

**REAKTİF DC MAGNETRON SIÇRATMA / PECVD HİBRİT TEKNİĞİYLE  
BİRİKTİRİLEN Ti / Ti<sub>xCy</sub> / DLC İNCE FİLM KAPLAMALARIN ÜRETİM  
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM NİHAİLİ  
ENSTİTÜSÜ MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Met. Müh. Tolga TAVŞANOĞLU  
506981067**

**104106**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Haziran 2001  
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Haziran 2001**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Okan ADDEMİR**

**Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. E. Sabri KAYALI (İ.T.Ü.)**

**Prof.Dr. A. Nihat GÜLLÜOĞLU (Marmara Ü.)**

**HAZİRAN 2001**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, elmas benzeri karbon ince filmlerin üretim yöntemleri içerisinde endüstriyel açıdan anlamlı olan iki üretim tekniğinin birleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. İnce film teknolojisi özellikle son 30 yıl içerisinde gelişen tekniklere bağlı olarak üretilen üstün özellikli kaplamalarla, Avrupa ve Amerika'da gerek bilimsel gerekse endüstriyel anlamda büyük mesafe katetmiştir. Ülkemiz bu gelişmeleri oldukça geriden takip etmekle birlikte son yıllarda bu alanda faaliyet gösteren küçük firmalar ümit vericidir. Bu çalışmada yakın zamanda faaliyete geçen İ.T.Ü. Prof. Dr. Adnan Tekin Yüksek Teknoloji Seramik ve Kompozitleri Araştırma Merkezinde mevcut olan üretim ve karakterizasyon ekipmanları kullanılmak suretiyle, hem bu konuda anadilimizdeki bilimsel literatür boşluğunun doldurulması hem de ileriye yönelik olası endüstriyel uygulamalar için alt yapı oluşturulması hedeflenmiştir.

Vizyonunu, hayata bakışını, hayatı güzelleştiren nüktedanlığını, tüm yaşantım boyunca örnek alacağım; birlikte geçirdiğim zamanı kendi adıma büyük şans, birlikte çalışmış olmayı şeref addettiğim, zamansız bir şekilde hayata gözlerini yuman değerli hocam, merhum Prof. Dr. Adnan TEKİN'e bana verdiği herşey için sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmam boyunca her türlü desteği veren Prof. Dr. Okan ADDEMİR'e, çalışmamın şekillenmesinde emeği olan Yrd.Doç.Dr. Sedat ALKOY'a, SIMS datalarının yorumlanmasında büyük yardımını gördüğüm Doç. Dr. Engin BAŞARAN'a, EPMA çalışmalarında tecrübesinden faydalandığım H. Hüseyin SEZER'e, tezimin ve hayatımın büyük bölümünde yanımda olup tüm sıkıntılarımı paylaşan, bu noktaya gelmemde büyük payı olan Eda CÜCE'ye, çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen Metalurji Müh. Bora ALPARSLAN, S. Alper YEŞİLÇUBUK, Burç MISIRLIOĞLU'na, hayatla bağlantımı sağlayan, yanında tüm sıkıntılarımı unuttuğum sevgili Elsen Ayşe ERORTA'ya teşekkürü borç bilirim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her şartta yanımda olup beni destekleyen aileme minnetlerimi sunarım.

HAZİRAN 2001

Tolga TAVŞANOĞLU

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                      |             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>TABLO LİSTESİ</b>                                                                                 | <b>v</b>    |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>                                                                                 | <b>vi</b>   |
| <b>ÖZET</b>                                                                                          | <b>viii</b> |
| <b>SUMMARY</b>                                                                                       | <b>ix</b>   |
| <b>1. GİRİŞ</b>                                                                                      | <b>1</b>    |
| <b>2. LİTERATÜR ÖZETİ</b>                                                                            |             |
| <b>2.1. Diamondlike Carbon (DLC) - Elmas Benzeri Karbon İnce Filmler</b>                             | <b>2</b>    |
| <b>2.2. DLC Filmlerin Yapı ve Özellikleri</b>                                                        | <b>5</b>    |
| 2.2.1. Film Yapısı                                                                                   | 5           |
| 2.2.2. DLC Yapısında Hidrojen                                                                        | 5           |
| 2.2.3. Optik Özellikler                                                                              | 6           |
| 2.2.4. Elektriksel Özellikler                                                                        | 6           |
| 2.2.5. Kimyasal Özellikler                                                                           | 7           |
| 2.2.6. Mekanik Özellikler                                                                            | 7           |
| 2.2.7. Tribolojik Özellikler                                                                         | 8           |
| <b>2.3. DLC Filmlerin Uygulama Alanları</b>                                                          | <b>11</b>   |
| <b>2.4. Üretim Teknikleri</b>                                                                        | <b>13</b>   |
| 2.4.1. Sputtering – Sıçratma Yöntemi                                                                 | 13          |
| 2.4.1.1. Sıçratma Pratiği ve Techizatı                                                               | 14          |
| 2.4.1.2. Sıçratma İşleminin Mekanizması                                                              | 15          |
| 2.4.1.3. Sıçratma Tipleri                                                                            | 19          |
| 2.4.2. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) | 25          |
| 2.4.2.1. PECVD'nin Kimyasal ve Fiziksel Mekanizmaları                                                | 26          |
| 2.4.3. BIAS ve Sıcaklığın Etkisi                                                                     | 30          |
| <b>2.5. DLC Film Yapısına Yapılan Katkılar ve Fonksiyonel Gradyanlı DLC Filmler</b>                  | <b>32</b>   |

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>                                            | <b>35</b> |
| <b>3.1. Taban Malzemesi ve Numune Hazırlama</b>                          | <b>35</b> |
| <b>3.2. Kaplama Cihazı</b>                                               | <b>36</b> |
| <b>3.3. Kaplama İşleminin Aşamaları</b>                                  | <b>39</b> |
| 3.3.1. Kaplama Cihazının İşleme Hazırlanması                             | 39        |
| 3.3.2. BIAS ile Dağlama                                                  | 40        |
| 3.3.3. Kaplama İşlemi                                                    | 41        |
| <b>3.4. DLC İnce Filmlerin Karakterizasyonu</b>                          | <b>43</b> |
| 3.4.1. SIMS (İkincil İyon Kütle Spektrometresi)                          | 43        |
| 3.4.2. EPMA (Elektron Prob Mikro Analizörü)                              | 45        |
| 3.4.3. Çizik Testi                                                       | 46        |
| 3.4.4. Kalotest                                                          | 47        |
| <b>4. SONUÇLAR ve TARTIŞILMASI</b>                                       | <b>48</b> |
| <b>4.1. Mikroyapı</b>                                                    | <b>48</b> |
| <b>4.2. Kaplama Tabakalarının Kalınlıklarının Üretim Parametrelerine</b> | <b>50</b> |
| <b>Göre Değişimi</b>                                                     |           |
| <b>4.3. Çizik Testi</b>                                                  | <b>51</b> |
| <b>4.4. EPMA X-ışını Haritalamaları</b>                                  | <b>51</b> |
| <b>4.5. EPMA Çizgisel Tarama Analizi</b>                                 | <b>56</b> |
| <b>4.6. SIMS Analizleri</b>                                              | <b>57</b> |
| <b>5. GENEL SONUÇLAR</b>                                                 | <b>68</b> |
| <b>6. KAYNAKLAR</b>                                                      | <b>69</b> |
| <b>7. ÖZGEÇMİŞ</b>                                                       | <b>71</b> |

## TABLO LİSTESİ

|                                                                                               | <u>Sayfa No</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>Tablo 2. 1.</b> DLC ince filmlerin kullanım alanları                                       | <b>12</b>       |
| <b>Tablo 4. 1.</b> Kaplama parametreleri                                                      | <b>48</b>       |
| <b>Tablo 4. 2.</b> Kaplama tabakalarının kalınlıklarının üretim parametrelerine göre dağılımı | <b>51</b>       |
| <b>Tablo 4. 3.</b> İnterferans Listesi                                                        | <b>58</b>       |



## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <u>Sayfa No</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Şekil 2. 1. Karbon hibridizasyonu bağ yapılar ve enerjileri                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 3               |
| Şekil 2. 2. Bağ yapılarına göre DLC sınıfına giren malzemeler                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 4               |
| Şekil 2. 3. Elmas benzeri karbon filmlerin denge diyagramı                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 5               |
| Şekil 2. 4. Elmas benzeri karbon filmlerin denge diyagramı                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 11              |
| Şekil 2. 5. Temel sıçratma teçhizatı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 15              |
| Şekil 2. 6. Enerji transferi prosesinin diyagramı                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 17              |
| Şekil 2. 7. DC sıçratma prensibi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 19              |
| Şekil 2. 8. Triot sıçratma prensibi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 22              |
| Şekil 2. 9. a) magnetron katotla sıçratma prensibinin 3 boyutta gösterimi<br>b) magnetron katotla sıçratma prensibinin 2 boyutta gösterimi                                                                                                                                                                                                            | 25              |
| Şekil 2. 10. RF sıçratma prensibi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 24              |
| Şekil 2. 11. Paralel-plakalı PECVD sistemi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 27              |
| Şekil 3. 1. Kaplama cihazının önden şematik görünüşü                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 36              |
| Şekil 3. 2. Kaplama cihazının üstten görünüşü                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 37              |
| Şekil 3. 3. Çizik testi prensibi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 46              |
| Şekil 3. 4. Kalotest temel prensibi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 47              |
| Şekil 4. 1. 5kV'ta alınmış ikincil elektron görüntüsü                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 49              |
| Şekil 4. 2. Ti ve TiC tabakasının üzerinde kırılma etkisiyle deforme olmuş ince DLC film                                                                                                                                                                                                                                                              | 49              |
| Şekil 4. 3. Fonksiyonel gradyanlı DLC kaplamanın geri saçılmış elektron görüntüsü                                                                                                                                                                                                                                                                     | 50              |
| Şekil 4. 4. 60 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada a) Kalotest uygulamasında aşındırılmış bölgenin genel ikincil elektron görüntüsü b) Karbon x-ışını haritalaması c) Demir x-ışını haritalaması d) Titanyum x-ışını haritalaması e) Haritalamanın yapıldığı bölgenin ikincil elektron görüntüsü  | 52              |
| Şekil 4. 5. 125 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada a) Kalotest uygulamasında aşındırılmış bölgenin genel ikincil elektron görüntüsü b) Karbon x-ışını haritalaması c) Demir x-ışını haritalaması d) Titanyum x-ışını haritalaması e) Haritalamanın yapıldığı bölgenin ikincil elektron görüntüsü | 53              |
| Şekil 4. 6. 200 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada a) Kalotest uygulamasında aşındırılmış bölgenin genel ikincil elektron görüntüsü b) Karbon x-ışını haritalaması c) Demir x-ışını haritalaması d) Titanyum x-ışını haritalaması e) Haritalamanın yapıldığı bölgenin ikincil elektron görüntüsü | 54              |

|                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |           |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Şekil 4. 7.</b>  | 200 V Bias, 2,5 A plazma booster akımı ve 1,1 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada a) Kalotest uygulamasında aşındırılmış bölgenin genel ikincil elektron görüntüsü b) Karbon x-ışını haritalaması c) Demir x-ışını haritalaması d) Titanyum x-ışını haritalaması e) Haritalamanın yapıldığı bölgenin ikincil elektron görüntüsü | <b>55</b> |
| <b>Şekil 4. 8.</b>  | EPMA kantitatif çizgisel tarama analizi                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <b>56</b> |
| <b>Şekil 4. 9.</b>  | SIMS ile elde edilen kütle spektrumu                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <b>57</b> |
| <b>Şekil 4. 10.</b> | Tarama alanının ikincil elektron görüntüsü                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>59</b> |
| <b>Şekil 4. 11.</b> | 125 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın SIMS derinlik profili                                                                                                                                                                                                                        | <b>60</b> |
| <b>Şekil 4. 12.</b> | Yüzey profilometresi ile ölçülen krater derinliği                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>60</b> |
| <b>Şekil 4. 13.</b> | Zaman-derinlik çevrimi gerçekleştirilmiş SIMS derinlik profili                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>61</b> |
| <b>Şekil 4. 14.</b> | 60 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın SIMS derinlik profili                                                                                                                                                                                                                         | <b>62</b> |
| <b>Şekil 4. 15.</b> | 200 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın SIMS derinlik profili                                                                                                                                                                                                                        | <b>63</b> |
| <b>Şekil 4. 16.</b> | 125 V Bias, 2,5A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın SIMS derinlik profili                                                                                                                                                                                                                         | <b>65</b> |
| <b>Şekil 4. 17.</b> | 200 V Bias, 2,5A plazma booster akımı ve 1,1 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın SIMS derinlik profili                                                                                                                                                                                                                         | <b>66</b> |
| <b>Şekil 4. 18.</b> | 200 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın düşük akım yoğunluğuyla yüzey analizi                                                                                                                                                                                                        | <b>67</b> |

**REAKTİF DC MAGNETRON SIÇRATMA / PECVD HİBRİT TEKNİĞİYLE  
BİRİKTİRİLEN Ti / Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> / DLC İNCE FİLM KAPLAMALARIN ÜRETİM  
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

**ÖZET**

DLC (diamond-like carbon, elmas benzeri karbon) ince filmler yüksek sertliklerinin yanı sıra çok düşük sürtünme katsayıları, yüksek elektrik dirençleri, optik geçirgenlikleri, kimyasal inertlikleri gibi üstün niteliklerinden ötürü, özellikle aşınmaya dayanıklı kaplamalar, biomedikal, optik kaplamalar, manyetik kayıt malzemelerinin kaplanması vs.. gibi geniş bir yelpazede uygulama alanları olan malzemelerdir. Bu çalışmada elmas benzeri karbon esaslı fonksiyonel gradyanlı Ti/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/DLC kaplamaları üretmek için kullanılan yöntem magnetron sıçratma ve d.c. plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinin birlikte kullanıldığı hibrit bir tekniktir. İncelenen DLC ince film kaplamaların üretim parametreleri; (60-200 V) bias voltajı, sıçratma gücü (1,0-1,1 kW) ve “plasma booster” akımı (1,7-2,5A) olarak belirlenmiştir. Kaplamaların elementel derinlik profilleri ve morfolojileri ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometer) ve EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) kullanılarak, mekanik özellikleri ise kalotest ve scratch tester cihazlarıyla belirlenmiştir. Üretilen kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları sonucunda, biriktirme parametrelerine bağlı olarak 2,14-3,90 µm arasında değişen kaplama kalınlıkları, ve çizik testi neticesinde 35,5-68 N aralığında değişen kritik yük değerleri elde edilmiştir. Yapılan EPMA ve SIMS çalışmaları neticesinde taban malzeme üzerine biriktirilmiş titanyum, kolonsal yapıya sahip TiC katmanları ve ince DLC tabakadan oluşan “fonksiyonel gradyanlı” yapı gözlemlenmiştir.



**INVESTIGATION of PRODUCTION PARAMETERS and  
CHARACTERIZATION of Ti / Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub> / DLC THIN FILM COATINGS  
DEPOSITED USING REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING / PECVD  
HYBRID TECHNIQUE**

**SUMMARY**

Due to their high hardness, high wear resistance, low friction coefficient, chemical inertness, high electrical resistance and optical transparency, diamondlike carbon (DLC) thin films have great potential for especially wear-resistant applications, coatings on recording media, biomedical coatings, optical coatings etc... In this study diamondlike carbon based functionally gradient Ti/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/DLC films were deposited by the hybrid technique of magnetron sputtering and d.c. plasma-enhanced chemical vapor deposition. The coating parameters investigated in our study are; substrate bias voltage (60-200 V), sputtering power (1.0-1.1 kW) and plasma booster current (1.7-2.5 A). The elemental depth profile and the morphology of the coatings were examined by secondary ion mass spectrometer (SIMS) and electron probe micro analyzer (EPMA). The mechanical properties were investigated by calotest and scratch adhesion tests. During the characterization studies on coatings deposited in above mentioned conditions coating thicknesses of between 2,14-3,90 μm, and critical load values resulting from scratch tests of 35,5-68 N are obtained. EPMA and SIMS studies conducted on the coated specimens proved the presence of a functionally graded coating constituted of a thin titanium layer followed by columnar titanium carbide layers and finally a thin DLC top layer on the substrate.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde, malzemelerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi çok önemli bir bilim ve uygulama dalı haline gelmiştir. Malzemelerin kütsel özelliklerini değiştirmek yerine bu amaca yüzeysel değişimi gerçekleştirerek ulaşmak birçok bakımdan daha ekonomik pratik ve kolay olmaktadır. Dolayısıyla malzemelerin yüzey özelliklerinin aşılama, alıştırlandırma, boyama ve metalik veya inorganik maddelerle kaplama gibi yöntemlerle değiştirilmesinin, yüzeye daha değişik, fiziksel, mekanik, elektriksel nitelik kazandırmak, korozyona dirençli hale getirmek veya dekoratif çekicilik vermek gibi çok yönlü amaç ve uygulamaları mevcuttur. Vakum altında ince film kaplama teknolojisi de malzemelerin yüzey özelliklerine olan bu ilgi neticesinde ortaya çıkmış ve süreç içerisinde çok sayıda teknik ve bu tekniklerin kombinasyonu ile üretilen çok çeşitli kaplamalarla üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bir bilim ve uygulama alanı haline gelmiştir. Temel olarak bir altlık malzeme ve bu malzemeden farklı özelliklere sahip olan bir kaplamadan oluşan bu kompozit malzemeler çok sayıda uygulama alanı bulmuşlardır.

