HPBK) olarak adlandırılan %70'e kadar C-C  $sp^3$  bağı ve atomik %40-60 oranında H içerip düşük yoğunluklu ve yumuşaktırlar.

2. hidrojenlenmiş elmas benzeri amorf karbon filmler (HEBK) olarak adlandırılan HPBK' den daha fazla C-C  $sp^3$  bağı ve atomik %20-40 oranında H içerip daha iyi mekanik özellikler gösterirler.

3. hidrojenlenmiş tetrahedral amorf karbon filmler (ta-C:H) olarak adlandırılan yaklaşık %70 C-C  $sp^3$  ve atomik %25-30 oranında H içerip yüksek yoğunluklu ( $2.4 \text{ g/cm}^3$  e kadar) ve yüksek Young modülü (300 GPa) gösterirler.

4. grafit benzeri hidrojenlenmiş amorf karbon filmler (HGBK) olarak adlandırılan yüksek  $sp^2$  içeriği ve  $sp^2$  kümelenmesine sahip ve atomik %20'den daha az oranda H içerirler [9].

EBK ağ yapısındaki  $sp^2$  ve  $sp^3$  hibritleşmesiyle kovalent bağ yapmış karbon atomlarının büyük ölçekte bir düzenleri olmasa da nano ölçekte belli özelliklere sahiptir. İşte bu özellikler çok çeşitli a-C yapısı ve farklı özelliklerde yapılar oluşturmasını sağlar. Şekil 3.4' de EBK ağındaki yapı parametreleri tanımlanmıştır[8].



**Şekil 3.4:** Amorf karbonun üçlü faz diyagramı [8].

EBK yapılarda  $sp^2$  kümeleşmesi,  $sp^3$  oranı ve hidrojen içeriği fiziksel ve kimyasal özellikleri etkileyen önemli parametrelerdir. Bunların yanında 1. ve 2. komşu atomlarının sayısı, 1. ve 2. komşu atomlarıyla yaptığı bağın uzunluğu ve bağ açısı da nihai özellikleri etkileyen değişkenlerdir. Bu parametreler bize herhangi bir a-C yapı için kabaca fikir veriyor. Çizelge 3.1' deki elmas ve ta-C 'ün  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $N_1$  ve  $N_2$  değişkenlerine bakarak yapıları hakkında fikir edinilebilir. Elmas ve ta-C 'ün  $r_1$ ,  $r_2$  ve  $N_1$  değerleri birbirine yakındır. Bu yüksek  $sp^3$  içeriğine işaret etmekte iken  $N_2$

değerinin oldukça farklı olması ise yüksek düzensizliğe ve  $sp^2$  bağlarının varlığına işaret etmektedir. Çizelge 3.1’ de,  $r_1$ : bağ uzunluğu,  $r_2$ : 2. komşu mesafesi,  $N_1$ : 1. Koordinasyon sayısı,  $N_2$ : 2. derece komşuların ortalama sayısı olarak verilmiştir [8].

**Çizelge 3:1:** Elmas, grafit,  $C_{60}$  ve polietilen malzemeler ile amorf karbonun temel özelliklerinin karşılaştırması [8].

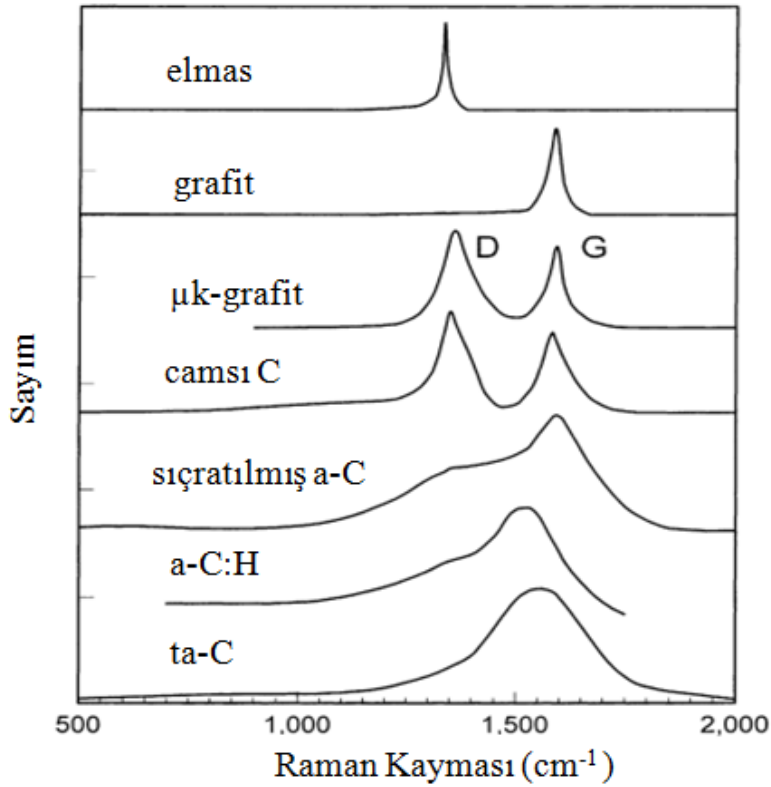
| Malzeme                 | $r_1$ (nm) | $N_1$ | $r_2$ (nm) | $N_2$ | Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------------------------|------------|-------|------------|-------|-------------------------------|
| Elmas                   | 0.154      | 4     | 0.2512     | 12    | 3.515                         |
| Grafit                  | 0.142      | 3     | 0.245      | 6     | 2.267                         |
| Camsı karbon            | 0.1425     | 2.99  | 0.245      | 6.1   | 1.49                          |
| Buharlaştırılmış karbon | 0.143      | 3.3   | 0.253      | 8.8   | 2.0                           |
| Sıçratılmış karbon      | 0.146      | 3.34  | 0.249      | 6.7   | 2.44                          |
| ta-C                    | 0.152      | 3.9   | 0.248      | 7.66  | 3.2                           |

Hidrojenlenmiş amorf karbon filmleri, azot içeren karbon nitrür film bağlanması temelinde sınıflandırmak karbon filmlerin bir diğer önemli sınıfıdır. Azot içeriğinin artışına göre karbon nitrür filmlerin özelliklerindeki değişimler azot içermeyen filmlerin özellikleriyle kıyaslandığında farklılıklar gösterir. Azotun  $sp^2$  bağlı karbona eklendiği zaman ki elektronik ve mekanik özelliklerinde yarattığı değişim azotun yüksek  $sp^3$  içerikli filmlere eklendiği zaman ki elektronik ve mekanik özelliklerinden farklılık göstermektedir. Bu yapı içerisinde hidrojenin olup olmaması durumu için de geçerlidir.

Literatürde, çalışılmış karbon filmlerin birçok sınıflandırması vardır. Elmas benzeri karbon yapılar temel olarak  $sp^3$  içeriğine,  $sp^2$  fazlarının kümelenmesi,  $sp^2$  fazlarının yönelmesi, kesit nano yapısı ve hidrojen ya da azot içeriğine bağlı olarak bu 5 temel parametre ekseninde sınıflandırılır. Düşük dielektrik sabitli yalıtkanlarda kullanılan florürlenmiş EBK’ ler; güneş pillerinin geliştirilmesinde kullanılan silisyum katkı amorf karbon yapılar; süperkapasitör, sensör, yakıt pilleri uygulamalarında etkili özellikler sergileyen nanoyapılandırılmış  $sp^2$  karbon filmler ya da düşük sürtünme katsayısı gösterdiği gibi aynı zamanda gerilmeleri ve aşınmayı düşürmek için metal eklenmiş karbon filmlerin sınıflandırılması literatürde mevcuttur [9].

### 3.1.3 Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi elmas, grafit, karbon nanotüplerin ve elmas benzeri karbon yapıların yapısal niteliğini belirlemek için oldukça kullanım alanına sahiptir ve elmas benzeri karbon yapıların bağ yapısını karakterize etmek için en iyi yöntemdir. Elmas  $T_{2g}$  simetrisinin piki olan  $1332\text{ cm}^{-1}$  de, tek kristal grafit 'G' ile işaretlenmiş  $E_{2g}$  simetrisinin piki olan  $1580\text{ cm}^{-1}$  de ve düzensiz grafit 'D' ile işaretlenmiş  $A_{1g}$  simetrisinin piki  $1350\text{ cm}^{-1}$  civarında pik verir. Bunun yanında birçok düzensiz karbon grafitin D ve G olan bu iki pikiyle tanımlanır. Bu sebeple elmas benzeri karbon yapıların  $sp^3$  oranı ve yapı bilgisi en iyi şekilde Raman spektroskopisiyle belirleniyor. Şekil 3.5' de elmas, grafit ve bazı düzensiz karbon yapıların Raman spektrumları kıyaslanmıştır. E enerjili bölge içerisindeki elektronik bölge civarının uyarılmasıyla polarizasyon oluşabilir. Raman, bu uyarılma vasıtasıyla kafes titreşiminden dolayı kutuplaşmadaki değişimle saçılan ışıktır [10].

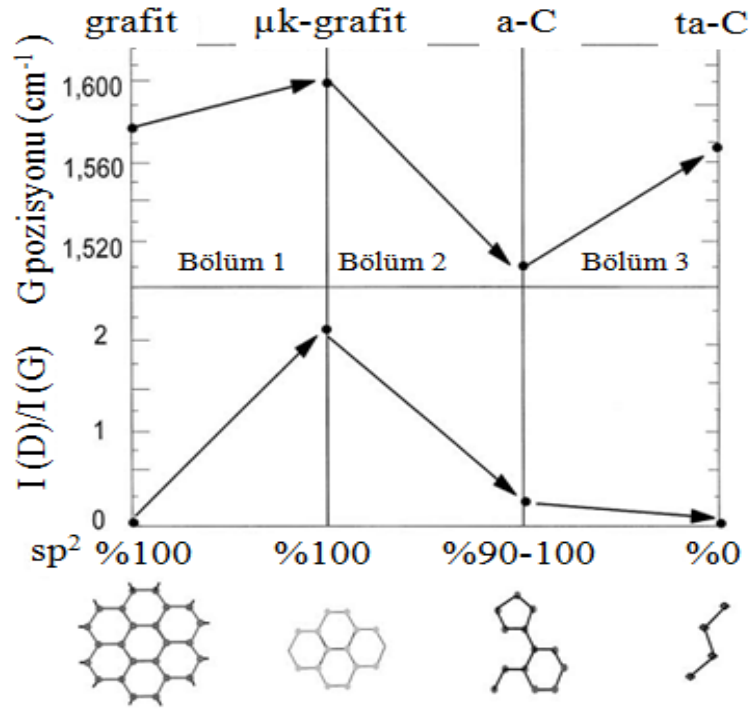


Şekil 3.5: Karbonun tipik Raman spektrumlarının karşılaştırması [10].

Düzensizliğin artışıyla düzensiz karbon yapıları karakterize etmek için 'D' ve 'G' modlarının şiddetleri arasındaki ilişki önemlidir. Tuinstra ve Koenig, D ve G modlarının şiddetleri arasındaki oran -  $I(D)/I(G)$  - grafitin tane boyutu ya da düzlemlerle bağlantılı  $L_a$  uzunluğu ile ters orantılı olarak değiştiğini önermişlerdir fakat

önerilen formül  $L_a$ 'nın sifira yaklaştığı değerlerde çalışmamaktadır ve elmas benzeri karbon yapılarda bu  $L_a$  değeri 1 nm' den daha küçüktür. A.C. Ferrari, bütün düzensiz karbonların Raman spektrumlarını artan düzensizlik ile 3 aşamada sınıflandırılabilirliğini önermiştir. Bu 3 aşamanın sınıflandırılması aşağıdaki gibidir ve şekil 3.6' da gösterilmiştir.

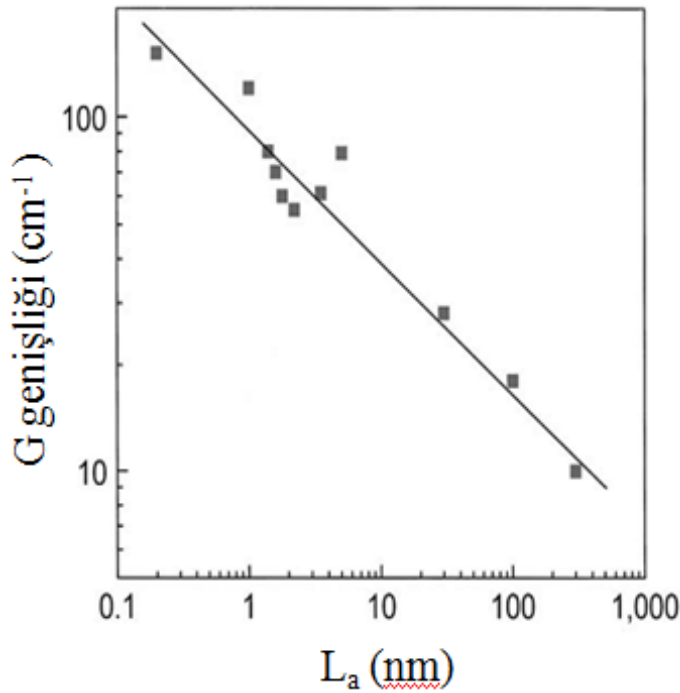
- 1- Grafitten nano-kristal grafit
- 2- Nano-kristal grafiten  $sp^2$  a-C'a
- 3-  $sp^2$  a-C' dan  $sp^3$  a-C'a



**Şekil 3.6:** Karbonun amorfizasyonunun 3 bölgede düzensizliğe bağlı değişimi [10].

1. Bölgede aromatik halkalar sabit kalıyorken, düzenli grafit katmanlarının tane boyutu nano-kristalin grafit bölgeye kadar sürekli bir azalması gösteriyor ve bu azalma grafitin  $1580\text{ cm}^{-1}$  deki G modunu  $1600\text{ cm}^{-1}$  'e kaymasına neden oluyorken  $I(D)/I(G)$  oranı Tuinstra-Koenig eşitliğine göre artıyor. 2. bölgede, saf  $sp^2$  ağırlıklı aromatik bağın kaybı ve düzensiz grafit katmanlarının topolojisi G modunun aşağıya kaymasına ve  $L_a$ 'nın 2 nm' den küçük olması  $I(D)/I(G)$ 'nin sifıra yaklaşmasına neden oluyor. 3. bölgede,  $sp^3$  içeriği %100 oranına yaklaştığı için G modu daha simetrik oluyor ve  $sp^3$  artışıyla daha yüksek değerlere kaymasına neden oluyor. Düzensiz karbon yapıları karakterize etmek için D ve G piklerinin genişliği ile düzensizlik arasındaki ilişki ölçeklendirilebilir. Doğru bölgeyi belirlenmenin bir yolu

da  $L_a$ 'nın 1 nm'nin altında ve G pikinin FWHM' nun  $50 \text{ cm}^{-1}$  'yi geçip geçmediğine bakmaktır.



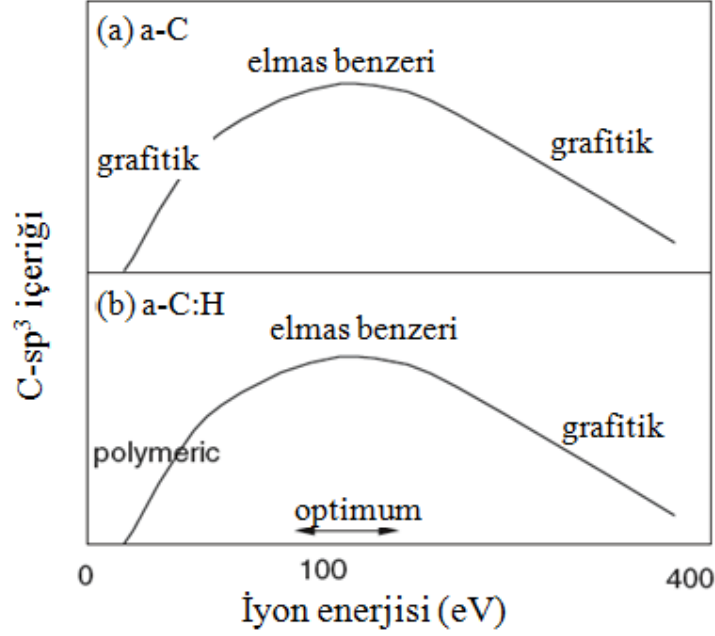
**Şekil 3.7:**  $L_a$  uzunluğu ile ilişkili Raman G piki' nin genişlik değişimi [10].

Lespade ve Schwan'ın yaptığı çalışmalarda  $L_a$  ve Raman G piki' nin genişliğinin değişimi şekil 3.7' de gösterilmiştir [10].

### 3.2 İnce Film Büyüme Mekanizması

EBK filmlerin karakteristiğini C-C  $sp^3$  bağları belirlemektedir. Ağ yapısına bağlanmamış mekanik özelliklere hiçbir katkısı olmayan C-H bağları, mekanik özelliklere çok fazla katkısı olmayan C-C  $sp^2$  bağları ve EBK filmlerin Young modülü, sertlik ve filmin genel kalitesini belirleyen C-C  $sp^3$  bağlarıdır. İnce film üretiminin yapıldığı kaplama şartlarında iyon enerjisinin Young modülünü etkilediği bulunmuştur. Şekil 3.8' de hidrojen içeren ya da içermeyen elmas benzeri karbon karakteristiğinin iyon enerjisiyle değişimi gösterilmektedir. Hidrojen içeren ya da içermeyen a-C yapılar için en yüksek C-C  $sp^3$  bağı içeriği ikisi için de yaklaşık 100 eV 'dur. Hidrojen içermeyen a-C yapılarda 100 eV 'dan daha düşük ya da daha yüksek iyon enerjilerinde  $sp^3$  içeriğinin oranı azalmakta ve  $sp^2$  içeriğinin oranı artmaktadır. Dolayısıyla yapı grafitik karakter kazanmaktadır. Yine aynı şekilde hidrojen içeren a-C yapılarda 100 eV 'dan daha düşük iyon enerjilerinde C-H bağı içeriği artmakta ve yapı polimerik karaktere bürünmekte iken 100 eV 'dan daha

yüksek iyon enerjilerinde ise  $sp^2$  içeriğinin oranı artmakta ve yapı grafitik karaktere bürünmektedir. Maksimum Young modülü ve sertliğin istendiği birçok uygulama için yaklaşık 100 eV civarındaki iyon enerjileri kullanılır [3].

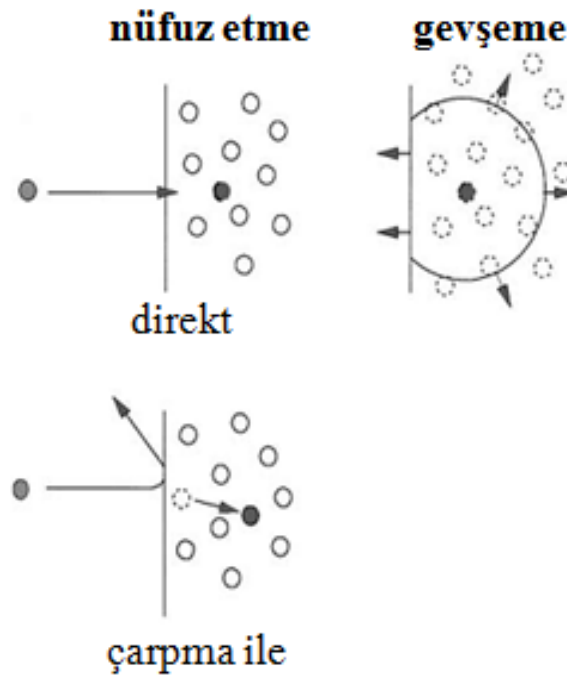


**Şekil 3.8:** Biriktirme iyon enerjisi ile (a) a-C ve (b) a-C:H karakter değişiminin şematik gösterimi [3].

Saf a-C 'deki C-C  $sp^3$  içeriği kaplanacak yüzeye gelen C atomu başına düşen iyon enerjisine bağlı olan altplantasyon prosesine ve a-C:H yapıların hidrojen içeriği aynı şekilde iyon enerjisine bağlı olan iyon bombardımanındaki hidrojen kaybından dolayı proste kullanılan hidrokarbon kaynağının hidrojen içeriğinden daha düşüktür. Genel olarak katıya atom eklendiği zaman bu atom yüzeye ekleniyor ve yüzey üzerinde çok düşük enerjili bölgelere yerleşmek için yayınabiliyor. Bunun yanında yüzeyin dış katmanından içeriye nüfus edebilecek derecede yüksek iyon enerjisine sahip karbon atomu yüzeyi geçip alt yüzeyde lokal yoğunlaşmaya yol açarak büyümeye neden oluyor. Bu altplantasyon  $sp^3$  bağa dönüşecek metastabil ve daha yoğun bölgelerin oluşmasına neden olacaktır. İyon başına 100 eV 'dan daha düşük enerjiye sahip karbon yüzeyden içeriye giremeyip yüzeye  $sp^2$  olarak bağlanacak iken 100 eV 'dan daha yüksek olan karbon ise yüzey altındaki  $sp^3$  bölgelerinin gevşemesine dolayısıyla  $sp^2$  'nin  $sp^3$  'e dönüşmesine neden olacaktır. Bu proses a-C:H ve ta-C:H yapılarının oluşturulmasında da geçerlidir. Yüksek enerjili iyon bombardımanı C-H bağındaki hidrojenin yer değiştirmesine neden olarak  $H_2$  molekülünün oluşmasını sağlar. Oluşan bu  $H_2$  molekülü ağ yapısından ayrılarak

yapıdan hidrojen kaybına neden olur. Sonuç olarak artan hidrokarbon iyon enerjisi a-C:H yapılarında hem hidrojen içeriğinin hem de  $sp^3$  içeriğinin azalmasına yol açmaktadır [3].

Lifshitz ve arkadaşları, biriktirilecek yüzeye gelen karbon atomunun orta seviyede enerjiye sahip olması durumunda ‘düşük enerjili altyüzey implantasyonu olarak açıkladıkları bu durumu ‘altplantasyon’ olarak adlandırmışlar ve  $sp^2$  bölgelerinin tercihli yerdeğişimiyle  $sp^3$  bölgelerinin oluştuğunu söylemişlerdir. McKenzie ve arkadaşları  $sp^3$  bağlı grafitin  $sp^3$  bağlı elmastan %50 daha fazla hacme sahip olduğunu söylemişlerdir. Daha sonra McKenzie ve Davis, filme gelen enerjik iyonların film içerisinde basma gerilmesi yarattıklarını bundan dolayı da karbon için çizilmiş Bermon-Simon faz diyagramındaki Bermon-Simon çizgisinin üstündeki daha yüksek basınçlı bölgeye hareket ettiğini bu olayında elmas benzeri faz şeklinde oluşuma neden olduğunu önermişlerdir. Robertson ise;  $sp^3$  tipi hibritleşme için sınırlandırılmış hacimde altyüzey büyümesinin gerek olduğunu bunu da yüzeyin altına geçen karbon iyonlarının neden olduğu metastabil altplantasyonun yoğunluğu artırarak yaptığını öne sürmüşlerdir [10].



**Şekil 3.9:** Alt-plantasyondaki temel proseslerin şematik gösterimi[10].

$Sp^3$  tipi hibritleşme için öngörülen altyüzeye penetrasyon için gerekli enerji penetrasyon eşiği olarak adlandırılır. Penetrasyon eşik değeri, gelen iyonun kalıcı arayer açması ve bağ yapmış atomun yer değişimini sağlayacak minimum enerjiden



çekme etkisi yapan yüzey bağlanma enerjisinin çıkarılmasıyla hesaplanmaktadır. Yüzeyi geçip içeriye girebilecek enerjiye sahip iyon lokal yoğunluğun artışına ve dolayısıyla  $sp^3$  bağ oluşumunu sağlayacaktır. Eğer iyon enerjisi çok daha fazla ise, bu enerjinin az bir kısmı yüzeyden içeriye penetrasyon için kullanılacak yaklaşık %30 ' u da atom yerdeğişimlerinde kullanılacak ve geri kalan kısmı ise ısı olarak açığa çıkacaktır. Açığa çıkan ısı gevşemeye yol açarak  $sp^3$  bağlarının kaybına neden olur. Şekil 3.9' da altplantasyonda oluşan 3 farklı mekanizmanın şematik çizimi gösterilmiştir [10].

### **3.3 İnce Film Biriktirme Yöntemleri**

#### **3.3.1 İyon demeti tekniği**

Bu yöntemle EBK film üretimi kimyasal buhar biriktirme yönteminde kimyasal tabanlı prosesle işleyen mekanizmanın aksine orta dereceli enerjiye sahip karbon ya da hidrokarbon iyonlarının fiziksel prosesle işleyen mekanizmadır. Burada ki mekanizma grafit katottan sıçratma ile elde edilen plazmadan ya da hidrokarbonun plazma içerisinde iyonize edilmesi ve bu iyonize olmuş plazma kaynağından bias potansiyeli vasıtasıyla iyon demetinin özütlenmesidir. Bu yöntemin dezavantajı ise %2-10 arasındaki düşük iyon-nötr atom oranıdır. 100-1000 eV arasındaki enerjiye sahip iyon demeti en iyi etkiyi yaratır.

#### **3.3.2 Seçili kütleli iyon demeti tekniği**

Bu yöntemde grafit hedeften elde edilen karbon iyonlarının  $e$  elektrik yükü ve  $m$  iyon kütlesi olmak üzere sabitlenmiş  $e/m$  oranına sahip olanları 5-50 kV'luk manyetik filtrelerden geçirilerek ayrıştırılır. Daha sonra bu ayrıştırılan iyonlar elektrostatik lensler aracılığıyla istenilen enerji seviyesine yavaşlatılarak kaplanılacak yüzeye odaklanırlar. Bu yöntemin avantajı kolaylıkla kontrol edilebilir biriktirme ürünleri ve enerjisine karşı 0.001 Angstrom/s seviyesindeki çok düşük biriktirme hızı ve yüksek maliyeti dezavantajıdır.

#### **3.3.3 Sıçratma tekniği**

Düşük 'sıçratma verimi'ne sahip grafit hedefin arkasına yerleştirilen mıknatıslar vasıtasıyla plazmanın iyonizasyon derecesinin artırılıp -genellikle Ar plazması kullanılır- grafit hedefin D.A. ya da R.F. güç uygulanarak sıçratılmasıdır. plazma içerisine hidrojen ya da metan ilavesiyle hidrojenlenmiş elmas benzeri karbon filmler

elde edilebilir. Grafit hedeften Ar iyonlarının demeti kullanılarak yapılan sıçratma tekniği de iyon demeti destekli biriktirme olarak adlandırılır. Birçok malzemenin sıçratma için kullanılabilmesi ve çok yönlülüğü bir avantaj iken düşük iyon/nötr atom oranı ise dezavantajdır. Fakat yüksek iyon/nötr atom oranlı yöntemleri geliştirilmiştir.

#### **3.3.4 Katodik ark tekniği**

Düşük gerilimli, yüksek akım yoğunluklu grafit katoda karbon ateşleyici elektrotun yüksek vakumda dokundurulup çekilmesiyle  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  'e varan yüksek iyon yoğunluklu enerjik plazma oluşturulur. Oluşan arkta ark akımı olarak adlandırılan temel akım anoda gelen elektron akımıdır. Katottan gelen bu elektron akımıyla biriktirme hızı doğru orantılıdır. Filtrelenmiş katodik vakum ark yönteminde pozitif yüklü iyonlar manyetik alanda yönlendirilerek partiküllerden ayrıştırılırlar. Yüksek iyonize olmuş enerjik plazma, oldukça dar enerji dağılıma sahip iyonlar ve düşük maliyetle 1 nm/s gibi bir yüksek biriktirme hızı filtrelenmiş katodik vakum ark yönteminin avantajlarıdır. Kaplanacak altlığa uygulanan dc ya da rf bias potansiyeli gelen iyonların enerjisini artırmada kullanılmaktadır. Ark oluşturma daha iyi filtrelemeye olanak sağlayan darbe şeklinde ya da sürekli şekilde olabilir.

#### **3.3.5 Darbeli lazer biriktirme tekniği**

Darbeli lazer uyarıcılar yoğun plazma oluşumuyla malzemeleri buharlaştırmak için kullanılan çok kısa sürelerde yüksek enerji vererek yüksek sıcaklık superiletkenlerden sert kaplamalara kadar geniş malzeme aralığında film biriktirme için kullanılırlar. Ortalama iyon enerjisi hedef bölgeye yoğunlaştırılmış lazer akısıyla doğru orantılı olarak değişir. Film birikimi plazmanın altlığa doğru yayılmasıyla gerçekleşir.

#### **3.3.6 Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme tekniği**

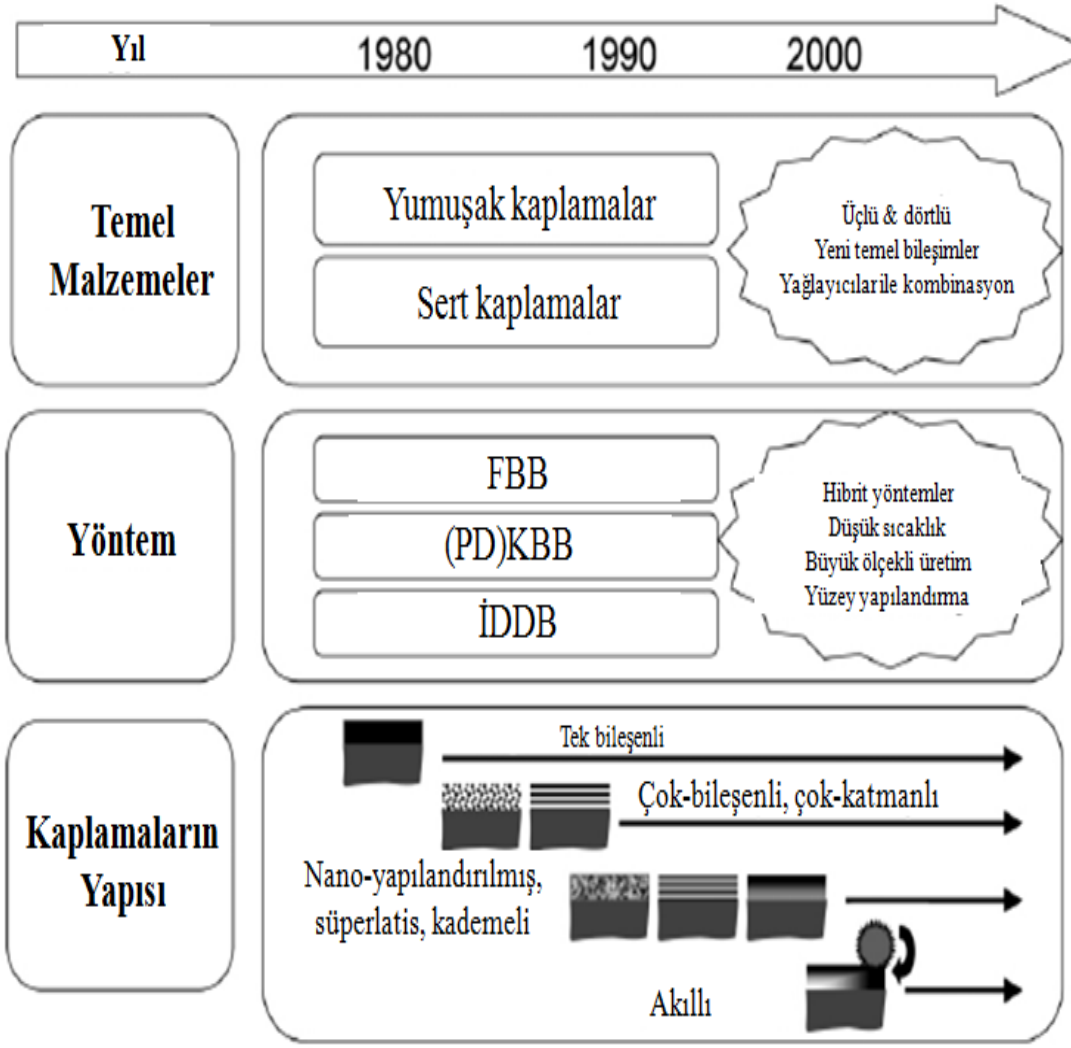
İki farklı alana sahip elektrotlara uygulanan R.F ya da D.A. güç ile reaktör içerisindeki gazların oluşturduğu plazmanın, radikalleri parçalamasıyla elde edilen ince film biriktirme yöntemidir. Elmas benzeri kaplama için mümkün olan en düşük basınçta çalışmak plazmadaki iyon-radikal oranını en yüksek seviyeye artırır aynı zamanda plazma içerisindeki çarpışmaları da azaltacağı için dar bir aralıkta iyon enerji dağılımı elde edilir. Geleneksel PDKBB yönteminde düşük basınçta çarpışma

kısa mesafede olacağı için plazmayı sınırlandıran, elektronun kat ettiği mesafeyi artıran ve iyonizasyon verimini artıran manyetik alan kullanılır. Plazmayı tanımlayan iki temel özellik iyonizasyonu artıran elektron sıcaklığı ve plazma enerji dağılımını etkileyen plazma yoğunluğudur. Bu teknikte kullanılan karbon kaynağı gazın hidrojen-karbon oranı elde edilen filmin mekanik özelliklerini direk olarak etkiliyor [10].

### 3.4 İnce Film Özellikleri ve Tribolojisi

Katı yağlayıcıların kullanımındaki neden ilk olarak belirli şartlar altında çok düşük aşınma ve sürtünme göstermeleridir. Katı yağlayıcılar temel olarak sertliklerini 10 Gpa' dan düşük ya da yüksek olmasına göre yumuşak veya sert kaplama olarak adlandırılırlar.

Şekil 3.10' da katı yağlayıcı film ve tribolojik uygulamalarda kullanılan kaplamaların tarihsel gelişimi verilmiştir. Birinci nesil kaplamalar tek katman ve çoğunlukla tek faz içermektedir. Ticari olarak başarıya ulaşmış kaplamalara örnek olarak TiC, TiN, CrN, CrC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiAlN, TiCN, DLC, W<sub>2</sub>C, WC/C, MoS<sub>2</sub>, elmas, yumuşak metal ve bazı polimerler verilebilir. Buradaki katı yağlayıcıların özellikleri katmanlı yapılarından kaynaklanmasına karşı her durumda tamamen aynı özellikleri sergilememektedirler. Grafit yağlayıcının düşük sürtünme göstermesi için su buharı gerekirken, MoS<sub>2</sub> için su buharı onun yağlayıcı özelliğini çok kötü etkilemektedir. PTFE, poliimid ve naylon gibi yağlayıcı bazı polimerler hem kütleli hem de ince film yapı olarak kullanılmaktadırlar. İkinci nesil kaplamalar çok katmanlı veya çok bileşenli olarak tasarlanmıştır. Çok bileşenli kaplamalar 2 veya daha fazla yapıdaki tane, partikül veya fiberlerden teşekkül iken çok katmanlı olanlar 2 veya daha fazla birbirini katmanlı şekilde birbirini tekrarlayan yapılardan oluşmaktadır. Eğer buradaki katmanların kalınlığı nanometre seviyelerindeyse 'süperlatis' olarak isimlendirilirler. Her bir katmanın sertlik, tokluk ya da yapışmayı artırıcı etkilerinden faydalanarak yapılan tasarımlarıdır. Üçüncü nesil kaplamalar aşamalı değişimli, süperlatis ve nano yapıli olarak tasarlanmışlardır. Bu kaplamalarda fonksiyonel olarak geçişler ya da tokluğu ve sertliği artıracak şekilde nano yapılar matriks içerisine gömülerek tasarlanır. Dördüncü nesil kaplamalarda ise akıllı kaplamalardır. Bunlar 'bukalemun' ya da 'uyumlanabilir' kaplamalar olarak adlandırılırlar. Sıcaklığa, basınca ve çevre şartlarına göre değişebilen özellik sergilerler [11].



**Şekil 3.10:** Katı yağlayıcı film ve tribolojik uygulamalarda kullanılan kaplamaların tarihsel gelişimi [11].

Amorf karbon filmlerdeki sertlik ve elastisite modülü değerleri C-C bağı mukavemetine ve ağ yapısındaki ortalama koordinasyon sayısı ile ilişkilidir. Sertlik ve elastik modül farklı yöntemler ile üretilen filmlerdeki artışın eğimi değişse de  $sp^3$  içeriğinin artışıyla doğrusal olarak artış göstermektedir. Elastik modül atomlar arası potansiyelin uyumu ile bağlantılıyken, sertlik ağ yapısındaki mikroyapısal hatalar ile ilişkilidir. Amorf karbon ince filmler üzerine yapılan mekanik çalışmalar sertlik ve elastisite arasında doğrusal bir ilişkinin varlığına işaret etmektedir. Koruyucu kaplamalar için düşük sertlik değeri bir dezavantaj olarak görülmemelidir. İyi bir aşınma davranışı için  $H^3/E^2$  oranının önemli olduğu düşünülmektedir. İnce filmi işlevsiz hale getiren birçok mekanizmanın plastik deformasyon durumunda başladığı bilinmektedir. Dolayısıyla yüksek aşınma direnci için yüksek plastik deformasyon direncinin olması gerekmektedir.