- Mikroelektronik teknolojisi
- Elektro – optik uygulamalar
- Korozyon uygulamaları
- Triboloji – aşınma uygulamaları
- Biyoteknoloji
- Güneş pilleri
- Termik izolasyon
- Optik uygulamalar
- Dekoratif uygulamalar

Bunlara öncelikle verilebilecek örneklerden bazılarıdır, ve bu liste gelişen teknolojilerle uzayıp gitmektedir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2. 1. Diamondlike Carbon (DLC) – Elmas Benzeri Karbon İnce Filmler

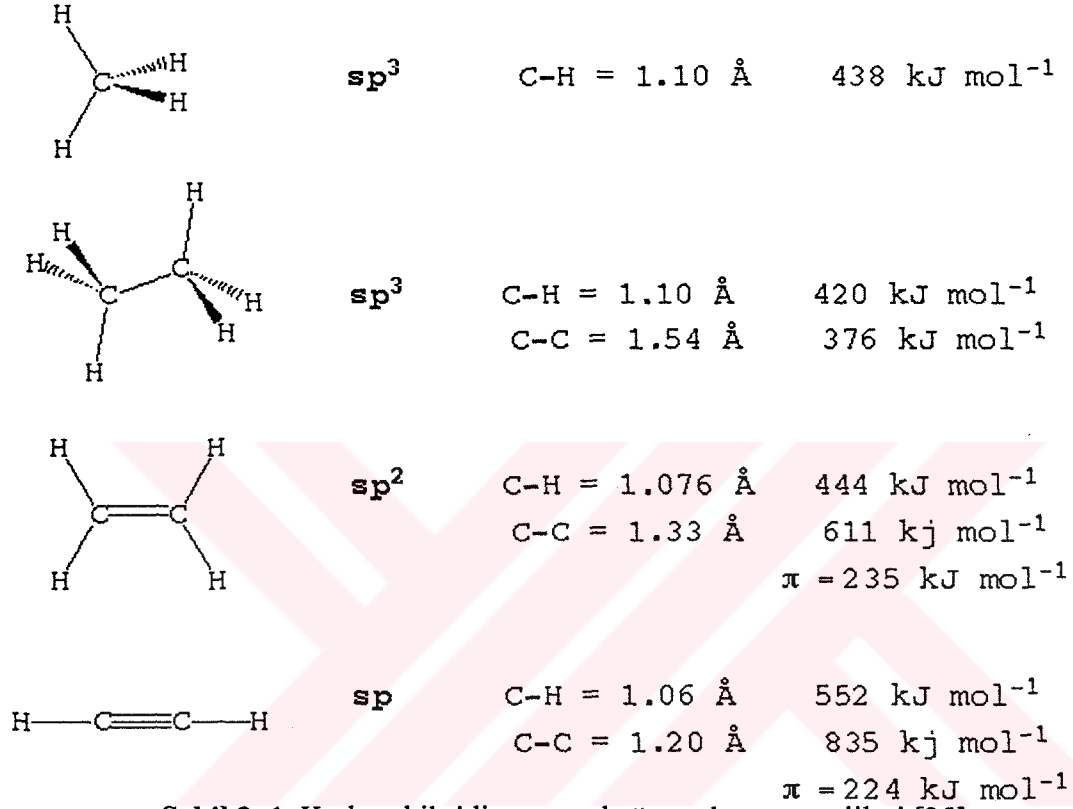
Elmas benzeri karbon, amorf, genellikle hidrojen içeren ve yarı kararlı bir malzemedir. “Elmas benzeri” terimi bu malzemenin doğal elmasa yakın özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır [1]. Bu özellikleri şöyle özetlemek mümkündür,

- Yüksek sertlik
- Yüksek aşınma direnci
- Düşük sürtünme katsayısı
- Kimyasal inertlik
- Yüksek elektriksel direnç
- Optik geçirgenlik (görünür ışık ve infrared altında) [1]

Elmas benzeri karbon filmler ilk olarak 1971 yılında Aisenberg ve Chabot tarafından  $10^{-6}$  Torr'luk vakum altında hızlandırılan  $C^+$  iyon demetinin negatif bias uygulanmış altlık malzeme üzerine yönlendirilmesi vasıtasıyla elde edilmiştir [2]. Bu malzemenin üstün özellikleri nedeniyle 1971 yılından günümüze kadar geçen süre içerisinde üretim, karakterizasyon ve uygulamaları üzerinde çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [2].

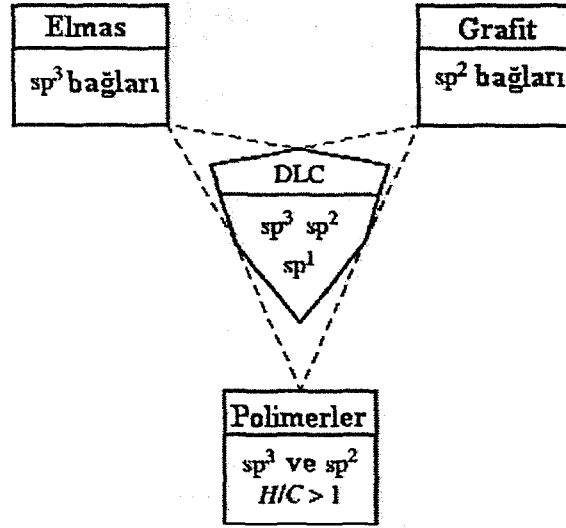
Elmas benzeri karbon malzemelerin yapısını anlamak için şöyle bir karşılaştırma yapmak yararlı olacaktır. Elmas ve grafit karbonun kristalin yapılı ve kararlı formlarıdır. Doğal elmas kristal yapılı bir malzemedir ve çeşitli CVD teknikleriyle biriktirilen elmas filmler de mikrokristal yapılı malzemelerdir. Kristal yapılı elmas tamamen tetrahedral yapıda  $sp^3$  bağlı karbonlardan oluşmaktadır. Dolayısıyla elmas ve elmas filmler sabit özellikleri olan malzemelerdir. Bunun tersine DLC filmlerin uzun ölçekte düzenli bir yapıları bulunmamaktadır ve  $sp^3$ ,  $sp^2$  ve bazı durumlarda

ihmal edilebilecek düzeyde de olsa  $sp^1$  bağı karbon atomlarından meydana gelen düzensiz bir yapıya sahiptirler [1,3]. Aşağıda belirtilen farklı koordinasyonlarda bulunan karbon atomlarının oranı temelde biriktirme şartlarına bağlı olmakla beraber özellikle hidrojenli DLC filmlerde, film yapısında bulunan hidrojene bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir[1].

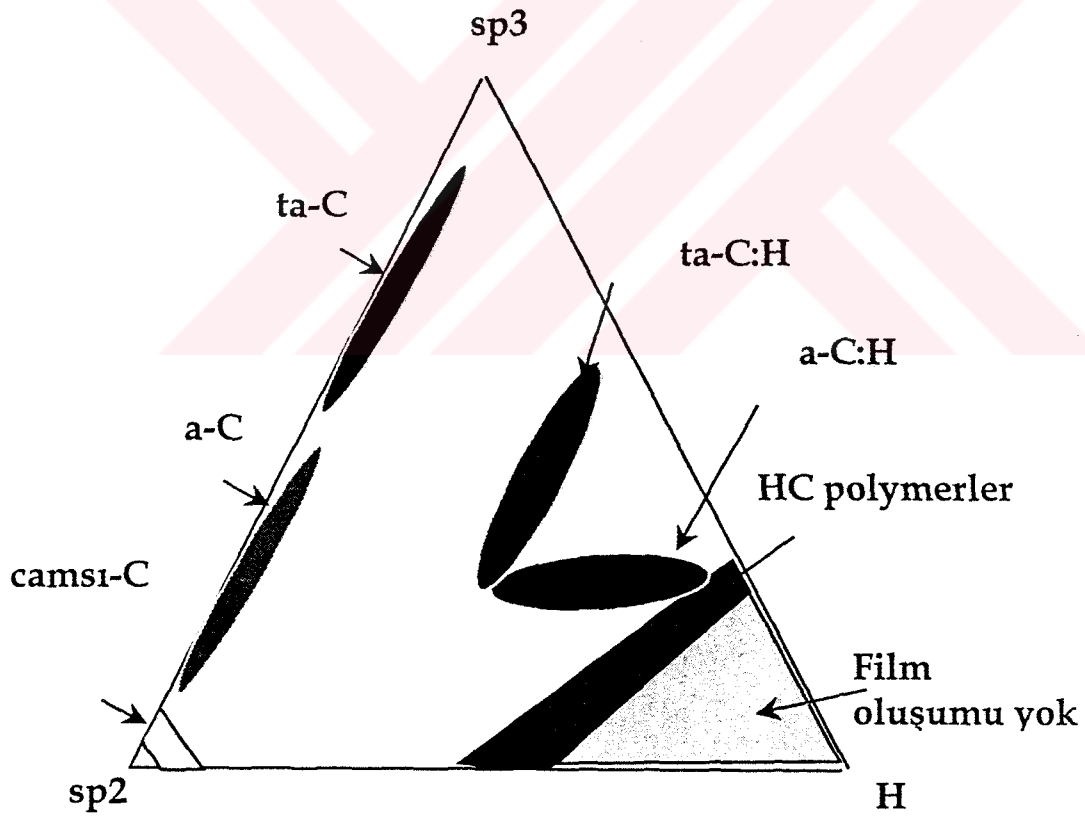


Şekil 2. 1. Karbon hibridizasyonu bağ yapılar ve enerjileri [25]

Her ne kadar uzun ölçekte düzenli bir yapısı olmasa da amorf karakterli DLC filmlerin orta ölçekte düzenli yapılara sahip olabildikleri tespit edilmiştir. Dolayısıyla DLC sınıfına giren kaplamalar yapılarındaki karbon bağlarına ve hidrojen miktarına (üretim tekniklerine) bağlı olarak elmas, grafit ve hidrokarbon polimer özelliklerine yakın özellikler gösterebilmektedirler. Bu durumu bir grafikte de özetlemek mümkündür (Şekil 2. 2.) [2]. Saf DLC yapısı karbon ve/veya hidrojenden oluşmaktadır ve temel olarak hidrojenli amorf karbon a-C:H, ve amorf karbon a-C olarak iki sınıfta incelemek mümkündür. Bununla beraber üretim yöntemlerine ve özelliklerine göre DLC filmler için literatürde kullanılan farklı isimler de mevcuttur. ta-C (tetrahedral amorf karbon) ADLC (amorf DLC) ve i-C (IBAD-İyon Demeti Destekli Biriktirme tekniğiyle üretilen DLC filmler için) gibi [4].



Şekil 2. 2 Bağ yapılarına göre DLC sınıfına giren malzemeler [2]



Şekil 2. 3. Elmas benzeri karbon filmlerin denge diyagramı [2]

Yapıdaki Hidrojen DLC filmlerde çok büyük önem taşımaktadır ve a-C:H filmlerde %10 dan az olan değerlerden başlayarak %60 oranına kadar çıkabilmektedir [1, 5]. Bu tip hidrojenli amorf DLC filmlerde H “elmas benzeri” yapının elde edilmesini sağlamaktadır. a-C filmlerde ise yapıda %1den daha az miktarda H bulunmaktadır. DLC grubuna giren malzemeleri karbon hibridizasyonuna ve H bileşimine göre üçlü bir diyagramda değerlendirmek mümkündür [2] (Şekil 2. 3.).

## 2. 2. DLC Filmlerin Yapı ve Özellikleri

### 2. 2. 1. Film Yapısı

DLC filmlerin özellikleri temel olarak, karbon atomlarının bağ hibridizasyonu, farklı bağların bağlanma oranlarıyla, örneğin,  $sp^3:sp^2:sp^1$ , ve değişik bağ tiplerindeki hidrojen dağılımıyla belirlenmektedir. Hidrojenli DLC filmlerde bazı karbon bağları hidrojenle bitmektedir. Hidrojenin bir kısmı yapıda tek atomlar şeklinde yer alırken bir kısmı da boşluklar içinde moleküler şekilde yer alabilmektedir. Boşluklar DLC filmlerin sertliği veya yoğunluklarını açıklayabilmek için kullanılmaktadır. Bu boşlukların direk etkileri kanıtlanamamış olsa da, biriktirme şartlarına bağlı olarak, yapıda bulunan hidrojenin %50 sinden fazlasının bağ yapmamış halde olduğu ortaya konulmuştur [1,13].

Hidrojenli DLC filmlerin yapısı, farklı koordinasyonlarda kovalent bağlı karbonların oluşturduğu rastgele bir ağ olarak tanımlanabilir. Robertson, DLC filmlerde mevcut olan, karbon hibridizasyonu ve hidrojen içeriği ile tanımlanan kısa vadedeki düzene ek olarak, yaklaşık 1 nm lik skalada önemli miktarda orta vadede düzenin olduğunu iddia etmiştir [1].

### 2. 2. 2. DLC Yapısında Hidrojen

PECVD ya da Sıçratma yöntemleriyle biriktirilen karbon filmlerde elmas benzeri yapının meydana gelebilmesi için, yapıda hidrojen bulunması çoğunlukla bir zorunluluk olarak ortaya çıkmaktadır. DLC ince filmlerde bulunan toplam hidrojen miktarı, atomik seviyede ( $sp^3$  ve  $sp^2$  bağlı karbon atomlarının oranı) film yapısını belirlemekte ve dolayısıyla filmlerin fiziksel özellikleri üzerinde büyük rol oynamaktadır. Hidrojen ayrıca, amorf yapıdaki, dangling bağlarını pasifize etmek suretiyle, geniş optik boşluklar ve yüksek elektriksel direnç elde edilmesinde de

anahtar görevi görmektedir [2]. Hidrokarbonlar kullanılarak biriktirilen DLC filmlerde, elmas benzeri özelliklerin meydana gelebilmesi için yapıda konsantrasyon olarak %17 ila %61 arasında değişen miktarlarda hidrojen bulunması gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda tavlama sonucu meydana gelen hidrojen kaybı, elmas benzeri amorf yapının,  $sp^2$  bağlarının baskın olduğu grafit-benzeri bir yapıya dönüşmesine neden olmaktadır. İlerleyen bölümlerde daha detaylı değinileceği üzere DLC filmlerin yapısındaki hidrojen miktarı tribolojik özellikleri de kontrol eden çok önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır [1].

### 2. 2. 3. Optik Özellikler

DLC ince filmler görünür ışık ve IR altında transparan özellik göstermektedirler. Özellikle görünür ışık altındaki transparanlık özelliği kaplama tekniğiyle doğrudan bağlantılıdır. Örneğin iyon demetleri vasıtasıyla yapılan biriktirme işlemleri neticesinde elde edilen DLC filmler PECVD tekniğiyle elde edilenlere oranla daha yüksek transparanlık özelliği göstermektedirler [7]. Kaplama kalınlığı da bu özellik üzerinde önemli rol oynamaktadır. Daha ince filmler ( $500-1000\text{\AA}$  civarındaki kalınlıklarda) daha yüksek transparanlık özelliği gösterirken kalınlık arttıkça bu özellikte düşüş görülmektedir [1]. Optik özellikler de kaplamanın H içeriği ile doğrudan orantılıdır. Örneğin hidrojen içeren DLC filmlerde yapıdaki H azaldığı takdirde IR altındaki transparanlık özelliğinde azalma gözlenmektedir. DLC ince filmler yine aynı şekilde kaplama tekniklerine göre değişen ve 0.38 ila 2.7 arasında kalan optik gap değerlerine sahiptirler [5].

### 2. 2. 4. Elektriksel Özellikler

DLC ince filmler üretim tekniklerine göre değişen  $10^2$  ila  $10^{16} \Omega/\text{cm}$  yüksek elektriksel direnç değerlerine sahiptirler. Aynı teknikle üretilen sabit kalınlıkta kaplamalar için bu değerlerin değişmesini taban malzeme pürüzlülüğü ile ilişkilendirmek mümkündür. Metal ilavesiyle bu direnç değerlerinin düşürülmesi mümkündür. Kaplama işleminde kullanılan öncül gazların da bu özellik üzerinde önemli etkileri vardır örneğin kullanılan öncül gazlara azot ilavesi de aynı etkiyi göstermektedir [5].  $sp^3$  bağını stabilize ederek karbonun hibridizasyon oranını belirleyen hidrojen de elektriksel direnç için çok önemli bir faktördür. Yalnız burda söz konusu olan yapıda bulunan toplam H miktarı değil karbonla bağ yapan H



miktardır. Bu sebeple toplam H miktarlarında hiç fark olmayan ya da çok az fark olan iki kaplama arasında yalıtkanlık özelliği açısından büyük farklılıklar gözlenebilir. Başka bir ifadeyle aynı şartlar altında biriktirilmiş filmlerde bağlı olan H miktarının artmasıyla iletkenlik özelliği azalmaktadır [1].

### 2. 2. 5. Kimyasal Özellikler

DLC filmler her türlü çözücüye karşı kimyasal açıdan inerttirler ve asitler, alkaliler ve organik çözücüler ile çözünmezler. Bu özelliklerinden ötürü bu tür kaplamaların korozyona karşı yapılan uygulamalarda büyük başarıyla uygulanması mümkündür. Ayrıca bu anti-korozif özellikleri ve biyokompatibiliteleri neticesinde sürtünme katsayılarının düşüklüğü de göz önüne alındığında implant malzeme uygulamaları için ideal malzemeler oldukları ortaya çıkmaktadır [7].