**Çizelge 3:2:** Farklı yöntemler ile üretilmiş karbon temelli ince filmlerin mekanik özellikleri [12].

| Film                                         | Yöntem        | H<br>(GPa) | E<br>(GPa) | Sp <sup>3</sup> | H <sup>3</sup> / E <sup>2</sup><br>(GPa) | H/E    | SK<br>(yük-mN)      |
|----------------------------------------------|---------------|------------|------------|-----------------|------------------------------------------|--------|---------------------|
| a-C zengin sp <sup>3</sup><br>(çok katmanlı) | MS            | 27         | 290        |                 | 0.235                                    | 0.093  | 0.25                |
|                                              |               | 30         | 250        | 80              | 0.44                                     | 0.1231 | 0.2                 |
| a-C<br>(çokkatmanlı)                         | MS            | 24         | 190        |                 | 0.383                                    | 0.1263 |                     |
| a-C zengin sp <sup>3</sup>                   | MS            | 18         | 185        |                 | 0.1704                                   | 0.0973 |                     |
| a-C zengin sp <sup>2</sup>                   | MS            | 8          | 130        | 50              | 0.0303                                   | 0.0615 | 0.35 (0.35)         |
| a-C zengin sp <sup>2</sup>                   | EB            | 4          | 80         |                 | 0.01                                     | 0.05   |                     |
| a-C                                          | DMMS          | 31         | 270        |                 | 0.4087                                   | 0.1148 | 0.25 (0.35)         |
| H:a-C                                        | PDKBB         | 14.371     | 115        |                 | 0.2244                                   | 0.125  |                     |
|                                              |               | 18.551     | 138.1      |                 | 0.3347                                   | 0.1343 |                     |
|                                              |               | 20.9       | 158        |                 | 0.3657                                   | 0.1322 |                     |
| ta-C                                         | S-bend        | 43         | 350        |                 | 0.649                                    | 0.123  | 0.05                |
| ta-C                                         | FKVA          | 30         | 270        | 95              | 0.3704                                   | 0.111  | 0.1                 |
| H: ta-C                                      | EC            | 50         | 300        |                 | 1.389                                    | 1.167  | 0.01-0.12<br>(1-20) |
| a-CN <sub>x</sub>                            | MS            | 18         | 165        | 80              | 0.2142                                   | 0.109  | 0.1-0.3<br>(1-20)   |
| ta-C                                         | FKVA          | 80         | 757        |                 | 0.8935                                   | 0.1057 | 0.1-0.15<br>(1-20)  |
| ta-C                                         | DLB           | 27         |            |                 |                                          |        | 0.07                |
|                                              |               | 36         |            |                 |                                          |        | 0.07                |
|                                              |               | 70         |            |                 |                                          |        | 0.11                |
| Ti:EBK                                       | KADMMS        | 26.4       | 250        |                 | 0.2944                                   | 0.1056 | 0.1-0.4<br>(1-80)   |
| Mo:EBK                                       | MS            | 15.5       | 130        |                 | 0.2203                                   | 0.1192 |                     |
| Ag:EBK                                       | PDKBB         | 11-16      |            |                 |                                          |        | 0.17-0.24<br>(1-20) |
| ta-C                                         | FKVA          | 51.43      | 735        |                 | 0.2518                                   | 0.07   | 0.08-0.14<br>(1-5)  |
| ta-C                                         | OPBD-<br>FCVA | 75         | 700        | 85              | 0.861                                    | 0.1071 |                     |

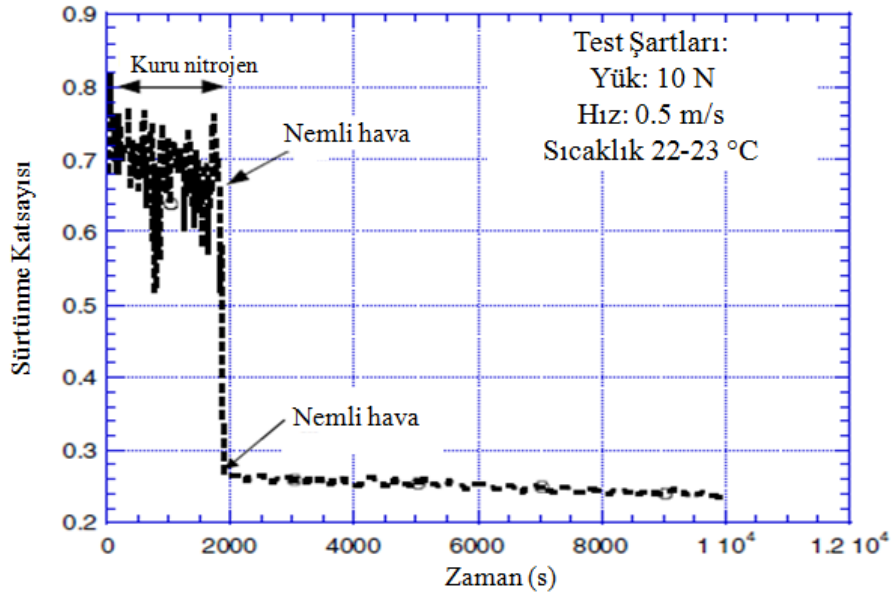
**Çizelge 3.2 (devam):** Farklı yöntemler ile üretilmiş karbon temelli ince filmlerin mekanik özellikleri [12].

|                            |           |      |       |    |        |        |           |
|----------------------------|-----------|------|-------|----|--------|--------|-----------|
| a-CN <sub>x</sub>          | MS        | 5.6  | 80    |    | 0.0274 | 0.07   |           |
|                            |           | 18   | 212.5 |    | 0.1292 | 0.085  |           |
| ta-C çok katmanlı          | OPBD-FCVA | 39   | 270   |    | 0.8137 | 0.144  | 0.12      |
| a-C                        | KADMMS    | 24   | 200   |    | 0.3456 | 0.12   | 0.1       |
| a-C (geçişli darbeli Bias) |           | 66   | 320   | 60 | 2.80   | 0.2063 | 0.1       |
| H:a-C                      | İDDB      | 9    |       |    |        |        | 0-0.6     |
| Ti:a-C                     | PCVD      |      |       |    |        |        | 0.05-0.1  |
| Si:ta-C                    | FKVA      |      |       |    |        |        | 0.23      |
|                            |           |      |       |    |        |        | 0.12-0.24 |
|                            |           |      |       |    |        |        | 0.12-0.3  |
|                            |           |      |       |    |        |        | 0.1-0.25  |
| a-CN <sub>x</sub>          | FKVA      | 65   | 280   |    |        |        |           |
|                            |           | 40   | 200   |    |        |        |           |
| a-C                        | Sıçratma  | 39.2 | 166   | 41 |        |        | 0.15-0.25 |
|                            |           | 42.5 | 169   | 40 |        |        | 0.22-0.28 |
|                            |           | 37.9 | 182   | 34 |        |        | 0.2-0.3   |

İnce filme yükleme esnasında  $H^3/E^2$  oranının yüksek değerde olması yüksek elastik davranışa karşılık gelirken  $H^3/E^2$  oranının düşük olması ise yüksek plastik davranışa karşılık gelmektedir. Çok katmanlı amorf karbon filmlerin plastik deformasyona karşı direnci için  $H^3/E^2$  oranı 0.235-0.8137 arasında ve kademeli darbeli biası ile biriktirilen filmler için de 2.8 olarak belirtilmiştir. Amorf karbon filmlerin direngenlik, sertlik ve yoğunluk ( $\rho$ ) arasındaki ilişki hala tam olarak anlaşılamamıştır. Bunun tam olarak anlaşılabilmesi için sertlik, elastisite ve yoğunluk arasında bağlanma modelinin geliştirilmesi gerekmektedir. Fakat bunun yapılabilmesi için aşılması gereken zorluklardan biri sertliğin malzemenin atomsal yapısı ile direkt ilişkisi olmayan mühendislik parametresi olarak tanımlanmasıdır. Kopma sırasında elementel yapılar arasındaki potansiyel enerji eğrisiyle sertlik değeri ilişkilendirilmelidir. Polikristalin malzemelerde kristal hataları plastik davranışlar üzerine önemli etkiye sahiptir ve bu hatalar birbirleriyle etkileşim halindedirler.

Amorf karbon yapıdaki hatalar tek değildir aynı zamanda nano ölçeğe kadar incek şekilde homojen olarak dağılmışlardır. Bunlar bağ açıları ve bağ uzunluğundaki düzensizlikler, hidrojenlenmiş yapıdaki kesintiler, aromatik ya da alofenik kümelenmelerdeki düzensizliklerdir. Dolayısıyla amorf karbon malzemelerin sertliği bağlanma modeliyle kapsamlı bir şekilde açıklanamamıştır. Bununla birlikte malzemenin sertlik değeri yapıdaki hatalardan elastik modülden daha fazla etkilenmektedir. Çizelge 3.2’ de farklı yöntemler ile üretilmiş karbon temelli ince filmlerin mekanik özellikleri gösterilmiştir [12].

EBK filmlerin alaşımlanması, hidrojen içeriğinin miktarı,  $sp^2/sp^3$  oranı gibi iç faktörlerin yanında fiziksel, kimyasal ve karşılıklı yüzeylerdeki mekanik etkileşim gibi dış etkilere sürtünme davranışlarını etkilemektedir. Bunların yanında test şartlarındaki uygulanan yük, hareketin tipi, hız, mesafe ve bunun gibi diğer parametrelerden de güçlü olarak etkilenmektedir. Filmin pürüzlülüğü ile sürtünme ve aşınma katsayısı arasında doğru orantılı bir ilişki mevcuttur. Amorf karbon filmler altlığın yüzey pürüzlülüğünü taklit ederek büyüme gösterirler. Dolayısıyla orjinel altlık yüzeyi pürüzlü olan bir malzemenin sürtünme katsayısı değeri daha pürüzsüz yüzeye sahip olan altlığa nazaran daha yüksek olacaktır.



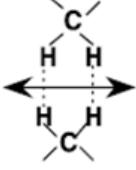
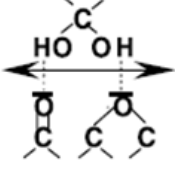
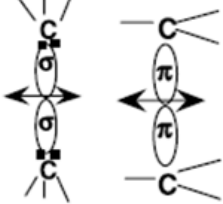
**Şekil 3.11:** Ta-C filmin tribolojik davranışına nemli havanın etkisi [13].

Temas halinde birbirini üzerinde hareket eden yüzeylerdeki kimyasal etkileşimin sürtünme üzerine güçlü bir etkisi vardır ve adhezif etkini en önemli kaynağı bağ yapmamış  $\sigma$  bağlarıdır. EBK filmlerin ultra-yüksek vakum ve yüksek sıcaklıkta

yüzeyde aktif olan  $\sigma$  bağları dolayısıyla sürtünme katsayısının 1 ' den büyük olduğu bildirilmiştir. Şekil 3.11' den görüldüğü gibi kuru nitrojen ortamında sürtünme katsayısı yaklaşık 0.7 iken nemli ortamda bu değer keskin bir düşüşle 0.3'lere kadar inmektedir çünkü kuru nitrojen ortamında  $\sigma$  bağları karşı yüzey ile etkileşim halindeyken nemli ortamda bu bağlar oksijen ve su moleküllerinin vasıtasıyla pasifize edilmiştir. Birbiri üzerinde kayan EBK filmler arasında Van der Waals kuvvetleri ( $\pi - \pi^*$ ), kapiler kuvvetler ve elektrostatik etkileşimler gözlenmektedir ve bu etkiler adhezyonu dolayısıyla sürtünmeyi artırmaktadır. Şekil 3.12' de EBK filmlerin sürtünme davranışlarıyla ilişkili bağ tipi ve enerjileri özetlenmiştir [13].

| EBK'nın Tipi       | H:a-C         | H:a-C ya da a-C | Hidrojenlenmemiş EBK |
|--------------------|---------------|-----------------|----------------------|
| Sürtünme aralığı   | < 0.02        | 0.1-0.2         | > 0.5                |
| Etkileşimin doğası | Van der Waals | Hidrojen        | $\sigma$ ya da $\pi$ |
| Enerji (eV/bağ)    | 0.08          | 0.2             | 0.4-0.8              |

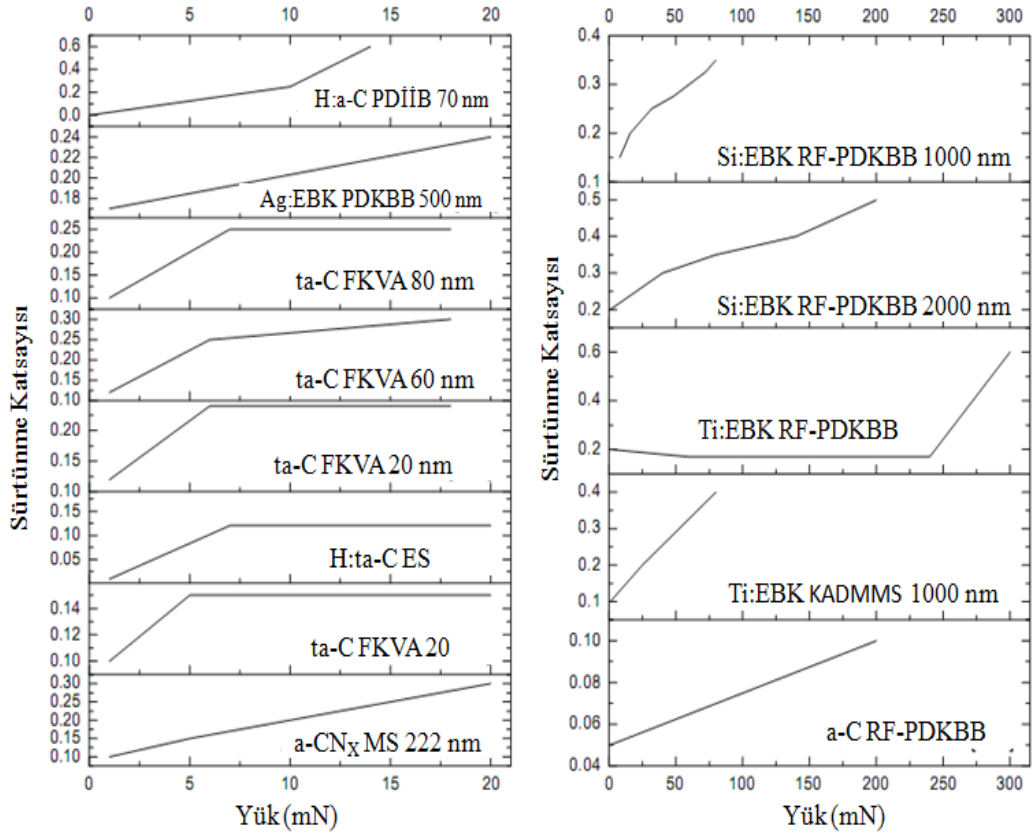
|                            |                                                                                                                  |                                                                                                        |                                                                                                 |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Etkileşimin şematik çizimi |  <p>İnert çevre ya da UYV</p> |  <p>Nemli ortam</p> |  <p>UYV</p> |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|

**Şekil 3.12:** EBK filmlerin sürtünme davranışlarıyla ilişkili bağ tipi ve enerjileri [13].

Amorf karbon ince filmlerin yapışma, sürtünme ve aşınma gibi özelliklerini yarı-kantitatif olarak görölse de çizik testiyle fikir sahibi olunabilmektedir. Film/altlık sisteminde altlığı çizen ucun civarında oluşan gerilmeler oldukça karmaşık ve ayrılmayı tanımlayacak gerilmeleri belirlemek de zordur. Tribolojik uygulamalarda kullanılan malzemelerin performanslarını belirlemek için sürtünme katsayısı kullanılan parametreler arasındadır. İki yüzeyin birbirleriyle karşılıklı hareketinde sürtünme katsayısı enerji tüketimine neden olmaktadır. Bir çok uygulamada yağlayıcılar ya da MoS<sub>2</sub> gibi kendi kendine yağlamalı yağlayıcılar kullanılmaktadır. Son yıllarda ise ta-C filmlerin katı yağlayıcı olarak kullanılmaları artmaktadır. Şekil



3.13' de, farklı tip ve yöntemlerle üretilen amorf karbon filmlerin farklı yüklemelerdeki sürtünme katsayıları değişimleri gösterilmektedir.

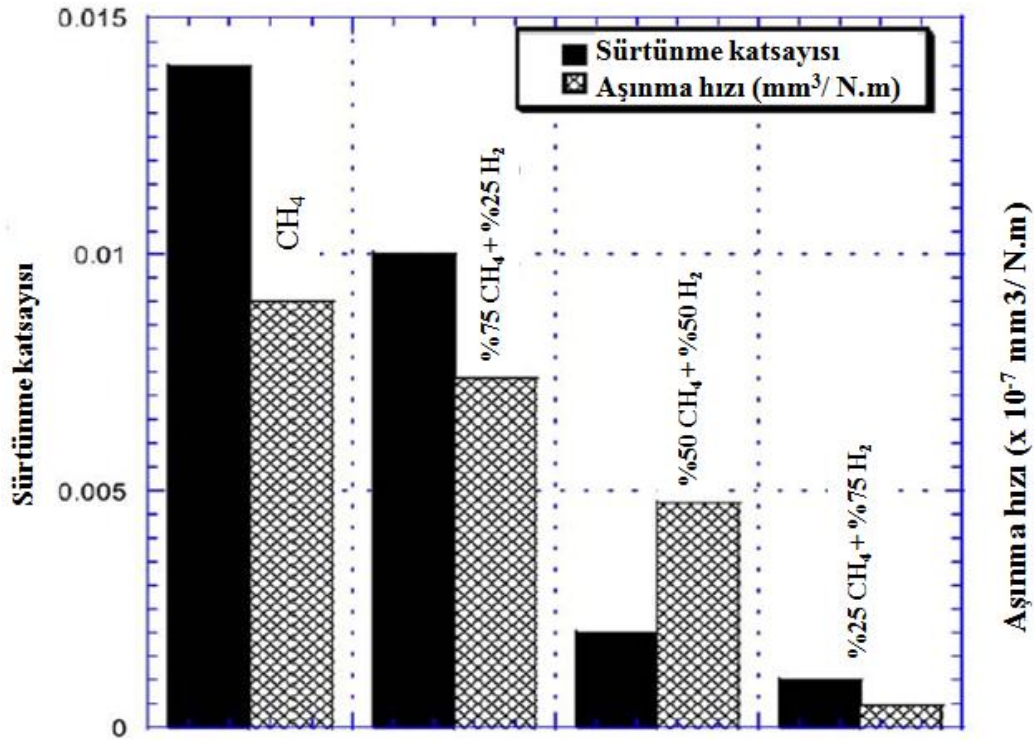


**Şekil 3.13:** Farklı tip ve yöntemlerle üretilen amorf karbon filmlerin farklı yüklemelerdeki sürtünme katsayıları değişimleri [12].

Sert kaplama ve yumuşak altlık eşleşmesinde altlık kritik öneme sahiptir. Altlıkta oluşan plastik deformasyon filmde plastik deformasyona ya da kırılmalara yol açabiliyor. Sert film-sert altlık eşleşmesinde ise plastik deformasyon minimumdur ve kırılma çizik testinin baskın değeridir. Çizik testinde kullanılan batıcı ucun tipi de önemli parametrelerden biridir. Karbon temelli ince filmlerin yük değişimiyle sürtünme katsayısı arasındaki ilişkiyi gösteren çalışmalara ilgi daha azdır. Birkaç gurubun yaptığı karbon temelli ince filmlerin nano-çizik performanslarının sürünme katsayıları arasında buldukları sonuçlar şekil 3.13 ' de özetlenmiştir. Yapılan çalışmalar uygulanan yükün karbon temelli filmlerin tribolojik performansına önemli etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmalar karbon temelli ince filmlerin nanomekanik ve nanotribolojik özelliklerinin bağlanmalarıyla ve yapılarıyla ilişki olduğu gözlemlenmiştir. Elastik modül ve sertliğin deneysel verileri vasıtasıyla farklı yöntemlerle üretilen ve farklı tipteki amorf karbon yapıların nanomekanik

özelliklerinin yoğunluk ile doğrusal bir bağıntı da olduğu ancak elastik modülün yoğunluğa bağımlılığının sertlikten daha hassas olduğu görülmüştür. Filmlerin elastik toparlanmalarının yoğunluk ve hibritleşme ile bağlantılı olduğu bulunmuştur. Filmlerin azalan  $sp^3$  içeriğiyle toparlanma mükemmel değil iken ta-C filmler için mükemmeldir dolayısıyla  $sp^2$  içeriği toparlanmanın derecesi için çok önemlidir. Literatürde var olan sonuçlar değerlendirildiğinde karbon temelli filmler içerisinde ta-C filmler yüksek H-E kombinasyonu, düşük sürtünme katsayısı, yüksek elastisite, yüksek yüklemelerde plastik deformasyon ve yüksek yüklemeli çizik testi değerleriyle tribolojik uygulamalar için iyi bir adaydır [12].

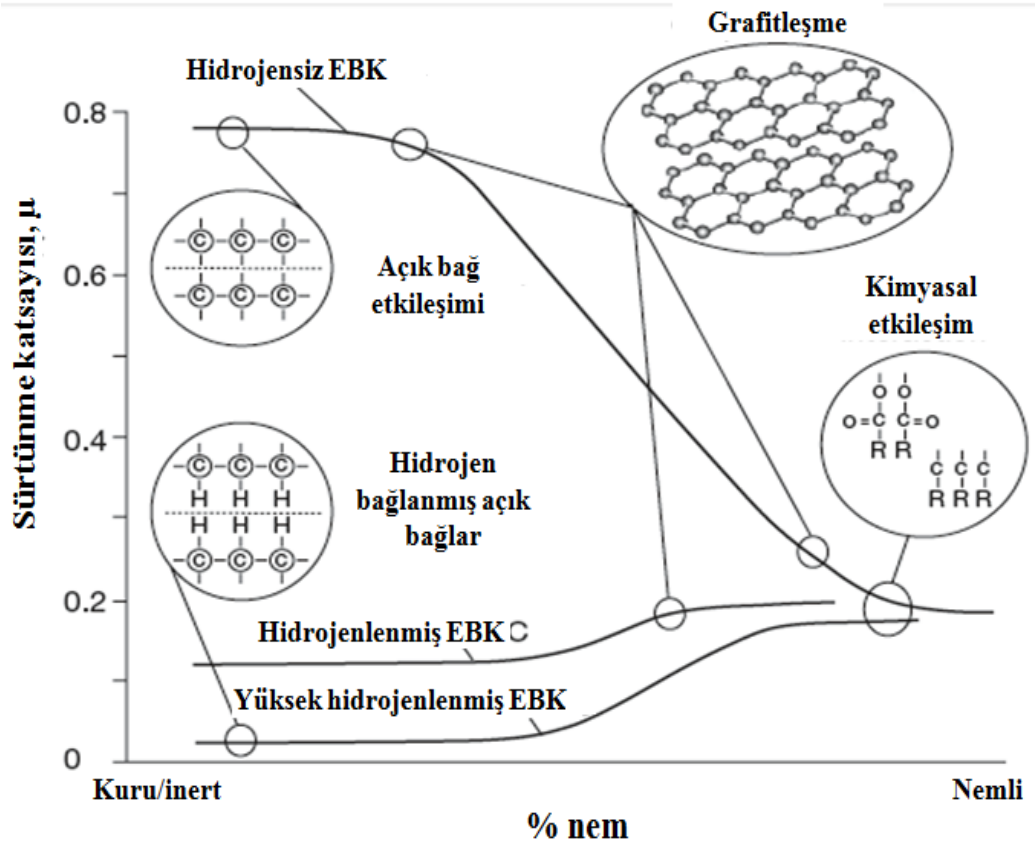
EBK filmlerde düşük sürtünme ve aşınma sağlayan yüksek kimyasal inertliğe PDKBB yönteminde kimyasal gaz kaynağının ve biriktirme parametrelerinin etkili bir şekilde kontrolüyle ulaşılabilmektedir. Film yüzeyinde bağ yapmamış  $\sigma$  bağlarını pasifize edebilmek için gerekli olan ekstra hidrojenin kaplama içinde var olmasını plazma içerisindeki hidrojen miktarını artırarak sağlayabilir.



**Şekil 3.14:** Kullanılan gaz kimyasının EBK filmin sürtünme ve aşınmasına etkisi (test şartları: yük:10 N, hız: 0.5 m/s) [14].

PDKBB yönteminin hidrokarbon gaz kaynağı olarak metan, asetilen, etilen ya da etan kullanılabilmektedir. Asetilenden elde edilen EBK film yüksek sertlik gösterirken zayıf hidrojen ve  $\sigma$  bağlarından dolayı kötü tribolojik özellikler

göstermektedir. Metandan elde edilen EBK filmlerin hidrojen miktarı yüksek olduğundan daha düşük sürtünme katsayısı değerleri elde edilmektedir. Süper düşük sürtünme katsayıları elde edebilmek için hazne içerisine ek hidrojen gönderilmesi şartlardan biridir. Şekil 3.14’ de farklı hidrojen içerikli gazların plazmasından elde edilen EBK filmlerin sürtünme ve aşınma davranışları özetlenmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi hidrojen sürtünme ve aşınma davranışları üzerine önemli etkiye sahiptir. Plazmadaki hidrojen içeriğinin artışıyla sürtünme katsayısının ve aşınma hızının düştüğü açıkça görülmektedir [14].



**Şekil 3.15:** Nem oranına göre sürtünmeyi kontrol eden mekanizmalar [3].

EBK filmin farklı çevre şartlarında ve değişen nem oranında sürtünme ve aşınma davranışları farklılık gösterdiği bilinmektedir. Şekil 3.15, tribolojik etkileşimleri kontrol eden mekanizmaları ve sürtünme davranışlarını göstermektedir.

Kuru ve inert çevre şartlarında EBK filmin tribolojik performansını yapı içerisindeki hidrojen miktarı tanımlıyor. Nemli havada açık  $\sigma$  bağları su molekülleri, oksijen ya da hidrojen gibi adsorblayıcılar tarafından pasifize edilmektedir. Hidrojen içermeyen filmlerde grafitleşme olduğu gözlenmektedir. Grafitin düşük sürtünme gösterebilmesi için sıkı paketlenmiş atom düzlemleri arasında kaymayı sağlayacak

suju adsorblaması gerekmektedir. Dolayısıyla grafitleşmenin olduğu kuru ortamda yüksek sürtünme katsayısı gözlenecektir [3].

### 3.5 Uygulama Alanları

EBK filmler ilk olarak otomotiv, demir dışı malzemelerin işlenmesinde ve traş bıçaklarında aşınma uygulamalarında kullanılmaya başlıyor. Daha sonra EBK'lerin ayarlanabilir band genişliğinden dolayı elektronik uygulamalarda kullanılabilmesi amacıyla araştırmalar yapılıyor. Hidrojenlenmiş ya da hidrojenlenmemiş amorf karbon filmlerin yüksek miktarda band hatası içerdiği keşfedilmesine rağmen elektronik uygulamalarda kullanımları bulunmaktadır. EBK filmlerin birçok sert kaplama olarak nitelendirilen TiN, CrN ve TiCN gibi malzemelerden daha sert olmasından dolayı ve düşük yüzey pürüzlülüğü, oda sıcaklığında üretilebilmesi, düşük sürtünme katsayısı göstermesi ve mükemmel mekanik özellikler göstermesi onu geleneksel kaplamalara göre çok avantajlı duruma getirmiştir. Otomotiv uygulamalarında adhezif aşınma en çok karşılaşılan durumdur. Adhezif aşınma sürtünme katsayısının çok keskin bir şekilde artmasına neden olduğundan uygulamada problemlere yol açmaktadır. Bunun yanında abrasif aşınma da çok yaygın bir durumdur. EBK filmlerin düşük sürtünme katsayısı göstermesi malzemenin kullanım ömrünü artırmaya tek başına yeterli değildir. Ancak EBK filmler abrasif ve adhezif aşınmaya dayanıklı sert, tok ve yağlayıcı özellikleriyle otomotiv endüstrisinde ideal bir yere sahiptir. Otomotiv sanayide dişlilerde, pompa pistonlarında, kompresör vanalarında, yakıt püskürtücülerde, akslarda ve dalıcı pistonlarda kullanılmaktadır. EBK filmlerin yüksek yoğunluğa sahip olması ( $2.0-3.2 \text{ g/cm}^3$ ) ve korozyona karşı direnci onların difüzyon bariyeri olarak içecek kutularında kullanımının önünü açmıştır. İnce ekran görüntüleme teknolojisinde kullanılan sıvı kristalle görüntülemede yavaş ve karmaşık üretim prosesleri ve görüntüleme açısı gibi problemlerle karşılaşmıştır. EBK yapı alan emisyonu görüntüleme yapan elektronik sistemlerde kullanımı araştırılmıştır. EBK filmlerde düşük elektron afiniteli ve yüksek yalıtkan karakter gösteren  $sp^3$  hibritleşmesinden gelen emisyon ve yüksek iletkenlik ve yüksek elektron afinitesi gösteren  $sp^2$  hibritleşmesi emisyon için elektronların tünellenmesini sağlıyor. EBK filmlerin bu özelliği onların görüntüleme sistemlerinde kullanılmasını sağlıyor. Elektronik saniyede belli bir seviyenin üstündeki gerilimlerde akım geçiren ara parçalara ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel olarak bunlar amorf silikon, silikon oksit ya da silikon nitrür gibi malzemelerden

üretilmektedir. Amorf karbon filmlerin bu parçalarda dielektrik aracı olarak kullanımı incelenmiştir. Hidrojenlenmiş amorf karbon ya da ta-C ince filmler silikon tabanlı metal/yalıtkan/metal anti-fuse cihazlarına alternatif olacağı düşünülmüştür [15].

EBK filmlerin triboloji uygulamalarında biyomedikal alanda kullanımlarında onlardan düşük sürtünme katsayısı ve düşük aşınma hızı istenirken kaplamanın sertliğinin karşı tarafın aşınmasına neden olmayacak şekilde olması istenir. Amorf karbon yüzeyde yapı elmas ya da grafit şeklinde de bağlanmış olsa yüzey hidrojen atomları tarafından düzenlenmektedir. Özellikle hidrojen atomlarının yüzeye polimerik olarak bağlanmasında karşıt yüzeye adhezyon minimuma düşmektedir. Bunun yanında sert kaplamaların yüzey pürüzlülüğü eğer karşı taraf yumuşak bir yapıdaysa onun aşınma davranışını çok güçlü bir şekilde etkilemektedir. Tam kalça ve diz protezlerinde aşınmaya bağlı olarak partiküller açığa çıkmaktadır. Bu durum protezin hijyeninin kaybına , kemik erimesi ve ağrılara sebep oluyor. Son birkaç on yıldır EBK filmler ile bu problemin üstesinden gelmek için araştırmalar yapılıyor. Uygun şartlarda yapılan çalışmalar EBK filmlerin düşük aşınma hızı gösterdiği, alüminanınkinin neredeyse yarısıydı, ve seramik malzemelerin kırılmadan kaynaklı risklerini de azalttığı gözlenmiştir. Bunun yanında metallerin vücut sıvısında korozyonu ve çözölmeleri EBK kaplamalar ile düştüğü gösterilmiştir. Kalp kapakçıklarında geleneksel olarak düşük sıcaklık izotropik karbon malzemelerden üretilmektedir fakat yüzeyde oluşabilen çatlaklar kırılma riskini taşımaktadır. Dolayısıyla bu kırılma malzemeler ile trombojenik olmayan sert karbon filmlerin metal yüzeylere kaplanması ilgi çekmiştir. Yayınlanmış bütün çalışmalar EBK'nin kalp kapakçığı uygulamaları için umut verici olduğunu gösteriyor. Kontakt lenslerde yüzeyde biyofilm oluşumunu düşürebilmek için EBK film kaplama çalışmaları olumlu sonuçlar vermiştir. Mikro-cerrahide kullanılan operasyon mikroskoplarından yansıyan ışığın EBK' un siyah renkli olmasıyla düşürülmesinin çok büyük yararı olacağı bir çok araştırmacı tarafından dile getirilmektedir [16].

Elmas benzeri karbon yapının germanyum üzerine kaplama olarak kullanımı ilk olarak 1970' lerde önerilmiştir. Germanyum kızılötesi geçirgenlik için iyi bir adaydı ama atmosfer ortamında hızlı bir şekilde kullanılamaz hale gelmekteydi. Cam üzerine kaplanan EBK filmlerin değişik ortamlarda denemeler yapılmasıyla pencere ve lens gibi uygulamalarda endüstriyel olarak kullanımına başlanmıştır. Aynı şekilde çinko sülfürlü pencereleri yağmurun çarpma yıkımından korumak için de

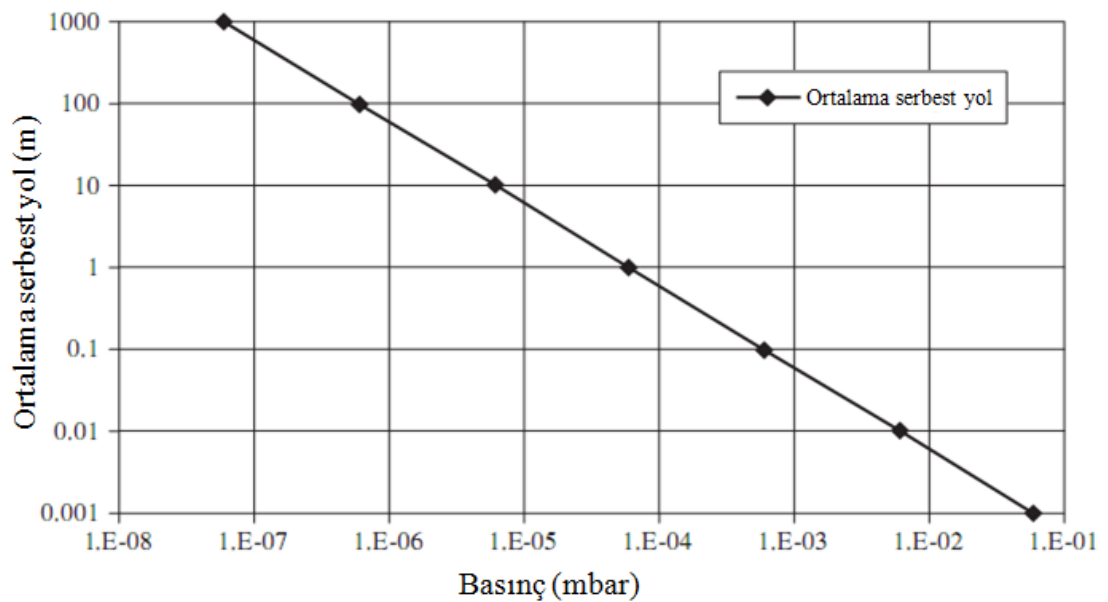
kullanılmıştır. Termal görüntüleme sistemlerinde kullanılan alüminyum aynalar atmosfer ortamında zamanla bozulmaktadır. Bu sorunu çözmek için kullanılan SiO<sub>x</sub> koruyucu kaplamalarında güçlü absorpsiyona sahip olması EBK filmlerin bunların yerini almasını sağlamıştır. EBK filmlerin sert ve kimyasal olarak dayanıklı olmasından dolayı çizik ve kimyasal ataklara karşı koruyucu olarak kullanılabilmesine olanak sağlıyor. EBK filmlerin hidrofobik ve düşük sürtünme katsayısı göstermeleri aşınmaya dayanıklı parçalara ihtiyaç duyulduğunda aşınma hızını oldukça düşürmektedir. Optik ve manyetik depolama araçlarında kullanımları mevcuttur [17].

Ultra ince EBK filmler manyetik depolama cihazlarındaki disk ve başlıkların yüzeylerinde koruyucu tabaka olarak kullanılıyor. EBK ince filmler, manyetik ortamı ve başlığı korozyondan ve oksidasyondan koruyacak difüzyon bariyeri göreviyle sağlayabiliyor. Aynı zamanda üstün tribolojik özelliklerinden dolayı manyetik depolama cihazlarında oluşacak aşınma ve yıkımlara karşı da direnç sağlıyor. Manyetik bilgi depolama yoğunluğunu artmasından dolayı hard disklerdeki manyetik bilgi depolama hacminin artırmak için yapılması gereken yağlayıcı katman kalınlığının, kutup uçları resesyonunun ve kayma uçuş yüksekliğinin düşürülmesi gerekmektedir. Dolayısıyla yüksek yoğunluklu bilgi depolama cihazlarında ultra ince EBK film kullanmak oldukça büyük bir avantaj sağlamıştır [18].

EBK filmlerin yerçekimi dalgalarının belirlenmesi için kullanımlarının uygun olduğu gösterilmiştir. Lazer yerçekimi dalga girişim ölçerlerin ultra yüksek vakum ortamında çalışması gerekiyor. Tüp içerisine gelen ışığın saçılmasından dolayı oluşan gürültülerden kaçınabilmek için gaz çıkış hızının artmadığı ‘siyah’ kaplamalar ile işlenmesi gerekiyor. Yapılan çalışmalar ultra yüksek vakumda EBK filmlerin yerçekimi dalga dedektörlerinin tüp yüzeylerinde kullanımlarının uygun olduğu belirtilmiştir [19].