### 2. 2. 6. Mekanik Özellikler

DLC filmlerin en önemli özelliklerinden biri de kaplama tekniklerine ve şartlarına göre değişen ve 10 ila 30 Gpa değerleri arasında olan yüksek sertlikleridir [1]. Bununla beraber yapılarındaki 0.5- 12,5 Gpa arasında değişen basma gerilmelerinin de bu kaplamaların önemli problemlerinden biri olduğunu söylemek mümkündür [14]. Bu gerilmeler genellikle  $sp^3$  bağlı karbon ile doğrudan alakalıdır. Karbonun  $sp^3$  hibridizasyonunu etkileyen ve dolayısıyla bu içsel gerilmeler üzerinde önemli etkisi olan temel faktör oluşumu sırasında filmi bombardıman eden iyonlardır [1]. Çok önemli bir parametre olan bu iyonların enerjisi altlık malzemeye uygulanan biasa ve plazmanın içindeki basınca bağlıdır ve şu eşitlikle ifade edilmektedir.

$$E \propto \frac{V_B}{p^{1/2}} \quad (2.1)$$

Bunun dışında kullanılan öncül gazın da bu gerilmeler üzerinde etkisi vardır. Biriktirme şartlarını değiştirerek değiştirilen H bileşimi de gerilmeler üzerinde etkin olan bir parametredir. Düşük miktarlarda H içeren DLC filmlerde bulunan içsel gerilmelerin daha yüksek oranlarda H içeren filmlere oranla yapılarında daha fazla gerilme içerdikleri de yapılan araştırmalar neticesinde tespit edilmiştir [1]. Yapıdaki bu gerilmeler öncül gazlara azot ilavesiyle oluşturulan NDLC filmlerde daha düşüktür. Ayrıca kaplama altına biriktirilen bir takım metal ve metal-karbür tabakalarla belli ölçülerde bu gerilme değerlerinin düşürülmesi sağlanmaktadır [1].



## 2. 2. 7. Tribolojik Özellikler

Aşınmadan korunma kinetik kontak halinde olan yüzeyler için çok önemlidir ve bunun için temas halinde olan yüzeyler arasında düşük sürtünme olması gerekmektedir. Yüksek sertliklerinin neticesi olarak DLC filmler, metaller, optik ve elektronik parçalar için aşınmaya dirençli kaplamalar olarak kullanılmaktadırlar [1]. Bir örnek vermek gerekirse DLC filmler özellikle koruyucu kaplama kalınlığının 50 nm nin altında kalması gereken uygulamalarda, en önemli örnek olarak da manyetik kayıt cihazlarında büyük başarıyla kullanılabilmektedirler. Bugünkü trend yüksek yoğunlukta bilgi depolamaya doğru gittiğinden ve bu da disk ile kayıt kafası arasındaki mesafeyi çok azalttığından, kaplama manyetik medyayı aşınmaya ve korozyona karşı korumalı ancak aradaki mesafenin çok az olması gerektiğinden aynı zamanda bu incelikte efektif sonuç vermesi gerekmektedir [15].

Cisimlerin sürtünmesini ve aşınmasını kontrol eden pek çok faktör mevcuttur, sürtünme temel olarak, birbiriyle temas halinde bulunan iki parça arasındaki arayüzeyde bulunan kimyasal bağların kopması ve yeniden oluşması ile kontrol edilirken, aşınma; bir tarafın kimyasal bağlarının kopması ile kontrol edilen bir mekanizmadır [1]. Düşük sürtünme katsayısı ve düşük sürtünme elmasın en çekici olan iki özelliğidir [7]. Bununla birlikte, elmasın bu özelliği içinde bulunduğu şartlara bağlıdır ve temel olarak yüzeydeki dangling bağları tarafından kontrol edilmektedir. Elmasın kuru havada ve nitrojen ortamında düşük sürtünme özelliği olduğu tespit edilmiştir, bunun sebebi de bu atmosferlerde yüzeyde düşük kayma gerilmesine sahip bir tabakanın oluşmasıdır. Böyle bir tabakanın mevcut olmadığı temiz elmas yüzeyleri yoğun şekilde ortamla reaksiyona girerler ki bu da beraberinde yüksek sürtünme katsayılarını getirir. Vakum altında elmasla elmasın birbirine sürtünmesi neticesinde sürtünme katsayısı 1.0 gibi yüksek değerlere çıkabilmektedir [1].

Bunun yanısıra sıcaklığın artması yüzeyden hidrojen desorpsiyonuna neden olmak suretiyle, hidrojen tarafından stabilize edilen dangling bağlarının açığa çıkmasına sebep olur ki bu şekilde yüksek sürtünme katsayısı değerleri ortaya çıkar. Bu bağların atomik hidrojen veya başka adsorplayıcılar tarafından doyurulması. Sürtünme katsayısını,  $\mu=0.02$  gibi düşük değerlere çekmektedir [1]. Kimyasal açıdan son derece inert olan DLC filmlerin tribolojik özelliklerini belirleyen temel

parametre yüzey kimyalarıdır. Tribolojik özellikleri, temel itibariyle üretim şartlarına bağlı olsa da test şartlarından da etkilenmektedirler [16].

Özellikleri üretim tekniklerine ya da test şartlarına göre değişmekle birlikte DLC filmlerin tribolojik özellikleri hakkında genel bazı saptamalar yapmak mümkündür. Bunları şöyle sıralayabiliriz.

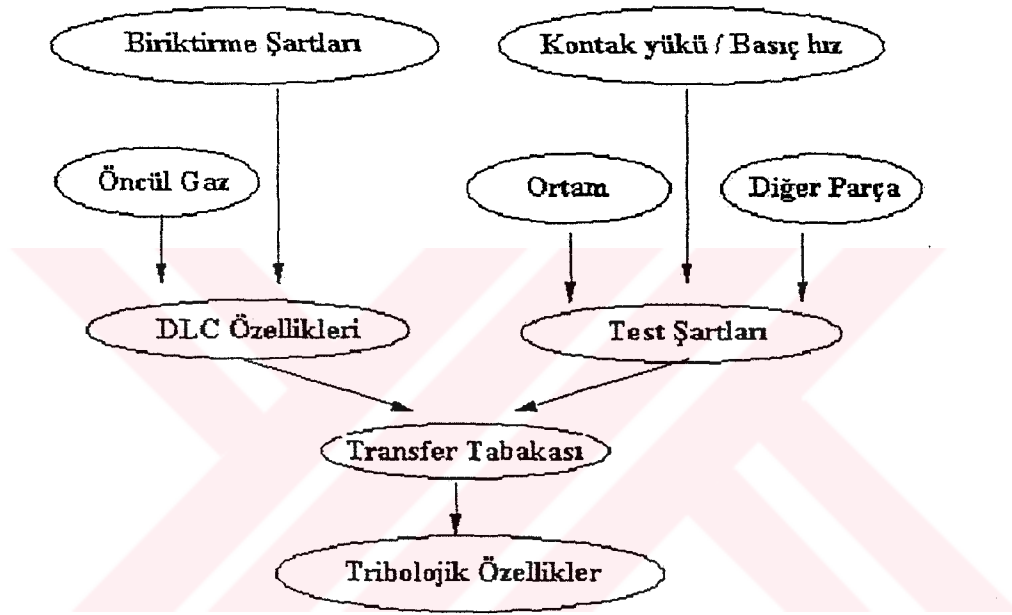
1. DLC filmler UHV (çok yüksek vakum) değerlerinde elmasa benzer özellikler göstermektedirler. Aynı durumu nemli ortamlarda yapılan testlerde gözlemlemek mümkün olmamaktadır.
2. Hidrojenli DLC filmlerin sürtünme katsayıları; nemli azot ve oksijen ortamında düşük, kuru azotta ve UHV de çok düşük, kuru oksijen ortamında ise çok yüksektir.
3. Yüksek sıcaklıkta tavlama neticesinde meydana gelen hidrojen kaybı, UHV ortamında sürtünme katsayısı değerlerini arttırmakta, ancak aynı etkiyi nemli ortamlarda gözlemlemek mümkün olmamaktadır.
4. Sürtünme ve aşınma değerleri, sürtünme sırasında oluşan geçiş tabakasından etkilenmektedirler. Aşınma izindeki geçiş tabakası üzerinde yapılan mikrolazer Raman spektroskopisi çalışmaları, bu tabakanın orijinal DLC yapısından farklı olarak düzensiz grafitik yapıda olduğunu ortaya koymuştur. Aynı zamanda aşınmanın gerçekleştiği bölgeden alınan Raman spektrası da bu grafitleşmeyi kanıtlamaktadır [1].

DLC filmlerin tribolojik özelliklerinin açıklanması, mekanik özelliklerine ve yüzey enerjilerine bağlanmaktadır. Bu tür filmler inorganik seramikler gibi yüksek sertlik değerlerine (H) sahipken öte yandan Young modülleri (E), seramiklerden çok daha düşük değerlerdedir. Sonuçta H/E oranları polimer sınıfına giren malzemelerde olduğu gibi yüksektir. DLC filmlerin yüzey enerjileri de (S) metallerden ve seramik malzemelerden ziyade polimer malzemelere yakın değerlerdedir. Yüksek H/E değerleriyle düşük S/H değerlerinin kombinasyonu (S/H değerleri diğer malzemelere oranla çok daha düşüktür), diğer malzemelerin DLC filmlere düşük yapışma özelliği göstermelerinin, bu filmlerin düşük sürtünme katsayılarının, ve düşük aşınma değerlerinin açıklanmasında kullanılmaktadır. Bu malzemelerin mükemmel tribolojik

özellikleri, bir yandan seramik malzemelere ait olan yüksek sertlik özelliğinin öte yandan yüksek elastisite, yüksek H/E oranları ve düşük yüzey enerjisi gibi polimer benzeri özelliklerinin kombinasyonunu yapılarında barındırmalarına bağlanmaktadır [1].

Bununla birlikte son yıllarda yapılan yoğun çalışmalar neticesinde, bütün ortamlarda DLC filmlerin tribolojik özelliklerinin sürtünme sırasında oluşan geçiş katmanı tarafından kontrol edildiği ortaya konmuştur. Bu geçiş katmanı sürtünmenin gerçekleşmesi esnasında, DLC filmin en üst katmanının düşük kayma gerilmeli bir malzemeye dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu dönüşümün, kayma esnasında meydana gelen, sürtünme kaynaklı tavlamanın neden olduğu termal ve gerilme etkilerinden ileri geldiği düşünülmektedir. Geçiş tabakasının kayma gerilmesi ve kayma yüzeylerine adhezyonu, ortamdaki kontak yükünden ve kayma hızından etkilenmektedir. Geçiş tabakasının yapısı ayrıca kaymanın gerçekleştiği diğer yüzeyden de etkilenmektedir. DLC filmlerin düşük sürtünme katsayıları ve çok düşük olan aşınma değerleri, test ortamından da etkilenmekle beraber, oluşan geçiş katmanının düşük kayma gerilmesine bağlı olarak açıklanmaktadır [1]. DLC filmlerin üretim yöntemlerine ve test şartlarına bağlı olarak sürtünme katsayıları geniş bir aralıkta değişmektedir. Vakum altında,  $10^{-4}$  Pa'ın altında sürtünme katsayıları  $\mu=0.007-0.4$  aralığında değişirken,  $\%20 < RH < \%60$  bağıl nem içeren açık hava şartlarında bu değerler,  $\mu=0.05-1.00$  aralığında yer almaktadır. Bu tip filmler için verilen en genel aralıklarsa, vakum altında  $\mu=0.007-0.02$ , açık havada ise  $\mu=0.1-0.4$  şeklindedir. Aralıkların bu denli geniş olması, film yapılarındaki ve bileşimlerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Yukarıda tanımlanan geçiş tabakası, yağlayıcı bir özellik göstermekte ve oluşumu hidrojenin varlığı ile iyileşme gösterirken, yapıda su ya da oksijen bulunması bu tabakanın oluşmasına olumsuz etki yapmaktadır [1]. Hidrojenli DLC filmlerin yapısında bulunan hidrojen dangling bağlarını pasifize etmek suretiyle, DLC ile kontak halinde olan parça arasında çok zayıf etkileşimler olmasını sağlamaktadır. Tavlama neticesinde hidrojenli DLC yapısından hidrojen uzaklaştığında, oluşan dangling bağları temas halinde olan yüzeyler arasında yoğun etkileşimlerin meydana gelmesine neden olmakta ve bu durum da elmas ve grafit yapısında da aynen görülebileceği üzere, yüksek vakum altında veya kuru azot ortamında sürtünme katsayısı değerlerinin artmasına neden olmaktadır. DLC filmlerin  $550^{\circ}\text{C}$  civarında tavllanması neticesinde yapıdan

hidrojenin uzaklaşmasının, yüksek vakum değerlerinde ve kuru azot ortamında yapılan testlerde sürtünme katsayısını,  $\mu=0.68$  değerlerine kadar yükselttiği ortaya konmuştur. Bu da, çok düşük sürtünme katsayıları elde edilebilmesi için, bu tür filmlerin yapısında hidrojenin bulunması zorunluluğunu göstermektedir. Son dönemde yapılan çalışmalar neticesinde UHV şartlarında düşük sürtünme katsayıları elde etmek için yapıdaki hidrojen miktarının % 40 tan fazla olması gerektiği ortaya konmuştur .DLC malzemelerin tribolojik özelliklerinin, üretim parametrelerine ve test şartlarına göre gösterdiği değişimi şöyle bir tabloyla özetlemek mümkündür [1].



**Şekil 2. 4.** DLC ince filmlerin tribolojik özelliklerini etkileyen temel parametreler [1]

### 2. 3. DLC İnce Filmlerin Uygulama Alanları

DLC ince filmler, üstün özelliklerinin yanı sıra üretim şartlarının değiştirilmesiyle malzemenin çok farklı özellikler kazanabilmesi neticesinde çok geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Temel olarak aşınmaya karşı direncin ve düşük sürtünme katsayılarının gerektiği mekanik uygulamalar, kimyasal inerliklerinden ötürü Korozyona karşı uygulamalar akla gelse de gelişen üretim teknolojileri sayesinde oldukça spesifik uygulamaları da mevcuttur. İstenilen özelliklerle birlikte uygulama alanları tablo olarak verilmiştir [1,7,26]

**Tablo 2. 1.** DLC ince filmlerin kullanım alanları [1,7,26]

| <b>ÖZELLİK</b>                                                                                                                                                                                       | <b>UYGULAMA</b>                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kimyasal inertlik,<br>grafit ve polimerik karbonu çözen<br>çözücülere karşı direnç.                                                                                                                  | <b>1. KİMYASAL</b><br>Korozyon ve oksidasyona karşı<br>koruma<br>Ortama ve neme karşı koruma                                                                                                                                                      |
| Elektriksel yalıtkanlık<br>Düşük dielektrik sabiti<br>Yüksek termal iletkenlik, düşük termal<br>genleşme katsayısı<br>Yüksek rezistivite<br>Sertlik<br>Yüksek optik gap<br>Yüksek refraksiyon indisi | <b>2. ELEKTRONİK</b><br>Transistor teknolojisinde<br>Pasivasyon veya dielektrik tabakası<br>Entegre devre teknolojisinde ve<br>mikroelektronik sanayiinde<br>Optoelektronik teknolojisinde<br>Litografi maskelerinde                              |
| Düşük sürtünme katsayısı<br>Aşınmaya karşı direnç<br>Korozyon ve oksidasyona direnç<br><br>Yüksek sertlik                                                                                            | <b>3. MEKANİK VE<br/>TRİBOLOJİK</b><br>Aşınmanın önemli olduğu motor ve<br>makine parçalarında, yataklarda,<br>piston ve silindir sistemlerinde,<br>valflerde<br><br>Manyetik malzemelerin<br>korunmasında<br><br>Manyetik kafaların korunmasında |
| Yüksek optik gap<br>IR transparanlığı, radyasyona direnç<br>Yüksek sertlik<br>Anti-reflektivite<br>Yüksek refraksiyon indisi<br>Kimyasal inertlik                                                    | <b>4. OPTİK</b><br>Malzeme yüzeylerinin reflektivite<br>kontrolü<br>Güneş pili uygulamalarında<br>IR optik uygulamalarında (lazer<br>pencerelerinde)<br>Fiber optiklerin korunmasında<br>İrradyasyona karşı koruma                                |
| Kimyasal direnç<br>Biyouyumluluk<br>Düşük sürtünme katsayısı aşınmaya karşı<br>direnç                                                                                                                | <b>5. MEDİKAL VE<br/>BİYOMEDİKAL</b><br>İmplant malzemelerde                                                                                                                                                                                      |

## 2. 4. ÜRETİM TEKNİKLERİ

Elmas benzeri karbon filmler yarı kararlı yapılı malzemeler olduklarından kaplama işlemi esnasında “elmas benzeri” yapının oluşabilmesi için yüzeylerinin sürekli bir iyon bombardımanı altında olması gerekmektedir [2]. Aisenberg ve Chabot tarafından gerçekleştirilen ilk DLC kaplama uygulamasından günümüze kadar geçen süre içerisinde bu kaplamaların üretilmesi için temelde iyon demeti ve plazma proseslerine dayanan çok sayıda teknik geliştirilmiştir. Bunları başlıca sıralamak gerekirse,

- Düşük enerjili karbon iyon demeti vasıtasıyla biriktirme
- Argon ve karbon dual iyon demetleri vasıtasıyla biriktirme
- İon plating
- Karbon/grafit hedef malzemeden rf sıçratma
- Karbon/grafit hedef malzemeden iyon demeti vasıtasıyla sıçratma
- Vacuum-arc discharges
- Laser ablation
- PECVD
- Magnetron sıçratma

Yukarıda sayılan tekniklerin büyük çoğunluğu hidrojeniz karbon kaplamaların üretilmesi için kullanılan tekniklerdir [1]. Bununla beraber DLC kaplamaların üretiminde en sıklıkla kullanılan tekniklerin PECVD ve magnetron sıçratma olduğunu söyleyebiliriz. bu çalışmada kullanılan kaplama sistemi bu iki tekniği bir arada kullanan hibrit bir sistem olduğundan, iki tekniğin detaylı açıklanması gerekmektedir.