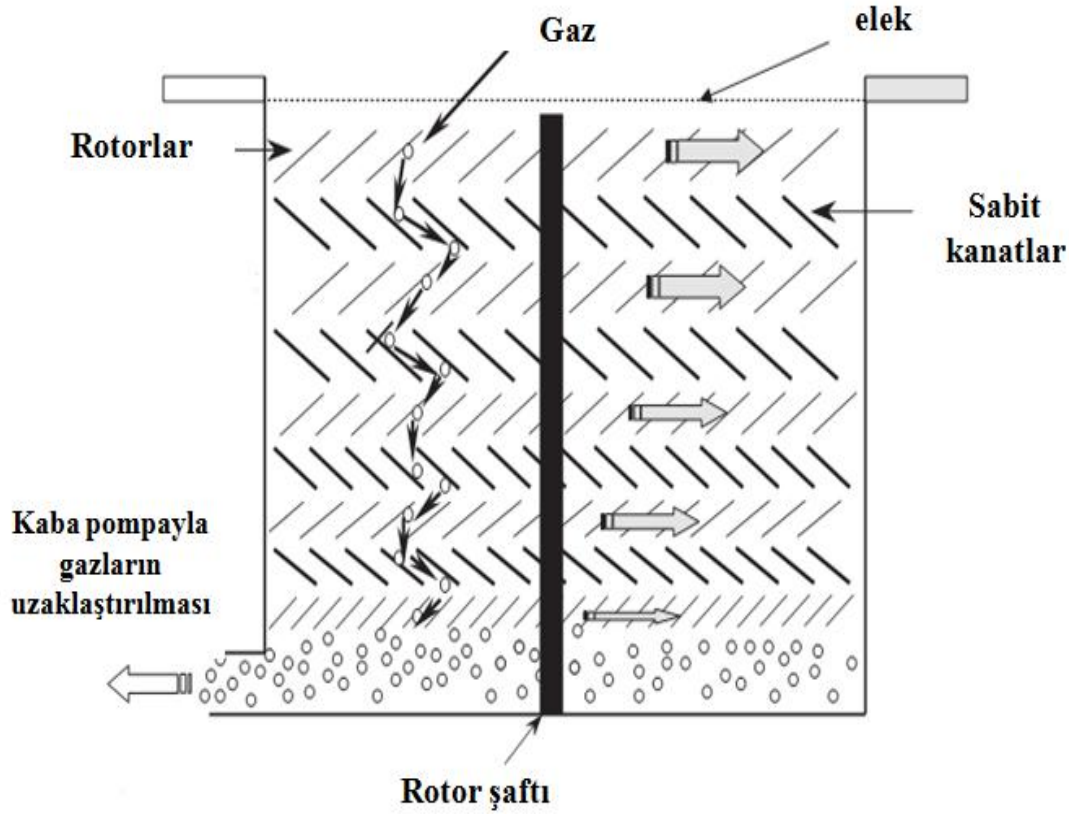
#### 4. VAKUM ORTAMINDA ELMAS BENZERİ KARBON İNCE FİLM KAPLAMA

Vakum ortamında kaplama yapmamızın temel olarak 2 sebebi var. Bunlardan biri reaktif gazların kontrolünü sağlamak diğeri ise gas atomlarının/moleküllerinin çarpışmalarını kontrol etmek. Reaktif gazların kontrolüyle kaplamada oluşabilecek kirlilikler engellenir. Gaz ortamındaki parçacıkların çarpışmalar sonucunda başlangıçta sahip oldukları enerjilerini en üst seviyede koruyarak kaplanacak altlığa gelmeleri istenir. Vakum ortamında kaplama yaparak parçacıkların aldığı ortalama serbest yol ve her bir katman oluşumu için geçen süre ile kazanımlar elde edilir. Gaz partikülleri hareketleri esnasında diğeri partiküllerle çarpışarak enerjilerini kaybeder ve yönlerini değiştirirler. Partiküllerin aldıkları ortalama serbest yol partiküllerin boyutuna, sıcaklığa ve basınca bağlı olarak değişir. Şekil 4.1’ de basınç ile ortalama serbest mesafe arasındaki ilişki görülmektedir. Vakumun derecesi yükseldikçe partiküllerin aldıkları ortalama yol artmaktadır. Aynı ilişki her bir katmanın oluşması için gereken zamanda da gözlenmektedir. Yani yüksek vakuma çıkıldıkça her bir katmanın oluşması için gereken zaman artmaktadır. Daha yavaş biriktirme prosesinde kaplamadaki kirlilik seviyesi artabilmektedir.



Şekil 4.1: Basınç-ortalama serbest yol ilişkisi [20].

Birçok farklı yöntemle yüksek vakum oluşturulabilmektedir. Turbomoleküler pompalar yüksek vakuma çıkmak için kullanılan araçlardan biridir. Turbomoleküler pompalar bir şaft üzerinde yüksek hızlarla dönen seri şekilde peş peşe sıralanmış birçok kanattan ve sabit duran kanatlardan oluşmaktadır. Şekil 4.2' de bir turbomoleküler pompanın şematik çizimi gösterilmektedir. Turbomoleküler pompanın temel çalışma prensibi şu şekildedir. Yüksek hızla dönen açılı kanatlara çarptırılan moleküller ileri ve aşağıya doğru yönlendirilirler. Daha sonra burada sabit duran açılı yerleştirilmiş kanatlara çarptırılarak sonraki dönen rotora yönlendirilir. Dolayısıyla sıkıştırılan gaz molekülleri pompanın tabanına doğru yönlendirilir. Tabana itilen gaz molekülleri kaba pompa vasıtasıyla uzaklaştırılır. Rotorların dönme hızı çoğunlukla ses hızının altında kalacak şekilde sınırlandırılır. Küçük çaplı rotorlar 100000 rpm in üzerine kadar çıkarılabilirken daha büyük çaplı rotorlar 10000 rpm in altındaki hızlarla dönerler. Turbomoleküler pompalar difüzyon pompalarına kıyasla daha az kirlilik içerirler. Fakat bazı durumlarda rulmanlarda yağlayıcı kullanılabilir. Bu da sistemde kirlilik oluşmasına neden olabilir. Çok hassas temizlik gerektiren durumlarda yağlama gerektirmeyen manyetik rulmanlı turbomoleküler pompalar kullanılabilir [20].



Şekil 4.2: Turbomoleküler pompanın şematik gösterimi [20].



#### 4.1 Doğru Akım Plazma

İçerisinde gaz bulunan bir tüpe belli bir mesafeyle birbirinden ayrılmış anot ve katot elektrotlarına yeterli potansiyel uygulandığında ‘plazma’ ya da ‘ışılıtlı deşarj’ olarak adlandırılan parlak ışık saçan bir hal alır. Birincil elektronlar plazmayı kararlı hale getiren ikincil elektronları ve iyonları üretmek için atomlarla ya da moleküllerle çarpışırlar. Elektronların ve iyonların farklı kütlelerinden kaynaklanan hız farkı plazmada farklı ışık şiddeti alanlarının oluşumuyla gözlenebilir. Plazmayı daha iyi açıklayabilmek için Şekil 4.3’ de verilen akım-potansiyel eğrisinin grafiğini detaylı şekilde incelemek gerekir [20].

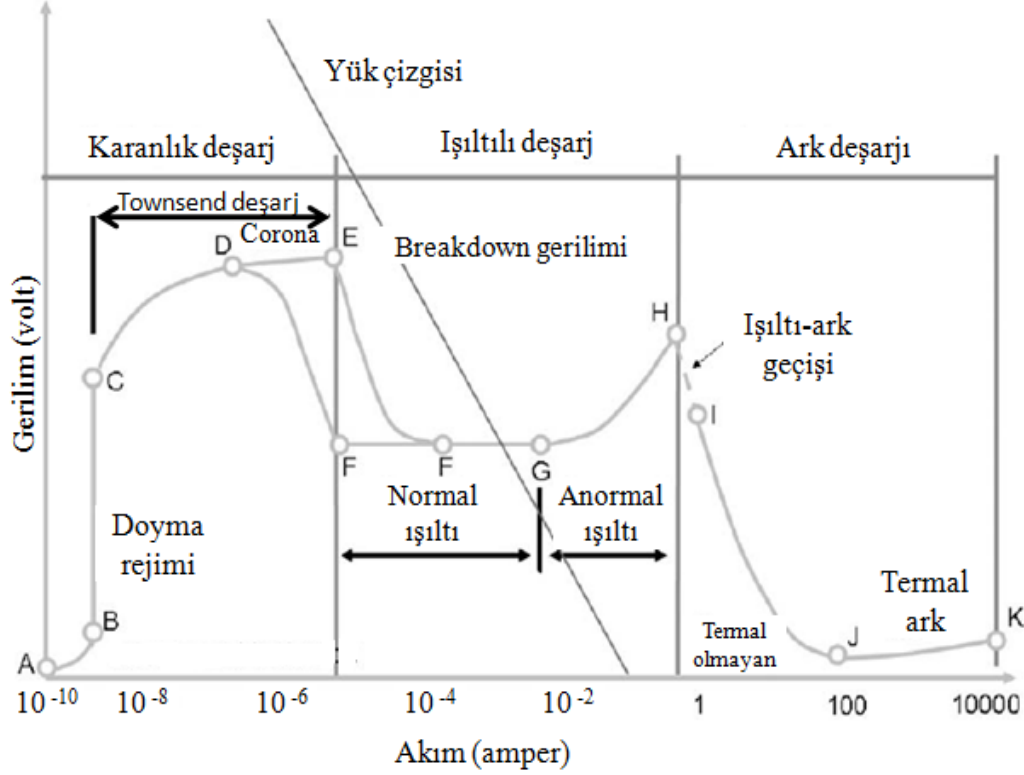
Akım-potansiyel grafiğinin karakteristiği anot-katot arasındaki mesafeye ve basınca bağlıdır. Deşarj sırasında oluşacak akım-potansiyel, deşarjın yapısı ve deşarjın başlaması için gerekli sınır gerilimi gibi faktörler kullanılan gazın çeşidine, kullanılan elektrotların geometrisine ve malzemesi gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir.

Genel olarak 3 bölgeye ayrılmış olan akım-potansiyel grafiğindeki A-E eğrisinin olduğu bölüm görünür ışık yaymadığı için ‘karanlık deşarj’ olarak adlandırılmaktadır. A-B arasında, zayıf elektrik akımı üreten elektrik alandan dolayı oluşan iyonizasyondan elde edilen elektron ve iyonlar elektrotlara doğru hareket ederler. B-C arasında gerilim artırıldığında ise artan iyonizasyondan dolayı daha yüksek oranda elektron ve iyon elektrotlara ulaşmaya başlar. Yeteri kadar yüksek bir gerilim uygulandığında elde edilen bütün elektron ve iyonlar elektrotlara ulaştığı için gerilim artmasına rağmen akım sabit kalmaktadır. ‘Townsend deşarj’ olarak adlandırılan bölgede akımdaki artışın kökeni elektrik alan boyunca ivmelendirilmiş orijinal elektronların şiddetli iyonizasyonudur.

D-E arasındaki ‘Corona deşarj’ da eğer akım yeteri kadar yüksekse ‘ışılıtlı deşarj’ gözle görülür duruma gelecektir. Fakat akım yeteri kadar yüksek değilse Corona karanlıktır. Bu bölge polimer yüzeylerdeki bağları kırıp daha aktif bir yüzey elde etmek için kullanılmaktadır.

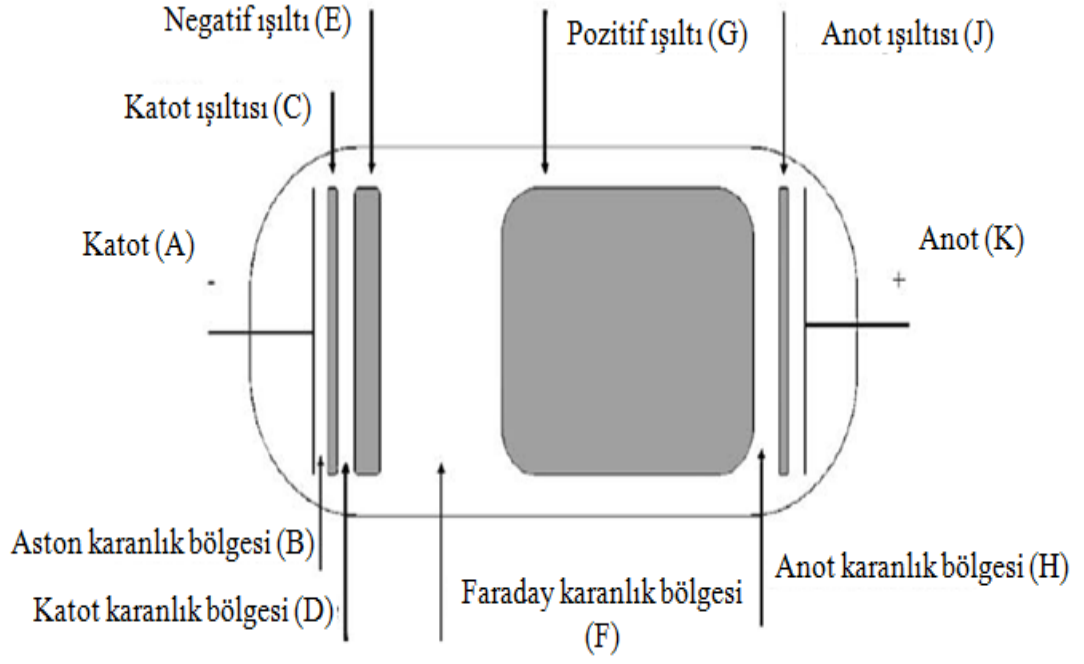
E noktasına gelindiğinde uygun yüksek değerdeki elektrik alanda foton ve iyon çarpmalarının sonucu olarak katottan saçılan ikincil elektronların eklenmesiyle şiddetli düşüş oluşacaktır ve E noktasındaki akım önemli oranda artabilmektedir. Belirtilen gerilimde gazın parçalanma eşik değeri aşılabacak ve ‘normal deşarj’ rejimi

olan F-G arasına geçilecektir. Belirli gaz ve elektrot malzemesi için eşik gerilimi değeri Paschen Kanunu tarafından formüle edilmiştir. Plazma yoğunluğunun oldukça yüksek olduğu bu bölge görünür olarak parlak olduğu için ‘ışılıtlı deşarj’ olarak adlandırılır. Aşağıdaki şekilde plazmanın karakteristik akım-gerilim eğrisi verilmiştir [21].



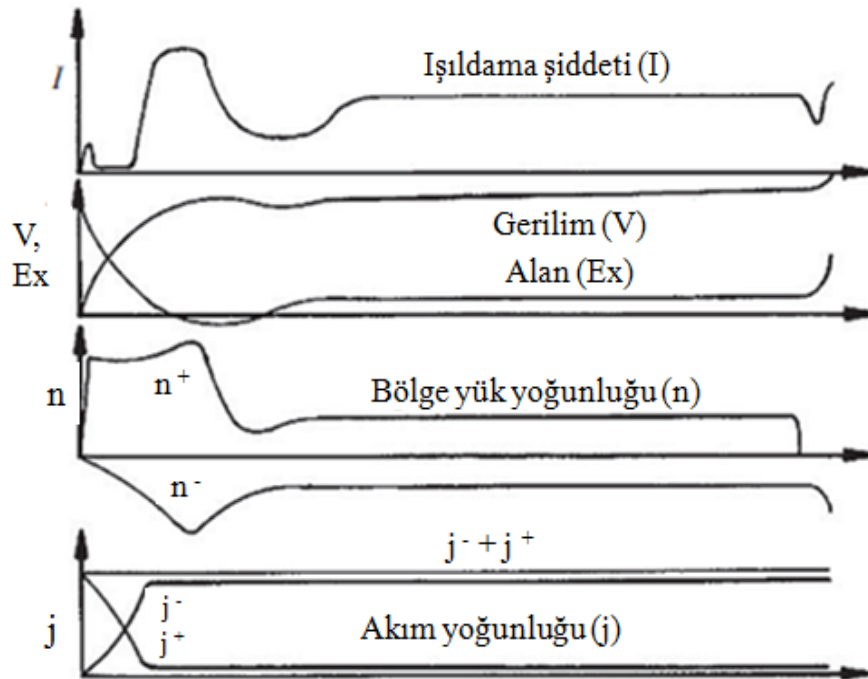
**Şekil 4.3:** Plazma deşarjının karakteristik akım-gerilim eğrisi [21].

Özellikle düşük basınçlarda deşarj boyunca sıralı olarak oluşan karanlık ve aydınlık bölgeler şekil 4.4’ de gösterildiği gibi bazı özel isimlerle adlandırılmaktadır. Tipik olarak birkaç santimetre olan ‘Aston karanlık bölge’ de uygulanan gücün çoğu dağıldığı için gerilim düşüşlerinin çoğu bu bölgede olmaktadır. Işıltılı deşarj katotun bir kısmında oluşursa bu duruma normal ışıltılı deşarj modu deniliyor. Bu durumda elektrotlardaki akım yoğunluğu deşarj voltajından bağımsızdır ve sabit voltajda plazmanın çevrelediği kısım akım artışı vasıtasıyla artıyor. G noktasından sonra artan akım ile plazma tam olarak katodu çevrelemesiyle potansiyel artıyor ve tipik olarak sıçratma biriktirmesinin yapıldığı abnormal ışıltılı deşarj bölgesine geçiş yapıyor. Gelen iyonlarla ısınmaya başlayan katot H noktasında termoiyonik olarak elektronlar yayıyor. Bu durumda eğer güç kaynağının iç direnci düşük ise plazma rejimi ark bölgesine kayıyor [21].



**Şekil 4.4:** Işıltılı deşarj yapısının şematik gösterimi [21].

Şekil 4.5’ de plazma oluşumunda gözlenen farklı bölgeler gösterilmiştir. Bu bölgeler potansiyel değişimlere, farklı elektriksel yük yoğunluğuna, farklı akım yoğunluğuna ve farklı ışık şiddetine sahip olabilmekteler. Katot karanlık bölgesinin yük değeri, elektronların iyonlardan çok daha yüksek mobiliteye sahip olmasından dolayı daha fazla iyonun var olması nedeniyle pozitiftir.



**Şekil 4.5:** Plazma karakteristiğinin şematik gösterimi [20].

Şekilde C harfi ile gösterilen nötr iyonlardan oluşan katot ışıması ve şekilde E harfi ile gösterilen negatif ışmalı bölge arasında kalan E harfi ile gösterilen akım taşıyan elektronların ve iyonların üretildiği bu bölge çok önemlidir. Bu bölge katot ya da Crookes karanlık bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölgenin genişliği ortamın basıncıyla ters orantılı olarak değişmektedir. E bölgesi yüksek derecede iletken ve çok hafif bir potansiyel düşüşü gözlenir. Negatif parlak bölgeden gelip D bölgesi boyunca ivmelenen iyonlar ile katottan sökülmiş ikincil elektronlarda D bölgesi boyunca ivmelenerek karşılıklı geçişirler. Bu karşılıklı geçişmelerin olduğu bölge en fazla iyonlaştırıcı çarpışmanın olduğu bölgedir [20].

#### 4.2 Darbeli Manyetik Sıçratma

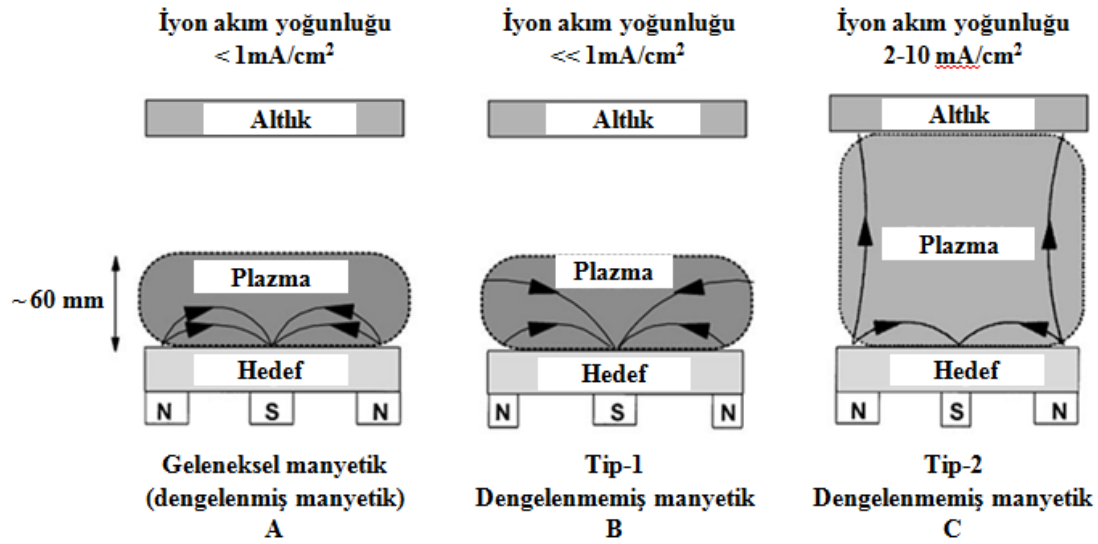
Sıçratarak film biriktirme yöntemi hedef malzemenin iyon bombardımanına maruz bırakılarak altlık üzerine kaplanmasıyla oluşan momentum transferine dayalı fiziksel buhar biriktirme yöntemidir. Bu yöntemde ortama reaktif gaz verilerek oluşturulan plazmayla bileşik halinde ince film üretimi çoğunlukla tercih edilmektedir. Hedef malzemeden sıçratılan atomların kinetik enerjisi onların bağ yapma enerjilerinden çok daha yüksek olduğundan dolayı bu etki oluşacak film yapısını ve film büyüme kinetiğini önemli oranda etkileyebilmektedir. Sıçratma esnasında hedef üzerine gelen enerjik partiküllerin hedef yüzeyinden ne kadar atom koparabildikleri arasındaki oran bu yöntem için önemli bir faktördür. Birçok araştırmacı enerji, hedef ve gelen atom arasındaki ilişkiyi tanımlayan eşitlikler önermişlerdir. Bunların arasında P. Sigmund tarafından önerilen polikristal ve amorf malzemelerin sıçratılmasındaki ‘sıçratma verimi’ teorisi en çok kabul edilendir ve aşağıdaki formülasyonda gösterilmiştir:

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E}{U_s} \quad (4.1)$$

Burada  $E$  gelen atomun/iyonun enerjisi,  $M_1$  ve  $M_2$  sırasıyla gelen ve hedef atomun kütleleri,  $U_s$  yüzey bağlanma enerjisi ve  $\alpha$  iyon enerjisine ve  $M_2/M_1$  oranına bağlı olarak değişen boyutsuz bir katsayıdır. Hedef yüzeyden atom koparabilmek için ilk olarak momentum transferindeki çarpışma için  $U_s$  yüzey bağlanma enerjisi olarak tanımlanan yüzey bariyerinin aşılması gerekmektedir. Denklem 4.1 de momentum transferi ve yüzey bağ enerjisi temeline dayanan sıçratma verimi periyodik tablodaki elementler için belirlenebilir fakat farklı malzemelerdeki atomik yoğunluktaki farklardan dolayı momentum aktarımının derinliğindeki değişimler bu değeri



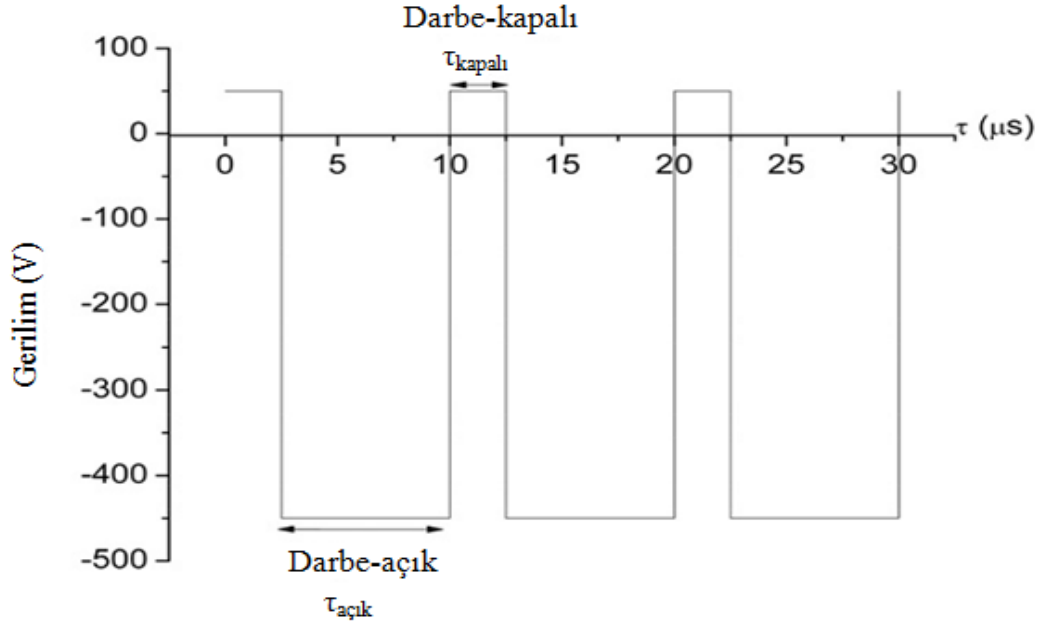
kıyasla artırılmış iyonlaşma verimine daha düşük basınçta ve gerilimde ulaşılır. Şekil 4.7a’da gösterildiği gibi geleneksel manyetik alanda sıçratmada plazmanın genişliği 60 mm ‘ye kadar çıkıyor ve plazmanın dışına yerleştirilmiş altlıklara yeterli iyon akımını sağlayabilmek için altlığı negatif bias uygulanıyor. Bu da ince film de yapısal hatalara, daha az yoğun film yapısına ve yüksek iç gerilmeler neden oluyor. Bu yapısal hatalar ve gerilmeler altlığa negatif bias uygulanmadan görece düşük enerjili yüksek iyon akısı sağlayan dengelenmemiş mıknatıs düzeniyle aşılabılır. Şekil 4.7c’ de gösterilen dengelenmemiş manyetik alan sistemi plazmayı daha geniş alana yaymasını sağlayan mekanizma mıknatısların dış kısımlarındaki kutupların merkez kutuplara göre daha fazla güçlendirilmesidir [22].



**Şekil 4.7:** Geleneksel ve dengelenmemiş manyetik alanda plazmanın şematik gösterimi [22].

Biriktirilmiş ince filmin kalitesi darbeli manyetik alanda sıçratma tekniğinin frekans, çevrim süresi, darbe-açık zamanı, potansiyel, akım gibi parametrelerden etkilenmektedir. Şekil 4.8’ de 100 kHz frekansla uyarılan asimetrik bipolar darbeli sisteminin potansiyel-zaman grafiği görülmektedir. 10  $\mu$ s olan bir tam döngünün %75’i yani 7.5  $\mu$ s’ de darbe-açık olarak adlandırılan negatif gerilim uygulanırken geri kalan 2.5  $\mu$ s ‘lik darbe-kapalı olarak adlandırılan kısımda da pozitif gerilim uygulandığı anlaşılmaktadır. S. Karthikeyan ve arkadaşları darbeli D.A. manyetik alanda sıçratma tekniğinde darbe-kapalı zamanının, akımın ve frekansın eşik gerilim değerini nasıl etkilediğini test etmişlerdir. Sabit atmosfer basıncı, akım ve darbe-kapalı zamanında yapılan testlerde frekans artıkça eşik gerilim değerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Aynı şekilde sabit basınç altında ve sabit akımda 3

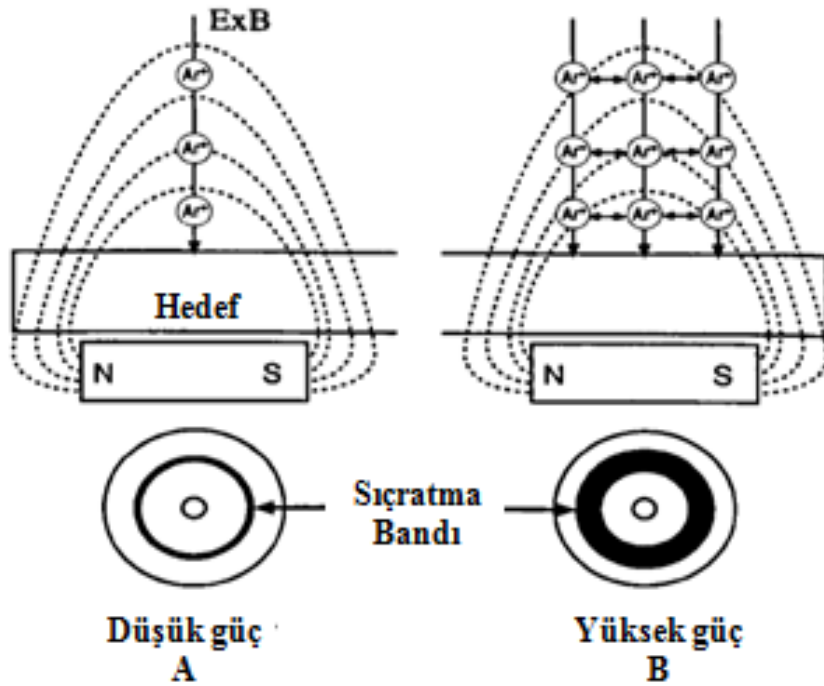
farklı darbe-kapalı zamanı ve artan frekans değerlerinde de tekrarlayıp yine eşik gerilim değerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu prosesin nedenlerini daha iyi anlaşılmasının daha düşük gerilimle daha stabil plazma üretebileceğini böylece hedef ömrünü ve sıçratma performansının geliştirilebileceğini söylemektedirler [23].



**Şekil 4.8:** 0.75  $\mu$ s açık ve 0.25  $\mu$ s kapalı 100 kHz darbeli doğru akım sisteminin gösterimi [23].

Asimetrik bipolar darbeli D.A. tekniği reaktif sıçratma sırasında özellikle iletken hedeften yalıtkan kaplamaların üretilme sürecini optimize etmek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Sıçratma tekniğinde hedeften sökülen atomlar hazne duvarlarına ya da hedefe tekrar birikebiliyorlar. Bu olay saf metallerin sıçratmasında problem olmuyor. Fakat reaktif gaz ortamında film üretiminde hedefe biriken bu atomlar bileşik oluşturarak farklı bir malzeme oluşumu neden oluyor ve hatta oluşan bu film yalıtkan ise problem teşkil ediyor. Hedef zehirlenmesi olarak adlandırılan yalıtkan tabaka oluşumu hedeften atom sıçratılmasını engellediği gibi lokal akım yoğunluklu ani yük boşalmaları ark oluşumuna neden oluyor. Pozitif ve negatif gerilimlerin frekansa göre sıralı ve tekrarlı olarak uygulanmasıyla iyon ve elektronları yönlendirerek hedef zehirlenmesine engel oluyor. Bu proseste uygulanacak frekans ve geri-sıçratmaya sebep olmayacak gerilimler önem kazanmaktadır. Çünkü bir yönde sıçratma yapan potansiyel diğer yönde de yapacaktır. Darbeli D.A., kaplanan filmin üniform olmasına ve karakteristiğine olumlu etki ediyor. Darbeli D.A 'nın yüksek pik-ortalama güç oranından kaynaklanan etki iyonlaşmayı artırarak daha sıcak ve

kimyasal olarak daha aktif plazma oluşturuyor. Manyetik alanda sıçratmada, manyetik alanın ve elektriksel alanın vektörel çarpımlarının maksimum olduğu nokta iyonların çarptığı nokta olacaktır. Yüksek güç oranı hedefe gelen iyon yoğunluğunu artıracak fakat aynı yüklerin birbirine elektrostatik itme kuvveti uygulamasıyla hedefteki sıçratma bölgesi şekil 4.9b' de gösterildiği gibi daha geniş olacaktır. Fakat düşük güç yoğunluğunda gelen iyonlar şekil 4.9a' da gösterildiği gibi sıralı şekilde dizilerek daha dar sıçratma bölgesi oluşturacaktır. Aynı zamanda yüksek güç yoğunluğu daha geniş sıçratma bölgesi vasıtasıyla hedeften daha fazla malzeme sıçratarak gelen iyon ve sıçratılan atomlar arasındaki çarpışma sıklığını artırarak serbest hedef atomlarının iyonlaşmasını artıracaktır. Bu da ince film karakteristiğini ve üniformitesini olumlu etkileyecektir. Asimetrik bipolar darbeleri D.A., yüksek pik-ortalama güç oranına sahip olduğundan bu etkilerin oluşmasına katkı sağlayacaktır [24].

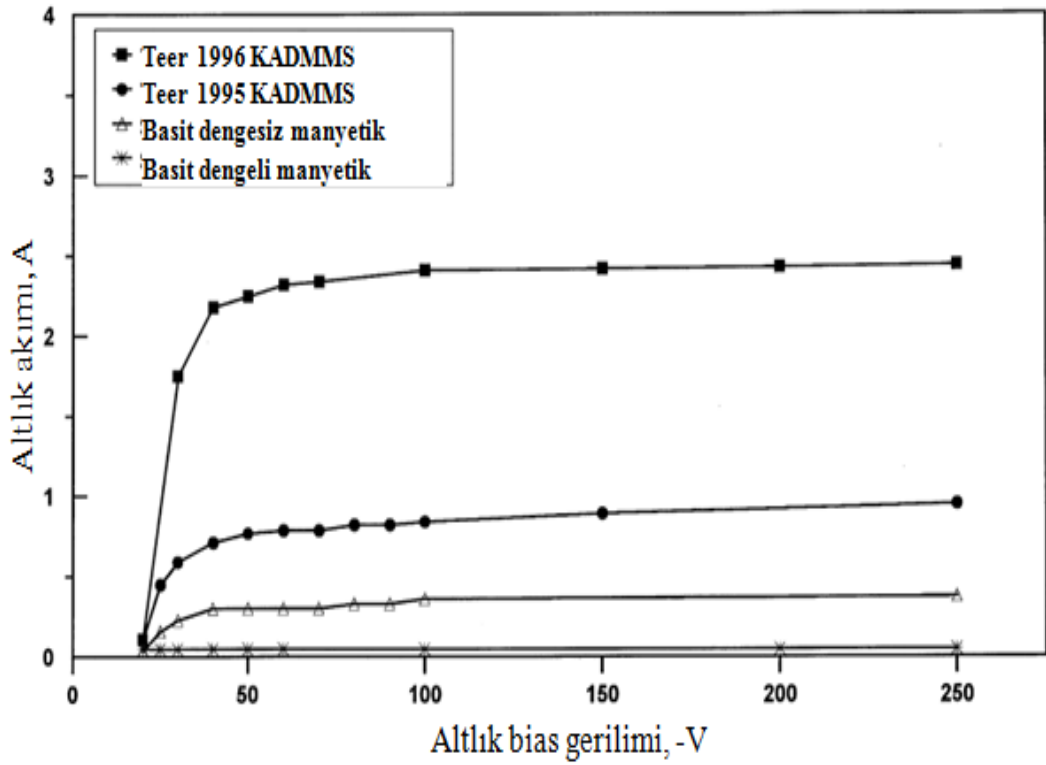


**Şekil 4.9:** Manyetik alanda sıçratmada yüksek ve düşük güçlü tekniklerin şematik gösterimi [24].

Darbe şeklinde olmayan reaktif gaz atmosferinde üretilen filmlerin iletken olmaması durumunda hedef zehirlenmesinden kaynaklanan ark oluşumu filmin kompozisyon, sitokiometri, yüzey pürüzlülüğü, optik ve korozyon özellikleri üzerine olumsuz etkilerde bulunacaktır. Darbeli sıçratma tekniği ise yüksek hızda hatasız seramik ince

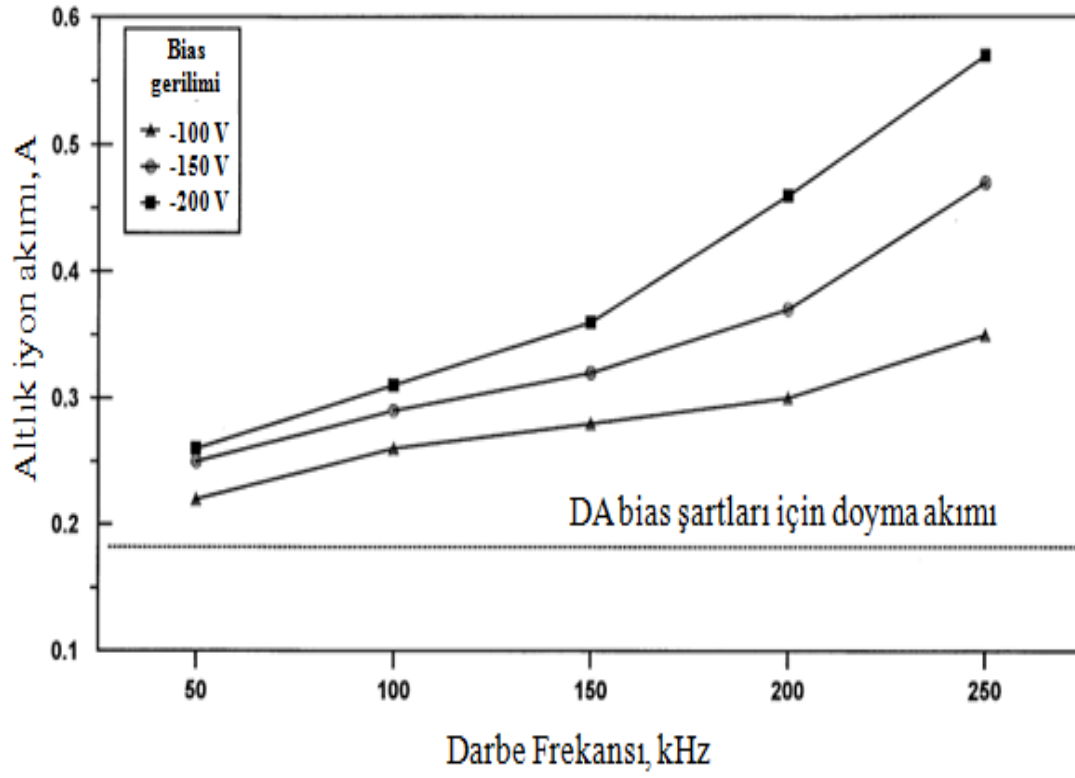


film üretilmesine olanak sağlıyor. Darbeli sıçratmanın genel olarak unipolar ve bipolar olmak üzere 2 tip modu var. Burada hedef zehirlenmesini etkileyen mekanizma ters gerilim uygulayarak ya da gerilimi kaldırarak hedef üzerinde yoğunlaşmış yük dengesini dağıtmaya dayanmaktadır. Darbe şeklinde gerilim uygulama hedef malzemeye uygulandığında önemli katkılar sağladığı gibi altlığa gelen iyon akımını artırmak için altlığa negatif bias uygulamada da önemli katkılar sağlıyor. Şekil 4.10 görüldüğü gibi çeşitli manyetik sıçratma teknikleriyle yapılmış deneylerin akım-potansiyel grafiği çizilmiştir. Altlığa uygulanan negatif bias gerilimi altlığa gelen iyon akımı artırıyor fakat yaklaşık -100 V gibi bir değerde doyuma ulaşıyor ve negatif bias gerilimi artırılrsa da gelen iyon akımı sabit kalıyor.