### 2. 4. 1. Sputtering-Sıçratma Yöntemi

Katı bir malzemenin atomları, yüzeyini yeterli enerjilere sahip atomlar veya iyonlarla (yaklaşık 30 eV'un üstünde) bombardıman etmek suretiyle fırlatılabilirler. Başka bir



deyişle, hedef malzeme rolünü oynayan katı formdaki malzeme, bir iyon demeti ya da iyonize olmuş gazların negatif bir potansiyele sahip olan bu hedefe yönlendirilmesiyle sıçratılabilir [6].

Sıçratma mekanizmasının gözlemlenmesi çok eskilere dayanmaktadır. 1852 yılında Grove ve birkaç yıl sonra da Plücker bir deşarj tüpünün çalışması sırasında elektrotları oluşturan malzemenin, azar azar tüpün duvarlarında birikmeye başladığını tespit etmişlerdir. Günümüzde artık bu elektrotların, tüpün çalışması esnasında sürekli olarak iyonlar tarafından bombardıman edilmekte olduğu ve birikme işleminin bu sebepten meydana geldiği bilinmektedir.

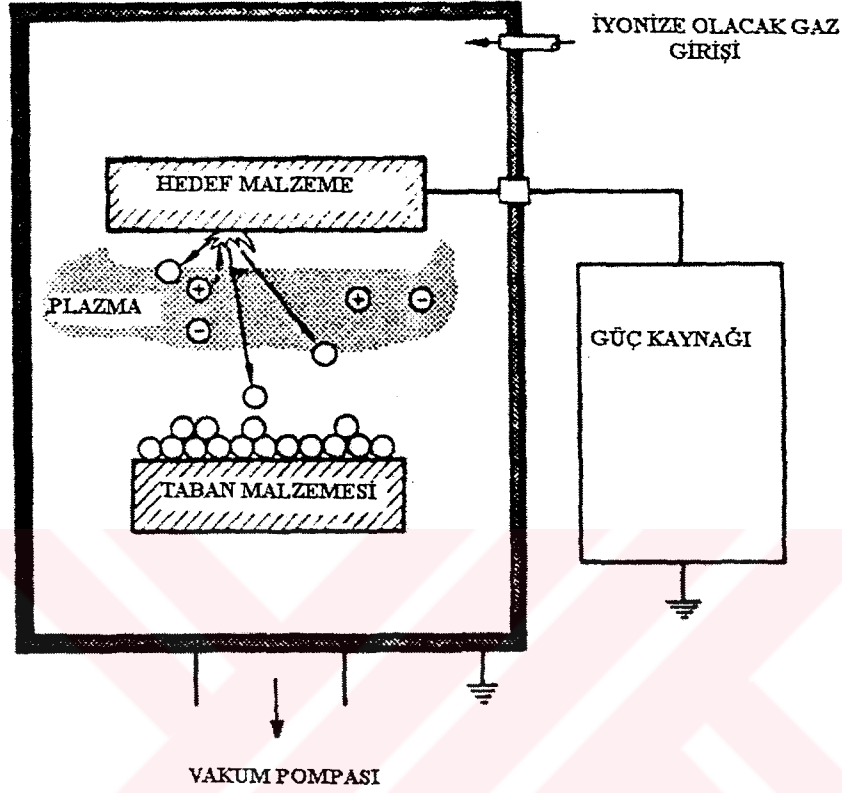
1877 yılında Wright ince tabakalar halinde metal biriktirme işlemini gerçekleştirebilmek amacıyla, katodik sıçratma yönteminin uygulanmasını önermiştir. Çok kullanışlı olabilecek olan bu fikrin o yüzyılda uygulanamamış olmasının temel iki sebebi vardır. Bunlar çok düşük biriktirme hızları ve elde edilen film kalınlıklarının değişken olmasıdır. Bu günkü kaplama teknikleri bu fikirlerin uygulanmasını sağlayabilmektedir [7].

#### **2. 4. 1. 1. Sıçratma Pratiğı ve Teçhizatı**

Şekilden de görülebileceğı üzere sıçratma prosesi özetle, bir hedef malzemenin yüzey atomlarının iyonize olmuş gaz atomları (genellikle nötr bir gaz) tarafından kaldırılarak, fırlatılması ve bu fırlatılan atomların, ince bir tabaka ile kaplanması istenen taban malzeme üzerine transferi olayıdır [7].

Bu proses her zaman vakuma alınmış bir hücrede gerçekleştirilmektedir. Hedef malzeme ve taban malzeme bu hücre içerisine konduktan sonra, genellikle yapılan uygulamalara göre,  $5 \times 10^{-4}$  ila  $5 \times 10^{-7}$  Torr arasında değişen bir vakum ortamı yaratılmaktadır. Bombardıman amacıyla kullanılan iyonlar genellikle argon gazından elde edilmektedir. Argon gazı boş hücreye vakumlama işleminden sonra girmekte ve içerideki basıncı uygulamaya göre  $10^{-3}$  ila  $10^{-1}$  Torr arasında değişen değerlere getirmektedir. Plazma hedef malzemenin üzerine bir elektriksel gerilim (devamlı

ya da yüksek frekanslı) uygulanması sonucu elde edilmektedir. Bu gerilme 500 ila 5000 Volt arasında değişmektedir [6].



Şekil 2. 5. Temel sıçratma teçhizatı [7]

olabilirler, plazmanın yoğunluğunu arttırmak amacıyla yüksek manyetik alnlara sahip olmaları mümkün olabilmektedir. Bunlara ek olarak örneğin harici bir elektron vericisi düşük basınçlarda plazma oluşumuna destek olmakta, ayrılmış bir iyon kaynağı, biriktirme işleminden önce taban malzemenin temizlenmesini sağlarken biriktirme işlemi sırasında da bombardımanı gerçekleştirebilmektedir. Taban malzemeler de uygulamaya yönelik olarak, soğutulmuş, ısıtılmış, polarize edilmiş veya mobil olabilmektedirler [7, 8].

#### 2. 4. 1. 2. Sıçratma İşleminin Mekanizması

Sıçratma mekanizması ile ilgili olarak ortaya atılan pek çok hipotezden üç tanesi dikkat çekmektedir. Bu üç mekanizma da sıçratma işlemine müdahale etmekte ve



şartlara bağlı olarak, bir ya da ikisi birlikte ağır basmaktadır. Bu üç mekanizmayı kısaca incelemek gerekirse,

**Moment Transferi:** Bu yorum 1908 senesinde Stark tarafından ileri sürülmüştür. Buna göre katodik sıçratma yüzeye gelen iyon ile kristal yapısındaki bir atomun yer değiştirmesi sonucu ortaya çıkmaktadır [7].

1. Sıcaklığın Lokal olarak Artması: Bu teoriyi Van Hippel yaklaşık 1908 yıllarında formüle etmiştir. Gelen iyon enerjisini atomik boyutlarda çapı olan yarıküre şeklindeki çok küçük bir alana bırakmakta ve böylece yüzeyin çok küçük kısmının lokal olarak gaz fazına geçmesini sağlamaktadır. Buradan yola çıkarak Van Hippel, sıçratılan malzemenin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında  $m = k(V_i - V_0)$  şeklinde formüle edilen bir doğru orantı olduğunu kabul etmektedir. Burada  $k$  ve  $V_0$  malzeme sabitleridir [7].
2. Moment teorisi: 1950 yılında Wehner yaptığı bir seri deney sonucunda, gözlemlenen olayları yalnızca Moment Teorisinin açıklayabileceğini göstermiştir.

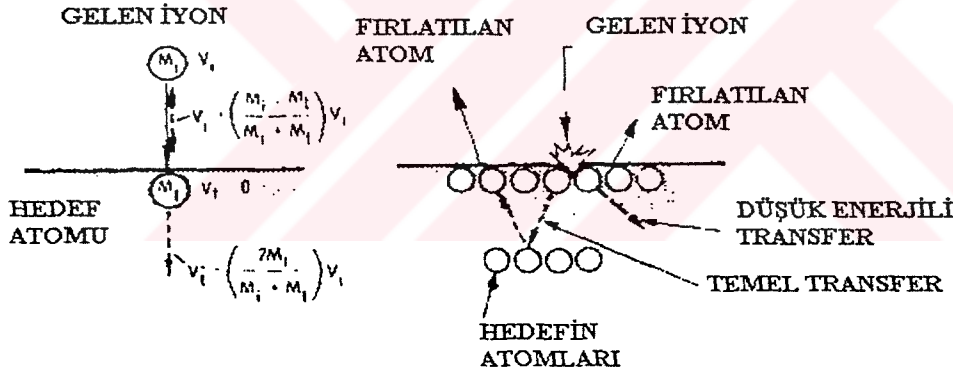
Temelleri şunlara dayanmaktadır:

- Sıçratma oranı iyonların kütlesine olduğu kadar enerjilerine de bağlıdır. Bombardıman yapılan iyonların yüzeye gelme açısı ile de çok hassas ölçülerde değişebilmektedir.
- Sıçratmanın başladığı minimum bir başlangıç enerjisi söz konusudur. Bu enerjinin altında sıçratma olayı gerçekleşmemektedir.
- Sıçratma işlemi ile serbest kalan atomlar termal buharlaştırma ile serbest kalan atomlara göre daha fazla enerjiye sahiptirler.
- Tek kristalli malzemeler kullanılarak gerçekleştirilen sıçratma işlemlerinde atomlar, atomik yoğunluğun en fazla olduğu yönlerden çıkmaktadır.
- Sıçratma oranı yüksek enerjilerde azalmaktadır, bunun sebebi gelen iyonların hedef malzemede çok derinlere penetre olabilmesidir.
- İyon çarpışması neticesinde ikincil yayınma oranı azdır.

- Elektronik etkiden kaynaklanan sıçratma yoktur. (Çok yüksek enerjiler haricinde) [7].

Kinetik enerji transferi olayını daha detaylı incelemek gerekirse,

Şöyle bir durumu ele almak yararlı olacaktır,  $M_i$  kütlelerine sahip bir parçacık (gelen iyonun kütlesi)  $V_i$  hızıyla, durgun halde  $M_t$  kütlelerine sahip hedef metalin bir partikülüne direk olarak çarpmaktadır. İlk önce  $M_i$  den  $M_t$ 'ye doğru olacak olan enerji transferi,  $M_t$ 'yi hedef metalin içine doğru itecektir. Dolayısıyla hedef metalden partikül fırlatılabilmesi için bunun içerisinde bir seri çarpışma olması gerekmektedir. Bilgisayar simülasyonu vasıtasıyla yapılan çalışmalar göstermektedir ki gelen iyon zincirleme olarak gelişen bir seri çarpışmayı harekete geçirebilmekte ve enerjisi  $50 \text{ A}^0 - 100 \text{ A}^0$  ulaşabilen derinliklere kadar iletilebilmektedir. Böyle olmakla birlikte enerji transferi mekanizmasının yüzeyin  $10 \text{ A}^0$  altında limitlenmiş bir zonda gerçekleştiği söylenebilir [7].



Şekil 2. 6. Enerji transferi prosesinin diyagramı [7]

Burada dikkate alındığı gibi olan basit bir çarpışma olayında, gelen partikülün kinetik enerjisinin bir kısmı hedef partiküle transfer olmaktadır. Bu enerji,

$$\varepsilon = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \quad (2.2)$$

Şeklinde yazılabilir [7].

Buradan sıçratma randımanını (gelen iyon tarafından fırlatılan atom sayısı) ortaya koyacak bir bağıntı çekilebilir. Bu bağıntı hedef metale dik olarak çarpan iyonlar için geçerlidir, hedef çok kristalli malzemedir ve tercihli yönlendirilmiş atomlar içermemektedir [7].

Bağıntı,

$$S = (C_{se})\varepsilon \frac{E}{U} \alpha(M_t / M_i) \quad (2.3)$$

Şeklinde yazılır. Burada  $\varepsilon$  enerji transferi,  $\alpha (M_t/M_i)$ ,  $(M_t/M_i)$  değerinin lineer bir fonksiyonu,  $E$  gelen iyonun kinetik enerjisi ve  $U$  hedef malzemenin süblimasyon sıcaklığıdır [7].

Pratikte kullanılan malzemeler için ve hedefe gelen iyonların argon gazından elde edildiği göz önüne alındığında,  $\varepsilon \alpha$  kütlelerinin değişimi, bir malzemedan diğerine çok büyük farklılıklar arz etmemektedir. En önemli faktör  $U$  yani süblimasyon sıcaklığıdır. Bu birinci dereceden bir bağıntı olup temelde aktivasyon enerjisine bağlı olarak değişen, termik ve kimyasal süreçlerin bir sonucudur [7].

Görülmektedir ki sıçratma işlemi, hedef metalin özelliklerinden bağımsız olarak gelişen bir süreçtir. İşte sıçratma tekniğini teorik olarak inorganik ve katı formdaki bütün malzemelere uygulanabilir bir biriktirme tekniği yapan bu özelliktir [7].

Şekil 2. 6'ya geri dönecek olursak, görülmektedir ki gelen iyonun kütlesi hedef iyonun kütlesinden küçük olacak olursa iyon bir çarpışmada yansıtılacak ve  $180^\circ$  yansıtılan (geri dönen) iyonun enerjisi,

$$\left( \frac{M_i - M_t}{M_i + M_t} \right)^2 E \quad (2.4)$$

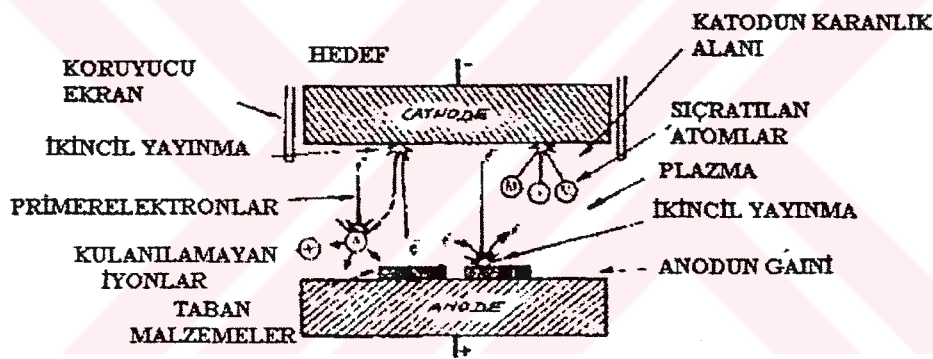
olacaktır.

Çarpışmadan önce nötrale olma ihtimali çok yüksek olan iyonlar, hedef malzemenin yüzeyinde oluşan elektrik alanından etkilenmezler ve nötr formda geri

yansıtılırlar. Bu şekilde geri yansımış olan iyonların, taban malzemenin ısınmasında geniş payı vardır. Özellikle düşük basınçlarda plazma ile çalışan aletler içerisinde iyonlar ve nötr olarak geri yansıyanlar taban malzemeye minimum çarpışma riskiyle ulaşırlar [7].

#### 2. 4. 1. 3. Sıçratma Tipleri

1. Doğru Akımla Diyod Sıçratma: Bu en basit ve en çok kullanılan tekniktir. Katot (hedef taşıyıcı) çapı uygulamaya göre 25 ila 300 mm arasındadır ve katot - anod (taban malzeme taşıyıcı) açıklığı 4 ila 10 cm arasındadır. Bu yöntemde dikdörtgen şeklinde hedef malzemeler de kullanılabilir. Elektrik besleyici doğru akım (DC) olabileceği gibi radyo frekansı (RF) de olabilmektedir. Doğru akımın kullanıldığı uygulamayı göz önüne alacak olursak [7],



Şekil 2. 7. DC sıçratma prensibi [7]

Katot taşıyıcı genellikle bakırdan olup su dolaşımı ile soğutulmaktadır. Katot taşıyıcı katodu, yani hedefi (biriktirilecek malzemeyi) tutmaktadır ki bu malzemenin doğru akımla çalışıldığında metalik olma zorunluluğu vardır. Hedef terimi argon iyonlarının bu malzeme üzerine doğru çekilmesinden ve taban malzeme üzerinde biriktirilmek istenen malzemenin bu iyonlar tarafından bombardıman edilerek kopartılmasından ileri gelmektedir. Bu hedef gümüş tozu ile kaplanmış iletken bir laka ile katot taşıyıcıya yapıştırılmış vaziyette olabileceği gibi lehimlenmiş de olabilmektedir. Katoda yakın bir ekran katodun etrafındaki ve arkasındaki parazit iyonizasyonları ortadan kaldırmak için kullanılmaktadır. Çünkü bu iyonizasyonlar başka malzemelerin de sıçratılmasına neden olarak biriktirilen katmanın bozulmasına sebep olmaktadır [7].