**Şekil 4.10:** Teer kaplamalar Ltd. farklı manyetik sıçratma sistemleri için akım-gerilim karakteristiği [23].

Teer Coatings Ltd. tarafından yapılan çalışmalar göstermiştir ki bias gerilimini darbe şeklinde uygulamak hem akım doyuma büyüklüğünü hem de negatif bias gerilimi artırıldıkça akım artmaya devam ediyor. Şekil 4.11 'de görüldüğü gibi bu iki etki darbe frekansı artıkça daha belirgin hale geliyor. Bu etkilere neden olan mekanizma henüz tam olarak bilinmese de D.A. plazmaya göre darbeye osilasyondan kaynaklanan daha yüksek plazma yoğunluğu ve elektron sıcaklığı olduğu düşünülüyor.



**Şekil 4.11:** Darbeli D.A. bias şartları için altık iyon akımının bias potansiyeli ve darbe frekansı ile değişimi [23].

## 5. KATKILANDIRILMIŞ ELMAS BENZERİ NANO KOMPOZİT İNCE FİLMLER

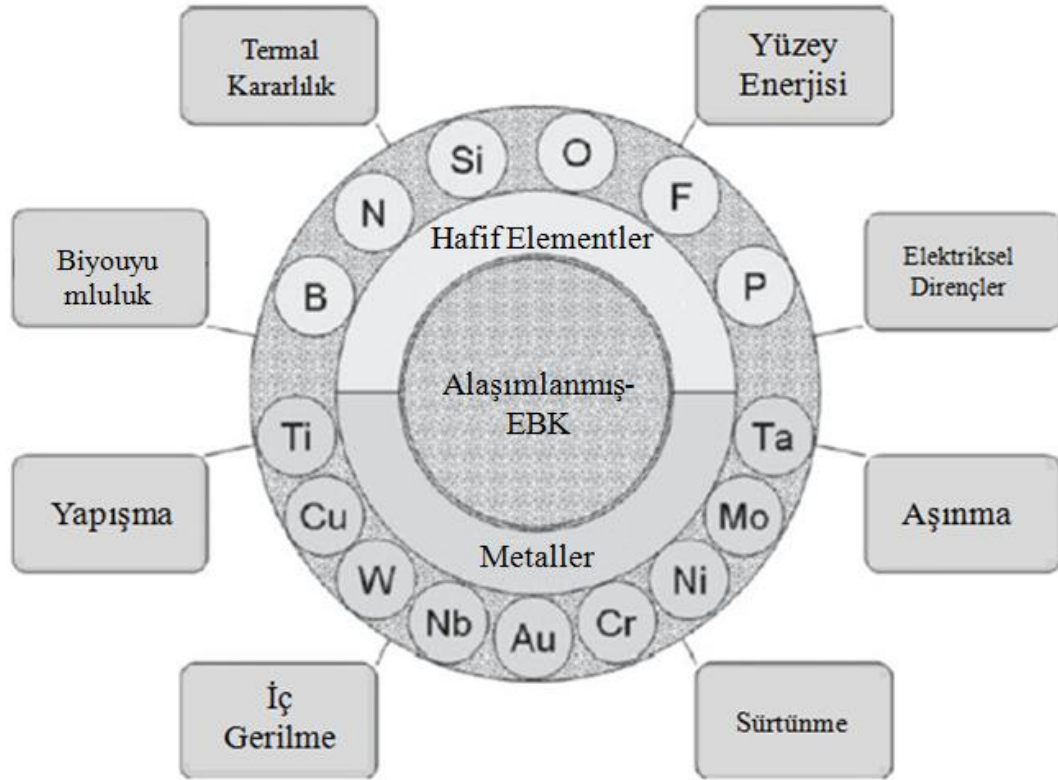
### 5.1 Katkılandırma ve Alaşımlamanın Etkileri

EBK 'lebedeki amorf faz yapısı korunarak Si, Ta, N, Mo, Ti, W, B, F ve benzeri elementler yapıya eklenerek elde edilen kaplamalar ile kaplamanın sertlik, tokluk, iç gerilme, termal kararlılık, elektriksel özellikleri, adhezyon, sürtünme ve aşınma gibi özellikleri geliştirilir. Silisyum ile katkılandırılmış EBK kaplama ile nemli ortam ve ortalama yüklemeler altında 0.1 'in altında sürtünme katsayısına ve  $10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ Nm}^{-1}$  'den düşük yüksek aşınma direnci sağlanmıştır. He ve arkadaşları (2005), EBK kaplamaya bor ve flor katkısı ile teflon kadar hidrofobik ve aynı zamanda 15 GPa sertlik gösteren kaplama elde etmişlerdir. EBK içerisine flor, azot, oksijen, fosfor ve silisyum ilavesiyle kaplamanın yüzey enerjisi değiştirilebilir. Flor ve silisyumun açık bağları ve  $sp^2$  hibritleşmesini engellemesinden kaynaklanan özellikleriyle hidrofobik yüzey elde edilir. Flor katkılı EBK kaplamalar yapışma istenmeyen yüzeyler için kullanılan  $18 \text{ mN m}^{-1}$  düşük yüzey enerjili PTFE' e yakın  $20 \text{ mN m}^{-1}$  mertebesinde düşük yüzey enerjisine sahiptir ve daha sert özellik gösterirler. Azot ve fosfor katkılandırılmış olan EBK' ler ile ise daha hidrofilik yüzeyler elde edilir. Yapay kalp kapakçığı, stent, implantasyon ve diğer ortopedik kullanımları için EBK kaplamaya titanyum ilavesiyle biyo-uyumluluk artırılır.

Hard disk gibi manyetik depolama araçlarında koruyucu katman olarak kullanılan azot katkılı hidrojenlenmiş elmas benzeri karbon kaplamalar azot katkılanmamış olanlara nazaran daha iyi aşınma ve başla-dur döngüleri göstermiştir. Aynı zamanda azot katkılama karbon ince filmlerin termal kararlılığını artırdığı ve artık gerilmeyi düşürdüğü bildiriliyor. Genellikle, metaller EBK kaplamalara hidrokarbon gaz ortamında farklı metal hedefler kullanılarak manyetik sıçratma yöntemiyle, kullanılan metalin konsantrasyonuna ve doğasına bağlı olarak amorf yapı içerisine saf nanokristalin ya da nanokristal metal karbür şeklinde katkılanırlar. Metallerin EBK 'a katkılanması doğası gereği basma şeklindeki iç gerilmesi çok yüksek olan EBK kaplamaların basma gerilmesini düşürmekte ve kaplamanın yapışma özelliğini

artırmaktadır. Eklenen metale göre sürtünme katsayısı çok farklılık gösterse de atomik %30 ‘un altındaki metal katkısı sürtünme katsayısını 0.10–0.25 gibi düşük değerde tutarken %30 ‘un üstündeki metal katkılarının sürtünme katsayısını 0.6 gibi yüksek bir değere yükselttiği bildiriliyor.

Çelik bilya ve dişlilere geçiş metallerinin EBK’ a katkılanmasıyla üretilen kaplamalar ile çelik yapıların kullanım ömürleri artırılmıştır. Aşınmada, karşılıklı yüzeylerin girinti-çıkıntılarının birbirlerini aşındırmalarıyla malzeme yüzeyinden kayıp olmaktadır. EBK’nin doğasından kaynaklanan pürüzsüzlük ile yağlayıcı katmanın hidrodinamik etkinliği üzerine olan yararlı etkisi temas alanını artırıyor ve aşınma hızını azaltıyor [3].

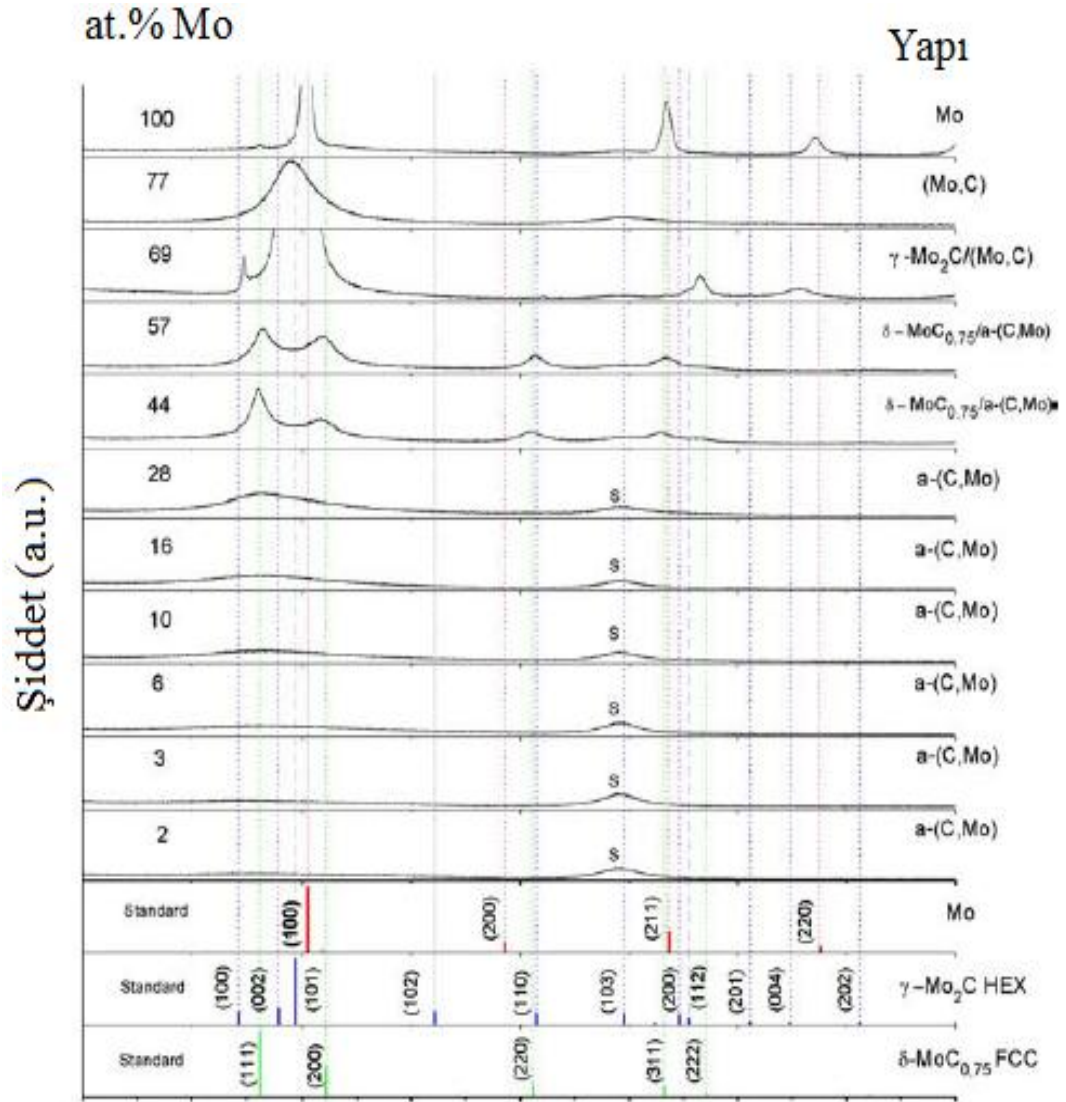


**Şekil 5.1:** Özelliklerin geliştirilmesi için EBK bileşimine eklenen tipik elementler[3].

### 5.1.1 Molibden katkılı elmas benzeri karbon ince filmler

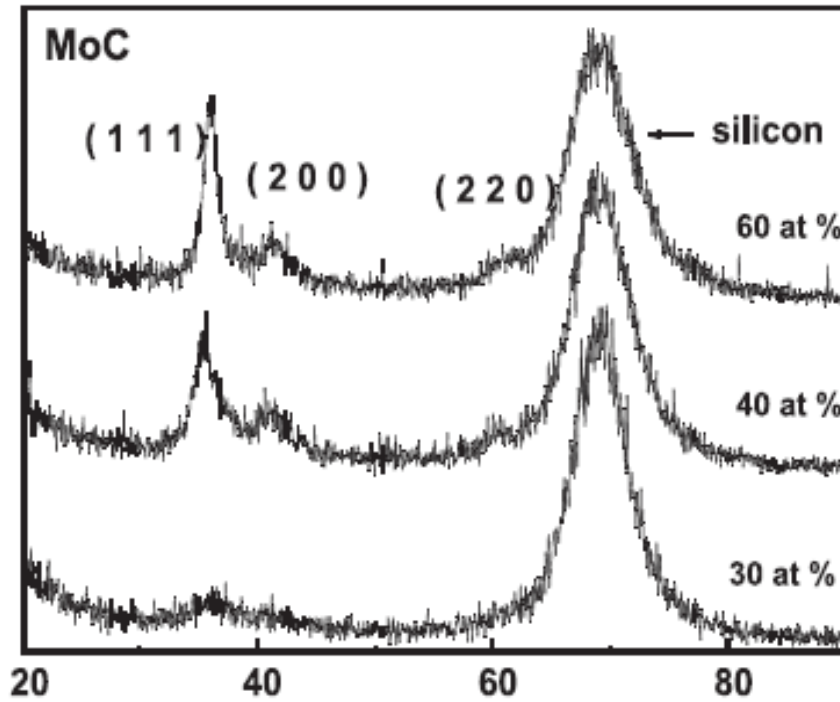
Molibden katkılı elmas benzeri karbon filmler doğru akım dengelenmemiş manyetik alan sıçratma tekniğiyle, sırayla uygulanan darbe modlu ikili filtrelenmiş katodik vakum ark plazma tekniğiyle, metal katodik ark-asetilen ikili plazma tekniğiyle, iyon implantasyonu plazma kaynağı ile manyetik alanda reaktif sıçratmanın kombine edilmesiyle, radyo frekanslı sıçratma gibi birçok farklı yöntemle üretilabilmektedir.

P. Novák ve çalışma arkadaşları doğru akım dengelenmemiş manyetik sıçratma tekniğiyle sıçratma gazı olarak argon kullanarak molibden katkılı elmas benzeri karbon ince filmlerin mekanik özellikleriyle sürtünme katsayısı ve aşınma davranışı arasında ilişki kurmak için çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada farklı oranlarda molibden katkılamaı dairesel grafit hedef içerisindeki molibden hedefin çapını değiştirerek yapmışlardır. Yapı içerisindeki molibden içeriğiyle değişen faz yapılarını incelemişlerdir. Değişen molibden içeriğine göre oluşturdukları grafik şekil 5.2’ de gösterilmiştir. Burada at.%40 Mo’ den sonra kristalin fazların oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Amorf matris içerisindeki Mo içeriği at.% 57’ den büyük ve yaklaşık olarak at.%70’e kadar olan kaplamalarda faz yapısı  $\delta$ -MoC<sub>0.75</sub> iken at.%70’ den sonra  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>C nano kristalin yapıya geçtiğini gözlemlemişlerdir. Bu faz yapılarının da yüzey pürüzlülüğünü güçlü oranda etkilediğini bildirdiler [25].



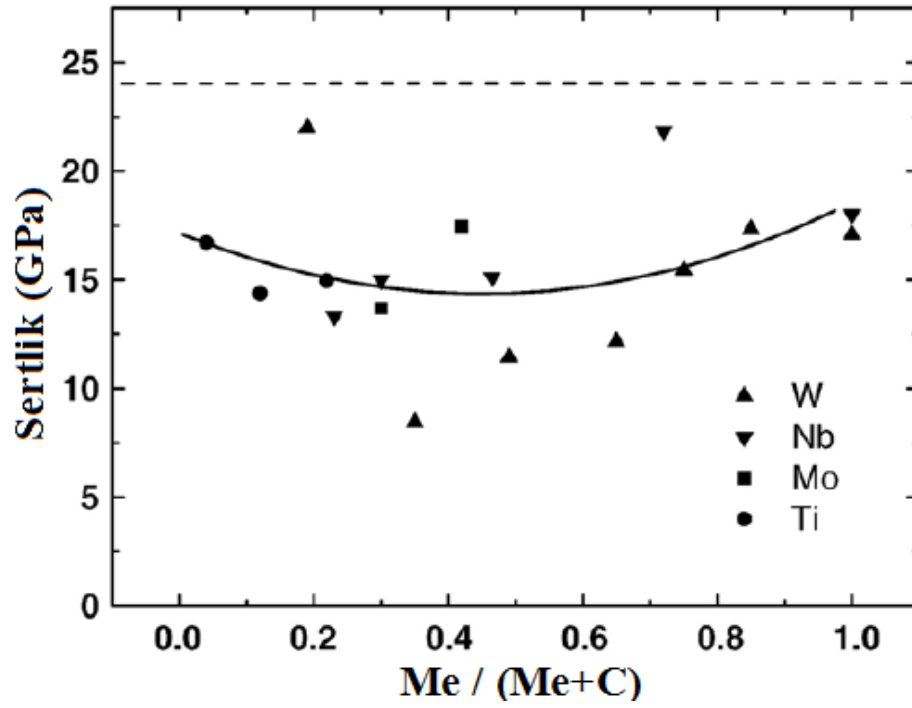
Şekil 5.2: Farklı Mo içeren EBK yapının XRD grafikleri [25]

C. Corbella ve çalışma arkadaşlarının metan-argon gaz atmosferinde radyo frekans destekli asimetrik bipolar doğru akım manyetik sıçratma yöntemiyle ürettikleri molibden katkılı EBK kaplamaların molibden oranlarını 5 Pa sabit basınçta metan-argon oranını değiştirerek faz yapılarını incelediler. Atomik olarak %30 ile %60 arasında değişen molibden içeren kaplamalarda artan molibden oranıyla MoC piklerinin daha belirgin hale geldiğini ve artan karbon içeriğiyle karbür fazlarının yoğunluğunun ve kristal boyutlarının arttığını bildirmişlerdir. Kaplamaların XRD pikleri Şekil 5.3’ de verilmiştir [26].

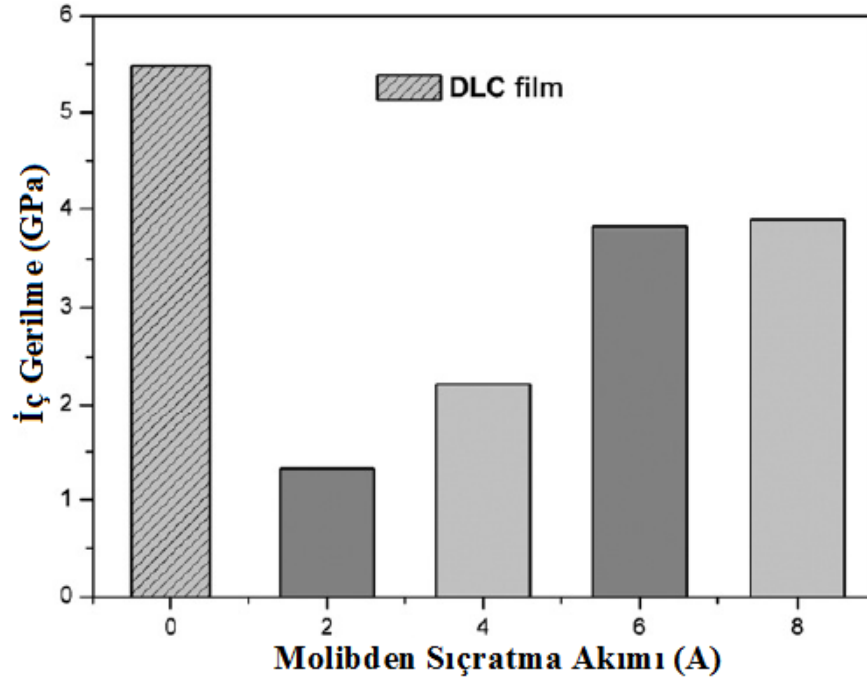


Şekil 5.3: Mo-EBK ince filmlerin XRD grafikleri [26].

C. Corbella ve çalışma arkadaşlarının ürettikleri Mo katkılı EBK kaplamaların sertliklerini ölçtüklerinde metal içeren EBK ince filmlerin değişen metal içeriğiyle sertliklerinde sabit bir artan ya da azalan eğim izlemekten ziyade ortalama bir metal konsantrasyonunda minimum sertlik gösterdiğini tespit etmişlerdir. Şekil 5.4’ e baktığımızda ölçülen sertliklerin 8 GPa ile 22 GPa arasında değiştiğini görmekteyiz. Ayrıca tüm farklı metal katkılarının hiçbirinde metal katkılı elmas benzeri karbon kaplamaların sertliklerinin 24 GPa geçmediği gözlenmiştir. Mo içeren EBK kaplamaların ölçülen sertlikleri ise yaklaşık 13 GPa ve 18 GPa olarak belirtilmiştir. Metal katkısının grafitik kümelenmeler üzerine olan etkisinden dolayı grafitik yapının karbon sertliğini düşürdüğü ve yüzey pürüzlülüğünü artırdığı belirtilmiş [27].



Şekil 5.4: Değişen Mo oranına göre EBK filmlerin sertlik değerleri [27].

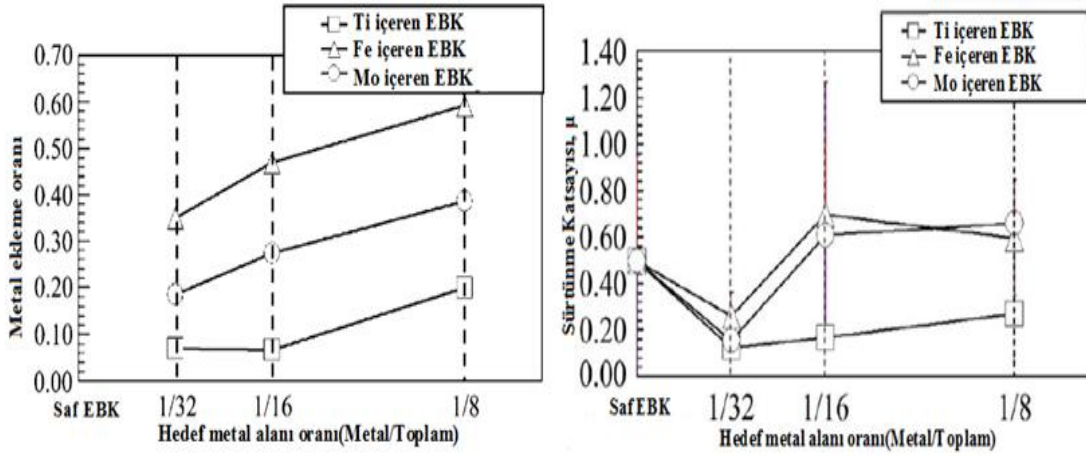


Şekil 5.5: Farklı sıçratma akımlarında kaplanan EBK'lerin iç gerilme değişimi[28].

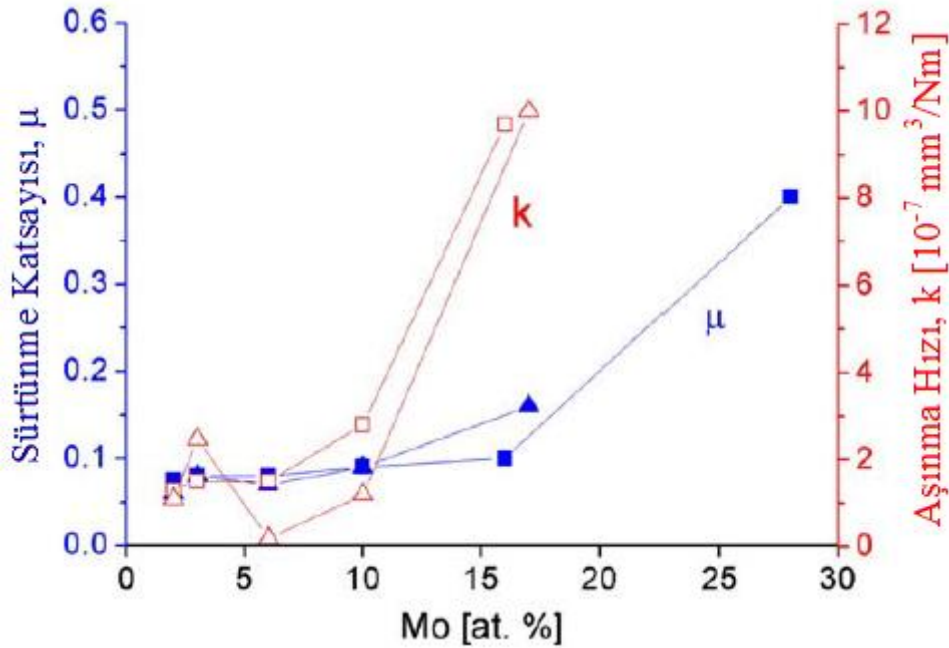
Li Ji ve çalışma arkadaşlarının EBK içerisindeki molibden oranını sıçratma akımını değiştirerek yaptıkları molibden katkılı EBK ince filmlerin artık gerilmelerini inceledikleri çalışmanın detayları şekil 5.5'te verilmiştir. Saf EBK film ile kıyasladıklarında artık basma gerilmelerinin düştüğünü tespit etmişlerdir. En düşük



artık gerilmeyi ise manyetik sıçratma akımı 2A olan deneyde elde etmişlerdir. MoC nanokristallerinin, amorf yapı içerisine iyi bir şekilde gömülerek oluşmuş olan yüksek yoğunluklu arayüzey ve yüksek hacimli tane sınırları ile tane sınırı kayması ve tane sınırı difüzyonu aracılığıyla iç gerilmelerin düşmesine yol açmış olabileceği söylenmektedir. En düşük artık iç gerilmenin 2A sıçratma akımında gözlenmesinin nedeni olarak da, çatlak boyutu ve tane boyutu arasındaki yaklaşık olarak doğrusal bağlantı sebebiyle en küçük nano kristal tane boyutu ve en yüksek  $sp^2$  içeriği gösterilmektedir [28].



Şekil 5.6: Mo içeriği-sürtünme katsayısı değişimi [29].



Şekil 5.7 : İki farklı akımda yapılan kaplamanın Mo içeriğine göre sürtünme katsayısı ve aşınma hızı grafiği (üçgen: 1 A, kare: 0.5 A). [25].



S. Miyake ve arkadaşları grafit-molibden hedeften argon gazı atmosferinde radyo frekanslı güç uygulayarak üretilmiş kaplamaların sürtünme davranışlarını incelemişlerdir. Molibden içeriğini, molibden hedefin alanını toplam hedef alanına oranını değiştirerek ayarlamışlardır. Elde edilen kaplamaların sürtünme testlerinde molibden katkısının %10' un altında olduğu kaplamada sürtünme katsayısı 0.2 değerinin altında iken metal katkısı %30-40'lara çıkarıldığında sürtünme katsayısının değeri yaklaşık 0.7 değerine çıkmıştır (Şekil 5.6) [29].

## **5.2 Nano Yapının Mekanik Özelliklere Etkisi**

Efektif bir aşınma direncinin oluşması için sürtünme katsayısının düşük olması ya da sertliğin ve elastik modülünün yüksek olması gibi etkenlerin varlığı yeterli olmamaktadır. Bunların yanında kaplama ile altlık arasındaki adhezyon ve tokluk özellikleri de efektif bir aşınma direnci için önemlidir. Yüksek tokluğa sahip ince film kaplamalar elde etmek için kabaca 3 farklı şekilde tasarım yapılabilir. Bunlar; çokkatmanlı, nanokompozit ve fonksiyonel gradyanlıdır. Kaplamanın, adhezyon kaybı, tabakalar arasında ayrılma, kohezif kırılma, aşınma gibi kayıplar olmaksızın dönme ya da kayma hareketi yaparken oluşan yüksek yüklemelerdeki normal ve teğetsel kuvvetlere dayanıklı olması gerekiyor. Nanokristal yapıların izotropik özellikleri sayesinde bunlar sağlanabilmektedir. Kaplama tasarımı yaparken kimyasal, tribokimyasal ve termal kararlılıklarının ve mekanik özelliklerinin hepsi birden göz önünde bulundurularak yüksek performanslı ve uzun ömürlü yapılar üretilebilir [30].

### **5.2.1 Süpersertlik ve tokluk**

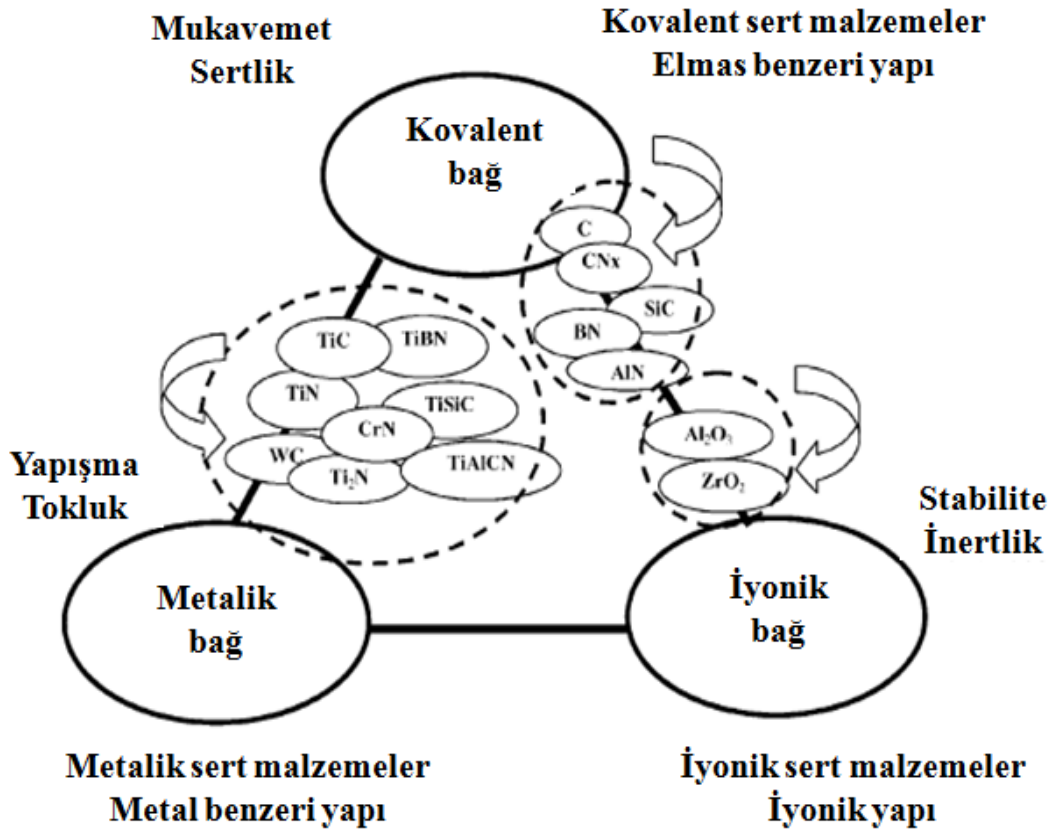
Nanoyapılı kaplamaların nanokompozit kaplamalar, nano-ölçekli çok katlı kaplamalar, süperlatis kaplamalar, nano-aşamalı kaplamalar gibi üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren birçok tipi mevcuttur. Kaplama parametreleri, biriktirme yöntemleri ve malzeme seçimi nanoyapılı kaplamaların arayüzey hacmi, kristal boyutu, tek katman kalınlığı, arayüzey ve yüzey enerjisi, tekstür, gerilme ve gerinme epitaksiyeli gibi birçok faktörünü etkilemektedir [31].

Tribolojik uygulamalar için herhangi bir ortamda sürtünme katsayısının düşük kalmasının yanında aşınmanın düşük olabilmesi için malzemenin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin her ikisinin optimum bir karışımı olması gerekir. Bunun eldesi sünek matriks içerisine sert tanelerin gömülmesi şeklinde metal ve seramiklerin

makrokompozitlerinin sermetler olarak adlandırılan yapıların keşfedilmesiyle olmuştur. Bu mekanizma amorf matriks içerisinde nano boyutlu kristaller gömülerek nanokompozit kaplamalara uygulanmıştır. Taneler ve matriksler arası mesafe küçülmeye başladıkça hatta nanometre mertebelerine inildikçe, sünekliğin kaynağı olan mobil dislokasyonlar saf dışı kalıyor dolayısıyla tokluğu geliştiren yeni bir mekanizmanın tanımlanması gerekiyor. Bu mekanizma, nanokompozit yapılardaki başlangıçtaki çatlak boyutunu sınırlayan, oluşan çatlağın büyümesini engelleyen ya da çatlağın yönünün değiştirilmesini sağlayan kristalin/amorf arayüzey geçişli tane sınırlarının hacimsel olarak yüksek olmasıdır [32].

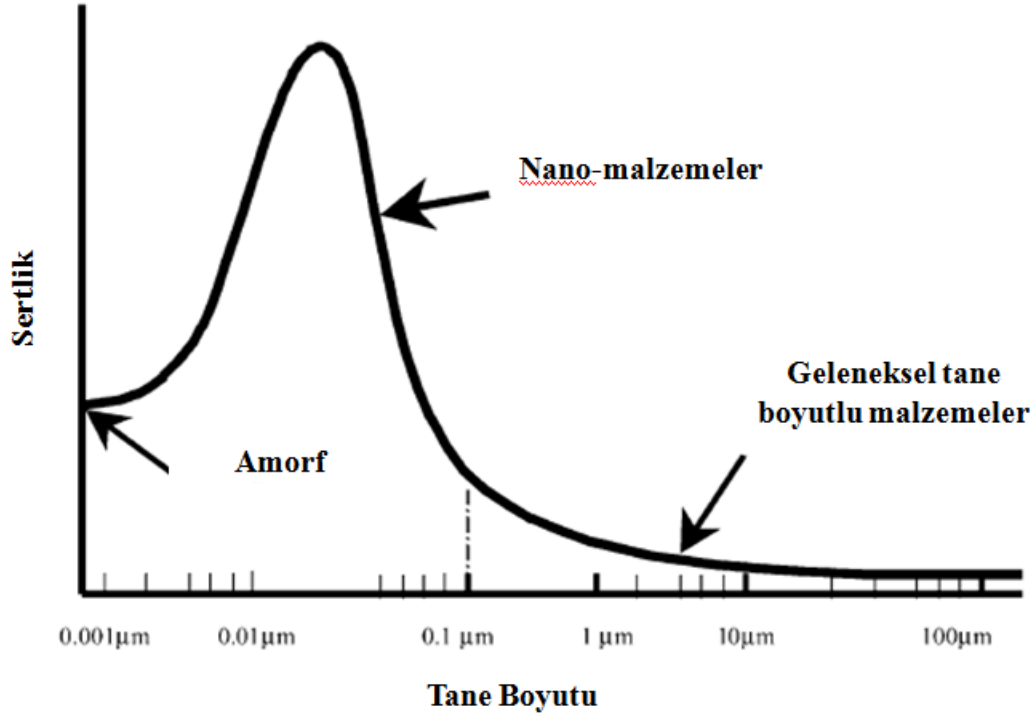
Geleneksel kaplamalar yüksek miktarda anizotropi ve kolansal morfoloji gösterirken nanoyapılı kaplamaların çok küçük olmalarından dolayı bu şekilde olmaması sağlanabiliyor. Ayrıca kolonsal morfolojide tane sınırları diğerine göre daha zayıf olabildiği gibi ek çatlaklar var olabiliyor. Nano yapılarında çatlağın büyümesi için gerekli Griffith kriteri çok daha zor oluşuyor. Süpersert ve yüksek rijitlikteki nanoyapı ve kompozitler daha düşük temas alanına sahip olduklarından eğer kimyasal kararlılıkları da sağlarsa daha düşük sürtünmeye ulaşılabilir [33].

Şekil 5.8’ de potansiyel sert malzemelerin yaptıkları bağ tiplerine göre hangi özelliğe karşılık geleceği şematik olarak gösterilmiştir. Kaplamada amorf matriks içerisinde yerleştirilen nano kristal yapıların birbirine çok yakın olduğunda kristal düzlemler arasındaki etkileşimi, çok uzak olduğunda ise amorf matriks içerisinde çatlak başlangıcı yöreleri oluşturmayacak şekilde hacim oranlarının ve dağılımlarının sertlik ve tokluğu optimize edecek şekilde yapılması gerekir. Nanokristaller koherent tane sınırlarına sahip olmalı ve bununla beraber matriks ile açık bağ ve boşluklar içermeyen koherent gerinme oluşturan yüksek yapısal esnekliğe sahip olmalıdır. Sertlik ve tokluk için, TiN, W<sub>2</sub>N, BN gibi sert geçiş metal-nitrür nanokristallerin a-SiN<sub>x</sub>, a-BN, a-C gibi yüksek mukavemetli amorf faz matriksli üçlü, dördü hatta daha kompleks sistemleri kullanmaktır. Amorf elmas benzeri karbon matriks içerisinde gömülen nanokristal TiC taneli nanokompozit kaplamada 32 GPa sertlik ölçülmüştür. Bunun yanında amorf elmas benzeri karbon matriks içerisinde gömülen 8-15 nm aralığındaki TiCrCN nano kristaller ile oluşturulan nanokompozit kaplamaların sertliklerinin 40 GPa olduğu belirtilmiştir. Nanokompozit yapılarda malzemelerin süpersertlik ve süpertokluk özellikleri için kristallerin matrikse dağılımı ve hacimsel yüzdesi çok önemlidir [31].



**Şekil 5.8:** Kimyasal bağlanmanın değişimi ile özelliklerdeki değişimler ve bağ üçgeninde nano-kompozit kaplamalar için sert malzemeler [31].

‘Hall-Petch’ bağıntısına göre tane boyutundaki azalma ile dislokasyonların mobilitesi ve artışı engelleniyor. Şekil 5.9’ dan da görüldüğü gibi bu etki tane boyutunun yaklaşık 10 nm’ den daha küçük değerlere inmesiyle küçük etkiye sahiptir hatta tane sınırlarının kaymasından dolayı mukavemeti düşürmektedir. Bunun nedeni ise gerilme altında boşlukların ve atomların çok hızlı bir şekilde difüzyonuna izin veren tane sınırlarında hataların çok yüksek miktarda olmasıdır. Tane sınırları kaymasının engellenmesi, farklı kayma sistemlerine sahip kristal fazlar koherent gerinme oluşturmak için kompleks tane sınırları sağladığından hata ya da kusurların biçimlenmesini engelleyerek başarılabilir. Bu fazlar birbirleri arasında yüksek karışılabilirlik, katı durumda termodinamik olarak segregasyon göstermesi ve birbirlerine karşı belirli kimyasal afiniteye sahip olması gerekir. Kaplamanın yüksek sıcaklıklarda tane sınırı kaymasını engelleyen termal kararlılığı için ise ya termal kararlılığı yüksek elementler ilave etmek ya da spinodal ayrışmaya maruz kalan ve karışmazlık gösteren üçlü sistemleri kullanıp arayüzey kompleksliğini değiştirmektir. Bunlara uygun örnekler olarak metal-karbür/nitrür/borürlerin TiN-TiB<sub>2</sub>, Ti-B-N, (Ti, Si, Al)N verilebilir [31].

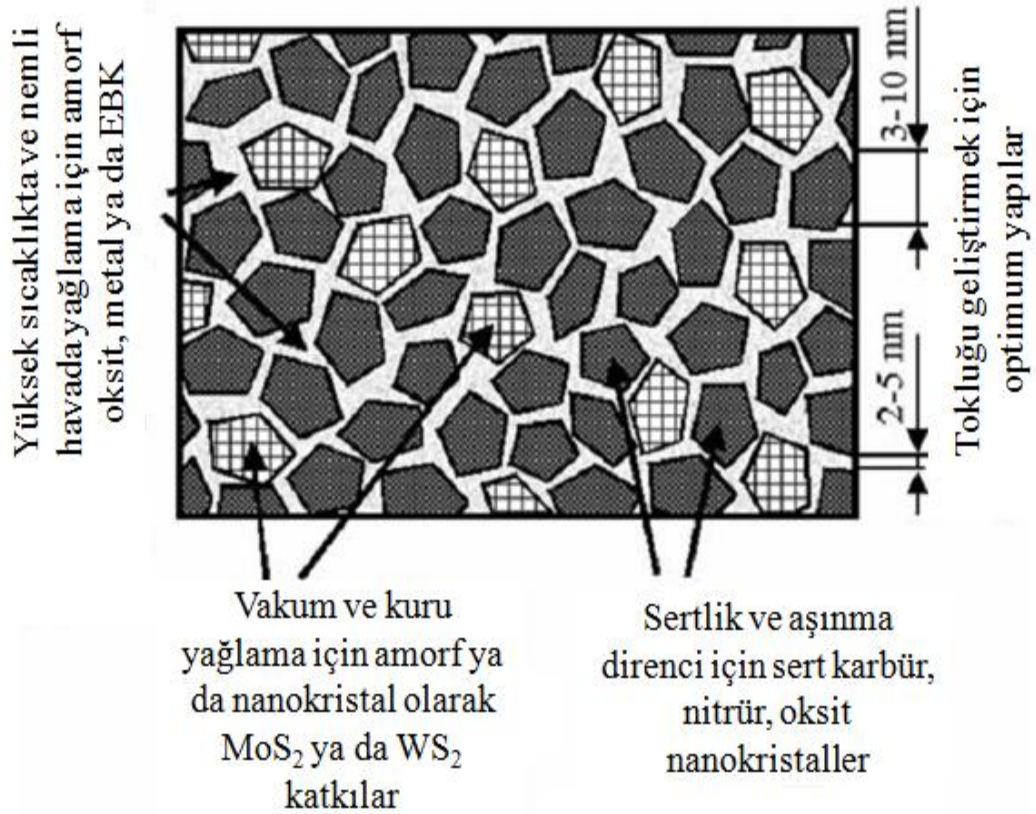


**Şekil 5.9:** Tane boyutunu fonksiyonu olarak malzeme sertliğinin değişimi [31].

Hibrit kaplama sistemlerinin kullanılmasıyla ince film kaplamada geniş bir yelpazede tasarım ve yapı olanağı sağlanmıştır. Hibrit yapılı kaplama sistemlerinin temel olarak geleneksel kaplama sistemlerinden çok büyük farkları yoktur. Hibrit sistemlerdeki fark, daha fazla sayıda hedef malzeme ya da uygun ek güç kaynakları kullanılarak birkaç yöntemin sırasıyla ya da aynı anda beraber kullanılmasıyla çok katmanlı, fonksiyonel gradyanlı, nanokompozit, süperlatis, nano-tekstürlü yapılı yeni tür kaplamaların kolaylıkla üretilebilmesidir. Amorf matriks içerisine yüksek sertlikteki nanokristellerin gömülmesi ile elde edilen nanokompozitlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini etkileyen asıl faktörler nano tanelerin yönlenmeleri, tane sınırı fazlarının kalınlığı ve yüzey alanı, nano taneler arasındaki mesafe, artık gerilme ve kaplama kalınlığı boyunca yayılan gerilmenin değişim karakteridir. Nanokompozit kaplamalarda ilginç olan özellik ise kaplamanın gösterdiği sertlik değerinin kompozit fazı oluşturan fazların ayrı ayrı sertlik değerlerinden yüksek olabilmesidir. Bunun tam tersi de geçerlidir yani kompoziti oluşturan fazların ayrı ayrı sertlik değerlerinin kompozitin sertlik değerinden yüksek olabilmesidir. Hatta S. Veprek ve arkadaşları elmasın sertliğinden daha yüksek değerlerde nanokompozit kaplamalar ürettiklerini iddia etmişlerdir. Fakat tek başına elde edilen süpersertlik değerleri ince film kaplamaların aşırı yükleme şartlarında normal ve teğetsel kuvvetlere dayanabilmesi için yeterli değildir. Bunun için süper sertliğin yanında yüksek tokluk değerlerine

ihtiyaç vardır. Yüksek mukavemete sahip tane sınırlı nanokristal yapı veya nanokompozit, çatlağın oluşmasını engellediği gibi tane içerisinde oluşan herhangi bir çatlağın tane içerisinden çıkmasını da engelleyerek tokluğun artırılmasını sağlar. Bunların yanında ince film kaplamaların yüksek sıcaklık ve yüksek derecede aktif ortamlarda oksidasyonun önlenmesi gerekir ki daha güvenli ve uzun ömürlü bir kaplama elde edilsin. Bu ise Al, Y, Ce gibi elementlerin eklenmesiyle elde edilebilir gibi görünüyor [33].

Düşük sürtünme katsayısı ve tok kaplamalar ‘bukalemun’ olarak adlandırılan yapılar sayesinde elde edilebilmiştir. ‘bukalemun’ kaplamalar uygulama esnasında maruz kaldığı yük ve çevre şartlarında düşük sürtünme katsayısını devam ettirmek ve aşınma direncini korumak için yüzeyinin kimyasını, yapısını ve mekanik özelliklerini kendi kendine tersinir olarak değiştirebilen kaplamalardır.



**Şekil 5.10:** Bukalemun benzeri uyarlanabilir davranış gösteren tribolojik kaplamaların tasarımı [32].

Şekil 5.10’ de bir ‘bukalemun’ kaplama tipinin şematik olarak çizimi gösterilmiştir. Bu tarz kaplamaların elde edilmesi kaplama sırasında  $WS_2$ ,  $MoS_2$ , EBK, yumuşak metal ve oksit gibi katı yağlayıcı fazların kaplama içerisine amorf ya da zayıf kristalin olarak ve YSZ, WC gibi sert karbür, nitrür, oksit fazlarla birlikte düşük ya

da yüksek sıcaklığa, kuru ya da nemli havaya göre yüzey kimyasını ve yapısını kendi kendine tersinir olarak değiştirecek şekilde tasarlanır.

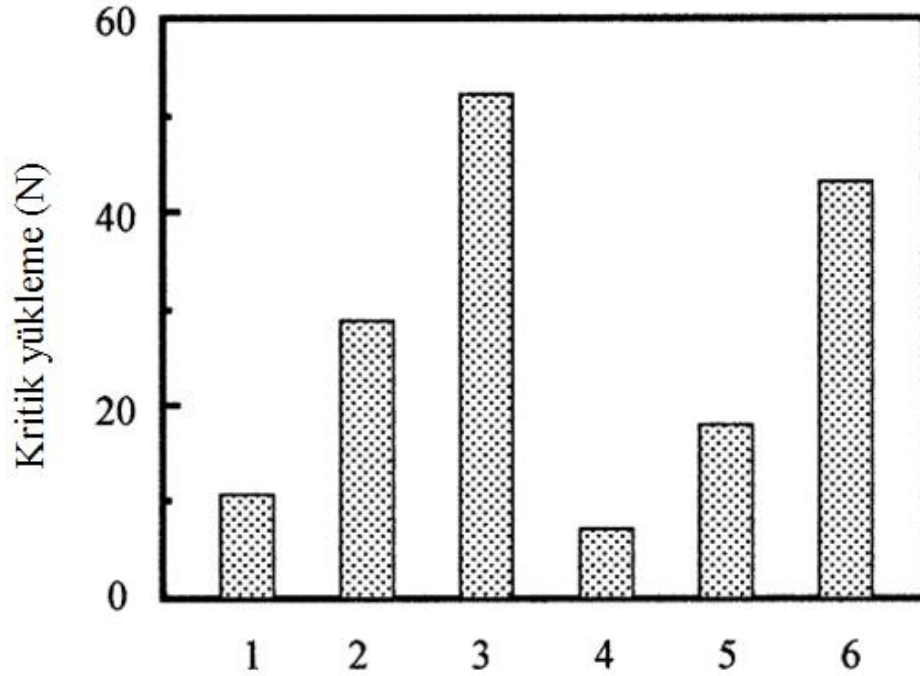
EBK bileşenli kaplamalar düşük sıcaklık ve nemli ortamda  $sp^3$  bağlı faz yapısı  $sp^2$  bağ yapısına sahip kristalin grafit tanelerine dönüşerek düşük sürtünme katsayısı temin ederken yine düşük sıcaklık ve kuru ya da vakum ortamında  $WS_2$  ve  $MoS_2$  amorf yapıdan kristalin faza dönüşerek düşük sürtünme katsayısı temin eder. Dolayısıyla farklı faz yapılarının bu özelliklerinden faydalanarak YSZ/Au/EBK/ $MoS_2$  ve WC/ $WS_2$ /EBK ‘bukalemun’ nanokompozit ince film kaplamalar üretilmiştir [32].

Yüksek sıcaklık ve oksitleyici ortamlar gibi zorlu şartlardaki tribolojik uygulamalar sürtünme ve aşınmayı olumsuz etkilemektedir. Bu sorun, Re, Ti, Ni, W, Mo, Zn, V, B ( $CuO-Re_2O_7$ ,  $CuO-MoO_3$ ,  $PbO-B_2O_3$ ,  $PbO-MoO_3$ ,  $CoO-MoO_3$ ,  $Cs_2O-MoO_3$ ,  $NiO-MoO_3$ ) gibi elementlerin oksitlerinin bir ya da birkaçının nanokompozit şeklinde oluşturulmasıyla yüksek sıcaklıklarda düşük sürtünme katsayıları elde edilebilmesiyle çözülür. En büyük sorun ise oksit yapıların çok kırılgan olmalarıyla aşınmanın çok hızlı olabilmesidir. Erdemir’in kristal kimyası yaklaşımı, katyonun iyonik potansiyeli ne kadar yüksek ise sürtünme katsayısının da o kadar küçük olacağını ifade eder [33].

### 5.2.2 Artık gerilme ve yapışma

Kaplamaların tribolojik kullanımları için kaplamanın altlığa iyi bir şekilde yapışması gerekmektedir. Kaplamanın dökülmesinin önüne geçilebilmesi için adhezyon kuvvetinin EBK kaplamalarda oldukça yüksek olan iç gerilmesinin üstünden gelmesi gerekmektedir. İyi bir adhezyon metalik arayüzey kullanımı ya da altlıktan EBK’ye kademeli olarak metal-metal karbür geçişiyle sağlanabilir. EBK kaplamaya katkılanırılan metal, EBK kaplamada oluşan yüksek iç gerilmelerinde düşürülmesine yardımcı olmaktadır. Bu nedenle EBK kaplamaların çelik tabanlı malzemelerin tribolojik olarak endüstriyel kullanımlarında metal katkılı EBK’ler saf EBK’lere oranla daha çok kullanılmaktadır. Kademeli olarak metal-metal karbür geçişi ve hatta metalin EBK yapıya da eklenmesiyle hem iyi yapışma ve iç gerilmenin düşürülmesi hem de kademeli geçiş ile ince filmin tokluğunun da arttırılması sağlamaktadır. Çok katmanlı ve nanokompozit kaplamaların yapı ve kompozisyonlarının kontrol edilmesiyle sertliklerinde, tokluklarında ve adhezyon

kuvvetlerinde önemli oranda artış sağlanarak aşınma dirençleri artırılmaktadır. Çokkatmanlı yapılarda katmanların uzunluğu ve kısıklığı vasıtasıyla tribolojik özellikler kontrol edilebiliyor. Uzun periyotlar yorulma direncinin artırılmasıyla sonuçlanırken kısa periyotlu katmanlar aşınma direncinin artırılmasıyla sonuçlanıyor. Amorf EBK yapı içerisine yüksek yoğunluklu nano kristaller gömerek de EBK kaplamaların özellikleri geliştirilebiliyor. Amorf yapı içerisine gömülmüş 10-50 nm aralığında değişen boyutlardaki kristaller yapıda dislokasyon oluşumuna olanak sağlarken çatlak başlangıcı oluşumu için oldukça küçüklerdir. Amorf faz içerisindeki mikroyapı ve kompozisyon kontrolüyle amaca uygun yeni tür kaplamalar üretilebilir [3].



**Şekil 5.11:**SUS440C ve SACM645 altlıklarına Silisyum içeren EBK filmlerin yapışma mukavemeti [34].

EBK filmlerin yapışma mukavemeti arayüzey kullanımına gerek kalmadan yüzey aktifleştirme işlemiyle arttırılabilmektedir. H.Mori ve çalışma arkadaşı, demir esaslı altlık üzerine iyon dağlama, plazma nitrürleme ve plazma nitrürleme sonrası iyon dağlama işlemlerinin EBK filmin yapışma mukavemetini nasıl etkilediğini incelediler. Şekil 5.11’ de martenzitik paslanmaz çelik (SUS440C) ve nitrülenmiş çelik (SACM645) altlık üzerine D.A. PDKBB yöntemiyle kaplanan Si-EBK filmlerin çizik testi sonuçları verilmiştir. Numunelerin yüzey hazırlama işlemlerinde 1 ve 4 ‘de sadece iyon dağlama, 2 ve 5 ‘de sadece plazma nitrürleme, 3 ve 6 ‘da plazma

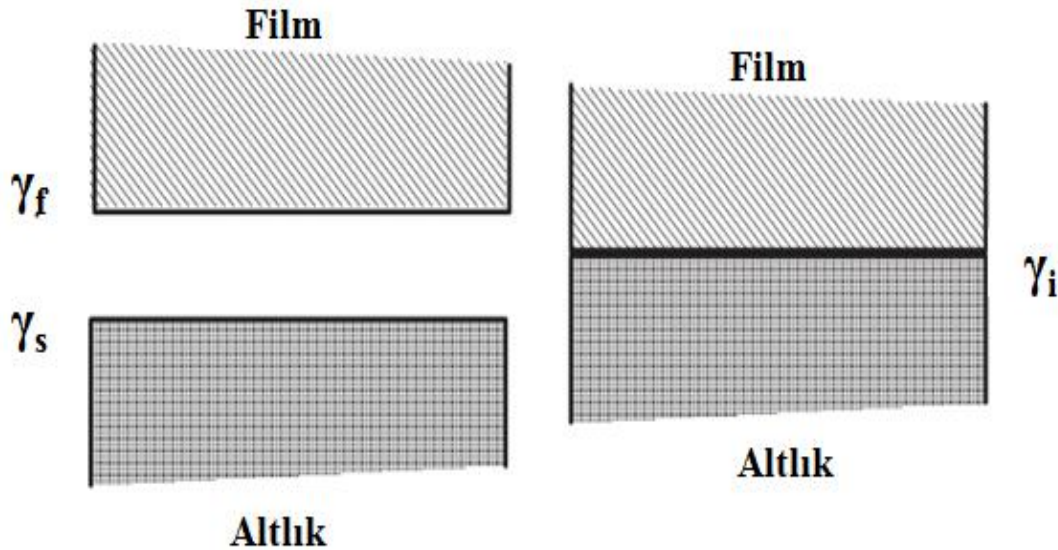


nitrürleme sonrası iyon dağlama işlemleri yapılmıştır. Her iki altlık için de yaklaşık 50 N kritik yük değerli yapışma mukavemeti plazma nitrürleme sonrası iyon dağlama ile yapılan yüzey aktifleştirme işleminde yüksek değerler elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak aktifleştirme işlemiyle çok ince çıkıntılarının eldesi olarak belirtilmiştir. Aynı zamanda bu yüksek yapışma değerliğindeki numunelerin dökülme çevrim sayısı oldukça yüksekti [34].

Yüksek enerjili biriktirme teknikleri ile üretilen EBK gibi filmlerde yüksek basma artık gerilmeleri oluşmaktadır. Bu elastik artık gerilme dışarıdan ayrıca bir yükleme uygulanmadan filmin bükülmesine ya da filmin altlıktan ayrılarak dökülmesine neden olabiliyor. Film içerisinde elastik olarak depolanmış olan gerilme çatlak gelişimi ya da çatlağın ilerlemesi için itici güç olarak kullanılarak kırılma direncini ya da tokluğu aşması durumunda hasara yol açıyor. Film içerisinde depolanmış olan bu elastik enerjinin büyüklüğü filmin kalınlığına ve artık gerilmelerin büyüklüğüne bağlıdır. İnce filmin altlık üzerine yapışma işi arayüzey serbest enerjisi sıfırdan farklı olan mükemmel olmayan altlık-film yapışma sistemlerinde aşağıda ifade edildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$\gamma_d = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_i \quad (5.1)$$

Şekil 5.12’ da gösterildiği gibi  $\gamma_f$  ve  $\gamma_s$  sırasıyla filmin ve altlığın yüzey serbest enerjileridir.  $\gamma_i$ , arayüzey kimyasına, birleşmedeki morfolojik ve yapısal etkilere bağlı serbest enerjidir. Bu durumda yapışma işinin maksimum olabilmesi için  $\gamma_i$  ‘nin minimize edilmesi gerekmektedir.



**Şekil 5.12:** Altlık ve filmin birleştirilmesiyle değişen serbest-enerji değişimi [3].



EBK gibi basma iç gerilmesi var olan ince filmlerin altlıktan ayrılmasını açıklamak için çekme iç gerilmesine maruz kalan filmlerde kullanılan Griffith kırılma teorisi yerine Barenblatt'ın önerdiği düzlemsel kırılma modeli daha uygundur. Barenblatt'ın önerdiği modele göre filmin altlıktan ayrılması için gerekli kritik basma artık gerilmesi şu şekilde formülleşmiştir.

$$\sigma_{cd} = \left( \frac{E_f \gamma_d}{t_f} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

Burada; artık gerilmelerin büyüklüğü  $\sigma$ , filmin kalınlığı  $t_f$  ve filmin altlıktan dökülmesindeki yüzey serbest enerjisi  $\gamma_d$  'dır. Filmin altlığa yapışmasını artırmak için filmde depolanan elastik enerjiyi ve kaplama kalınlığını minimize etmek yollardan bazılarıdır [3].

Y.Oka ve çalışma arkadaşlarının plazma tabanlı iyon implantasyon ile EBK filmin paslanmaz çelik altlığa yapışma değerinin etkilerini incelemek için metan, asetilen, toluen ve silisyum içeren organik metal bileşiklerden -20 kV 'a varan negatif darbeli potansiyel kullanarak altlığa iyon implantasyonu uygulamışlardır. Karbon ve silisyum karışımı iyon implantasyonu yüksek yapışma mukavemeti elde edilmiştir. Silisyum ve karbon iyonlarının altlık yüzeyindeki oksit tabakasının içerisine implante olmuştur. Sadece karbon implantasyonu ile film yapışması artırılırken karbon ve silisyumun beraber implantasyonu ile önemli oranda artış sağlanmıştır. İmplantasyonsuz yapışma mukavemeti 49 Mpa iken karbon implantasyonu ile 81 Mpa' a ve karbon ve silisyumun beraber implantasyonu ile 88 Mpa olan epoksi reçinenin mukavemetini üstüne çıkmıştır. Bu artışın sebebi olarak karbon, karbon ve silisyum amorf katmanlarının çoklu nano arayüzey katmanlar şeklinde oluşması olarak düşünülmüştür [35].

Karbon atomlarının yüksek oranda  $sp^3$  hibritleşmesi gösteren elmas benzeri karbon filmlerin üretimi için karbon ve enerji kaynağı gerekiyor. Sıçratma, iyon destekli, direk iyon demeti ve ark deşarjı biriktirme teknikleriyle üretilen karbonların sahip oldukları kinetik enerji 2.5 eV ile 25 eV arasında değişiyorken vakum altında termal buharlaşmayla üretilen karbonların kinetik enerjileri 0.025 eV gibi çok daha düşük bir değerdedir. Ancak yüksek oranda  $sp^3$  hibritleşmesi gösteren elmas benzeri karbon filmlerin üretimi ve karbon atomundaki elektronların 2s orbitalinden 2p orbitaline uyarılmaları için görece daha yüksek kinetik enerjilere ihtiyaç duyulmaktadır. EBK

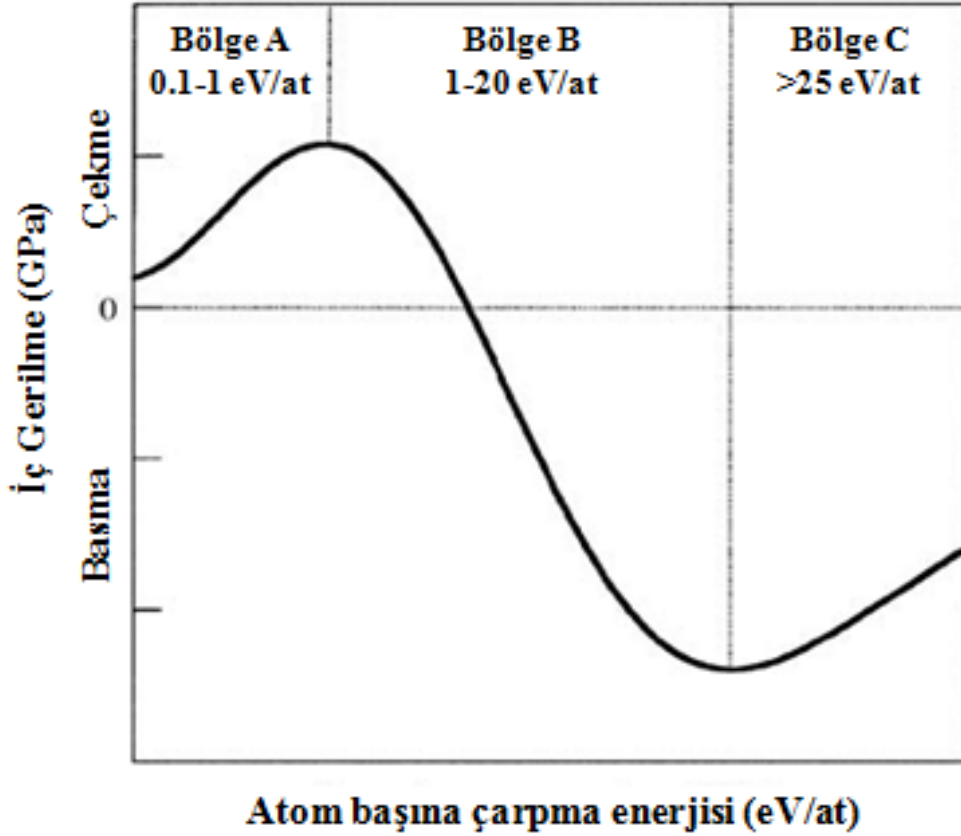
filmlerdeki basma iç gerilmelerinin büyüklüğü biriktirme sürecindeki atomların filmi oluşturmak için altlığa çarptıkları toplam kinetik enerjileriyle doğrudan bağlantılıdır. Basma artık gerilmelerinin yüksek olması durumunda film altlık üzerinden dökülebilmekte, filmin mekanik ve fiziksel özelliklerini değiştirebilmekte ya da artık gerilmenin çalışma esnasında gevşemesiyle filmin mikroyapı ve morfolojisinde istenmeyen değişimlere neden olabilmektedir.

EBK ince filmlerdeki artık gerilmenin büyüklüğü termal gerilme,  $\sigma_{th}$ , iç gerilme,  $\sigma_i$ , ve dış gerilme,  $\sigma_e$ , değerlerinin toplamıdır. Artık gerilmenin büyüklüğü aşağıda gösterilen formül ile ifade edilmektedir.

$$\sigma = \sigma_{th} + \sigma_i + \sigma_e \quad (5.3)$$

Termal gerilmelerin kaynağı ince film ile altlık arasındaki termal genleşme katsayılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. İç gerilmelerin büyüklüğü film biriktirme esnasında altlık yüzeyine gelen parçacıkların sahip oldukları kinetik enerjiye bağlı olarak değişmektedir. Şekil 5.13' de altlığa gelen atomların altlığa çarpma sırasındaki sahip oldukları enerjiye karşılık oluşan artık gerilmelerin tipi ve büyüklüğü idealleştirilmiş eğri olarak gösterilmektedir. Çekme iç gerilmelerinin nedeni polikristalin malzemeler için tane sınırlarının gevşemesi ile açıklanmaktadır. Birbirinden ayrı şekilde büyüyen taneli polikristal yapıları ince film büyümesinde, tane sınırlarında ya da taneler arasındaki boşluklarda atomlararası çekme kuvvetleri tane sınırlarının deforme olmasına neden oluyor. Bu çekme kuvvetlerine filmin altlığa yapışmasına neden olan tane içi kuvvetler tarafından ters yönde kuvvet uygulanıyor. Bu adhezyon kuvvetleri komşu tanelerin birbirine çekme kuvvetini aşarak biriktirilen ince filmde artık çekme gerilmelerinin oluşmasına neden oluyor. Bu model amorf filmler üzerine de uygulanabilir. Enerjik partiküllerin film yüzeyinde difüzyonu ile tane sınırları, boşluklar ve kolonlar arası boşluklar dolduruluyor ve çekme iç gerilmenin kaynağı ortadan kalkarak kademeli olarak azalıyor. EBK film biriktirmede, altlık üzerinde yoğunlaşan karbon atomlarının kütlesi ve kinetik enerjileri, birikme hızıyla ilişkili olarak karbon ürünlerinin akışı, yüzeyden geri saçılan enerjik partiküllerin akışı gibi fiziksel faktörler filmin yoğunluğu ve sertlik değerlerini etkilemesinin yanında filmin iç gerilme değerlerini de etkilemektedir. Şekil 5.13' de B bölgesinde görüldüğü gibi atom başına artan enerji ile çekme iç gerilmeleri basma iç gerilmelerine dönüşüyor. Şekil 5.13' deki C bölgesinde ise artan atom başına enerji ile film yüzeyinden atomların tekrar sıçratılması sonucu boşluklu

yapıların oluşu ile eğri tekrar çekme iç gerilmesi yönüne dönmektedir. Artık gerilmelerin 3. değeri olan dış gerilmelerin nedeni biriktirilmiş malzeme ile çevre arasındaki dış faktörlerin etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bunlar oksijen ve hidrojen gibi yabancı atomların film ile birleşerek farklı fazlar oluşturması olabilir[3].



**Şekil 5.13:** Atom başına çarpma enerjisine karşı çizilmiş iç gerilmeler [3].

Literatürde artık basma gerilmesini düşürüp daha kalın kaplamalar yapmak için birçok yöntem bulunmaktadır. Ta-C/a-C çok katmanlı geçiş, arayüzeyde Ti gibi metalik elementle ara katman oluşturmak ve kaplama sonrası artık gerilmenin gevşemesini sağlamak amacıyla ısıtma işlemi uygulamak literatürde var olan yöntemlerdir. Fakat ısıdan etkilenebilecek altlıklar için ısıtma işlemi ve ara katman atmanın da biriktirme sürecinde bazı sorunları bulunmaktadır. M. Chhowalla, Ti6Al4V altlığı yaklaşık 100 eV gibi düşük enerjili ta-C film kaplamadan önce 1 keV luk yüksek enerjili C<sup>+</sup> iyon bombardımanı ile yüzeyi modifiye etmiştir. Numune kesitini geçirimli elektron mikroskopuyla incelediğinde yaklaşık 10 nm kalınlığında Ti/C karışımı farklı bir tabaka gözlemlemiştir. Bu katman, yüksek enerjili karbon iyonlarıyla modifiye edilmesiyle yüzeyin 100 °C 'a kadar çıkmasından ve karbon

iyonlarının titanyum içerisine implante olmasıyla biçimlenmiştir. Aynı yöntem ile tungsten karbür altlığı 75 GPa sertliğinde, oldukça yüksek gerilmeli ve çok iyi yapışan 8 µm kalınlığında ta-C film kaplamıştır [36].

K. Lee ve çalışma arkadaşlarının EBK filmin AISI D2 takım çeliğine yapışmasını W ve W-C geçişli arakatman oluşturularak yapışmasını incelemişlerdir. Bunun için 13.56-MHz rf-PACVD ve dc manyetik sıçratma hibrit sistemini kullanmışlardır. Önce argon atmosferinde W' nin manyetik sıçratılmasıyla daha sonra argon gazına metan ilavesiyle W-C karışımı katman oluşturulmuştur. W-C karışımı katmanın oluşturulmasında sıçratma gazındaki metan gazının oranının %25 ile %67 arasında değişiminin yapışmaya nasıl bir etki yapacağı incelenmiştir. %67 oranında metan kullanımında W-C karışımı katmanın oluşmayarak yapışmanın iyi olmadığı bunun katot zehirlenmesinden kaynaklanabileceği belirtilirken, %25 oranında metan kullanımıyla W katman ile W-C karışımı katman arasında yapısal süreklilik ile yapışmanın artırıldığı belirtilmiştir. Bunun yanında saf W den ibaret olan katmanın kalınlığının yapışmaya büyük etkisi olduğu belirtilmiştir. W katmanının kalınlığının artışıyla yapışmanın artmasının sebebi olarak yapının eşeksenli taneden kaba sütunsal taneye geçiş ile yapısal sürekliliğin sağlandığı ve pürüzlülüğün artırılarak mekanik birleşmenin artırılması olarak açıklamışlardır [37].

EBK filmlerde gözlenen artık gerilmelerin büyüklükleri biriktirme prosesine bağlı olarak değişmektedir. EBK filmler çoğunlukla oda sıcaklığındaki altlıklar üzerine biriktirildiği için toplam artık gerilmeye termal gerilmenin katkısı yoktur. Bunun yanında EBK filmlerin mikroyapısal ve morfolojik özelliklerinden dolayı herhangi bir polar molekülün yapıya giriş yapması zor olduğu için dış gerilmelerin etkisi de yok denecek kadar azdır.

EBK filmlerin farklı tekniklerde üretilmesiyle oluşan artık iç gerilmelerin büyüklükleri ortam basıncı, altlığa uygulanan bias potansiyeli, güç yoğunluğu ve gazların kimyasal kompozisyonu açısından birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Altlığa uygulanan negatif bias etkisinin artık gerilmeye etkisini görmek için yapılan PDKBB ve plasma-tabanlı iyon implantasyonunun birlikte kombine edilmesiyle oluşturulan hibrit sistemde üretilen EBK filmlerin artık gerilmeleri incelenmiştir. Bias uygulanmadan asetilenden elde edilen EBK'nın artık basma gerilmesinin 0.4 GPa'dan -20 kV negatif darbeli bias uygulandığı durumda 0.16 GPa' a düştüğü görülmüştür. Hatta 5-7 kV arasındaki negatif darbeli bias ile

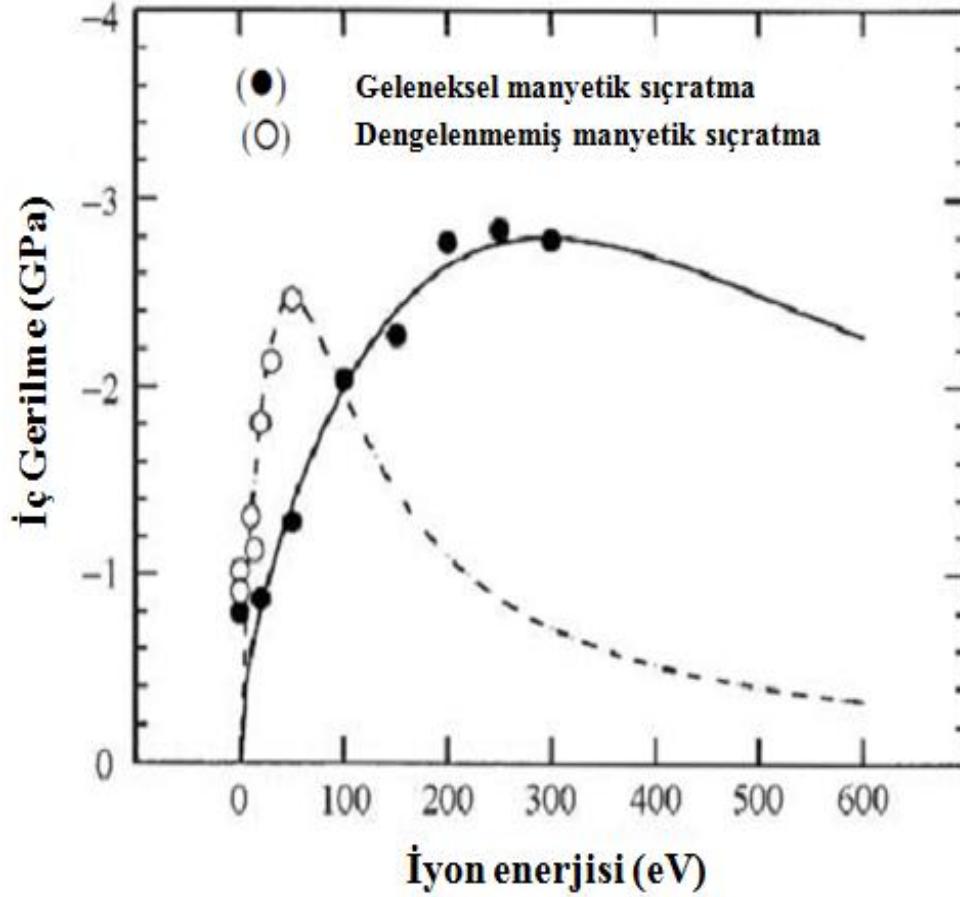
toluenden elde edilen EBK filmdeki artık basma gerilmesinin birkaç MPa' a kadar düştüğü gözlemlenmiştir. EBK biriktirme için kullanılan güç yoğunluğunun aynı kalması şartıyla RF güç kaynağı kullanılarak üretilen EBK filmlerde sürekli olarak uygulanan güçte artık basma gerilmesinin darbeli şekilde uygulanandan daha yüksek olduğu görülmüştür.