Vakum yapıldıktan ve argon gazının girişinden sonra doğru akım uygulanır. Dolayısıyla bir elektrik deşarjı meydana gelir ve argon plazması oluşur. Katoda uygulanan negatif doğru akım sonucunda bu plazmadan çıkan pozitif iyonlar hedefi bombardıman ederler, bu zaman zarfında elektronlar anoda (+ potansiyel) doğru hareket ederler ve plazmanın devamlılığını sağlarlar. Katodun etrafında, iyonlar ile elektronlar arasındaki hız farklılığından kaynaklanan ve “gain” adı verilen karanlık bir alan oluşur. Bu alanın çalışma koşullarına bağlı olarak 1 ila 14 cm arasında değişen bir kalınlığı vardır. Bu kalınlığın cıdarları arasında katoda yönelen iyonları hızlandıran önemli bir elektrik alanı oluşmaktadır. Bu iyonlar hedefi bombardıman etiklerinde, yüzeyden atomlar fırlatacak ve ikincil elektronlar oluşturacaklardır. (metalik bir hedefin argon iyonları ile bombardımanı sırasında yaklaşık 10 iyon için bir ikincil elektron oluşmaktadır). Bu elektronlar, karanlık bölgenin elektriksel alanı tarafından hızlandırılacak ve plazmaya girerek argon atomları ile çarpışmaları sonucunda plazmanın devamlılığına katkıda bulunacaklardır [7].

Böyle bir deşarjın gerçekleşebilmesi için plazmanın her primer elektronunun, katottan bir ikincil elektron serbest kalması için yeterli olacak derecede iyon yaratması gerekmektedir. Dolayısıyla iki elektrot arasındaki mesafe, elektronların ortalama serbest parkurlarıyla karşılaştırıldığında daha büyük olmalıdır. Bu durumu bir örnekle açıklamak gerekirse,  $10^{-3}$  Torr argon basıncında (gazın yoğunluğu  $N = 3.2 \times 10^{13} \text{ at/cm}^3$ ) iyon oluşturacak bir elektronun serbest parkuru 300 cm dir. Bu değer elektrotlar arası mesafeden çok daha fazladır. Bu durum ancak argon basıncının yeterli miktarlarda yüksek olması durumunda ( $5 \times 10^{-2} \text{ Torr} - 10^{-1} \text{ Torr}$ ), plazmanın korunabileceği anlamına gelmektedir ve ancak bu durum yeterli çarpışma olabilmesini garanti altına almaktadır [7].

Doğru akımla diyod sıçratma yapan bir alette çalışma basınçlarında, iyonların karanlık alanı geçerken izledikleri yol boyunca gaz atomlarıyla olan çarpışmalardan doğan düzen bozuklukları söz konusu olmaktadır. Bu çarpışmalar neticesinde yük değişimi olması ihtimali oldukça yüksektir, özellikle soy gazın iyonları ile aynı gazın atomları arasında bu ihtimal çok yüksek olmaktadır. Hızlı bir iyon, yavaş bir atomun bir elektronunu kaparak hızlı, nötr bir atoma dönüşmekte oysa ki yavaş atom, yavaş iyon haline gelmektedir [7].

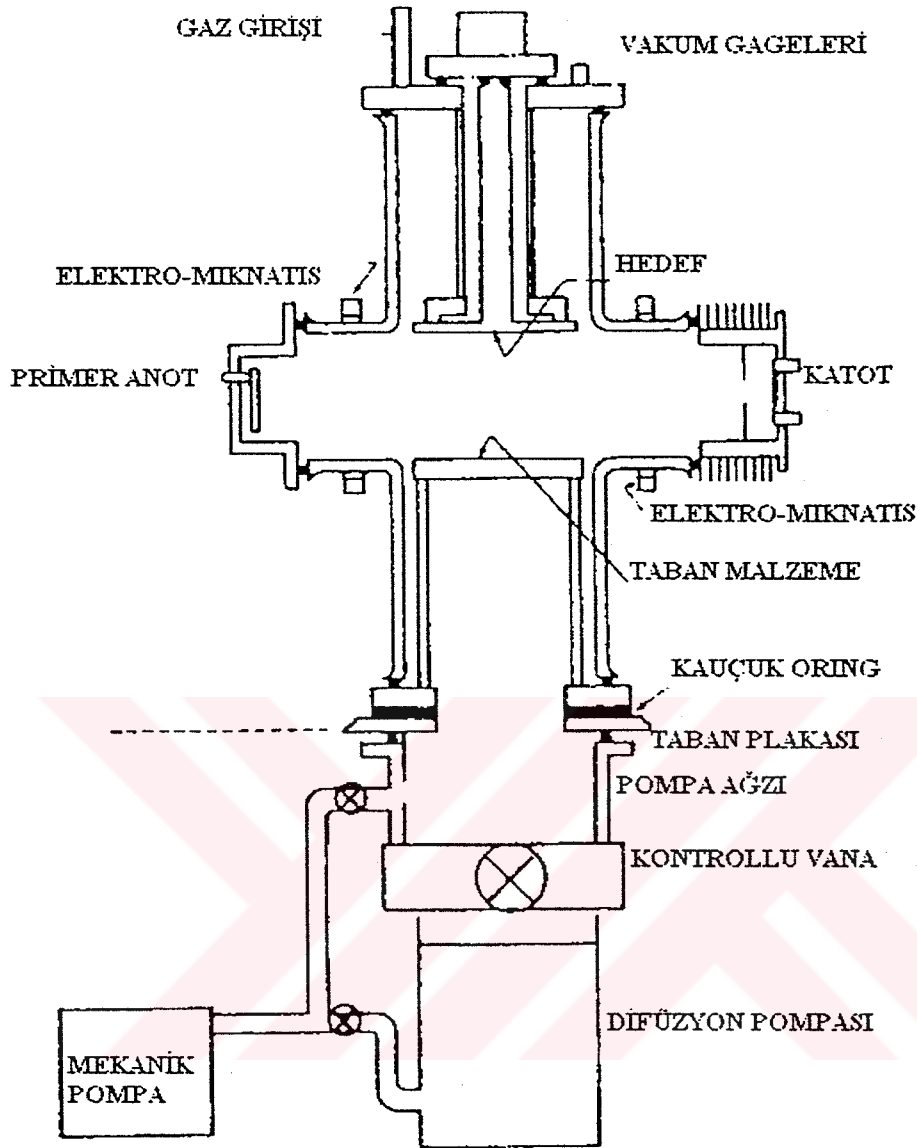
Dolayısıyla, katodun karanlık alanını geçerken oluşan potansiyel kaybına eşit miktarda enerjiye sahip olan bir iyon akımı ile bombardıman olmak yerine, hedef malzeme, gerçekte önemli miktarda partiküller (hızlı iyonlar, hızlı atomlar ve yavaş iyonlar) tarafından bombardıman edilmekte fakat ortalama enerji uygulanan potansiyelin %10'undan çok olmamaktadır. Bu durum gerçek sıçratma hızının, katoda uygulanan gerilme değerleri temel alınarak yapılan hesaplarla öngörülen hızlardan düşük çıkmasının sebebini ortaya koymaktadır [7].

Taban malzeme üzerindeki birikme hızı ve hedeften fırlatılarak buraya ulaşan atomların ortalama enerjileri, bu atomlar ile gaz atomlarının çarpışmaları sonucunda azalmaktadır. Doğru akım ile diyot sıçratma yapan bir aletin çalışma rejimi şunlardan etkilenmektedir.

- Çarpışmalardan kaynaklanan yavaş biriktirme hızı
- Enerjili partiküller (elektronlar, atomlar, negatif iyonlar) tarafından bombardıman edilen taban malzemenin ısınması
- Biriktirme yüzeyinin bağıl olarak zayıf olması

Bununla birlikte bu teçhizatlar basit olup bütün metalleri biriktirmek amacıyla kullanılabilir [7].

2. Triod Sıçratma: Elektrik alanının plazmayı oluşturduğu diyod sıçratmanın tersine triod sıçratma, ısıtılmış bir katodun elektronik emisyonunu kullanmaktadır. Katot parazit sıçramaları engellemek amacıyla bir ekran tarafından korunan tungsten şeridinden oluşturulmaktadır. Katodun karşısına yerleştirilen primer anot, plazmanın oluşmasını sağlayan gaz iyonizasyonu potansiyeline yakın bir potansiyele sahiptir. Bu şartlar altında, daha düşük basınç değerlerinde dahi, ( $10^{-3}$  Torr gibi) homojen bir plazma elde etmek mümkün olmaktadır [7]. Eğer anot negatif potansiyele kaydırılırsa (polarize sıçratma) anot tarafından taşınan taban malzeme, plazmanın iyonları tarafından bombardıman edilir. Bu teknik, plazmanın oluşmasında kullanılan gazın cinsine göre, oluşturulan ince tabakalara değişik özellikler kazandırabilmektedir [7].



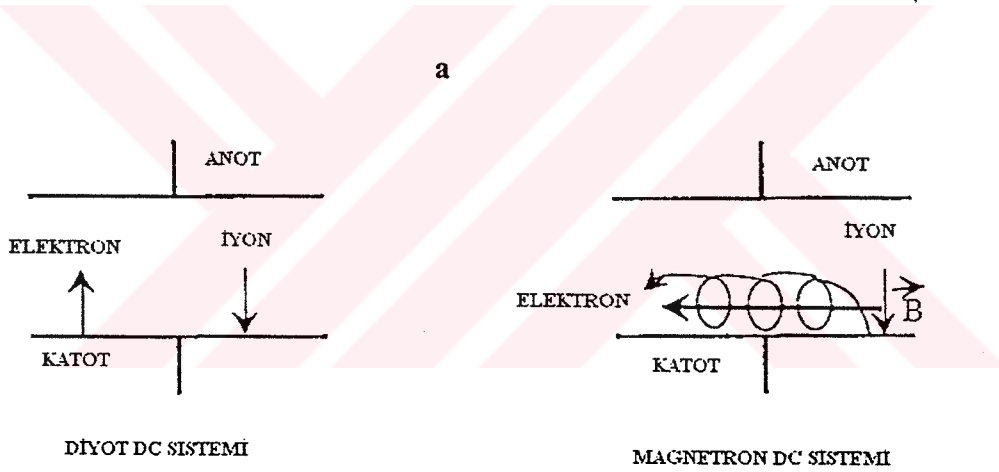
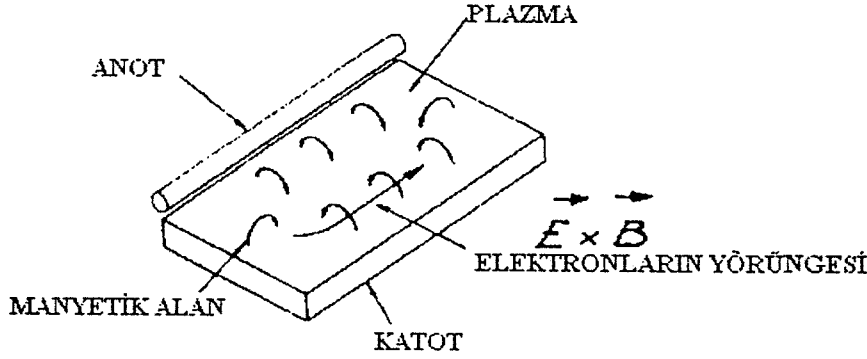
Şekil 2. 8. Triod sıçratma prensibi [7]

Triod sıçratmanın temel mahsuru, reaktif gazlarla çalışılmasının zorluğudur, çünkü bu durumda sıcak filamanın çok kısa bir kullanım süresi vardır. Bu teknik basit bir teknoloji ile düşük basınçlarda, hızlı (birkaç bin  $A^0$ /dakika ya kadar) ve iyi kalitede biriktirme yapılmasını sağlamaktadır [7].

3. Magnetron Katotlar ile DC Sıçratma: Magnetron katodu, manyetik alanın bir elektron tuzağı oluşturarak  $E \times B$  elektronik akımlarının birbirlerinin üzerine kapandığı diyot tipteki katotlar olarak tanımlamak mümkündür. Elektronların hareket



doğrultusu aynı zamanda hem elektrik hem de manyetik alana diktir. Dolayısıyla bu yöntemde elektronlar, doğru akımla çalışan diyot tekniğine göre daha büyük enerjiler elde etmekte ve çok daha büyük mesafeler katedebilmektedirler. İyonlaştırıcı çarpışmalar çok daha fazla sayıda olmakta ve bununla beraber hedef üzerindeki iyonik akım yoğunluğu da çok daha yüksek değerlere çıkmaktadır [6, 7, 9].



b

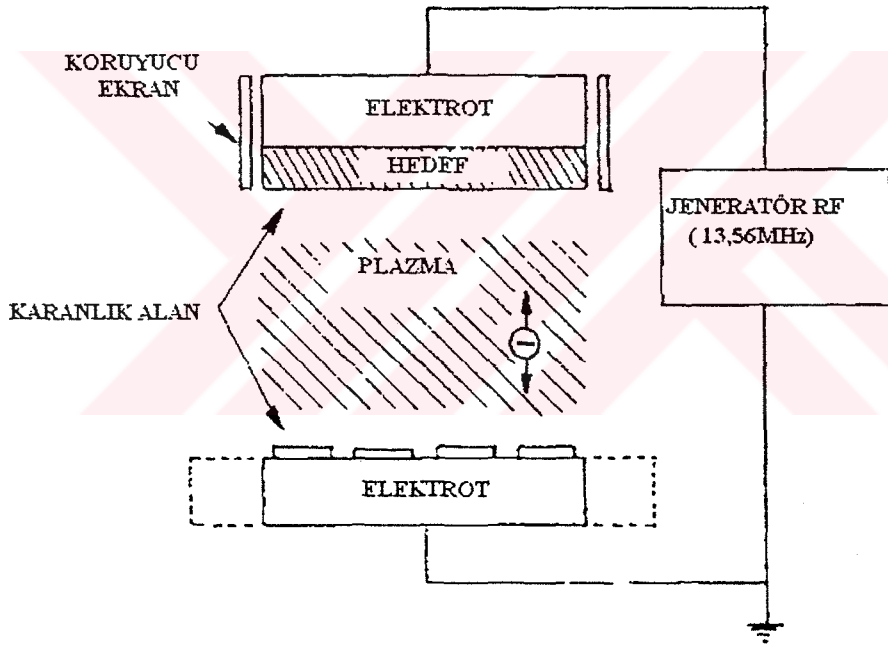
Şekil 2. 9. a) magnetron katotla sıçratma prensibinin 3 boyutta gösterimi  
b) magnetron katotla sıçratma prensibinin 2 boyutta gösterimi

Bu şekilde yaratılan yoğun plazmalar, düşük basınçlar altında yüksek sıçratma hızlarının elde edilmesini sağlamaktadır [7].

4. Radyo Frekansi Kullanarak Sıçratma: Katodu (hedef malzemeyi) polarize etmek için doğru akımların kullanıldığı metotlar, sadece iletken malzemeleri biriktirmek

amacıyla kullanılabilmektedirler. Zira bu teknikte, yükler hedefin üzerinde yığılmak suretiyle sıçratma işleminin çok çabuk sona ermesine neden olmaktadır [7].

Bu zorluğu aşabilmek amacıyla radyo frekans sıçratma adı verilen bir teknik kullanılmaktadır. Bu teknik, tek bir aletle, yalıtkan, iletken, yarı-iletken ince tabakaların biriktirilmesine imkan vermektedir. Örneğin bu teknikle, GaAs, GaN, AlN, CdSe, PbTe, SiC, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, SiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO gibi malzemeler kolaylıkla biriktirilebilmektedir. Birden fazla malzeme biriktirmek de bu yöntemle mümkün olmaktadır. Radyo frekansında gerilim uygulanmak suretiyle, iyonlar ile elektronlar arasındaki hareket farklılığı sayesinde, plazma ile temas halinde olan yalıtkan yüzeyde negatif bir otopolarizasyon gerçekleşmektedir [7].



Şekil 2. 10. RF sıçratma prensibi [7]

Yalıtkan hedef, iki elektrot arasında bir kondansatör gibi davranmaktadır. Kullanılan frekansta (genellikle 13.56 MHz) iyonlar, kütleleri nedeniyle, radyo frekansın geçici değişimlerini takip edemezken, elektronlar bunu yapabilmektedirler. Dolayısıyla bu durumu, az hareketli bir iyon denizinin ortasında bir elektrottan diğerine hareket eden bir elektron bulutu benzetmesiyle açıklamak mümkün olacaktır. Elektron bulutu bir elektroda yaklaştığında, diğer elektrodun etrafını iyon açısından

zenginleştirmekte ve pozitif bir gain oluşturmaktadır. Doğru akımla çalışan diyot sıçratma yapan bir aletin çalışma prensibinde olduğu gibi burada da bu gain uygulanan gerilmenin tamamına yakını absorbe etmektedir [7].

5. Reaktif Sıçratma: Raktif sıçratma, tabakayı oluşturması planlanan bileşenlerden en az bir tanesinin biriktirme hücrelerine gaz fazında girdiği bir tekniktir. Örneğin,  $Al_2O_3$  biriktirmek için,  $O_2$  raktif gaz şeklinde kullanılarak Al sıçratma; Ti,  $O_2$  ile  $TiO_2$  için; In-Sn,  $O_2$  ile  $In_2O_3$  için vb...

Reaktif sıçratmanın temel avantajları şunlardır:

- Hazırlanması son derece basit olan metalik hedef malzemelerden, tabakalar ve çok sayıda kompleks bileşim biriktirmek mümkündür.
- Doğru akımla çalışarak yalıtkan tabakalar biriktirmek mümkün olmaktadır.
- Reaktif gazın oranına müdahale edilerek değişik bileşimlere sahip tabakalar biriktirmek mümkündür.

Reaktif sıçratma işleminin temel mahzuru kompleks bir yöntem olmasıdır. Reaksiyonlar hedef malzemenin yüzeyinde gerçekleşebileceği gibi, gaz fazında, fırlatılmış olan atomların, taban malzemeye ulaşması esnasında ve taban malzeme üzerinde de gerçekleşebilmektedir [7].