Karbon kaynağı olarak kullanılan gazın türü filmin kompozisyonunu ve dolayısıyla oluşacak artık gerilmeyi etkilemektedir. Hidrojenlenmiş EBK filmlerde toplam hidrojen atomunun oranı ve bağ yapmış hidrojen atomunun toplam hidrojen atomuna oranı oluşan artık basma gerilmesinin şiddetini etkilemektedir. Hidrojenlenmiş EBK filmlerde basma gerilmesi C-H bağlarındaki toplam  $sp^3$  oranının artışıyla azalırken, hidrojen içermeyen EBK filmlerde  $sp^3$  oranının artışıyla basma gerilmesi artmaktadır. Karbon kaynağı olarak metan kullanılarak üretilen EBK filmler için filmin kütleli yoğunluğu ve toplam hidrojen içeriği basma gerilmesinin şiddeti üzerine düşük etkiye sahipken bağ yapmamış hidrojenlerin toplam hidrojen içeriğine oranı büyük etkiye sahiptir.

Geleneksel manyetik sıçratma yöntemiyle grafit hedeften Ar gazı atmosferinde üretilen EBK filmlerde argon gazı basıncı arttıkça artık basma gerilmesinin düştüğü gözlenmiştir. Manyetik sıçratma yöntemiyle EBK film üretiminde altlığa bias uygulaması artık basma gerilmesini etkilemektedir. Argon deşarjında oluşan pozitif iyonların altlığa çarpma kinetik enerjileri uygulanan biasın miktarına göre değişecektir. Bias uygulandığında nötr karbon atomlarının ortalama enerjileri 10 eV civarındayken, pozitif karbon iyonlarının ortalama enerjileri 10-300 eV arasında değişmektedir. Dolayısıyla film biriktirme işleminde pozitif karbon iyonlarının artık basma gerilmesine büyük etkileri olacaktır.

Şekil 5.14' da, geleneksel manyetik sıçratma yöntemiyle ve dengelenmemiş manyetik sıçratma yöntemiyle üretilen amorf karbon filmin iyon enerjisi ve oluşan artık basma gerilmesi arasındaki ilişki deneysel ve teorik yöntemle incelenmiştir. Kesikli ve sürekli çizgi şeklinde olan eğriler Davis tarafından önerilen model tarafından hesaplanmış teorik sonuçlardır içi dolu ve içi boş daireler şeklinde gösterilenler ise deneysel olarak ölçülmüş değerlerdir. Şekilden de görüldüğü gibi teorik ve deneysel sonuçlar birbiriyle oldukça uyumlu bir ilişki göstermektedir. 0.25 Pa argon basıncında ve 0.5 kW güç kullanımı ile üretilen amorf elmas benzeri karbon filmlerdeki artık basma gerilmeleri yaklaşık 50 V bias uygulanmasında

dengelenmemiş manyetik sıçratmada 2.5 GPa ‘dan büyük iken diğerinde 0.8 – 1.0 GPa arasındadır. Bununla birlikte dengelenmemiş manyetik sıçratmadaki elmas benzeri karbon ince film silisyum altlığı yapışmamıştır. 300 eV iyon enerjili kaplamada geleneksel manyetik sıçratmadaki artık basma gerilmesi diğerinin yaklaşık 3 katı olarak tespit edilmiştir [3].



**Şekil 5.14:**Karbon filmin pozitif iyon enerjisi-iç gerilme ilişkisi. Kesikli ve düz çizgi Davis'in önerdiği modele göre teorik hesaplama, noktalar deneysel sonuçlardır [3].

L.Niederberger ve çalışma arkadaşlarının 2.45 GHz mikrodalga gücü kullanarak asetilen ve argon atmosferinde saf EBK ve mikrodalga gücüne ek olarak r.f. manyetik sıçratma ile SiC hedeften silisyum sıçratılarak alaşımlı EBK üreterek artık gerilmelerini kıyaslamışlardır. Silisyum katkılı EBK filmin artık basma gerilmesi saf EBK ya göre oldukça düşüktü. Saf EBK için altığa uygulanan -125 V r.f. biasında maksimum göstererek 4 GPa' lık basma gerilmesi ölçülmüştür fakat artan bias potansiyeli ile artık gerilme düşmüştür. Atomik olarak yaklaşık %8 silisyum içeren katkılı EBK filmde -250 V r.f. biasında maksimum 2.5 GPa artık gerilme biasın artırılmasıyla düşme eğilimine geçmiştir [38].

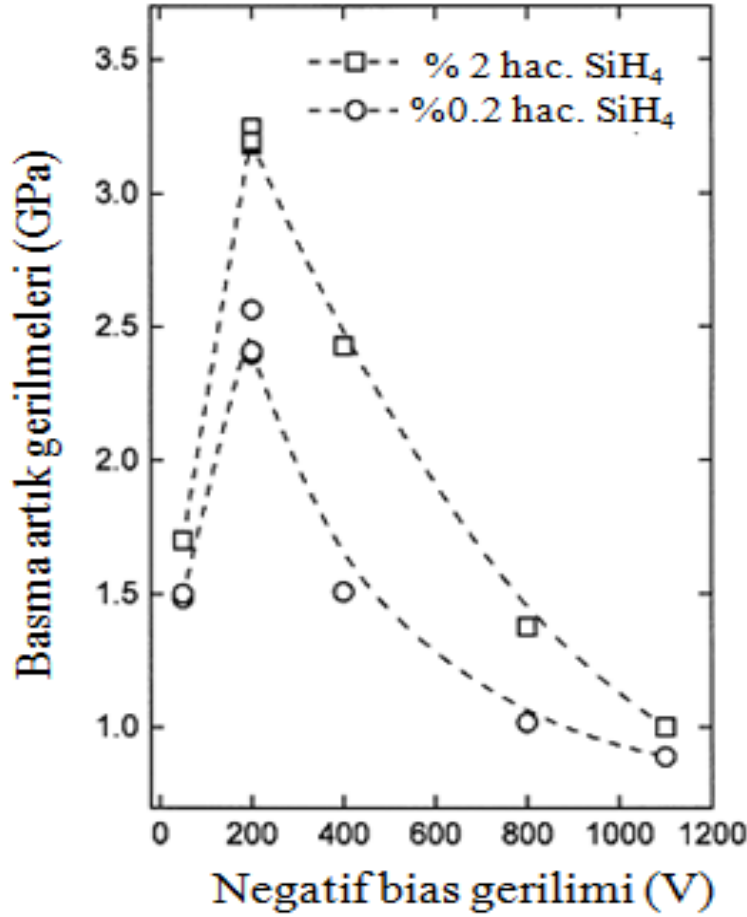
Y. Oka ve arkadaşları bir başka çalışmada alüminyum altlık üzerine plazma tabanlı implantasyon ve kaplama ile hidrokarbon gazlar kullanarak ürettikleri EBK filmin kalınlığını 400 µm olarak belirtmişlerdir. Nedenini ise altlık yüzeyindeki oksit katmanının karbon implantasyonu ile yıkımı ve karbon implantasyonlu bölgenin amorf-kristal karışımı açık olmayan bir kristal yapıya sahip olmasına yorumlamışlardır [39].

Bakır hedeften manyetik sıçratma ve 1:1 oranında argon-asetilen gaz karışımlarından PDKBB birleşmeli hibrit yöntemle EBK film içerisine 15-30 nm boyutunda bakır partiküllerinin gömülmesiyle artık basma gerilmesi değeri düşürülmüştür. Sıçratma gücünün 280 W'dan 320' a artırılmasıyla EBK içerisindeki bakır içeriği atomik olarak %11'den %23 artırılmış ve basma gerilmesi sırasıyla 0.7 GPa ve 1.2 GPa olarak ölçülmüştür ki saf EBK filmin basma gerilmesinden oldukça düşüktür. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gaz karışımından azot içerikli olarak üretilen EBK filmin sertliğinde önemli bir düşme olmaksızın artık gerilmesinde azalmalar bildirilmiştir [3].

Magnezyum alaşımlarına EBK filmlerin yapışma mukavemetlerini artırmak amacıyla altlığın yüzeyi yaklaşık 20 µm çapında SiC ve grafit taneleriyle 90 ° açıyla 0.5 MPa ve 0.65 MPa basınç ile mekanik yüzey işlemi uygulanmıştır. Garfitle yapılan yüzey işlemine göre SiC ile daha pürüzlü ve daha eş dağılımlı yüzey elde edilmiştir. Bu işlem; yüzeyi temizlemeli, yapışmayı artıracak şekilde pürüzlü yüzey oluşturmali ve kullanılan partiküllerin yüzey içerisine geçişi olmalıdır. SiC ile yapılan işlemde daha düşük sürtünme katsayısı, daha düşük aşınma ve daha iyi yapışma gözlenmiştir. Grafit ile yapılan işlemde ise yapışma mukavemetinde artış oluşmamıştır. Dolayısıyla yüzey işlemede kullanılan malzemenin tipi önem arz etmektedir [40].

J.C. Damasceno ve çalışma arkadaşları, SiH<sub>4</sub> ve CH<sub>4</sub> gazlarından r.f PDKBB yöntemiyle üretilen Si-EBK filmlerin gaz kompozisyonu ve katot biası etkisinin artık gerilme, sertlik ve biriktirme hızına etkisini incelemiştir. Hacimsel olarak %0.2 ve %2 SiH<sub>4</sub> içeren iki farklı kompozisyonda yapılan deneylerde biriktirme hızı ve sertliğin bias artışıyla artışı gözlenmiştir ancak %2 'lik oranda ki artışlar daha büyüktür. Artık gerilmenin büyüklüğü 2 farklı kompozisyon için de uygulanan katot potansiyeline oldukça güçlü bir şekilde bağlıydı. Şekil 5.15' dan görüldüğü gibi 50 V ile 200 V arasında her iki kompozisyon içinde artık gerilmenin büyüklüğü artmaktaydı ve 200 V civarında maksimum bir değer almaktaydı. Daha sonra ise artan bias ile artık gerilme %2'lik SiH<sub>4</sub> kompozisyonunda yaklaşık 0.5 GPa' a kadar

düşmekteydi. Bunun yanında sertliğin artış göstermesi ilginç bir veridir. Raman spektroskopisi analizleri artan bias ile  $sp^2$  karakterinin arttığı ve artan  $SiH_4$  gaz oranı ile de  $sp^3$  karakterinin arttığı görülmüştür. Artan bias ve artan  $SiH_4$  gaz oranıyla mekanik özelliklerin iyileşmesinin ve artık gerilmelerin azalmasının sadece  $sp^2 / sp^3$  oranına bağlı olmadığı aynı zaman da  $sp^3$  matriks içerisindeki hidrojen bağlarının yoğunluğuna da bağlı olacağı ifade edildi [41].

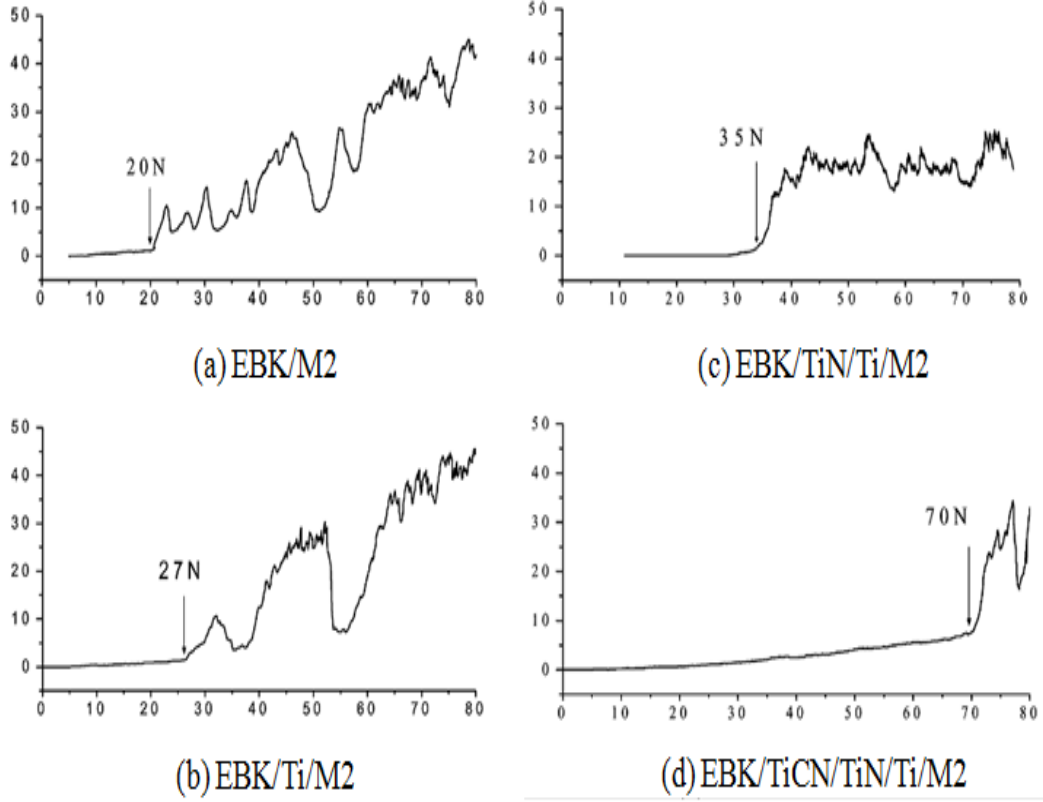


**Şekil 5.15:** Silisyum içeren EBK filmlerin negatif bias gerilimiyle artık basma gerilimi değişimi [41].

C.L. Chang ve çalışma arkadaşı, EBK filmin M2 çelik altlığa yapışmasını geliştirmek için titanyum, titanyum nitrür ve titanyum karbo nitrür geçişli arakatman oluşturup sonuçları incelemiştir. Şekil 5.16'daki çizik testinin sonuçlarına bakıldığında arakatman olmadan 20 N gibi çok zayıf bir mukavemet elde edilirken EBK/TiCN/TiN/Ti/M2 ara geçişli katman için her bir geçiş arayüzündeki fiziksel ve kimyasal benzerliklerin düşük gerilme ile sonuçlanmasıyla 70 N gibi yüksek mukavemet değeri elde etmişlerdir. En yüksek yapışma mukavemetinin elde edildiği EBK/TiCN/TiN/Ti/M2 ara geçişli katmanın -35 V, -55 V ve 75 V altlık biası



uygulayarak en efektif yapışma mukavemetine ulaşmayı amaçlamışlardır. En yüksek mukavemete -55 V potansiyel ile elde edilmesini mikroyapısal olarak yorumladıklarında düşük bias da sütunsal büyümede çok büyük boşluklar olduğunu, yüksek bias da ise film yapışmasının zarar verdiğini belirttiler [42].



**Şekil 5.16:** Farklı titanyum ara yüzeyli EBK filmlerin yapışma mukavemeti [42].



## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada paslanmaz çelik altlık üzerine hibrit darbeli manyetik sıçratma-plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle molibden katkılı elmas benzeri karbon ince film kaplanmıştır. İlk olarak paslanmaz çelik altlıklar zımparalama-parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra aseton içerisinde ultrasonik banyoda ve plazma ile yüzey temizleme işlemleri uygulanmıştır. Kullanılan hibrit biriktirme yöntemiyle üretilen ince filmler XRD, SEM, EDS ve Raman spektroskopisiyle karakterize edilmiş ve sürtünme-aşınma özellikleri tayini için disk üzeri top yöntemi uygulanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan sistematüğın akış diyagramı şekil 6.1’ de verilmiştir.



Şekil 6.1: Deney sistematüğının akış diyagramı

## 6.1 Numune Hazırlama

Triboloji testlerinde kullanılmak üzere altlık malzemesi olarak 30mm x 20 mm x 2 mm boyutlarında paslanmaz çelik altlık ve kompozisyon ve yapısal analizleri yapmak için de silisyum altlık kullanılmıştır. Struers Rotopol 25 numune hazırlama ve parlatma ünitesinde paslanmaz çelik numuneler Struers MD Piano120 ile sulu ortamda ve Struers MD Allegro ile 9 µm elmas süspansiyon kullanılarak sırasıyla zımparalanmıştır. Zımparalandıktan sonra Struers MD Dac ile 3 µm elmas süspansiyon ve en son MD Nap ile 1 µm elmas süspansiyon kullanılarak parlatma işlemi sonlandırılmıştır. Zımparalama ve parlatma işlemleriyle yüzeyler mümkün olduğunca düz ve parlak hale getirilmiştir.

## 6.2 Numune Temizleme

İnce film kaplama uygulamalarında kaplanacak yüzeyin son hali oldukça önemlidir. Yüzeyde bulunacak olan kirlilikler kaplama esnasında ve sonrasında istenmeyen sonuçlara yol açmaktadır. Bundan dolayıdır ki kaplanacak numunelerin yüzeyleri mümkün olduğunca temizlenmelidir. Paslanmaz çelik altlıkların numune hazırlama ünitesinde hazırlanmasından sonra tüm numuneler (paslanmaz çelik, silisyum, 440C top) ultrasonik temizleme cihazında aseton ( $C_3H_6O$ ) içerisinde 15 dakika boyunca temizlenerek yüzeyde bulunabilecek yağlardan arındırılmıştır.

Kaplama cihazına yerleştirilen numuneler plazma vasıtasıyla yüzey aktifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Kaplanacak numunelerin yüzeyindeki sıvı suyun buharlaşması için cihaz  $7.5 \times 10^{-4}$  Pa yüksek vakum değerine çıkarılmıştır. Daha sonra içeriye verilen argon gazı ile oluşturulan plazma ile numunelerin yüzeyleri aktif hale getirilmiştir. Plazma ile yüzey aktifleştirme işleminin parametreleri çizelge 6.1' de verilmiştir.

**Çizelge 6:1:** Plazma ile yüzey temizleme ve aktifleştirme parametreleri

| Gaz   | Basınç<br>(Pa) | Potansiyel<br>(V) | Frekans<br>(kHz) | Güç<br>çevrimi(µs) | Güç<br>(W) | Akım<br>(A) | Zaman<br>(dak.) |
|-------|----------------|-------------------|------------------|--------------------|------------|-------------|-----------------|
| Argon | 0.39           | - 650             | 150              | 2                  | 140        | 0.22        | 15              |

### 6.3 Molibden Katkılı Elmas Benzeri Karbon Filmlerin Üretimi

Molibden katkılı elmas benzeri karbon filmler darbeli manyetik sıçratma- plazma destekli kimyasal buhar biriktirme hibrit yöntemiyle silisyum altlık ve paslanmaz çelik taban malzemesinin üzerine biriktirilmiştir. Kaplamaların yapıldığı hibrit kaplama sisteminin görüntüsü şekil 6.2 ‘de verilmiştir.

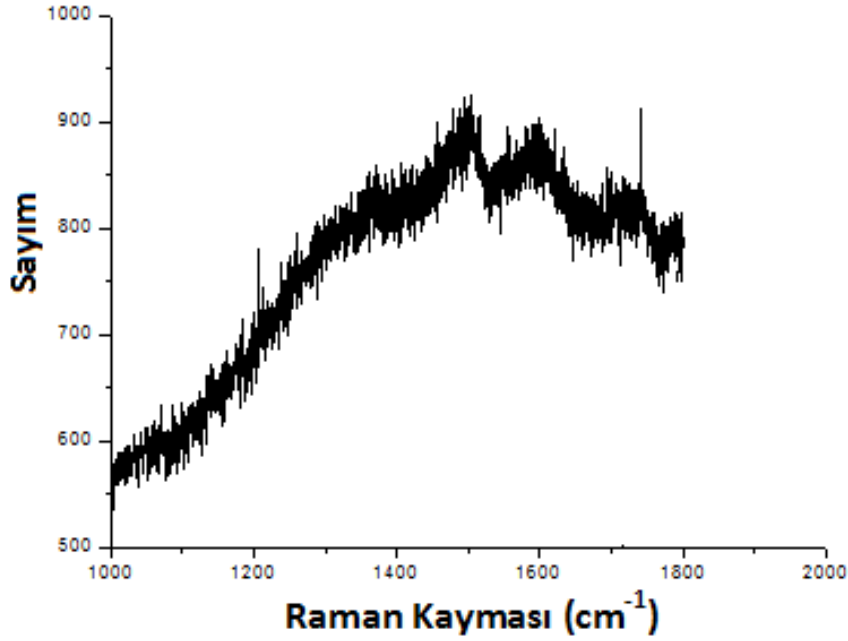


Şekil 6.2: Yüzey kaplama laboratuvarındaki hibrit kaplama sisteminin görünümü.

### 6.4 Yapılan Ön Çalışmalar

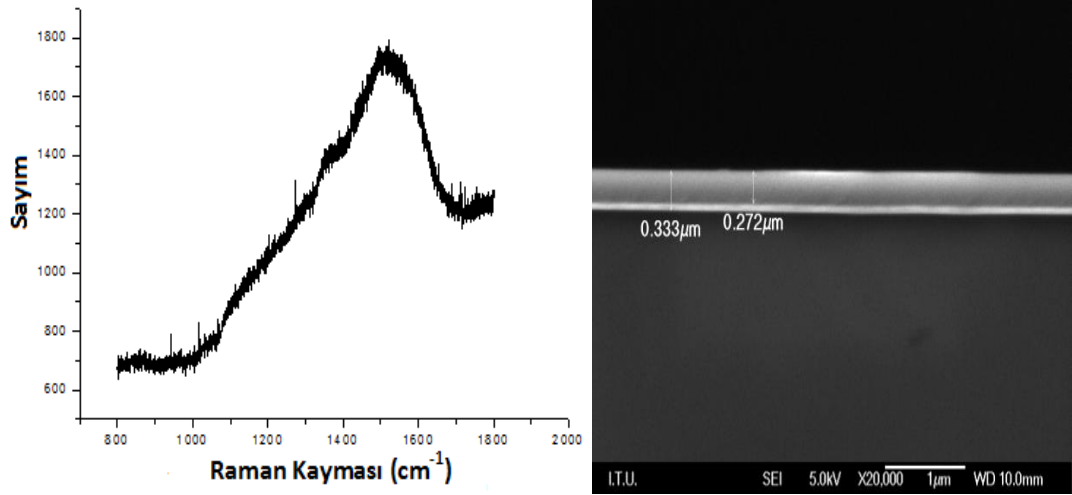
Molibden katkılı elmas benzeri karbon filmlerin üretiminde  $sp^3$  hibritleşmesini oluşturacak altlığa uygulanan bias frekansını belirlemek, optimum bir biriktirme hızını sağlayacak, kullanılan hibrit sistemde molibdeni EBK yapıya katkılatabilecek darbeli manyetik sıçratma gücünü ve ince filmin paslanmaz çelik altlıktan dökülmeden tribolojik testler aşamasına hazırlayabilmek için basma gerilmelerinden kaynaklanan dökülmeleri önlemek amacıyla uygun bias gerilimini belirleyebilmek için bir dizi ince film kaplama uygulaması yapılmıştır. Triboloji testlerinde kullanılacak olan molibden katkılı elmas benzeri karbon ince filmlerin üretimi esnasında karşılaşılan ve çözümlere yönelik yapılan çalışmaların bir kısmı özetlenecektir.

İlk olarak elmas benzeri yapının oluşmasını sağlayan altlığa uygulanacak bias frekansının belirlenmesi için yapılan ince film kaplamada bias frekansı 50 kHz olarak seçilmiştir. Kaplama yapıldıktan sonra elmas benzeri karbon yapının oluşup oluşmadığını karakterize etmek amacıyla Raman spektroskopisi analiz edilmiştir. Kaplamanın raman spektroskopisi grafiği şekil 6.3’ te verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi EBK yapının karakteristik eğrisi elde edilememiştir.



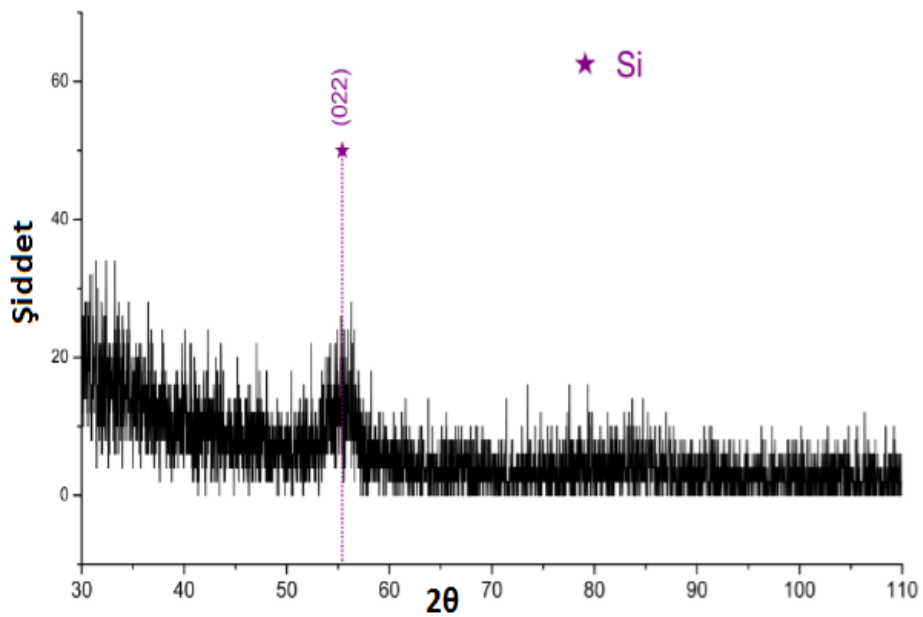
**Şekil 6.3:** Raman Spektroskopisi Eğrisi.

EBK yapının oluşumu için biasa uygulanan frekans yetersiz olduğu düşünülerek frekans 150 kHz’ e yükseltilmiştir. Molibden sıçratmak için uygulanan sıçratma tipi asimetrik bipolar olarak ayarlanmıştır. Kaplamanın yapısını ve kalınlığı Raman ve SEM cihazlarında karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyon sonucunda elmas benzeri karbon yapının karakteristik eğrisi elde edilmiştir ve bias frekansının 150 kHz olması gerektiği düşünülmüştür ve daha sonra yapılacak kaplamalarda bias frekansı 150 KHz’ e sabitlenmiştir. Bias frekansı 150 kHz ve manyetik alanda sıçratma tipi asimetrik bipolar olarak 1 saat süreyle yapılan bir başka kaplamanın kalınlığının 227 nm olduğu belirlenmiştir. Bu kaplama hızının düşük olmasından dolayı manyetik alanda sıçratmada uygulanan güç tipi değiştirilerek yeni kaplama parametreleri belirlenmiştir. Asimetrik bipolar manyetik sıçratma tipinde (iş çevrimi negatifte %75, pozitifte % 25) ve 150 kHz bias frekansında yapılan ince film kaplamanın Raman eğrileri ve kesitten alınan SEM görüntüsü şekil 6.4’ de verilmiştir.



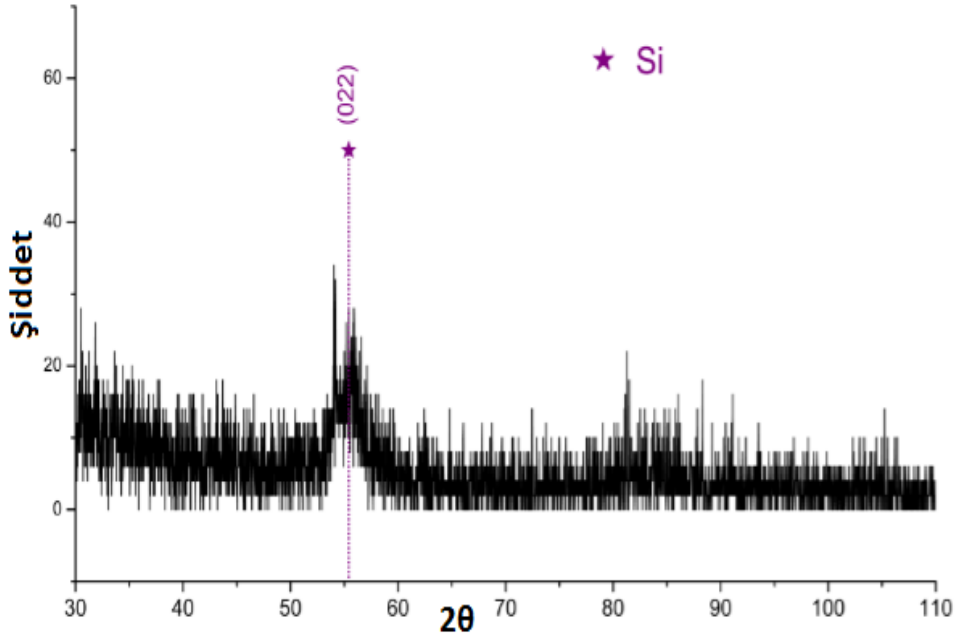
Şekil 6.4: Kaplamanın Raman ve SEM analizi.

Biriktirme hızını artırmak ve molibden sıçratmak için gerekli minimum manyetik sıçratma gücünü tespit etmek için manyetik sıçratma tipi unipolar, gücü 100 W olan ve bias frekansı 150 kHz olarak ayarlanan kaplama üretilmiştir. Bu elmas benzeri karbon yapı içerisinde molibdenin katkılanıp katkılanmadığını belirlemek için EDS analizi ve bu sonucu desteklemek amacıyla da XRD analizi yapılmıştır. EDS analizinde yapı içerisinde molibden elementi tespit edilememiş ve aynı şekilde kaplamanın XRD piklerinde de herhangi bir molibden karbür fazı bulunamamıştır. Bu kaplamanın XRD analizleri şekil 6.5’ de verilmektedir. Bu kaplamada molibden hedefe uygulanan unipolar sıçratma tipinde iş çevrimi 50 kHz olan frekansta %75,+20’dir.



Şekil 6.5: Kaplamanın XRD analizi.

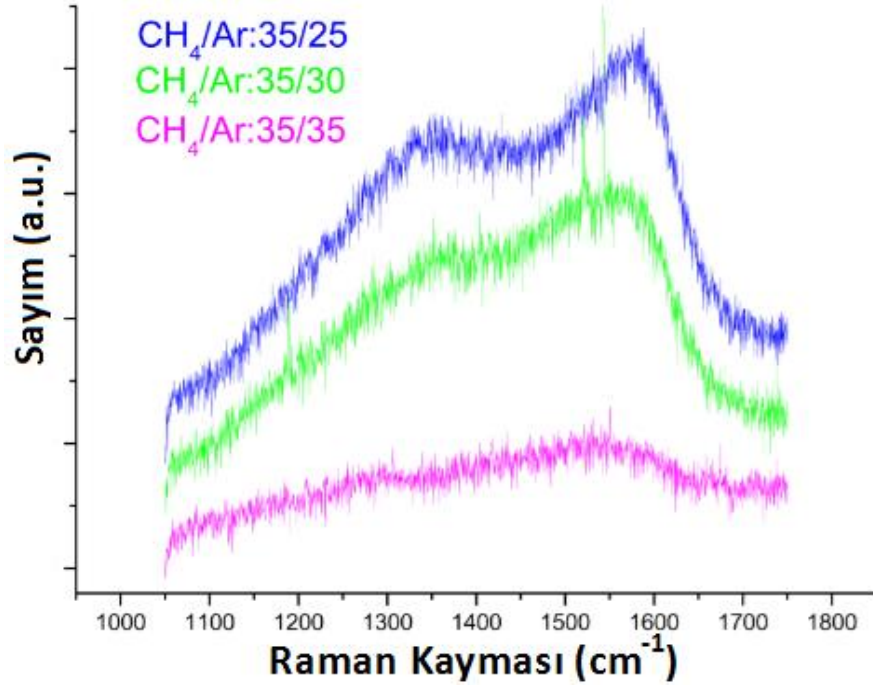
% -75,+20 iş çevriminde molibdenin hedeften sıçratılamamasının molibden yüzeyine kaplanmış olan iletken olmayan EBK'nin sebep olabileceği düşünülmüştür. Bu doğrultuda molibden hedef yüzeyinde şarj birikimini dağıtmayı sağlayabilecek molibden hedefe uygulanan iş çevrimini tersine çevrilmesi düşünülmüştür. Dolayısıyla diğer parametreler aynı kalmak koşuluyla iş çevrimi %-20,+75 olarak ayarlanmıştır. Üretilen kaplamanın EDS ve XRD analizinde molibden elementi ve herhangi bir molibden karbür faz yapısı tespit edilememiştir. Bu kaplamanın XRD pikleri şekil 6.6' da verilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak EBK kaplamaya molibden katkılamak için manyetik alanda sıçratma gücünün artırılması gerektiği düşünülmüştür.



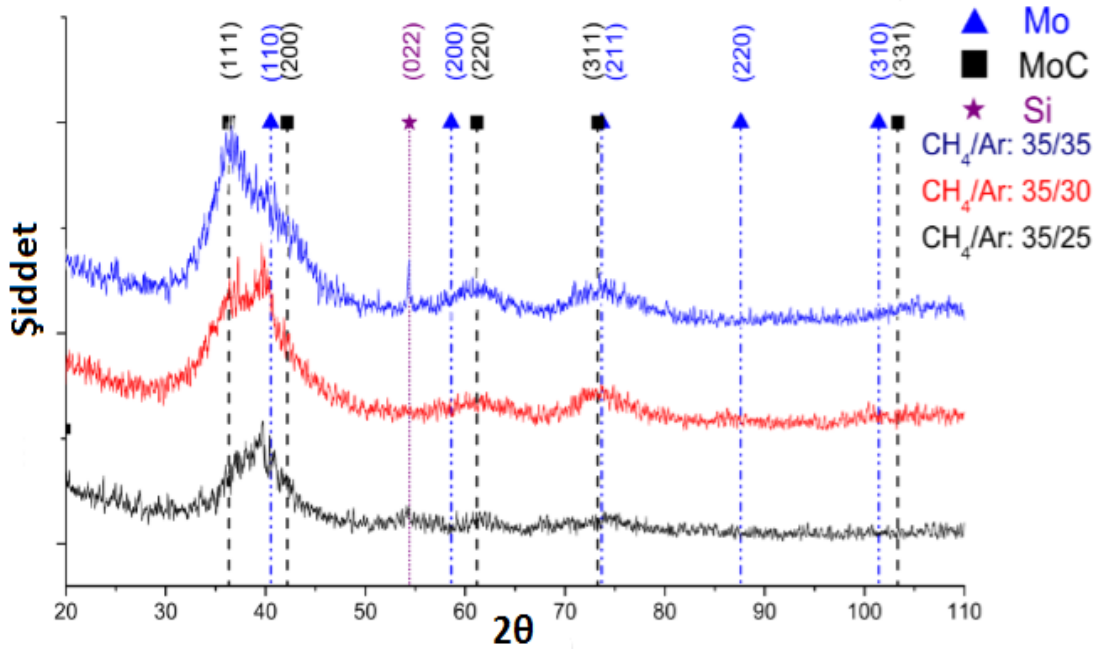
**Şekil 6.6:** Kaplamanın XRD analizi.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde manyetik sıçratma tipinin unipolar, çıkış gücünün artırılması ve altlığa uygulanan bias frekansının 150 kHz olması gerektiği düşünülmüştür. Bu çıkarımlar sonucunda çalışmanın amacı doğrultusunda farklı molibden içerikli kaplamalar oluşturmak amacıyla sabit metan gazı akış hızında argon miktarı değiştirilerek bir dizi kaplama yapılmıştır. Kaplama parametreleri: kaplama süresi 60 dak. , sıçratma tipi unipolar (%-75,%+20) , frekans 50 kHz, çıkış gücü 300 W iken altlığa uygulanan bias potansiyeli -300 V, frekans 150 kHz, iş çevrimi 2µs' dir. Üretilen kaplamaların XRD ve Raman spektroskopi eğrileri şekil 6,7 ve şekil 6,8' de verilmiştir.





Şekil 6.7: Farklı argon gazı geçişli kaplamaların raman spektroskopisi.



Şekil 6.8: Farklı argon gazı geçişli kaplamaların XRD pikleri.

Bu kaplama dizisinde molibden karbür piklerinin varlığı ve EBK yapısı belirlenmiştir. Ancak burada karşılaşılan problem ise kaplamalarda -triboloji testi uygulanmadan- dökülmeler olduğu gözlemlenmiştir. Bunun artık gerilmelerin yüksek olduğundan kaynaklandığı düşünülerek literatürde yapılan çalışmalardan yola çıkarak altlığa uygulanan bias potansiyelinin artırılması düşünülmüştür. Bu doğrultuda yapılan kaplamalarda dökülmeler gözlemlenmemiş olduğu kaplamaların

paslanmaz çelik altlığa iyi yapışmış olduğu görülmüştür ve üretilen kaplamalara triboloji testi uygulanmıştır.

### 6.5 Triboloji Testi İçin Hazırlanan Kaplamalar

İnce filmlerin hepsinin üretiminde ilk olarak  $7.5 \times 10^{-4}$  Pa mertebesinde yüksek vakum basıncına çıkılmıştır. Daha sonra altlık malzemelerin yüzey temizleme ve yüzey aktifleştirme işlemi için argon plazması 15 dakika boyunca uygulanmıştır. Argon plazmasıyla yüzey temizleme işleminin parametreleri çizelge 6.1 'de verilmiştir. Elmas benzeri karbon filmlerde farklı molibden içerikli kaplamaların oluşturulması için molibden hedeften argon gazıyla darbeli manyetik sıçratma yöntemiyle sıçratılan molibdenin kaplamadaki içeriği, içeriye gönderilen metan gazının sabit tutulması kaydıyla içeriye gönderilen argonun miktarı değiştirilerek sağlanmıştır.

Molibden hedeften sıçratma yapabilmek için darbeli manyetik sıçratma ünitesine uygulanan parametre değerleri bütün kaplamalar için sabit tutulmuş olup bu değerler çizelge 6.2 'de verilmiştir. Elmas benzeri karbon yapısını oluşturan karbonun  $sp^3$  hibritleşmesinin sağlanması için enerjik karbon iyonlarına ihtiyaç vardır. Bu doğrultuda, altlığa gelen iyonların enerjilerini artıran negatif bias geriliminin tekrarlanma hızı 150 kHz , güç çevrimi süresi 2  $\mu s$  ve uygulanan gerilim 600 V' tur.

**Çizelge 6:2:** Darbeli manyetik sıçratmada kullanılan parametreler

|                      |          |
|----------------------|----------|
| Kontrol modu         | Güç      |
| Sıçratma gücü (W)    | 300      |
| Referans gerilim (V) | +30      |
| Çıkış biçimi         | Unipolar |
| Frekans (Hz)         | 50       |
| Çevrim (%)           | -75, +20 |
| Süre (dak.)          | 60       |

Daha önce de belirtildiği gibi ince filmin paslanmaz çelik taban malzemesine yapışmasını artırmak için ara katman olarak argon gazı atmosferinde molibden ara yüzey atılmıştır. Molibden arayüzeyin atılması sırasında hedeften sıçratılan molibden atom/iyonlarının paslanmaz çelik tabanlığa geliş enerjileri artırmak için bias gerilimi de uygulanmıştır. Molibden ara yüzeyin biriktirilmesinde kullanılan parametreler çizelge 6.3 'te gösterilmiştir.

**Çizelge 6:3:** Molibden ara yüzeyin biriktirilmesinde uygulanan parametreler.

| Manyetik sıçratma                                |            | BIAS              |         |
|--------------------------------------------------|------------|-------------------|---------|
| Kontrol modu                                     | Güç        | Kontrol modu      | Gerilim |
| Sıçratma gücü (W)                                | 200        | Uygulanan gerilim | -650 V  |
| Referans gerilim (V)                             | +30        | Frekans           | 150 kHz |
| Çıkış biçimi                                     | Doğru akım | Uygulama çevrimi  | 2 µs    |
| Basınç: $8 \times 10^{-2}$ Pa , Argon (sccm): 10 |            |                   |         |

Bu çalışmada farklı molibden içeriklerinin oluşturulmasıyla ince filmin elmas benzeri karbon karakterinin değişimini, oluşacak nano kristal fazların değişimini ve daha önce belirtildiği gibi iki farklı aşınma topuna karşı yapılan testlerde üretilen kaplamaların tribolojik davranışlarını irdelemek amacıyla farklı gaz oranlarında üretilen 3 farklı numunenin üretim şartları çizelge 6.4' te verilmiştir.

**Çizelge 6:4:** Farklı Argon gaz akışı ile biriktirilen kaplamaların parametreleri

| Numune adı | Gaz basıncı (Pa) | CH <sub>4</sub> gaz geçişi (sccm) | Ar gaz geçişi (sccm) | Sıçratma çıkış gücü (W) | Bias potansiyel (V) | Süre (dak.) |
|------------|------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|-------------|
| Mo-EBK-1   | 0,37             | 35                                | 25                   | 0,3                     | 600                 | 60          |
| Mo-EBK-2   | 0,43             | 35                                | 30                   | 0,3                     | 600                 | 60          |
| Mo-EBK-3   | 0,47             | 35                                | 35                   | 0,3                     | 600                 | 60          |

Çizelge 6.1, 6.2 ve 6.3’ te verilen şartlar 3 farklı numune için de aynı tutulmak koşuluyla değişen parametreler çizelge 6.4’ deki gibidir.

## **6.6 İnce Filmlerin Karakterizasyon Analizleri**

### **6.6.1 Faz analizleri**

Üretilen kaplamaların faz yapılarını belirlemek için düşük açılı x-ışınları cihazında (Philips PW-3710 model) Cu-k $\alpha$  kullanılarak (40 kV, 40 mA) üretilen x-ışınlarıyla 20 ° - 110 ° aralığında tarama yapılmıştır. Altlık malzemesinden gelebilecek difraksiyon piklerini önlemek için x-ışınlarının malzemeye giriş açısı 1 ° ‘de sabit tutulmuştur. Elde edilen x-ışını paternleri JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - Toz Kırınım Standartları Komitesi Birliği) veri dosyasındaki standart paternlerle karşılaştırılıp kaplamaların faz yapıları belirlenmiştir.

### **6.6.2 Kaplamaların kalınlık ve bileşim analizleri**

Kaplamaların kalınlıklarının belirlenmesinde silisyum altlığı kaplanmış olan numunelerin kesit yüzeyleri kullanılmıştır. Kaplamaların bileşimlerinin ve kalınlıklarının analizi için Jeol JSM-7000F Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) cihazı kullanılmıştır.

### **6.6.3 Kaplamaların sertlik ölçümleri**

Kaplamaların sertlik ölçümlerinde taban malzemesinin etkisini önlemek amacıyla batıcı ucun toplam kaplama kalınlığının maksimum 1/10 ‘una girmesine izin verilmiştir. Bu doğrultuda kaplamaların sertlik ölçümleri maksimum 4 mN yük uygulanarak 1 sn aralıklarla 40 adımda 25 farklı noktadan ölçüm alınarak Fischer H100 XYPROG model dinamik ultra mikro sertlik cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

### **6.6.4 Kaplamaların raman spektroskopisi**

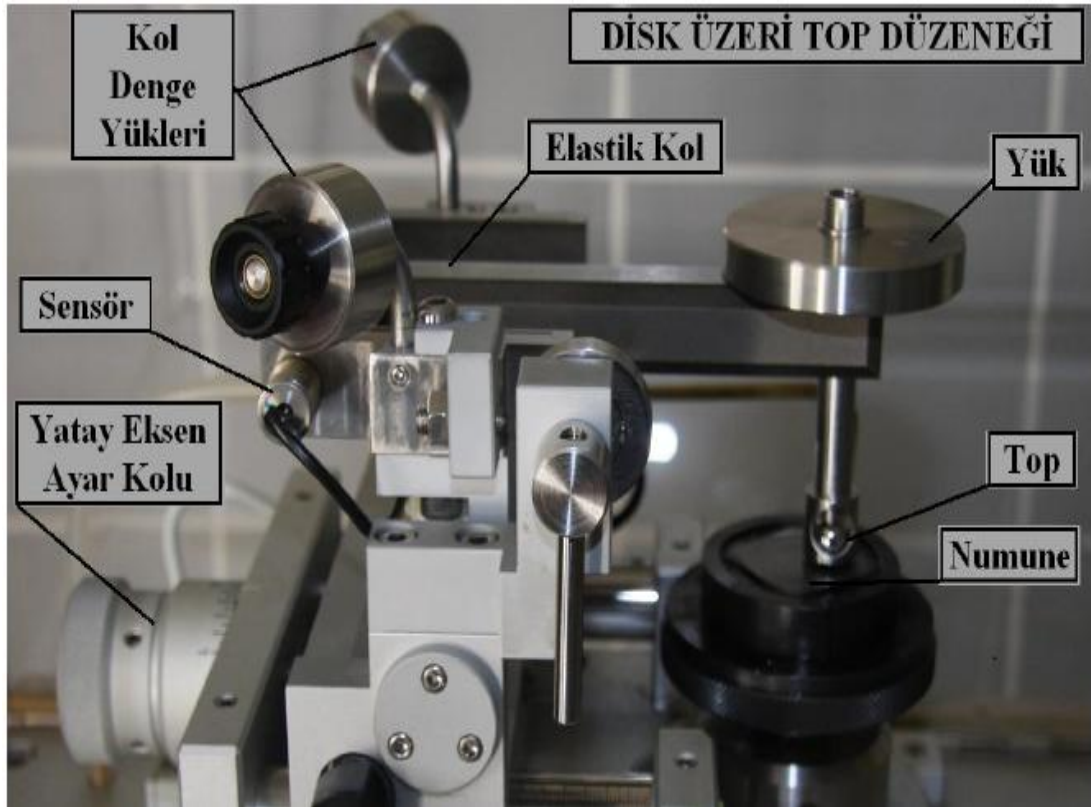
İnce film kaplamaların elmas benzeri karbon yapısının karakterize edilmesi için D- ve G-bandlarının pozisyonlarını belirlemek amacıyla Horiba Jobin-Yvon HR 800 Mikro Raman cihazı kullanılmıştır. Cihazda HeNe lazeriyle 632.8 nm dalga boylu kırmızı uyarma dalgaboyu kullanılmaktadır. Raman analizleri, arka plandan gelen gürültülerin giderilmesi ve aynı zamanda Raman sinyallerinin daha düzgün görülebilmesi amacıyla her bir veri alma işlemi için 15 saniye süreyle 3 kere tekrarlı

olarak yapılmıştır. Kaplamaların Raman kayması,  $1050 - 1750 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında incelenmiştir.

## 6.7 İnce Filmlerin Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi

### 6.7.1 Disk üzeri top (Ball On Disc) testi

Disk üzeri top deneyleri 440C ve molibden katkılı elmas benzeri karbon kaplı 440C toplarına ( $\varnothing 10 \text{ mm}$ ) karşı yağsız ortamda ( $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık ve  $\% 57 \pm 4$  bağıl nem) gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında topun kaplamaya sürtünme hızı  $5 \text{ cm/s}$ , frekansı  $1 \text{ Hz}$  ve topun aldığı toplam mesafe  $500 \text{ m}$  'dir. Molibden katkılı elmas benzeri karbon kaplı top ve 440C top için uygulanan yük her ikisi içinde  $2 \text{ N}$  olarak sabitlenmiştir. Disk üzeri top deneylerinde kullanılan CSM - Tribometer marka aşınma cihazı Şekil 6.9' da gösterilmiştir.



Şekil 6.9: Disk üzeri top deney düzeneği[43].

Aşınma deneyleri sırasında molibden katkılı elmas benzeri kaplı 440C top ile kaplanmamış top kullanımındaki amaç, meydana gelen tribokimyasal reaksiyonları daha net bir şekilde görerek aşınma ve sürtünme davranış özelliklerini tespit edebilmektir. Dolayısıyla, kaplamaların demir esaslı alaşımlarla olan tribolojik davranışlarını tespit etmek daha kolay olacaktır.

### **6.7.2 Kaplamaların yüzey aşınma izlerinin ölçümü**

Kaplamaların tribolojik davranışlarını test etmek amacıyla disk üzeri top aşınma deneyi sonucunda kaplama yüzeylerinde meydana gelen değişimler Veeco Wyko NT1100 marka üç boyutlu yüzey profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler "Dikey Taramalı İnterferometri (Vertical Scanning Interferometry-VSI)" modunda yapılmıştır.

Kaplamaların yüzeylerinde oluşan aşınma izleri iki ve üç boyutlu görüntüleri optik profilometre ile  $\pm 4$   $\mu\text{m}$  aralığında incelenmiştir. Bununla beraber kaplamalarda oluşan aşınma izlerinin derinlikleri ve genişlikleri de optik profilometre ile ölçülerek değerlendirilmiştir.

### **6.7.3 Kaplamaların çizik ve rockwell testi**

Kaplamaların altlığa yapışma mukavemetlerinin ve tokluklarının belirlenmesi için çizik testi ve Rockwell C sertlik testi uygulanmıştır. Çizik testi CETR UMT Multi-Specimen cihazında mesafeye karşı akustik emisyon ve uygulanan yük grafiği çizilerek ve aynı zaman da çizik izlerinin optik mikroskop görüntüleri alınarak incelenmiştir. Çizik testinde uygulanan yük – 10 N’ dan -50 N’ a kadardır. Bu değerler, Rockwell C sertlik testinde 150 kg uygulanmasıyla oluşan izlerin optik mikroskopta alınan görüntüler ile kıyaslanmıştır.



Kaplamalarda oluşan fazların tespiti için yapılan XRD analizlerinin JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dosya numaraları sırasıyla şunlardır; Mo için 00-042-1120, MoC için 03-065-8092 ve Si için 01-089-9055. Sonuç olarak gaz karışımındaki argon gazının oranı arttıkça amorf elmas benzeri karbon matriks içerisindeki MoC kristalleri oluşumu artma eğilimindedir. Ayrıca elde edilen x-ışınları spektrumlarındaki piklerin çok geniş olması da kristalin fazların nano boyutlu olduğunun göstergesidir.

EDS analizlerine göre amorf EBK yapı içerisine 25 sccm argon ortamında biriktirilen kaplamada at.% 4.12 Mo, 30 sccm argon ortamında biriktirilende at.% 4.94 Mo ve 35 sccm argon ortamında biriktirilende ise at.% 7.93 Mo içerdiği gözlenmiştir. Çizelge 7.1 'de kaplamaların Mo ve C içeriklerinin ağırlıkça ve atomik içerikleri verilmiştir. Sonuç olarak; literatürden de bilindiği üzere sıçratma gazının gaz karışımındaki oranı arttıkça sıçratılan atom/iyon miktarının artması beklenmektedir. Yapılan deneysel çalışmada da elde edilen veriler bu doğrultudadır.

**Çizelge 7:1:** Kaplamaların EDS analizleri.

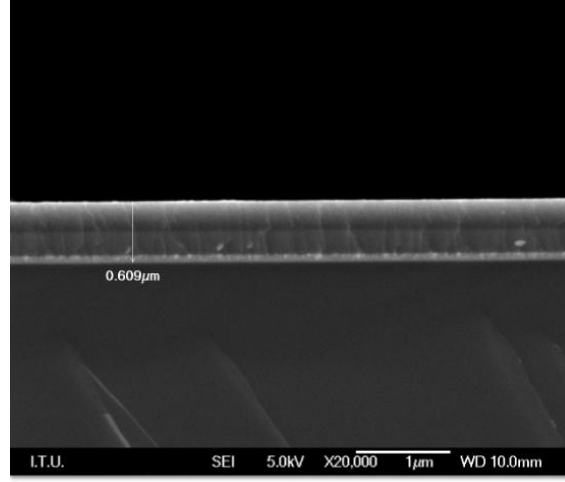
| Numune<br>Adı | Molibden |           | Karbon   |           |
|---------------|----------|-----------|----------|-----------|
|               | % Atomik | % Ağırlık | % Atomik | % Ağırlık |
| Mo-EBK-1      | 4.12     | 25.56     | 95.88    | 74.44     |
| Mo-EBK-2      | 4.94     | 29.33     | 95.06    | 70.67     |
| Mo-EBK-3      | 7.93     | 40.75     | 92.07    | 59.25     |

## 7.2 Kaplamaların Kalınlık Ölçümleri

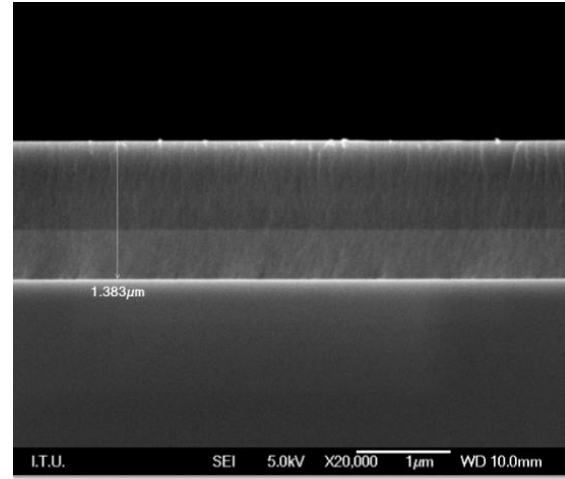
Bu bölümde kaplamaların sabit tutulan ( çizelge 6.2, Çizelge 6.3) parametrelerine karşı argon gaz oranının değişimiyle kaplama kalınlıklarının nasıl bir değişim göstereceğinin incelenmesi için kaplamaların kesitlerinden alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde kaplamanın taban malzemeye yapışmasını artırmak için atılan molibden arakesitin kalınlığı yaklaşık olarak 70 nm 'dir. Biriktirme işlemi için



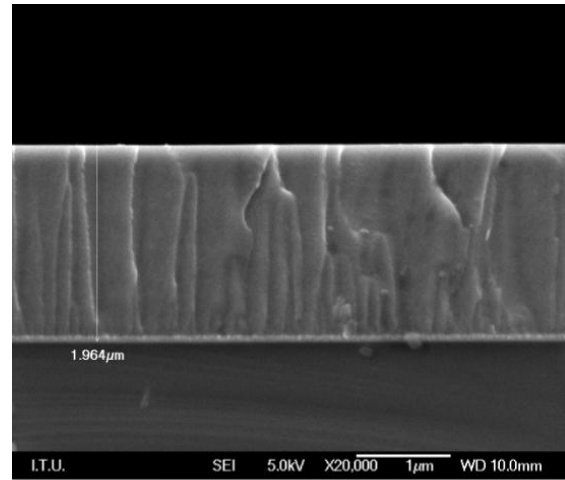
içeriye verilen gaz karışımındaki argon oranının değişimi diğer bütün parametrelerin aynı olmasına rağmen kaplama kalınlıkları üzerine önemli oranda etki yapmıştır.



**Şekil 7.2:** Mo-EBK-1 ‘in taramalı elektron mikroskobu arakesit görüntüsü.



**Şekil 7.3:** Mo-EBK-2 ‘nin taramalı elektron mikroskobu arakesit görüntüsü.



**Şekil 7.4:** Mo-EBK-3 ‘ün taramalı elektron mikroskobu arakesit görüntüsü.

**Çizelge 7.2:**Taramalı elektron mikroskobu kesit görüntülerinden alınan kaplama kalınlıkları.

| Kaplama Adı | Kaplama Kalınlığı (μm) |
|-------------|------------------------|
| Mo-EBK-1    | 0.609                  |
| Mo-EBK-2    | 1.383                  |
| Mo-EBK-3    | 1.964                  |

### 7.3 Kaplamaların Sertlik Ölçümleri

Kaplamaların sertlik ölçümleri, dinamik ultra mikro sertlik cihazında maksimum yüklemenin 4mN olduğu 25 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Farklı miktarlarda molibden ve molibden karbür içeren EBK kaplamaların sertlik değerleri çizelge 7.3’ te verilmiştir.

**Çizelge 7.3:** Dinamik ultra mikro sertlik cihazında ölçülmüş kaplamaların sertlik değerleri.

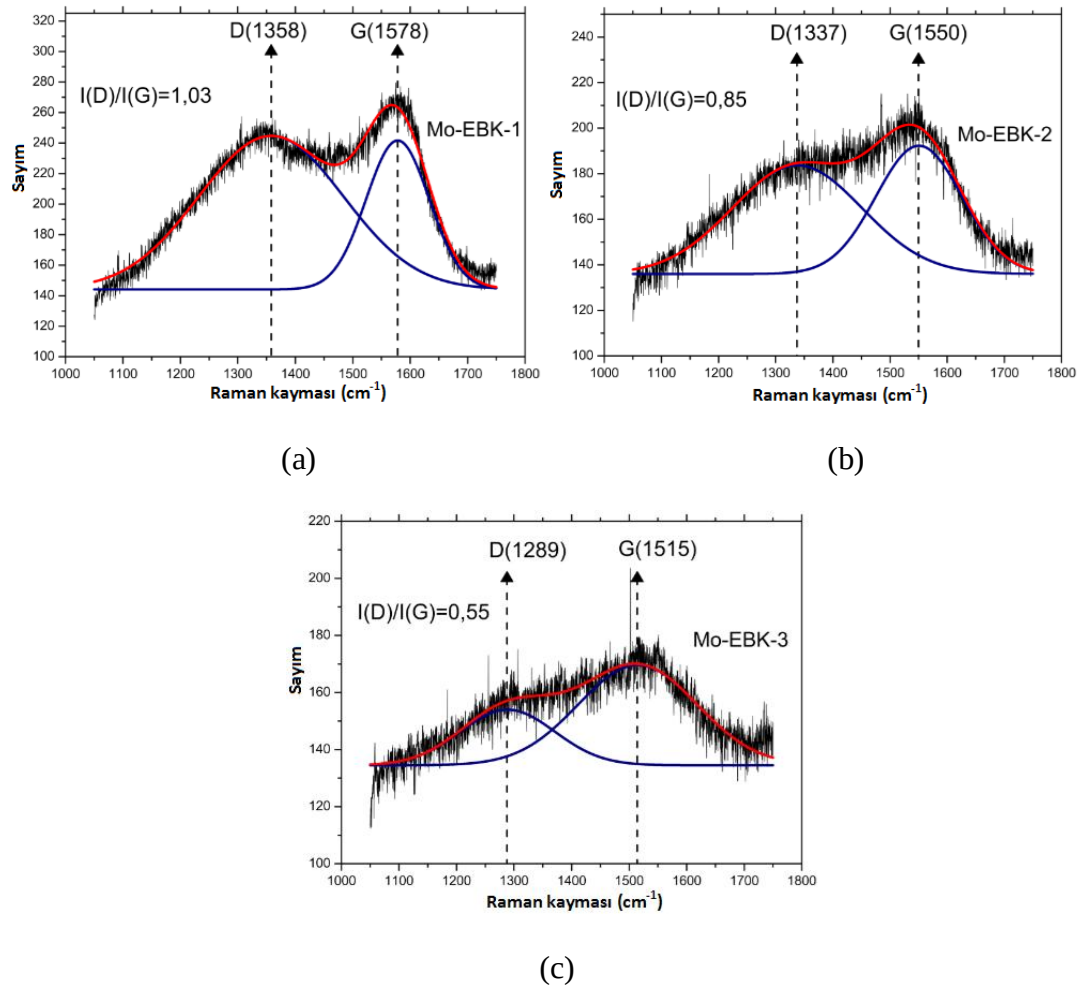
| Kaplama Adı | Kaplama Sertliği (GPa) |
|-------------|------------------------|
| Mo-EBK-1    | 17,3 ± 0,9             |
| Mo-EBK-2    | 19,1 ± 1,1             |
| Mo-EBK-3    | 26,7 ± 1,3             |

‘Hall-Petch’ bağıntısına göre tane boyutundaki azalma ile dislokasyonların mobilitesi ve artışı engellenerek sertlikte yüksek değerlere yol açtığı söylenmektedir. Ancak kristal tane boyutunun kritik bir boyutunda altına inmesiyle tane sınırı kaymasının ‘Hall-Petch’ mekanizmasına baskın çıkmasıyla sertliğin düştüğü bildirilmiştir. Bunun nedeni ise gerilme altında boşlukların ve atomların çok hızlı bir şekilde hareket edebilmesine olanak sağlayan tane sınırı hataların yüksek olmasıdır [26]. Dolayısıyla kaplamaların sertliklerinde gözlenen bu artışın nedeni olarak dislokasyonların mobilitesi ve artışı molibden ve molibden karbür taneleri ile

engellenmesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca amorf matris içerisindeki Mo ve MoC kristallerinin boyutlarındaki değişime ek olarak onların amorf matris içerisindeki oranlarının değişmesi de (Şekil 7.1 'deki XRD grafiklerinden de görüldüğü gibi) kaplamanın sertliğindeki değişimlere etki etmektedir. Literatürdeki metal içeren elmas benzeri karbon filmlerin sertlik değerleri de bu değerlerle uyusmaktadır.

#### 7.4 Kaplamaların Raman Spektroskopisi

Elmas benzeri karbon yapıların bağ yapısını karakterize etmede kullanılan Raman Spektroskopisi en hızlı, düşük maliyetli ve en iyi yöntemdir.



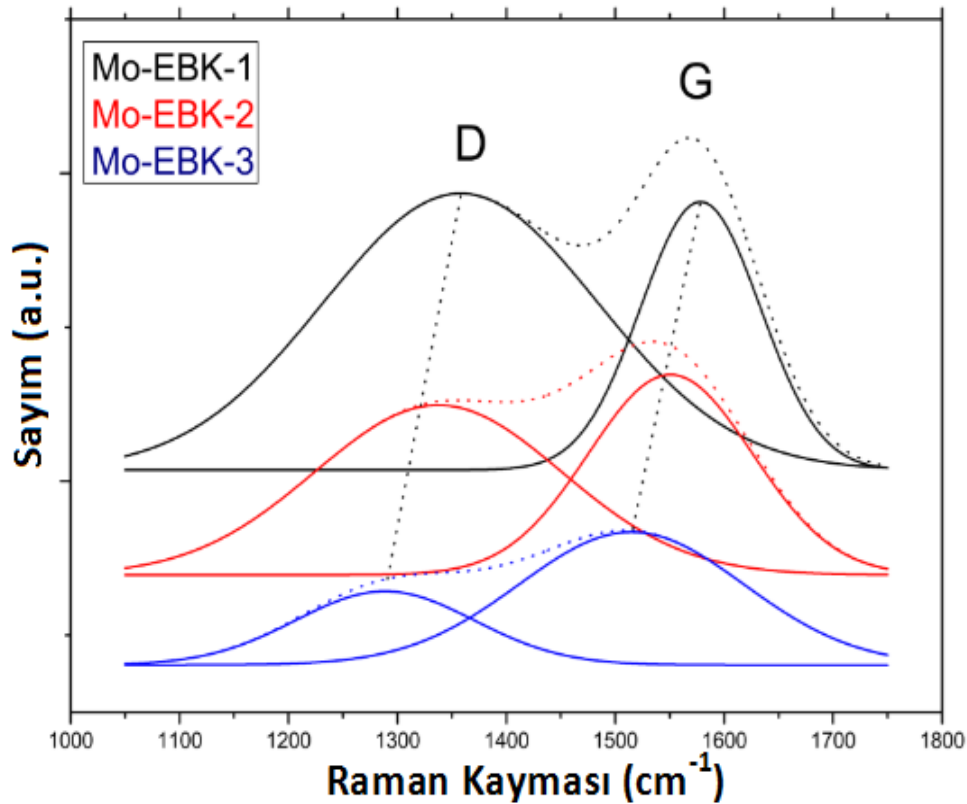
**Şekil 7.5:** Kaplamaların Raman Spektroskopisi ölçümü; (a) Mo-EBK-1 (b) Mo-EBK-2 (c) Mo-EBK-3.

1580  $\text{cm}^{-1}$  de, 'G' ile işaretlenmiş olan pik grafit yapıya ait iken , 1350  $\text{cm}^{-1}$  de 'D' ile işaretlenmiş olan pik ise grafitin düzensizliğinin ifadesidir. Birçok düzensiz karbon yapı bu 'D' ve 'G' pikleri tarafından tanımlanmaktadır. Bununla beraber

EBK yapının  $sp^3$  oranlarının tayininde bu ‘D’ ve ‘G’ piklerinin şiddetleri arasındaki orandan faydalanılmaktadır. ‘D’ ve ‘G’ piklerinin şiddetlerinin oranları  $sp^3$  oranını ve grafitik yapıların boyutlarını belirleme de kullanılmaktadır [10].

Bu çalışmada üretilen kaplamaların elmas benzeri karbon yapılarının belirlenmesi için HeNe lazeriyle 632.8 nm dalga boyunda uyarma ışını üreten Horiba Jobin-Yvon HR 800 Mikro Raman cihazı kullanılmıştır. Raman cihazında ölçülen değerlerin gerçek sayım ve pozisyonları şekil 7.5 ‘ de verilmiştir.

Raman spektroskopisinde kullanılan uyarma dalga boyunun ‘D’ ve ‘G’ piklerinin pozisyonlarını değiştirdiği ve piklerin sayımlarını etkilediği bildirilmektedir. 632 nm boyunda uyarma ışını kullanılması daha kısa dalga boylu uyarmalara göre ‘D’ ve ‘G’ sayımlarını birbirine yaklaştırmakta ve ‘G’ pikinin pozisyonunu ‘D’ pikine doğru kaydırmaktadır. ‘D’ ve ‘G’ piklerinin şiddetlerinin oranı ve ‘G’ pikinin pozisyonunun tribokimyasal etkileşimleri ve dolayısıyla aşınma özelliklerini etkilediği bildirilmektedir [44].



**Şekil 7.6:** Kaplamaların Raman spektrumlarının Gaussian uyumlandırma yöntemiyle çizilmiş grafiklerinin gösterimi.

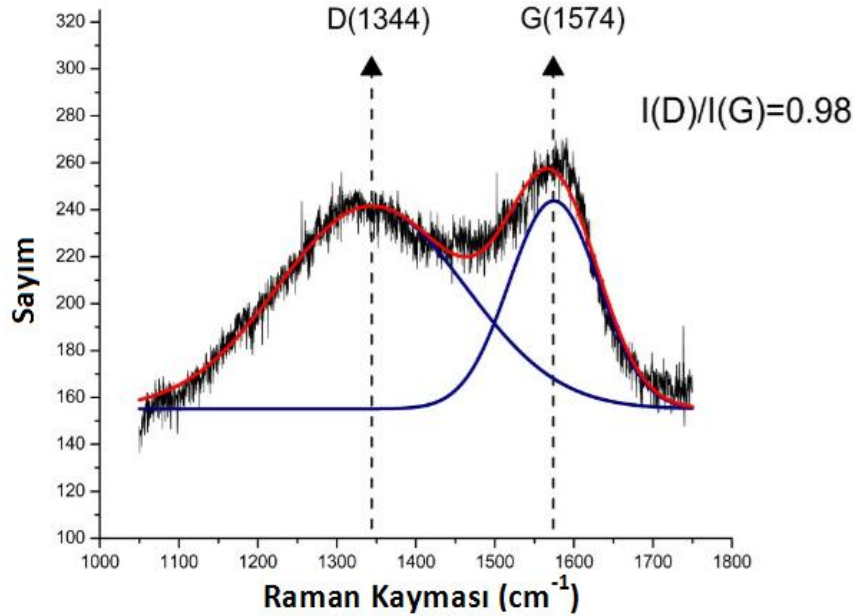
Üretilen kaplamaların ‘D’ ve ‘G’ pozisyonlarını ve şiddetlerinin oranını doğru bir şekilde kıyaslayabilmek için 3 numunede raman spektrumları Gaussian çoklu pik

uyumlandırma yöntemiyle çizilmiştir. Raman spektrumundan elde edilen verilerin Gaussian uyumlandırma yöntemiyle çizilmiş grafikleri şekil 7.6 'da gösterilmektedir.

Kaplama üretiminde, gaz karışımındaki argon miktarının artırılmasıyla kaplamaların raman spektroskopisinden elde edilen 'D' ve 'G' piklerini şiddetlerinin azaldığı ve  $I(D)/I(G)$  oranlarının da düştüğü gözlenmektedir. Bunun yanında 'D' ve 'G' piklerinin pozisyonları sola doğru kaymıştır.

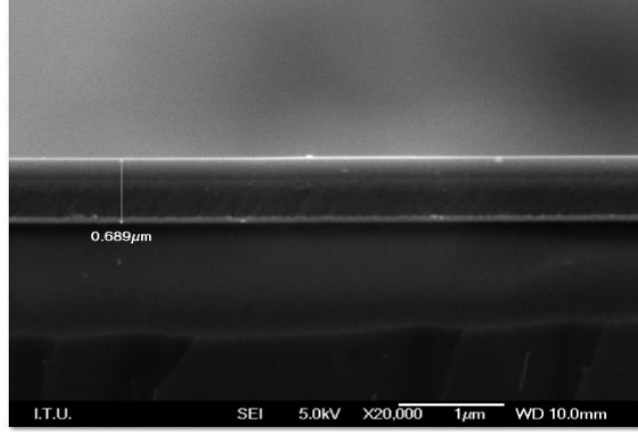
### 7.5 Mo-EBK Kaplı 440C Topun Karakterizasyonu

Tribolojik davranışların kaplamasız top ile kıyaslanabilmesi için karşılıklı kaplı top-kaplama sistemi oluşturulmuştur. Darbeli manyetik sıçratma-PDKBB hibrit cihazında topun kaplanması esnasında sağlıklı bir şekilde karakterizasyon yapabilmek amacıyla top ile birlikte silisyum altlıkta kaplanmıştır. Aşağıda verilecek olan Raman spektroskopisi, EDS, XRD ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri bu kaplı silisyumdan ölçülmüş değerlerdir. Yapılan EDS ölçümlerinden elmas benzeri kaplama içerisinde at.% 4.53 molibden ve ağı.% 27.50 molibden içerdiği görülmüştür. 440C top kaplamalarda olduğu gibi arayüzey olarak molibden kaplanmıştır.



Şekil 7.7: Kaplı topun raman spektroskopisi.

Taramalı elektron mikroskobundan alınan ölçümde toplam kaplama kalınlığı 0.689  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Kaplamanın yapılan Raman spektroskopisi analizi şekil 7.7 'de ve Taramalı Elektron Mikroskobu arakasit görüntüsü ise şekil 7.8 'de verilmiştir.



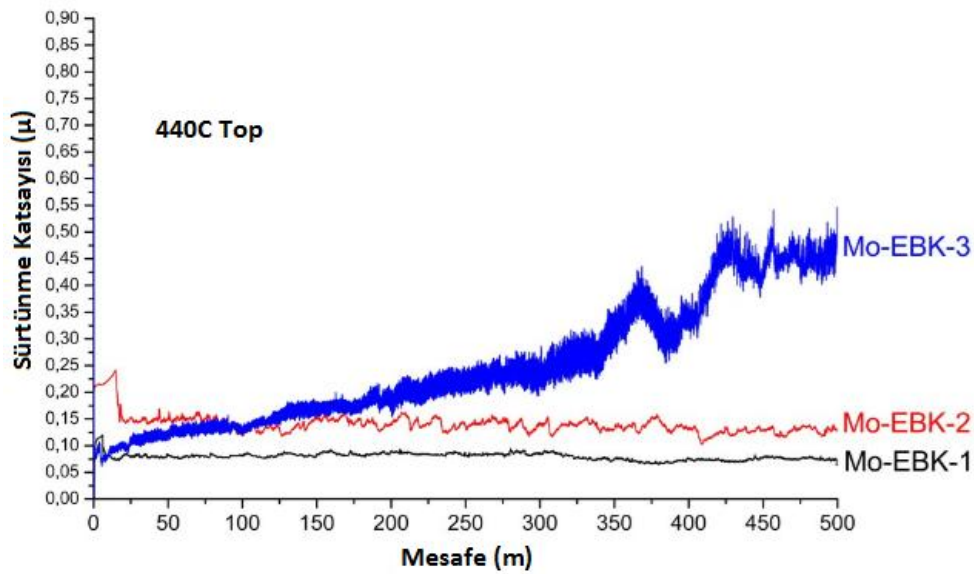
**Şekil 7.8:** Mo-EBK kaplı topun taramalı elektron mikroskobu arakesit görüntüsü.

## 7.6 Kaplamaların Disk Üzeri Top Deneyi Davranışlarının İncelenmesi

Kaplamaların tribolojik davranışlarının belirlenmesi için disk üzeri top deneyleri yapılmış ve sonrasında oluşan yüzeyler optik profilometre yardımıyla incelenmiştir. Tribolojik davranışların kıyaslanması amacıyla 440C top ve molibden katkılı EBK kaplanmış 440C top kullanılmıştır.