#### **2. 4. 2. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition-Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD)**

PECVD öncül bir gaz kullanılarak, elektriksel bir deşarj neticesinde oluşan kimyasal reaksiyonlar sayesinde ince tabakalar biriktirilmesini sağlayan bir metottur. Burda bahsedilen elektrik deşarjları iki tiptir, bunlar,

- Atmosferik basınçta elektrik arkları neticesinde oluşan termik plazmalar
- Deşarjların düşük tabir edilebilecek basınçlarda gerçekleştiği soğuk plazmalar

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniğine benzeyen buhar fazında oluşan reaksiyonlar sonucu tabakaların biriktirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Plazmanın

düşük basınçlarda oluşması ve devamlılığı da sıçratma işlemindeki plazmalar gibidir [7].PECVD tekniğinin CVD tekniğine göre en belirgin avantajı düşük sıcaklıklardaki taban malzemelerin üzerine biriktirme yapmaya elverişli olmasıdır (genellikle 300<sup>0</sup>C'un altındaki sıcaklıklarda yapılan işlemlerden bahsetmek mümkündür) [8]. CVD yöntemindeki reaksiyonlar için gereken termal enerji burada plazmanın içerisindeki elektronlar ile sağlanmaktadır. Dolayısıyla CVD yönteminin kullanılması durumunda, eriyebilecek, buharlaşabilecek, difüze olabilecek, veya biriktirme sıcaklığında kimyasal reaksiyona girebilecek olan taban malzemeler üzerine, PECVD tekniği kullanılarak bu tip problemlerle karşılaşılmadan kaplama yapılması mümkündür [7].

PECVD tekniğinin temel dezavantajı saf malzeme biriktirmenin neredeyse imkansız olmasıdır. Taban malzemenin sıcaklığı bağlı olarak düşük olduğundan kaplama yapısından gaz ürünlerinin desorpsiyonu mümkün olmamaktadır [7].

#### **2. 4. 2. 1. PECVD'nin Kimyasal ve Fiziksel Mekanizmaları**

PECVD çok karmaşık bir kimyasal prosestir. Plazma içerisinde pekçok kimyasal yapı oluşur.Serbest radikaller, pozitif ve negatif iyonlar, enerji yüklü atomlar, elektronlar, birbirleriyle veya taban malzeme yüzeyiyle etkileşirler ve kimyasal değişiklikler yaratırlar [7].

1. Elektrik Deşarjının Oluşumu ve Devamlılığı: PECVD tekniğinde oluşturulan elektrik deşarjı, sıçratma cihazlarındakiyle aynıdır. Güç kaynağı olarak genellikle radyo frekans tercih edilmektedir, bunun sebebi doğru akım kullanıldığında yalıtkan tabakalar biriktirmede karşılaşılan zorluklardır [7]. Radyo frekansında (genellikle 13,56 MHz) gazın serbest elektronları enerji yüklenir, ve titreşim hareketi yaparlar. Bu enerjiyi temel olarak inelastik çarpışmalar, iyonizasyonlar, uyarılma olayları ve moleküler ayrışma ile kaybederler [7]. PECVD tekniğinde kullanılan gazların büyük çoğunluğu poliatomik moleküllerdir ve çoğunun da iyonizasyon potansiyelleri düşüktür (sıçratmada işleminde kullanılan gazların tam tersi). Bunun yanı sıra PECVD işlemi için gerekli basınç da sıçratmadakine oranla daha fazladır. Sonuç olarak çarpışma frekanları daha büyük taneciklerin ortalama serbest parkurları daha

kısa olur. Dolayısıyla sıçratma işlemiyle mukayese edildiğinde PECVD tekniğinde daha az enerji yüklü elektronlar söz konusudur [7].

2. Elektronların Etkisiyle Çarpışmalar Sonucu Ayrışma: PECVD tekniğindeki en karakteristik olay, taban malzemenin sıcaklığında reaktif olmayan ve kararlı yapıdaki reaktanların deşarjdaki dekompozisyonu işlemidir. Temel ayrışma mekanizması plazma ortamındaki enerji yüklü elektronlarla çarpışma ile gerçekleşmektedir.

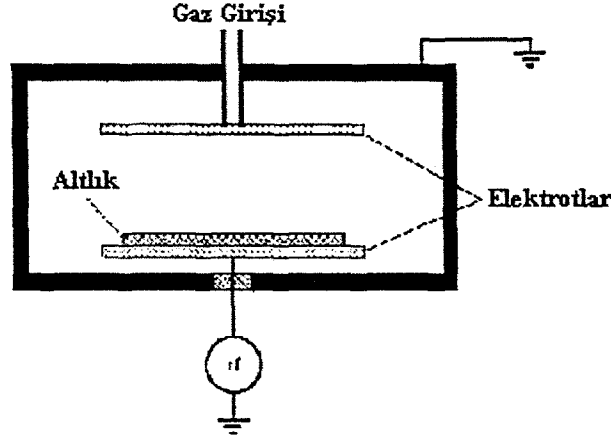


Bu prosesin verimi yüksektir. Deşarja sokulan reaktan gazın %10 ile %100 oranında ayrışması sağlanır [7].

3. Yüzeyin Kimyasal Etkileri: Tabaka oluşumu elektriksel deşarj neticesinde oluşan serbest radikallerin taban malzeme yüzeyi tarafından adsorbsiyonu, yüzeydeki atomlarla kimyasal bağ yapmaları, ve reaksiyonlarla oluşan alt ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu ile gerçekleşir [7]. Taban malzeme sıcaklığı PECVD tekniğinde de özellikle yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlarda ve desorpsiyon işlemlerinde büyük rol oynamaktadır [7].

4. PECVD Teçhizatı ve DLC Uygulamaları: DLC ince filmlerin PECVD tekniği kullanılarak üretimi genellikle rf güç kaynağı kullanılarak oluşturulan plazma atmosferlerinde gerçekleştirilir [1,10]. Bunun yanısıra dc güç kaynağı kullanan sistemler, mikrodalga plazmalar, ECR sistemleri de sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek yoğunluklu plazma sistemleri (High Density Plasma-HDP) özellikle son yıllarda modifiye edilmiş DLC filmlerin üretimi için kullanılmaktadır [1, 2, 4, 11]. DLC filmlerin PECVD tekniği kullanılarak yapılan biriktirme işlemlerinde genellikle şekilde örneği görülen parallel-plakalı tabir edilen reaktörler kullanılmaktadır [1, 7].

Olabilecek değişik geometriler arasında parallel-plakalı reaktörlerin daha sıklıkla tercih edilmesi geniş alanlarda uniform özelliklere sahip filmler biriktirmeye elverişli



Şekil 2. 11. Paralel-plakalı PECVD sistemi

olmalarından kaynaklanmaktadır. rf PECVD uygulamalarında, taban malzemelerin rf güç kaynağına bağlı elektrot üzerine yerleştirildiğinden ve bu durumun; kullanılan öncül gaza, biriktirme parametrelerine (örneğin, güç, basınç gibi), elektrodun bağılalanına bağlı olarak negatif bir dc self-bias oluşturduğundan bahsetmek mümkündür. Bunun yanı sıra dc güç kaynağı kullanılan PECVD sistemlerinde plazma taban malzemenin bulunduğu elektrotta uygulanan negatif dc voltajla oluşturulmaktadır [1].

PECVD tekniğinde DLC ince film üretimi için herhangi bir hidrokarbonun öncül gaz olarak kullanılması mümkündür. Burada önemli olan nokta gazın reaktör içerisine taşınacak yeterli buhar basıncının mevcut olmasıdır. Bu yöntemde hidrojen ve argon gibi gazlar zaman zaman hidrokarbonlara ilave olarak reaktörde kullanılabilir. Bunların filmlerin oluşumuna değişik etkileri vardır. Örneğin öncül gaz olarak hidrokarbonlara hidrojen ilavesi film büyüme hızını azaltmakta ve bazı durumlarda film yapısı üzerinde negatif etkileri olmaktadır. Diğer taraftan argon ilavesinin DLC film özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir [1].

Bu geniş aralıktaki öncül gazların yanısıra DLC ince film üretimi için kullanılan biriktirme şartlarının da çok geniş bir aralıktta olduğunu söylemek mümkündür. Rf güç kaynağı kullanan bir PECVD sisteminden örnek vermek gerekirse kullanılan parametrelerin, örneğin rf gücünün 15 ila 1000 W arasında negatif dc biasın 100 ila

1500 V arasında ve basıncın 6 mTorr ila 7.5 Torr arasında, taban malzeme sıcaklığının da oda sıcaklığı ile 250<sup>0</sup>C arasında değişebildiğini söylemek mümkündür. Gerçekte güç yoğunluğu rf gücünden daha önemli bir parametre olsa da, kaynaklardan bu parametre için bir değer tespit etmek mümkün değildir. Bunun sebebi de gerçekleştirilen biriktirme işlemlerinde kullanılan reaktörlerin farklı boy ve geometride olmalarından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte literatürde PECVD sistemleriyle DLC ince film kaplama uygulamalarında 0.1 ila 0.5 W/cm<sup>2</sup> arasında değişen güç yoğunluklarının uygulandığı görülmektedir.daha ilerde detayları açıklanacağı üzere DLC biriktirme işlemleri grafitizasyonu engellemek amacıyla 325<sup>0</sup>C nin altında yapılmaktadır [1].

PECVD prosesinde DLC filmler temel olarak plazma atmosferinde oluşan radikallerin yoğunlaşmasıyla büyürler. Bununla birlikte, plazma atmosferi içindeki iyon yoğunluğu, radikallerin yoğunluğundan çok daha az olduğundan, oluşumu esnasında filmin iyonlarla bombardıman edilmesi, büyümeyi ve özellikleri etkileyen çok önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Doğru şartlar oluşturulduğunda, rf güç kaynağı kullanılarak bias uygulanan elektrot üzerinde biriktirilen filmler sert DLC, aynı şartlar altında topraklanan elektrot üzerinde biriktirilen filmler yumuşak ve polimer yapılı olmaktadır. Buna mukabil, bias uygulanan elektrot üzerindeki biriktirme hızları topraklanmış elektrota kıyasla çok daha yüksek olmaktadır. Bu durumu şöyle açıklamak mümkündür, iyon bombardımanı, hidrojen içeriği açısından yetersiz olan radikal parçalarının yerine, yüzeye gelen hidrokarbon parçaların oranını arttırmakta ve bu da bombardımana tabi tutulan yüzeyde yapışma katsayısının artmasıyla sonuçlanmaktadır. Uyarılmış olan yüzeye yakın kısımlar alt tarafta bulunan soğuk altlık malzeme tarafından sertleştirilmektedir [1].

PECVD tekniği kullanılarak DLC ince filmlerin üretiminde genellikle rf güç kaynakları kullanılmakla beraber, bu çalışmanın yürütüldüğü ve detayları ilerde verilecek olan sistemde de görüleceği üzere dc plazmaları aynı amaç için başarıyla uygulanabilmektedir. Başlangıçta yalıtkan bir malzeme olan DLC filmlerin dc güç kaynağı kullanılmak suretiyle büyütülemeyecekleri düşünülmüş olsa da sistemlerde yapılan modifikasyonlar ile bu zorluğun üstesinden gelinebilmiştir [12, 27, 28]. Literatürde yüksek yalıtkanlığa sahip DLC filmlerin iletken taban malzemeler



üzerine dc güç kaynağı kullanan paralel-plaka şeklinde dizayn edilmiş reaktörlerde başarıyla biriktirilebildiği görülmektedir [1]. Bu tip biriktirme işlemlerinin yüksek bias değerleri uygulanarak yapılması gerekmektedir, çünkü DLC filmlerin dirençleri sabit olmayıp, yüksek elektriksel alanlarda düşüş göstermek suretiyle yüzeye bias transferi gerçekleşebilmektedir. Bu şartlar göz önünde bulundurularak, birkaç mikrometreye varan kalınlıklardaki DLC filmler yüksek biriktirme hızları ile düşük güç yoğunlukları kullanılarak ( $0.25 \text{ W/cm}^2$ ) büyütülebilmişlerdir [1].

PECVD tekniği kullanılmak suretiyle modifiye edilmiş DLC filmler de biriktirilebilmektedir. Bu amaçla, DLC biriktirme işlemi için kullanılan hidrokarbonlara ek olarak ilave edilmek istenen elementi içeren uçucu gazlardan öncül olarak faydalanılmaktadır. Örnek olarak, NDLC filmleri biriktirmek amacıyla hidrokarbonları azotla karıştırarak kullanmak gerekmektedir. SiDLC filmler için hidrokarbonlara seyreltilmiş  $\text{SiH}_4$  ilavesi yapılmaktadır. FDLC filmler ise saf florokarbonlar ya da hidrojenle seyreltilmiş florokarbonlar kullanılmak suretiyle kaplama işlemi gerçekleştirilmektedir [1]. Bu tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalarda örneği görülebileceği üzere DLC filmlerin yapısına metal ilavesi, hidrokarbon ve argon karışımından oluşan bir plazma içerisinde metal ya da metal karbür bir hedef malzemesi kullanılarak sıçratma tekniğiyle gerçekleştirilmektedir.

#### 2. 4. 3. Bias ve Sıcaklığın Etkisi

Taban malzemeye uygulanan bias DLC filmlerin özelliklerini belirleyen en baskın parametre olarak ortaya çıkmaktadır. DLC filmlerin sertlikleri, yoğunlukları, ve refraktif indeksleri uygulanan biasın artmasıyla artmakta, yapıda bulunan hidrojen miktarı, ve optik boşluk genellikle artan bias ile azalmaktadır [1]. Bununla beraber, pek çok PECVD sisteminde biasın, doğrudan kontrol edilebilen, bağımsız bir proses parametresi olmadığını belirtmekte fayda vardır. Rf güç kaynağı kullanan PECVD sistemlerinde bias genellikle, rf gücünü (W) ve/veya reaktör içindeki basıncı (p), değiştirmek suretiyle değişmektedir. Catherine'e göre belirli bir reaktör içindeki taban malzemedede oluşan self-bias bu iki parametreye bağlı olarak aşağıdaki denkleme göre değişmektedir [1].

$$V_B \propto \left( \frac{W}{P} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Dolayısıyla herhangi bir PECVD sisteminde biasın, direk müdahaleyle ayarlanmak suretiyle veya yukarıdaki gibi durumlarda rf gücünü ya da reaktör içindeki basıncı ayarlamak suretiyle değiştirildiği söylenebilir. Rf gücünü değiştirmek suretiyle taban malzemeye uygulanan biasın değişmesi sadece yüzeyde büyüyen filmin oluşumunu etkilemekle kalmayıp plazma içinde öncül gazın parçalanmasını da etkileyen bir olay olarak karşımıza çıkmaktadır. DLC ince filmlerin özelliklerine biasın etkisi üzerine yapılan çalışmalar iki bağımsız plazma parametresi olan güç, ve basıncın etkisini dile getirmektedir. Bunun dışında, aynı gaz, aynı basınç ve rf gücünün kullanıldığı durumlarda dahi self-bias reaktör geometrisine bağlı olarak ortaya çıktığından sonuçları genellemek pek mümkün olmamaktadır [1].

PECVD tekniğiyle DLC üretiminde, yüksek basınçlarda iyonlar çarpışmalar sonucunda saçılmakta ve taban malzeme üzerine, uygulanan biastan daha düşük bir enerji dağılımıyla ulaşabilmektedirler. Dolayısıyla, rf plazmanın içerisinde büyümekte olan filmi bombardıman eden iyonların ortalama çarpma enerjisi (E), dc biasa ve reaktör içindeki basınca bağlı olarak değişmektedir ki bunu şöyle bir denklemle ifade etmek mümkündür [1, 12].

$$E \propto \frac{V_B}{P^{1/2}} \quad (2.7)$$

Yapılan araştırmalar sonucunda sert DLC ince filmler elde edebilmek için 100 V dc biastan daha yüksek bias değerleriyle çalışma zorunluluğu bulunduğu ortaya konulmuştur. Bununla birlikte bu minimum eşik enerjisi biriktirme işlemi esnasında basınca bağlı olarak değişmektedir. Bunun sebebini de yüksek basınçlarda çalışılması durumunda, yüzeye çarpan parçaların ortalama enerjilerinin düşmesine bağlamak mümkündür. Yeterli düşüklükteki basınçlarda, eşik enerjisinde bir düşme meydana gelmekte ve sert, aşınmaya dayanıklı filmler 100 V dc den daha düşük negatif biaslarda da üretilebilmektedirler [1]. Elmas benzeri özellikleri elde etmeyi sağlayacak minimum bias değeri kullanılan öncül gazdan da etkilenmektedir. Örnek vermek gerekirse, dc güç kaynağı kullanan bir PECVD sisteminde cyclohexane

öncül gaz kullanılmak suretiyle DLC özelliklerine sahip filmler üretmek için gerekli bias değeri, aynı şartlarda asetilen kullanılması durumunda uygulanması gerekenden daha yüksektir. Bununla birlikte aynı biriktirme sistemi içerisinde öncül gaza argon ilave edilmek suretiyle filmin büyümesi esnasında daha fazla iyon bombardımanı altında kalması ile cyclohexane kullanılarak daha düşük bias değerlerinde de sert DLC filmlerin elde edilmesi mümkündür [1].

Biriktirme işlemi esnasında taban malzemenin sıcaklığı da DLC ince filmlerin özelliklerini ve biriktirme hızlarını etkileyen önemli bir parametredir. DLC filmlerin biriktirme hızları, düşen sıcaklık ve artan iyon bombardımanı ile artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla biriktirme hızında gözlemlenen düşüşü, film büyümesinin; yüzey ile fizisorbe edilmiş hidrokarbonların etkileşimi neticesinde meydana geldiğini ifade etmek suretiyle açıklamak mümkündür. Bu durum iyon bombardımanının artmasıyla ortaya çıkan düşük büyüme aktivasyon enerjisi değerleriyle (0.05-0.5 eV) ve biriktirme hızının artmasıyla da doğrulanmaktadır [1].

DLC filmlerin optik boşluklarının, artan taban malzeme sıcaklığı ile azaldığı ve özellikle 250 °C' un üzerinde hızlı bir düşüş gösterdiği literatürden görülebilmektedir [1]. DLC ince filmlerin bazı özellikleri, örneğin, refraktif indeksleri, aşınma değerleri, biriktirme esnasındaki sıcaklıktan fazla etkilenmezlerken, taban malzeme sıcaklığının özellikle hidrojen bileşimi ve termal kararlılıkları üzerinde çok önemli etkileri vardır. 325°C'ün üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen biriktirme işlemlerinde, DLC filmlerin elektriksel dirençlerinde ve filmlerin sertliğinde önemli bir düşüş gözlemlenmektedir. Bu nedenlerden ötürü bu tür filmlerin biriktirme işlemleri 300°C'ün altında gerçekleştirilmektedir. Bununla birlikte, düşük biriktirme sıcaklıkları kimi zaman, polimer yapısında film oluşumuna veya sert DLC film yapısı içinde polimer yapılı fraksiyonların oluşmasına neden olabilmektedir [1].

## **2. 5. DLC Film Yapısına Yapılan Katkılar ve Fonksiyonel gradyanlı DLC Filmler**

DLC ince filmlerin yapısını değiştirmek ve özelliklerini geliştirmek amacıyla temel olarak karbon ve hidrojenden oluşan film yapısına farklı malzemeler katılmaktadır. Kontrollü bir şekilde yapıya katılan bu dopant malzemeler, genellikle silisyum,

florin, azot ve çeşitli metallerdir [17]. Bunların DLC özelliklerine yaptığı katkıları özetlemek gerekirse, ilk olarak bu tür ince filmlerin uygulama alanlarını daraltan, içsel basma gerilmelerini düşürmek için yapılan N, Si ve metal ilavelerinden bahsetmek mümkündür. Bunun dışında yüzey alanını azaltarak düşük olan sürtünme katsayısını daha da düşürmek için yapılan F, Si ve O ilaveleri literatürde görülmektedir [1]. Yapıya Si ve F ilavesi ıslatma açısını da arttırmaktadır [17]. Si ayrıca yine bu tür filmlerin uygulama alanlarını kısıtlayan bir diğer uygulama olan yüksek sıcaklık stabilitesi için kullanılmaktadır. İlavesiz yapılarda genellikle 350°C civarında görülen grafitleşme yapıya Si ilavesiyle 500°C'ye kadar yükseltilebilmiştir. Bunların yanısıra DLC filmler pek çok malzemenin üzerine iyi yapışma özelliği göstermemektedir, bu problem yapıya metal ilavesiyle ortadan kaldırılmaktadır [18]. Örneğin Ti, malzemelerin büyük bir kısmına iyi yapışma özelliği olan bir malzeme olduğundan DLC kaplamalarda genellikle alt katman olarak kullanılmaktadır ve ince bir Ti tabakasının üzerine biriktirilen DLC filmlerde yapışma sorunu ortadan kalkmaktadır. Bununla beraber, metal ilavesi ile içsel basma gerilmelerinde düşüş sağlanırken aşınma dirençlerinde de düşüş gözlemlenmektedir [10].

Dolayısıyla F, N, Si, çeşitli metaller gibi farklı malzemelerin ilavesiyle elde edilen kompozit yapılarda, içsel gerilmeler, yapışma gibi özellikler iyileşirken sertlik aşınma direnci gibi birtakım özelliklerin istenilen değerlerin altında kaldığı gözlemlenmiştir. Aralarında yüksek sertlik farklılıkları olan tabakalardan oluşan kompozit kaplama yapılarında yük altında keskin arayüzeylerde kırılma ve çatlak ilerlemesi söz konusu olmaktadır, bu problem de yeni bir malzeme sınıfı olan fonksiyonel gradyanlı malzeme tasarımlarıyla aşılmaktadır [19].

Fonksiyonel gradyanlı malzeme yapısını şöyle açıklamak mümkündür; elektronik, optik, kimyasal, biyolojik uygulamalarda kullanılan ileri teknoloji malzemelerinde birden fazla özelliğin birarada olması beklenmektedir. Bu tür özellikleri az önce açıklanan sebeplerden ötürü monolitik, çok katmanlı ya da kompozit yapılardan elde etmek mümkün olmadığı için farklı özellikleri bir arada bulundurabilen fonksiyonel gradyanlı malzemelerin tasarımı yoluna gidilmiştir [20]. Bu tür malzemeler genellikle bulk malzeme malzeme, kaplama ve arayüzey tabakalar formunda bulunmaktadır. Bu çalışmanın da konusu olan ince film uygulamalarındaki

fonksiyonel gradyanlı yapıyı, birbirini takip eden iki katmanın en az bir ortak elemana sahip olduğu yapılar olarak tanımlamak mümkündür. Böylelikle bileşimde ani değişiklikler söz konusu olmadığından çok katmanlı kaplama yapısında minimum içsel gerilmelerin oluşması mümkün olmaktadır [20]. Bu tür kaplamalar genellikle hibrit teknikler kullanan sistemlerde üretilebilmektedir. Bileşimleri istenilen doğrultuda değiştirebilmek amacıyla üretim parametrelerinin son derece iyi kontrol edilebiliyor olması gerekmektedir. Genel olarak karbür veya nitrür yapıcı metallerin hedef malzeme olarak kullanıldığı, reaktif hidrokarbon akışının iyi kontrolüyle bileşimleri değiştirilen metal-metalkarbür-metalnitrür-DLC yapılarıdır. Fonksiyonel gradyanlı DLC yapılarına örnek olarak bu çalışmanın da konusu olduğu üzere Ti hedef malzeme kullanılmak suretiyle magnetron sıçratma yöntemiyle akışı Ti optik emisyonuyla kontrol edilen asetilenin reaktif gaz olarak kullanıldığı  $Ti/Ti_xC_y/a-C:H(Ti)$  çok katmanlı kompozit yapısı verilebilir [12].



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde kaplama işlemi için kullanılan sistem, kaplamada kullanılan altlık malzeme, üretim parametreleri, karakterizasyon amacıyla kullanılan cihazlar hakkında detaylı bilgi verilecektir.

#### 3. 1. Taban Malzemesi ve Numune Hazırlama

Deneyde üzerine kaplama yapılan taban malzemesi THYSSEN firmasından temin edilmiş yüksek hız çeliğidir (HSS – High Speed Steel).DIN-Malzeme No'su 1.3343 olan bu yüksek hız çeliğinin AISI standardındaki karşılığı M 2'dir. Kimyasal bileşimi % 0,9 C, % 4,10 Cr, % 5,00 Mo, % 1,90 V, % 6,40 W ve gerisi de Fe şeklindedir. Standart yüksek hız çeliği şeklinde tariflenen malzeme, dengeli alaşımları ve özel üretim metodu sonucu yüksek tokluk, yüksek kesme özelliğine sahip çok yönlü kullanım alanı olan bir çeliktir. Bazı örnekler vermek gerekirse, helisel matkap ve her türlü freze bıçağı, kılavuzlar, raybalar, çeşitli kesici takımlar, daire testereler ve segmanları, ahşap işlemeye uygun frezeler ve planya bıçakları imalinde kullanılmaktadır. 240-300 HB aralığında olan sertlikleri menevişleme işlemi sonrasında 64-66 RC değerlerine çıkmaktadır.

1 metre boyunda 2 cm çapında silindirik bir çubuktan tel erozyonu vasıtasıyla 1 cm kalınlığında numuneler kesilmiş ve metalografik parlatma işlemleri yapılmıştır. Rutin prosedür olarak numuneler izopropil alkol içerisinde ultrasonik banyoda 10 dakika temizlenme işlemine tabi tutulmuştur. Kaplamaların aynı zamanda üretim parametrelerine göre değişen mikroyapı, mekanik ve tribolojik özellikleri test edilmek istendiğinden aynı şartlarda her deneyde 2 adet HSS numune kaplanmıştır. Ultrasonik banyoyu takiben numuneler önce asetonla silinmiş daha sonra yağ ve oksit kalıntılarını gidermek üzere Balzers firmasına ait özel numune temizleyici solüsyonlar, B1 ve B2, kullanılmak suretiyle nihai temizlik aşaması tamamlanmıştır.



### 3. 2. Kaplama Cihazı

Deneylerde Fransız H.E.F. firmasının TSD 350 PCVD model kaplama cihazı kullanılmıştır. Hibrit bir sistemde çalışılabilen cihazda aynı vakum hücresi içerisinde PVD ve PECVD işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. Cihazın temel özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür,

- PVD ve PECVD modlarında çalışabilme
- Üretim parametrelerinin kontrolü neticesinde tekrarlanabilen kaplamalar
- Damlacıksız ve yoğun kaplamalar elde edebilme imkanı
- Düşük sıcaklıklarda kaplama yapabilme olanağı
- Kolaylıkla modifiye edilebilme özelliği

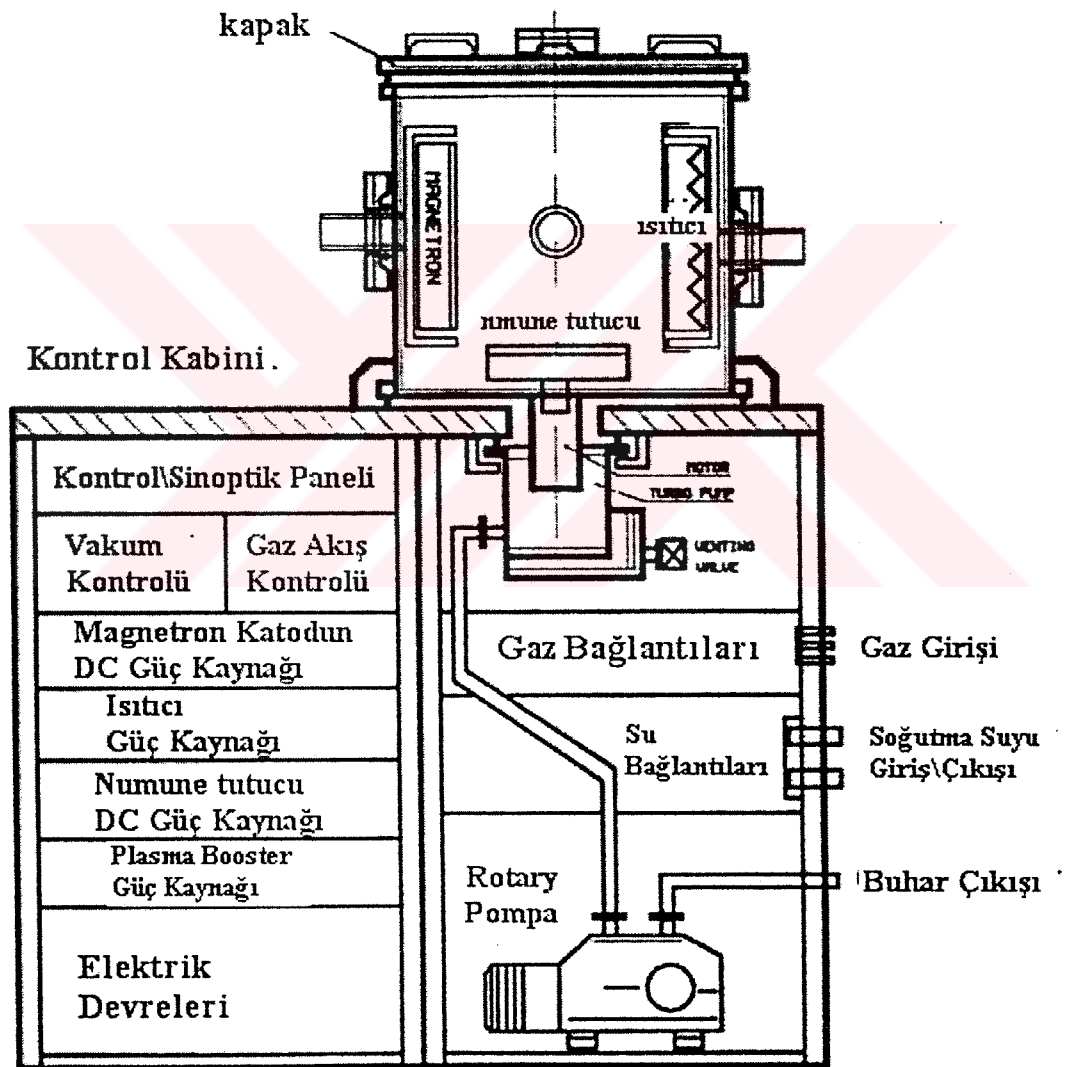
Cihazın temel bileşenlerini de şu şekilde sıralayabiliriz,

- 350 mm çapında ve 300 mm derinliğe sahip paslanmaz çelik vakum hücresi
- Su soğutmalı ve değiştirilebilir kılıfı olan duvarlar
- Sattı 4 m<sup>3</sup> vakum kapasiteli ROTARY pompa
- Termokupl gage PIRANI 1000 mbardan 10<sup>-3</sup> mbar'a kadar
- Soğuk katot gage PENNING 10<sup>-3</sup> mbar'dan 10<sup>-9</sup> mbar'a kadar hassas vakum kontrolü
- 125 L/sn vakuma alma kapasiteli Varian Turbomoleküler pompa
- Plazma booster ve 2500 W dc güç kaynağı ile magnetron sızdırma
- Motora bağlı ve yalıtımlı, 1000 W dc güç kaynağı ile bias uygulanabilen, numune tutucu
- 500 W düşük voltajlı güç kaynağı olan PID kontrollü Radyan ısıtıcı
- Termokupl ile sıcaklık kontrolü
- 3 kanallı gaz akış kontrolü
- Swagelok marka paslanmaz çelik valfler ve tüp bağlantıları
- Plazma emisyon yoğunluğu ile reaktif gaz akışını kontrol eden optik sistem

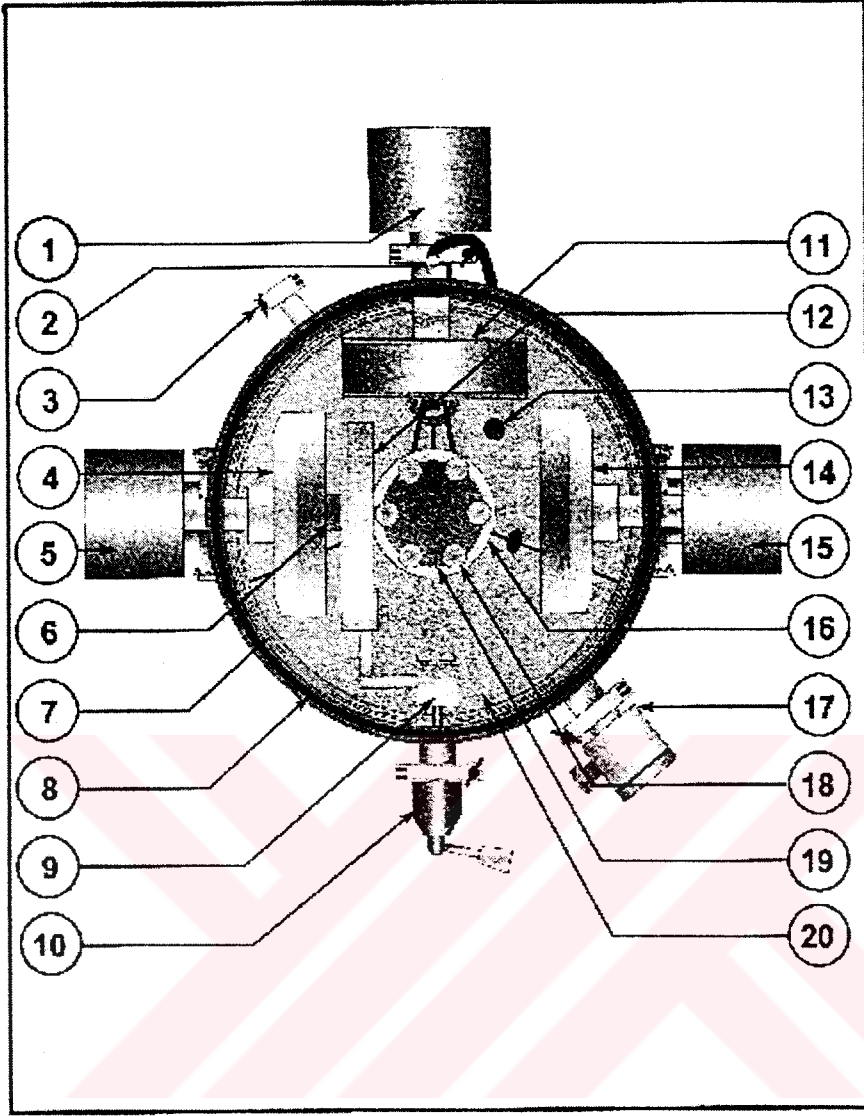


- 150 mm çapında ve 7 mm kalınlığında katot için su soğutmalı katot tutucu
- Açılıp kapanabilen gözetleme sistemi
- Sinoptik panelli kontrol kabini
- Otomatik vakuma alma sistemi

### ***TSD 350 PCVD***



Şekil 3. 1. Kaplama cihazının önden şematik görünüşü



Şekil 3. 2. Kaplama cihazının üstten görünüşü

1. ISITICI BAĞLANTILARI KUTUSU
2. SU GİRİŞİ
3. OPSİYONEL ÖLÇÜM GİRİŞLERİ
4. CMP-150 MAGNETRON KATOT
5. KATOT BAĞLANTILARI KUTUSU
6. OPTİK REGÜLASYON PENCERESİ
7. VAKUM ODASI YANAL KORUMA KALKANI

8.CONTA

9.KATOT KALKANI BAĞLANTISI

10.KATOT KALKANI KOLU

11.ISITICI

12.KATOT KALKANI

13.TERMOKUPL KORUYUCUSU

14.PLAZMA JENERATÖRÜ

15.PLAZMA JENERATÖRÜ BAĞLANTILARI KUTUSU

16.NUMUNE TAŞIYICI

17.GÖZLEM PENCERESİ

18.NUMUNELER

19.NUMUNE TAŞIYICI SİSTEMİ

20.VAKUM ODASI TABAN KORUMA KALKANI

### **3. 3. KAPLAMA İŞLEMİNİN AŞAMALARI**

#### **3. 3. 1. KAPLAMA CİHAZININ İŞLEME HAZIRLANMASI**

- Numuneler özel olarak dizayn edilmiş (elektrik iletkenliği ve numunelerin katot (hedef alzeme) karşısındaki pozisyonları göz önüne alınmak suretiyle) numune tutucuya yerleştirilmiştir.
- Sistemde mevcut olan korumalardan bir tanesi kapaktadır ve kapaktaki anahtar yerine oturmadığı müddetçe güç kaynaklarını devreye almak mümkün değildir. Dolayısıyla kapaktaki sızdırmazlığı sağlayan Viton marka oringin iyice oturup oturmadığı kontrol edildikten sonra kapak kapatılıp vakuma alma işlemine geçilmektedir.
- İki aşamada yapılan vakuma alma işleminde ilk olarak devreye Rotary pompa girmekte daha sonra  $10^{-2}$  mbar vakum değerinde turbomoleküler pompa devreye girerek vakum işlemi devam etmektedir.  $10^{-3}$  mbar'a kadar olan vakum değeri PIRANI gage den kontrol edildikten sonra PENNING devreye

sokulmakta ve daha düşük vakum değerleri bu gage sayesinde takip edilmektedir.