### 7.6.1 440C top kullanılarak uygulanan disk üzeri top deney sonuçları

Farklı argon gaz ortamında üretilen kaplamaların 440C top ile gerçekleştirilen disk üzeri aşınma deneyleri sonuçları sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimini veren grafikler şekil 7.7 'de gösterilmektedir. Bu kaplamaların sürtünme katsayılarının ortalamaları çizelge 7.4 ' de verilmiştir.



**Şekil 7.9:** 440C top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi.

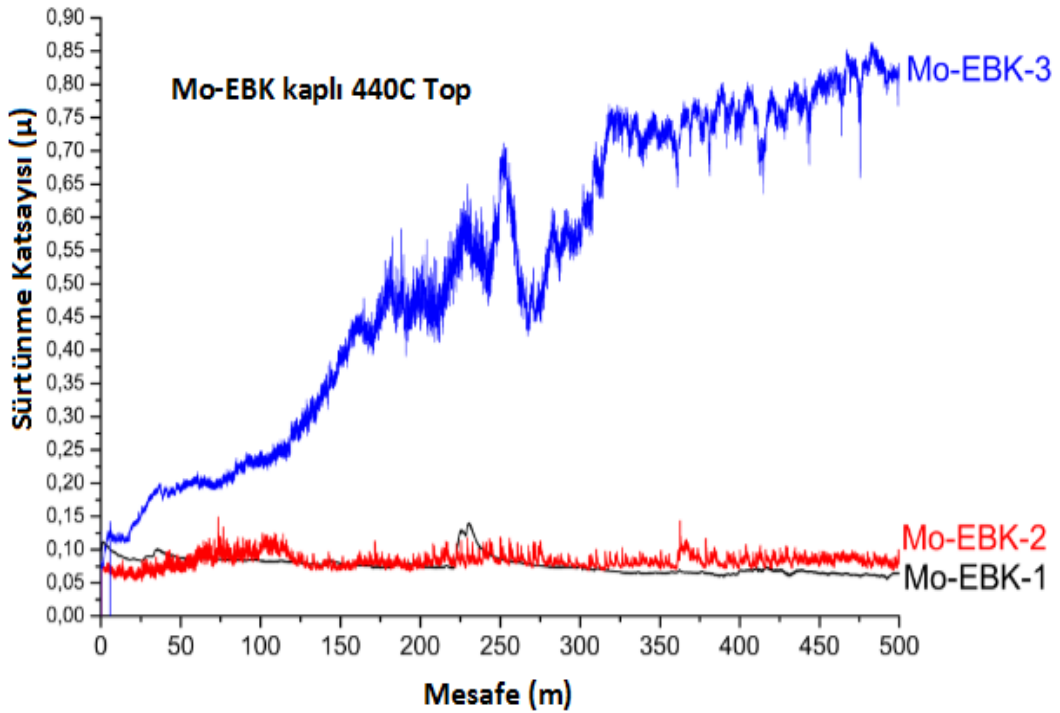
**Çizelge 7:4:** 440C top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri.

| Numune Adı | Ortalama Sürtünme Katsayısı |
|------------|-----------------------------|
| Mo-EBK-1   | 0,140                       |
| Mo-EBK-2   | 0,080                       |
| Mo-EBK-3   | 0,248                       |

Disk üzeri top deneylerinin 440C top ile yapılan sonuçlarına bakıldığında en düşük sürtünme katsayısı değerini at.% 4.94 molibden içeren EBK kaplamaların gösterdiği bulunmuştur. EBK yapı içerisinde atomik molibden oranı yaklaşık % 8'lere çıktığında ise sürtünme katsayısının ortalama değeri 0,25'lere ulaşmıştır.

#### 7.6.2 Mo-EBK kaplı top kullanılarak uygulanan disk üzeri top deney sonuçları

Farklı argon gaz ortamında üretilen kaplamaların Mo-EBK kaplı top ile gerçekleştirilen disk üzeri aşınma deneyleri sonuçları sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye göre değişimini veren grafikler şekil 7.8 'de gösterilmektedir. Bu kaplamaların sürtünme katsayılarının ortalamaları çizelge 7.5 'de verilmiştir.



**Şekil 7.10:** Mo-EBK kaplı top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen sürtünme katsayısı değerlerinin mesafeye bağlı değişimi.

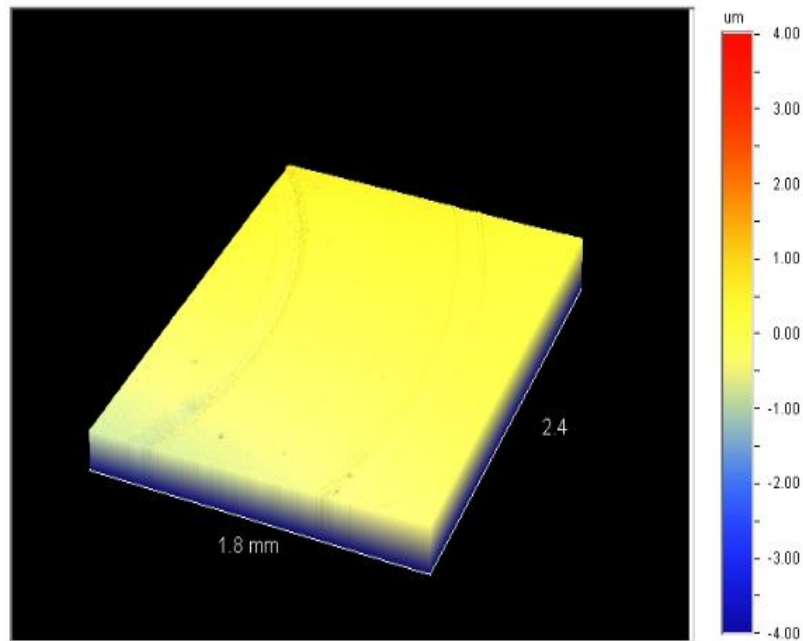
**Çizelge 7:5:** Mo-EBK kaplı top ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri

| Numune Adı | Ortalama Sürtünme Katsayısı |
|------------|-----------------------------|
| Mo-EBK-1   | 0,076                       |
| Mo-EBK-2   | 0,083                       |
| Mo-EBK-3   | 0,516                       |

Disk üzeri top deneylerinin Mo-EBK kaplı top ile yapılan sonuçlarına bakıldığında at.% 4.94 ve at.% 4.12 molibden içeren EBK kaplamaların birbirine çok yakın sürtünme katsayısı değerleri gösterdiği ve at.% 7.93 molibden içeren EBK kaplamanın bunlara kıyasla yüksek sürtünme katsayısı değeri gösterdiği gözlemlenmiştir.

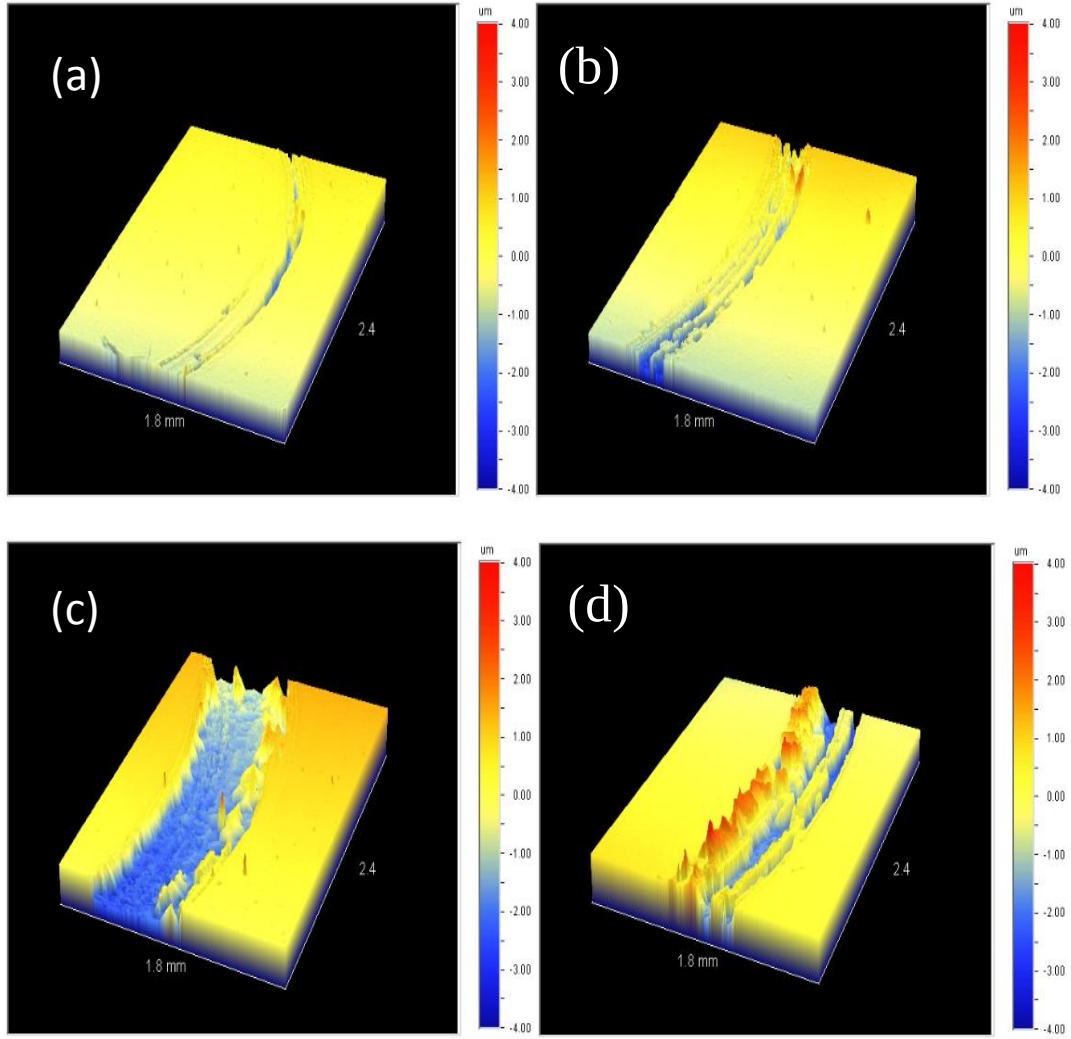
### 7.6.3 Disk üzeri top deneylerinin aşınma izleri ve kıyaslanması

Disk üzeri top deneyleri sonucunda kaplama yüzeyinde oluşan aşınmalar optik profilometre ile  $\pm 4$   $\mu\text{m}$  aralığında incelenmiştir. Kaplama yüzeylerinin optik profilometre incelemeleri sonucu elde edilen görüntüleri takip eden şekillerde yer almaktadır.



**Şekil 7.11:** Mo-EBK-1 ' in disk üzeri top deneyi sonrası aşınma yüzeyi: iç halka 440C topun, dış halka Mo-EBK kaplı 440C topun.

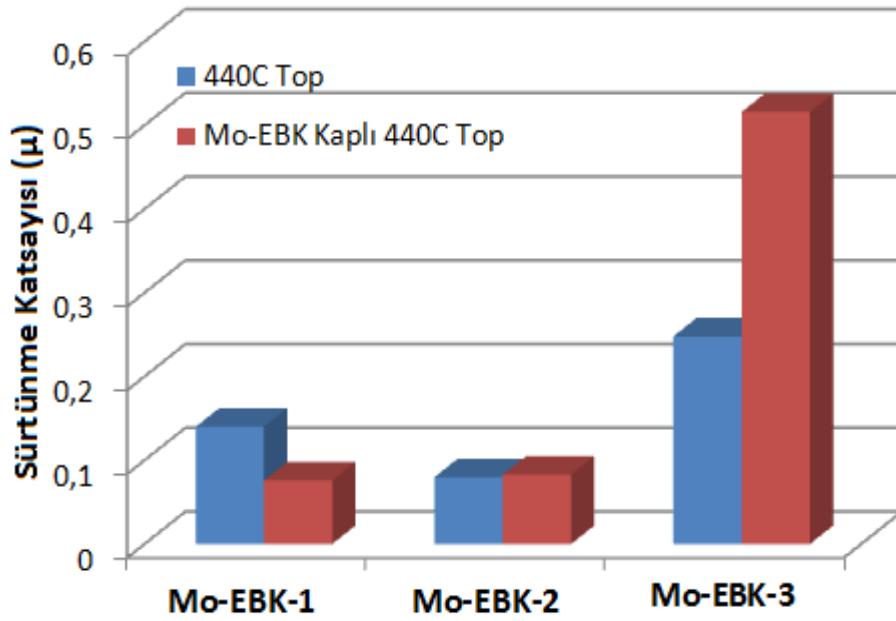




**Şekil 7.12:** Kaplamaların disk üzeri top deneyi sonrası aşınma yüzeyleri; (a) Mo-EBK-1 'deki 440C topun izi (b) Mo-EBK-2 'deki Mo-EBK kaplı 440C topun izi (c) Mo-EBK-3 'deki 440C topun izi (d) Mo-EBK-3 'deki Mo-EBK kaplı 440C topun izi.

**Çizelge 7.6:** Aşınma izlerinin genişlik ve derinlik ölçümleri.

| Top        | 440C                              |                                            | Mo-EBK kaplı 440C                 |                                           |
|------------|-----------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|
| Aşınma İzi | İz Genişliği<br>( $\mu\text{m}$ ) | Ortalama<br>İz Derinliği ( $\mu\text{m}$ ) | İz Genişliği<br>( $\mu\text{m}$ ) | Ortalama<br>İz Derinliği( $\mu\text{m}$ ) |
| Mo-EBK-1   | 140                               | 0.034                                      | 110                               | 0.024                                     |
| Mo-EBK-2   | 230                               | 0.886                                      | 260                               | 0.823                                     |
| Mo-EBK-3   | 720                               | 2.527                                      | 570                               | 0.776                                     |

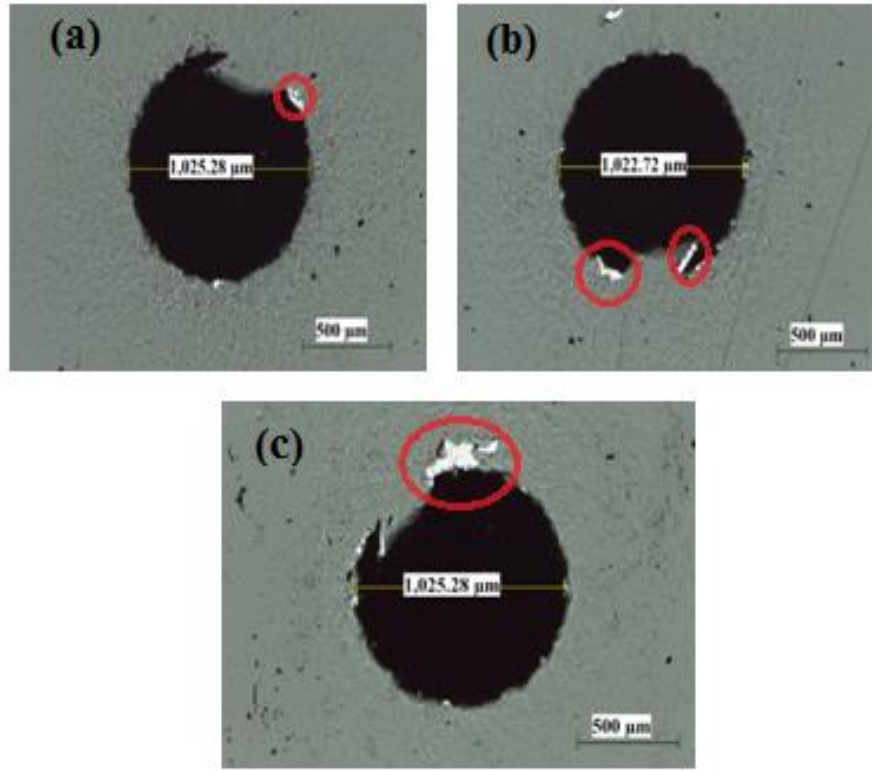


**Şekil 7.13:** 440C ve Mo-EBK kaplı 440C toplar ile gerçekleştirilen aşınma deneyleri sonucu elde edilen ortalama sürtünme katsayısı değerleri.

Disk üzeri top aşınma deneyinin ortalama sürtünme katsayısı değerleri ve yüzeyde oluşan izlerin optik profilometre sonuçları incelendiğinde sürtünme katsayısı düşük olan yani atomik olarak %4-5 arasında molibden içeren numunelerde oluşan izlerin genişlik ve derinliklerinin de düşük olduğu yani aşınma oranlarının da düşük olduğu gözlemlenmiştir. Atomik olarak yaklaşık %8 molibden içeren EBK filmlerde ise kaplanmış ve kaplanmamış top ile yapılan disk üzeri top deneylerinde kaplamaların hem ortalama sürtünme katsayılarının yüksek olduğu hem de aşınma izlerinin genişlik ve derinliklerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak daha yüksek oranda molibdenin yapı içerisinde daha yoğun ve daha büyük boyutta MoC kristalleri oluşturarak sürtünme ve aşınma özelliklerini kötüleştirilmesi olarak düşünülmüştür.

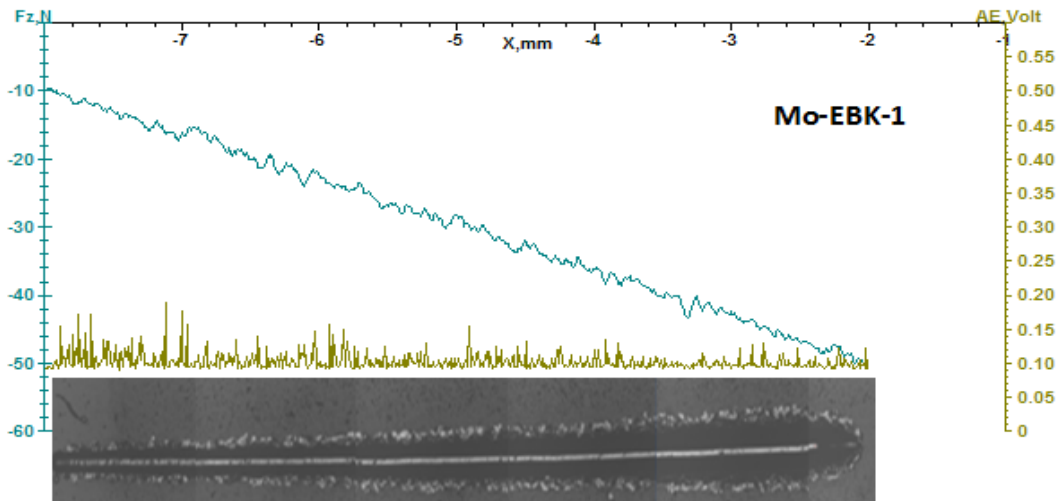
#### 7.6.4 Çizik testi ve rockwell testi sonuçları

Kaplamaların altlığa yapışma mukavemetlerini belirlemek için çizik testi yapılmıştır. Çizik testinin verileri mesafe-uygulanan yük ve mesafe-akustik emisyon eğrileri tek bir grafik üzerinde gösterilmiştir. Grafiklerde x (çizik mesafesi) eksenine oluşan izlerin optik görüntüleri eklenmiştir. Çizik testinden elde edilen verilerin grafikleri şekil 7.15, 7.16 ve 7.17 'de verilmiştir. Kaplamaların Rockwell C testinden elde edilen optik mikroskop görüntüleri şekil 7.14 'de verilmiştir ve dökülen bölümler daire içerisinde gösterilmiştir.

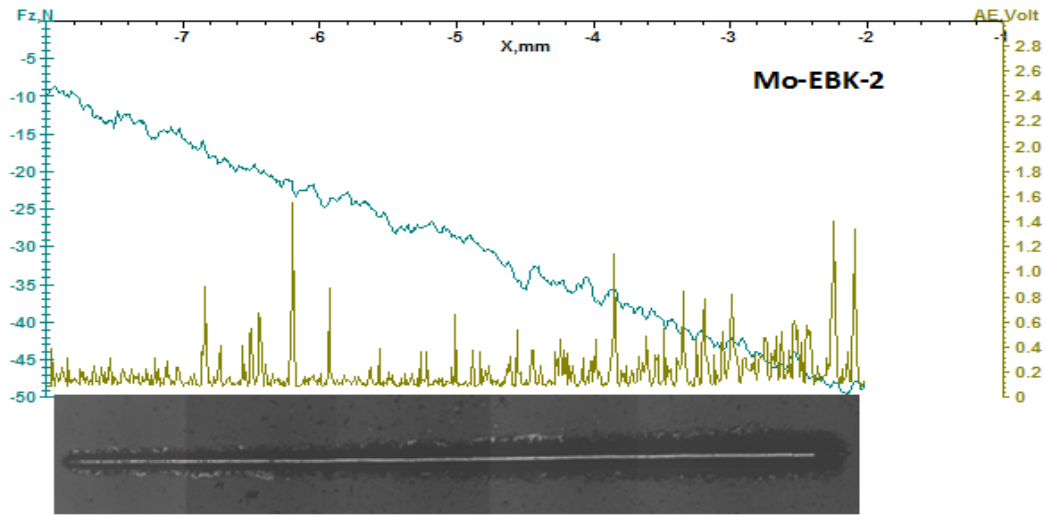


**Şekil 7.14:** Kaplamada oluşan Rockwell C testi izleri; (a) Mo-EBK-1 (b) Mo-EBK-2 (c) Mo-EBK-3.

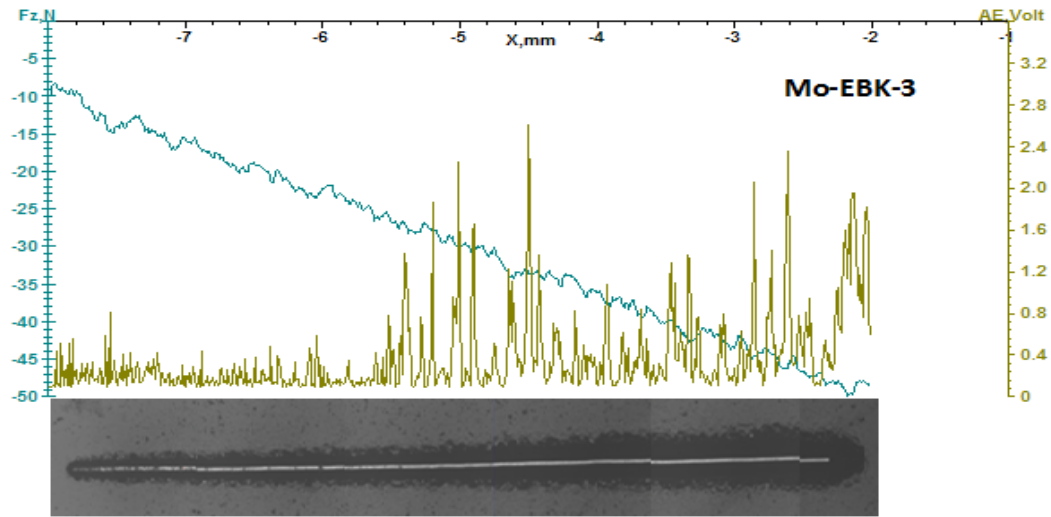
Grafiklerin akustik emisyon enerjileri kıyaslandığında en iyi yapışma mukavemetini Mo-EBK-1 isimli kaplamanın gösterdiği, en kötü yapışma mukavemetinin ise Mo-EBK-3 isimli kaplamanın gösterdiği belirlenmiştir. Bu verilerin desteklenmesi amacıyla yapılan Rockwell C testinin görüntülerinde de en büyük dökülme alanı Mo-EBK-3 isimli kaplamada görülürken en küçük dökülme alanı ise Mo-EBK-1 isimli kaplamada görülmüştür.



**Şekil 7.15:** Mo-EBK-1 'in çizik testi verileri ve izin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 7.16: Mo-EBK-2 ‘nin çizik testi verileri ve izin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 7.17: Mo-EBK-3 ‘ün çizik testi verileri ve izin optik mikroskop görüntüsü.

## 8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

1. Molibden katkılı elmas benzeri karbon ince filmler manyetik alanda sıçratma-plazma destekli kimyasal buhar biriktirme hibrit yöntemiyle üretilmişlerdir. Üretilen kaplamalardaki molibden içeriğinin değişimi için farklı oranlarda metan/argon gaz karışımı kullanılmıştır. Kaplama içerisindeki molibden içeriğini artırmak için içeriye verilen metan oranı sabit tutularak argon oranı artırılmıştır. Kaplamaların karakterizasyonu EDS, XRD, SEM, Raman spektroskopisi, çizik testi, optik profilometre ve dinamik ultra mikro sertlik testleriyle incelenmiştir. Disk üzeri top aşınma testiyle kaplamaların tribolojik davranışları belirlenmiştir.
2. Elmas benzeri karbon filme molibden katkılanması, at.%4,12 ve at.%4,94 molibden içeren kaplamalara karşı 440C topa karşı yapılan aşınma deneylerinde ortalama sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla 0,14 ve 0,80 iken molibden katkılı elmas benzeri karbon ile kaplı 440C topa karşı yapılan deneylerde ortalama sürtünme katsayıları sırasıyla 0,76 ve 0,83 olarak belirlenmiştir. Sürtünme katsayısı değerleri birbirine yakın ve düşüktür. Molibden içeriğinin at.%7,93 'e çıkmasıyla kaplanmamış top için 0,248 ve kaplı top için 0,516 gibi yüksek bir ortalama sürtünme katsayısı değeri gözlemlenmiştir. Aynı şekilde kaplamaların aşınma izlerinin genişlik ve ortalama derinlikleri de artmıştır. Dolayısıyla molibden katkısının artışı kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarını olumsuz etkilemiştir.
3. Kaplamaların yapışma mukavemetlerinin ve tokluk değerlerinin molibden artışıyla düştüğü çizik testi ve Rockwell C testiyle gözlemlenmiştir. Daha yüksek molibden içeren (at.%7,93) kaplamada diğerlerine nazaran daha yüksek ortalama sürtünme katsayısı değeri ve daha yüksek aşınma göstermesinin nedeni olduğu düşünülmektedir. Çünkü daha düşük yapışma mukavemetiyle kaplama aşınma testi esnasında altlıktan daha kolay koparak dökülüp aşınma ve sürtünme değerlerini yükseltmiştir. Aşınma testinde elde edilen bu yüksek değerler karşılıklı olarak birbirine sürtünen paslanmaz

çeliğin sürtünme katsayısı (0,4-0,6) değerlerine karşılık gelmektedir. Optik profilometrede ölçülen aşınma derinlikleri kaplamanın (at.%7,93 Mo içeren) tamamen döküldüğünü ifade etmektedir.

4. Elmas benzeri karbon kaplamada metal içeriğinin artmasıyla amorf matriks içerisindeki molibden karbür miktarının arttığı, bu karbür yapılarında sürtünme ve aşınma özelliklerini olumsuz etkilediği söylenebilir. Yapı içerisinde molibden karbür tanelerini miktarının arttığı XRD analizleriyle de desteklenmektedir.
5. Literatürde yapılmış olan molibden katkılı elmas benzeri karbon kaplamalarda, kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarına molibden içeriğinin hassas bir şekilde bağlı olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmalarda kritik bir seviyedeki molibden içeriğinin tribolojik özellikleri kötü etkilediği görülmüştür. Bu çalışmada yine aynı şekilde at.%4.94' ün üzerindeki molibden katkısında hem molibden katkılı elmas benzeri karbon kaplı 440C topta hem de kaplamasız 440C topta sürtünme katsayısı yüksek bir artış gözlenirken, buna paralel olarak aşınma izlerinde de iz genişliği ve derinliği artış göstermiştir.
6. Elmas benzeri karbon filmlerdeki molibden katkısının artmasıyla filmlerin sertliklerinde artış gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak amorf matriks içerisinde daha yüksek miktarda oluşan molibden karbür nano tanelerinin dislokasyon mobilitesini ve artışını düşürdüğünden kaynaklandığı düşünülmüştür.
7. Kaplamaların elmas benzeri karbon karakteristiğinin değişiminin sürtünme ve aşınmaya etkisi de daha önce literatürde belirtildiği gibi olmuştur. Kaplamaların Raman spektroskopisinde yapılan analizlerinden molibden oranının artmasıyla kaplamaların  $I(D)/I(G)$  oranlarının azaldığı görülmüştür. Bu  $I(D)/I(G)$  oranı kaplamaların abrasif aşınma davranışlarını etkilemektedir.  $I(D)/I(G)$  oranının artmasıyla abraziv aşınma direncinin arttığı bildiriliyor. Bu orandaki artış 'D' pikinin şiddetinin artmasıyla artmaktadır. 'D' pikinin şiddetinin artması grafitik kristallerin sayısının ve boyutunun  $sp^3$  ve  $sp^2$  bağlı karbon matrikste artmasından kaynaklandığı ve 2 nm 'den küçük bu grafit kristallerin paketlenme yoğunluğunu artırmasıyla ve dislokasyon hareketini

bloklayarak abrasiv aşınma direncini artırdığı şeklinde yorumlanmaktadır. Dolayısıyla üretilen kaplamalardaki en yüksek  $I(D)/I(G)$  oranına sahip kaplamada düşük aşınma izi genişliği ve derinliği, en düşük  $I(D)/I(G)$  oranına sahip kaplamada yüksek aşınma izi genişliği ve derinliği ölçülmüştür.





## KAYNAKLAR

- [1] **Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H., 2004.** Thin Films Materials Technology; Sputtering of Compound Materials, William Andrew , United States.
- [2] **Erdemir, A., Martin, J. M., 2007.** Superlubricity, Elsevier B.V., UK.
- [3] **Donnet, C., Erdemir, A., 2008.** Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications, Springer, New York, USA.
- [4] **Holmberg, K., Matthews, A., 2009.** Coating Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering, Elsevier B.V., UK.
- [5] **Gu, Y., Li, Z., Chen, L., Ying, Y., Qian, Y., 2003.** Synthesis of nanocrystalline Mo<sub>2</sub>C via sodium co-reduction of MoCl<sub>5</sub> and CBr<sub>4</sub> in benzene, Materials Research Bulletin, 38, 1119-1122.
- [6] **Lu, J., Hugosson, H., Erikson, O., Nordström, L., Jansson, U., 2000.** Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of phase stability, Thin Solid Films, 370, 203-212.
- [7] **Lu, J., Jansson, U., 2001.** Chemical vapour deposition of molybdenum carbides: aspects of nanocrystallinity, Thin Solid Films, 396, 53-61.
- [8] **Roca, C. C., 2005.** Thin Film Structures of Diamond-like Carbon Prepared by Pulsed Plasma Techniques, Universitat De Barcelona, Barcelona.
- [9] **Casiraghi, C., Robertson, J., Ferrari, A. C., 2007.** Diamond-like carbon for data and beer storage, Materialstoday, 10, 44-52.
- [10] **Robertson, J., 2002.** Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering R , 37, 129-281.
- [11] **Donnet, C., Erdemir, A., 2004.** Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, Surface and Coatings Technology, 180-181, 76-84.
- [12] **Charitidis, C. A., 2010.** Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 28, 51-70.
- [13] **Erdemir, A., Donnet, C., 2006,** Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects, Journal of Physics D: Applied Physics, 39, 311-327.
- [14] **Erdemir, A., 2004.** Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films, Tribology International, 37, 1005-1012.
- [15] **Silva, S. Ravi P., 2003.** Properties of Amorphous Carbon, Institution of Engineering and Technology.

- [16]**Dearnaley, G., Arps, J. H., 2005.** Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review, *Surface & Coatings Technology*, 200, 2518 – 2524.
- [17]**Lettington, A. H., 1998.** Applications of Diamond-Like Carbon Thin Films, *Carbon*, 36, 555-560.
- [18]**Zhong, M., Zhang, C., Luo, J., Lu, X., 2009.** The protective properties of ultra-thin diamond like carbon films for high density magnetic storage devices, *Applied Surface Science*, 256, 322-328.
- [19]**Takahashi, R., Saito, Y., Sato, Y., Kubo, T., Tomaru, T., Tokunari, M., Sumiya, T., Takasugi, K., Naito, Y., 2004.** Application of diamond-like Carbon (DLC) coatings for gravitational wave detectors, *Vacuum*, 73, 145-148.
- [20]**Bishop, C. A., 2011.** *Vacuum Deposition onto Webs, Films, and Foils*, Elsevier, Waltham, USA.
- [21]**Martin, P. M., 2010.** *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology*, Elsevier, Oxford, UK.
- [22]**Kelly, P. J., Arnell, R. D., 2000.** Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, 56, 159-172.
- [23]**Karthikeyan, S., Hill, A. E., Cowpe, J. S., Pilkington, R. D., 2010,** The influence of operating parameters on pulsed D.C. magnetron sputtering plasma, *Vacuum*, 85, 634-638.
- [24]**Sellers, J., 1998.** Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD, *Surface and Coatings Technology*, 98, 1245-1250.
- [25]**Novák, P., Musil, J., Čerstvý, R., Jäger, A., 2010.** Coefficient of friction and wear of sputtered a-C thin coatings containing Mo, *Surface & Coatings Technology*.
- [26]**Corbella, C., Pascual, E., Oncins, G., Canal, C., Andujar, J.L., Bertran, E., 2005.** Composition and morphology of metal-containing diamond-like carbon films obtained by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 482, 293–298.
- [27]**Corbella, C., Bertran, E., Polo, M., C., Pascual, E., Andujar, J.L., 2007.** Structural effects of nanocomposite films of amorphous carbon and metal deposited by pulsed-DC reactive magnetron sputtering, *Diamond & Related Materials*, 16, 1828–1834.
- [28]**Ji, L., Li, H., Zhao, F., Chen, J., Zhou, H., 2008.** Microstructure and mechanical properties of Mo/DLC nanocomposite films, *Diamond & Related Materials*, 17, 1949–1954.
- [29]**Miyake, S., Saito, T., Yasuda, Y., Okamoto, Y., Kano, M., 2004.** Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition, *Tribology International*, 37, 751–761.
- [30]**Voevodin, A. A., Zabinski, J. S., Muratore, C., 2005.** Recent Advances in Hard, Tough, and Low friction Nanocomposite Coatings, *Tsinghua Science and Technology*, 10(6), 665-679.

- [31]**Zhang, S., Sun, D., Fu, Y., Du, H., 2003,** Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review, *Surface and Coatings Technology*, 167, 113-119.
- [32]**Voevodin, A. A., Zabinski, J. S., 2005,** Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications, *Composites Science and Technology*, 65, 741-748.
- [33]**Gogotsi, Y., 2006.** *Nanomaterials Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA.
- [34]**Mori, H., Tachikawa, H., 2002.** Increased adhesion of diamond-like carbon-Si coatings and its tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, 149, 225-230.
- [35]**Oka, Y., Nishijima, M., Hiraga, K., Yatsuzuka, M., 2007.** Effect of ion implantation layer on adhesion of DLC film by plasma-based ion implantation and deposition, *Surface & Coatings Technology*, 201, 6647-6650.
- [36]**Chhowalla, M., 2001.** Thick, well-adhered, highly stressed tetrahedral amorphous carbon, *Diamond and Related Materials*, 10, 1011-1016.
- [37]**Lee, K. R., Eun, K. Y., Kim, I., Kim, J., 2000.** Design of W buffer layer for adhesion improvement of DLC films on tool steels, *Thin Solid Films*, 377-378, 261-268.
- [38]**Niederberger, L., Holleck, H., Leiste, H., Stübar, M., Ulrich, S., Baumann, H., 2003.** Alloyed and hydrogenated diamond-like thin films deposited by a new high performance microwave low pressure source, *Surface and Coatings Technology*, 174-175, 708-712.
- [39]**Oka, Y., Yatsuzuka, M., Nishijima, M., Hiraga, M., 2008.** *A 400  $\mu m$  thickness diamond-like carbon preparation*, *Diamond & Related Materials*, 17, 405 – 408.
- [40]**Yamauchi, N., Demizu, K., Ueda, N., Sone, T., Tsujikawa, M., Hirose, Y., 2006.** Effect of peening as pretreatment for DLC coatings on magnesium alloy, *Thin Solid Films*, 506-507, 378-383.
- [41]**Damasceno, J. C., Camargo Jr, S. S., Freire Jr, F. L., Carius, R., 2000.** Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates, *Surface and Coatings Technology*, 133-134, 247-252.
- [42]**Chang, C. L., Wang, D. Y., 2001.** Microstructure and adhesion characteristics of diamond-like carbon films deposited on steel substrates, *Diamond and Related Materials*, 10, 1528-1534.
- [43]**Kahraman, Z., Haziran 2010.** Renyum Nitrür ve Renyum Katkılı Nanokompozit Yapılı Sert Seramik Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, İTÜ.
- [44]**Lewis, I. R., Edwards, H. G. M., 2001.** *Handbook of Raman Spectroscopy: From the research laboratory to the process line*, Marcel Dekker Inc, New York.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Emre ALP

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Merkez-ZONGULDAK, 26.02.1983

**Adres:** İTÜ Ayazağa Kampüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,  
34469 Şişli/İstanbul

**Lisans Üniversite:** Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve  
Malzeme Mühendisliği