- Numune ısıtılacaksa bu işleme  $10^{-4}$  mbar vakum seviyelerinde başlanmaktadır. Isıtma işlemi sırasında kapalı devre su soğutma sisteminin açık olması gerekmektedir. Numuneler ısıtılmayacak olsa dahi (Literatürde de örneklerine rastlandığı gibi genellikle numuneler harici olarak ısıtılmadığından sıcaklık biasa bağlı bir parametre olarak incelenebilmektedir) sıçratma ve bias etkisiyle ortam sıcaklığı yükselmektedir. Bu sebepten ötürü katot ve booster su soğutmalı olarak tasarlanmıştır ve su sıcaklığı ve debisi burada önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.
- Ortamın ısıtılmasının numunenin özelliklerine yaptığı etkinin yanısıra vakumda olmadığı dönemde içerde birikmiş olan su buharı ve oksijenin degasing işlemi ile dışarı atılması açısından faydası olmaktadır. Bu aşamadan sonra ortamın istenen sıcaklığa gelmesi beklenmektedir ve işleme başlamak için  $2 \times 10^{-5}$  mbar değeri uygun değer olarak tespit edilmiştir.
- İstenilen sıcaklığa ve vakum değerine ulaşıldığında cihaz işleme başlamaya hazır hale getirilir. Bunun için gaz tüpleri DLC prosesinde argon ve asetilen, açılır. Argon gaz akışı flowmetre vasıtasıyla ayarlanmaktadır ve bütün deneylerde  $10 \text{ cm}^3/\text{dak}$  şeklinde sabit tutulmuştur.
- Bundan sonra yapılan işlem turbomoleküler pompa üzerinde manuel olarak müdahale edilen kapağı kapatmak suretiyle içerideki basıncı sabit bir değerde tutmaktır.

### 3. 3. 2. BIAS ile DAĞLAMA

- Sıçratma tekniğinin en önemli özelliklerinden biri de bias etching yapılarak numunelerde havayla temas etmeden nihai bir temizleme işleminin cihaz içerisinde yapılabilmesidir. Burada amaç malzemenin üzerinde bütün temizleme aşamalarından geçmesine rağmen kalmış ya da cihaza yerleştirilirken oluşmuş olan oksit filmini ya da yağ tabakalarını kaldırmaktır. Bunun için plazmanın oluşması amacıyla öncelikle katoda

ait güç kaynağının devreye alınması gerekmektedir. Tüm deneylerde 1300 W ile başlayan ve bias etching aşamasından sonra dđiştirilen bir katodik güç uygulanmıştır. Uygulanan voltaj 500 V olarak seçilmiştir. Vakum altındaki ortama argon gazının girişinden sonra uygulanan bu güç neticesinde ayrıntıları teorik bilgiler kısmında anlatıldığı üzere bir elektriksel deşarj meydana gelmekte ve argon plazması oluşturulmaktadır. Bir diğerk plazma kaynağı olan ve akım kontrollu olarak çalışıp plazma içindeki iyonik yoğunluğun sabit kalmasını sağlayan plazma booster devreye alınıp, 3,7 A'lik bir akım uygulandıktan sonra numune tutucuya ait olan 1000 W lık güç kaynağı devreye alınarak, kademeli olarak -50 V tan başlamak suretiyle bias etching uygulanmaktadır. Standart olarak, yapılan her deney için toplam 25 dakika seçilen bu işlem sırasında katodun önüne, manuel olarak kontrol edilen, hareketli bir kalkan kapatılarak taban malzeme üzerine hedef malzemeden sıçratma olması engellenmektedir. -50, -100, -150, -200 ve -250V şeklinde kademeli olarak arttırılan bias voltajı numunenin temizlenmesini sağlarken aynı zamanda katot yüzeyini de temizleyip biriktirme işlemi için hazırlamaktadır.

### 3. 3. 3. KAPLAMA İŞLEMİ

- Bias etchingden sonraki aşama cihazın yapılacak olan kaplamaya göre konfigure edilmesidir. Bu çalışmada üretilen kaplamalar fonksiyonel gradyanlı hidrojenli DLC (a-C:H) filmlerdir. Bu tür filmler genel bileşimleri  $Ti-Ti_xC_y$ -DLC şeklinde formüle edilebilecek olan ince filmlerdir. Genel itibariyle taban malzeme üzerine (HSS) alt katman olarak Ti, Titanyumun üzerine bileşimleri değışen TiC tabakaları birikirilmiş ve bunların üzerine ince bir hidrojenli DLC tabaka oluşturulmuştur. Bunu gerçekleştirmek için bias etching aşamasını takiben, alt katmanlar için biriktirme parametreleri ayarlanmaktadır, bu çalışmada üretilen kaplamalarda kullanılan parametreler, plazma booster güç kaynağı 1,7-2.5 A arasında, bias -60 ila -200V aralığında ve katodik güç 1-1,1 kW aralığında olmak üzere seçilmiştir. Katodun önündeki manuel koruma kalkanının açılmasıyla %99.5 saafiyetteki Ti hedef

malzemeden argon iyonları tarafından kopartılan Ti atomları taban malzemenin üzerine birikmeye başlamaktadır. Standart olarak üretilen her kaplamada 3 dakika olarak tutulan bu işlemden sonra turbomoleküler pompa üzerinde bulunan kapak kapatılmış ve bu şekilde artan basınç ile 3 dakika daha Ti biriktirilmiştir. Bu noktadan sonra farklı bileşimdeki  $Ti_xC_y$  alt katmanları biriktirebilmek amacıyla asetilen reaktif gaz olarak kullanılmıştır. Burada kullanılan asetilen ( $C_2H_2$ ) karbon kaynağı vazifesi gördüğünden safiyeti çok önemlidir. Türkiye’de %98.5’tan daha saf asetilen mevcut olmadığından ve içindeki empüriteler hakkında fikir sahibi olunması mümkün olmadığından, bu gaz Avusturya’dan Messer firmasından temin edilmiştir. Acetylene 2.6 ticari ismiyle satılan bu gaz sertifikalı ve hacimce % 99.6’dan yüksek saafiyettedir. Reaktif gaz asetilenin devreye girmesi ve istenilen bileşimlerde TiC tabakalarının biriktirilesi cihazın üzerinde bulunan optik emisyon sistemi sayesinde mümkün olmaktadır. Plazma içerisindeki Ti yoğunluğunu tespit eden bu sistem ile içeride asetilen bulunmayan durumu titanyum oranı için %100 kabul etmek suretiyle işleme başlanmakta, daha sonra istenilen Ti oranı ayarlanmak suretiyle değişik bileşimdeki TiC tabakaları biriktirilmektedir. Bu çalışmada biriktirilen Ti tabakasının üzerine ilk olarak %60 Ti içeren bir TiC tabakası biriktirilmiş bunun için optik emisyonun plazma regülasyonu ayarında 100 olan Ti oranı 60’ düşürülmüş ve asetilen akışı başlamıştır. 3 dakika devam edilen bu aşamada ortalama 6 sccm’lik bir asetilen akışı söz konusudur. Daha sonra Ti oranı %40’a düşürülmüş bunun neticesinde 7 sccm’lik bir asetilen akışı elde edilmiştir yine 3 dakika boyunca kaplanan bu TiC tabakasından sonra Ti %19’a düşürülmüş asetilen 8 sccm’ye çıkmış ve bu aşamada 45 dakika süren bir kaplama işlemi yapılmıştır. Nihai olarak, koruma kalkını tekrar katodun önüne yerleştirilmek suretiyle Ti hedef malzemenin kaplama üzerindeki etkinliği ortadan kaldırılmış ve bu şekilde asetilen ve argon plazması altında PECVD modunda hidrojenli DLC ince film bir saat boyunca biriktirilmiştir. Teorik bilgi kısmında bahsedildiği üzere bu filmin yarıkararlı yapısı oluşumu esnasında iyonlar tarafından bombardıman edilmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu

aşamadaki bias değerleri kaplama özelliklerini etkileyen en önemli parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

### 3. 4. DLC İNCE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

DLC ince filmlerin karakterizasyonunu, mikroyapısal karakterizasyon ve fiziksel karakterizasyon olmak üzere iki başlık altında incelemek mümkündür. Burada mikroyapısal karakterizasyon için kullanılan cihazlar EPMA (Electron Prob Micro Analyzer) ve SIMS (Secondary Ion Mass Specrometer), mekanik ve tribolojik özelliklerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar ise çizik testi, disk üstünde top, kalotest ve mikrosertlik cihazlarıdır

Bu cihazların tekniklerinden kısaca bahsetmek gerekirse,

#### 3. 4. 1. SIMS (İkincil İyon Kütle Spektrometresi)

SIMS tekniği iyon – iyon etkileşimi prensibi üzerine çalışan bir cihaz olup katıların ve bazı sıvı maddelerin yüzeylerini ve yüzeye yakın bölgelerini karakterize etmek için kullanılır. 30 µm derinliğe kadar inilebilir [21.] Katı maddeler içinde kalıntı veya eser element tayininde başarılı bir yöntemdir [22]. Bu yöntemde 0,5 – 20 keV enerji aralığına sahip bir iyon demeti (birincil iyon demeti) bombardıman ajanı olarak kullanılır ve malzeme yüzeyi sıçratmaya tabi tutulur [21]. Bu işlemin sonucunda , yani yüzeyin birincil iyonlarla bombardımanı sonucu yüzeyden kopan iyonize olmuş atomlar (ikincil iyonlar) bir kütle spektrometresi tarafından tespit edilir [21].

SIMS’de birincil demet  $O_2^+$  ,  $O^-$  ,  $Cs^+$  ,  $Ar^+$  ,  $Xe^+$  ,  $Ga^+$  gibi iyonlardan herhangi biri olabilir [21]. Bu iyonların kullanımı değişik amaçlar ve numune türleri doğrultusunda olabilmektedir.  $O_2^+$  özellikle elektropozitif iyonları incelemek için ,  $Cs^+$  elektronegatif türleri incelemek için kullanılmaktadır.

SIMS tekniği ile elde edilebilecek bilgiler kütle spektrumu , derinlik profili ve iyon görüntülemesidir.



1. K t le Spektrumu: K t le spektrumu, ikincil iyon yoğunluğu ile k t le verilerinin bir araya gelmesinden oluşur [21]. Eğer yüzeydeki birkaç mono atom tabakasının %1'den daha az bir kısmı sıratmaya tabi tutulur ve bu sırada k t le spektrometresi çalıştırılırsa oluşacak spektrum büyük çoğunlukta yüzeydeki atomların ve moleküllerin türleri hakkında bilgi verecektir [21]. Bu yönteme “Statik SIMS” denmektedir [21]. K t le spktrumunu ortaya çıkaracak olan analizör manyetik sektör veya quadrupole olabilir ve her ikisi de atomik veya moleküler iyonları tespit edebilir [22]. Analiz prensibi k t le/y k oranının tespitine dayanır [22].

2. Derinlik Profillemesi: Yüzeyden sıçratılan iyonlardan bir veya birkaçının k t le spektrometresi ile özellikle seçilerek zaman bağlı analizinin yapılması halinde bu seçili k t lelerin yüzeyden içe doğru konsantrasyon değişimleri elde edilebilir [21]. K t sel analiz ve derinlik profillemesi SIMS'in dinamik modunda gerçekleştirilen analizlerdir [21]. Derinlik profillemesinin tanımı malzeme bünyesindeki elementlerden seçilen bir veya birkaç tanesinin sıçratma esnasında zamana bağlı sayımı olarak yapılabilir [22]. Bir profilometre yardımıyla zaman faktörü derinliğe de çevrilebilir [22].

3. İyon Görüntüsü: İyon görüntüsü numune yüzeyinden kopan ikincil iyonların numune yüzeyinde geldikleri konumların fonksiyonu olarak elde edilen bir görüntüdür [22]. Görüntü b lęesi 500  m ile 10  m çap arası değişebilir [22]. İyon mikroskobu veya taramalı iyon görüntüsü şeklinde elde edilebilir [22]. Çözünürlük 1  m mertebesine kadar inebilir [22]. İyonla görüntü eldesinde görüntülenmek istenen iyonların/kütlenin numune üzerindeki orijinal konumlarını değiştirmeksizin dedektöre y nlendirilebilecekleri hassas bir düzenek gereklidir [22].

Mikro iyon demeti ile görüntülemede çok küçük bir çapa indirilmiş birincil iyon demeti numune yüzeyinde seçili bir b lęeyi (raster) tarar ve bir bilgisayar programı aracılığıyla birincil demetin konumuna bağlı olarak alınan ikincil iyon sinyalleri kaydedilir [22]. Zamana bağlı olarak çeşitli derinliklerden alınan sinyaller yardımıyla   boyutlu iyon dağılımı da elde edilebilir [22]. Bu çalışmada kullanılan cihaz CAMECA ims 6f model manyetik sektör ile ayırım prensibine göre alışan SIMS cihazıdır.

### 3. 4. 2. EPMA (Elektron Prob Mikro Analizörü)

EPMA’da numune yüzeyi üzerinde seçilmiş küçük bir bölge elektron bombardımanına uğratılır ve bunun sonucunda geri saçınmış elektronlar (backscattered electrons), ikincil elektronlar (secondary electrons) , düşük enerjili fotonlar (low-energy photons) , Auger elektronları ve karakteristik X-ışınları emisyonu gerçekleşir [23]. Katı bir numunede karakteristik X-ışınları yaklaşık birkaç kübik mikron hacimden elde edilir [23]. Çalışma esnasında oluşan karakteristik X-ışınları sürekli olarak bir dedektör tarafından kaydedilir. Bu dedektör bir X-ışını dedektörü , kristal içeren spektrometre veya enerji dağılım spektrometresi olabilir. [23].

EPMA yönteminde , kalitatif analiz , elektron demeti ile uyarılan numunede oluşan karakteristik X-ışınlarının dalga boylarına göre spektrometre tarafından spektruma aktarılmasına dayanır [24]. Kantitatif analizde ise elde edilen X-ışınlarının yoğunlukları bilinen bileşimdeki bir standarttan elde edilen X-ışınlarının yoğunlukları ile kıyaslanarak sonuca gidilir [24]. Bu noktada kantitatif analizin gerçekçi ve doğru olması için bazı düzeltme faktörleri devreye girer [24]. Elektronları hızlandırma voltajı genelde 10-30 keV civarındadır [24].

1. Elektron Demetinin Özellikleri: Elektronların kaynağı tipik olarak V şeklinde olan tungsten filamandır ve termoionik emisyon için 2700°K sıcaklığına kadar ısıtılır [24]. Filaman 10-30 kV mertebesinde negatif potansiyele sahiptir ve elektronlar bu potansiyelden topraklanmış anot açıklığına doğru hızlanırlar [24] Elektronların enerjilerini fazlaca kaybetmemeleri , sıcak tungsten filamanın oksitlenmemesi için ve hızlandırma voltajındaki kesintileri engellemek için yüksek vakum ( $10^{-4}$  Torr veya daha fazla) gereklidir [24].

2. X-Işını Spektrometreleri: Microprob tekniğinde temel olarak 2 tip X-ışını spektrometresi mevcuttur [24]. X ışınları spektrumu bunların yardımıyla oluşturulur [24]. Bu spektrometre türleri :

- Dalga boyu Dağılım Spektrometresi (Wavelength Dispersive Spectrometer-WDS)

- Enerji Dağılım Spektrometresi (Energy Dispersive Spectrometer-EDS)

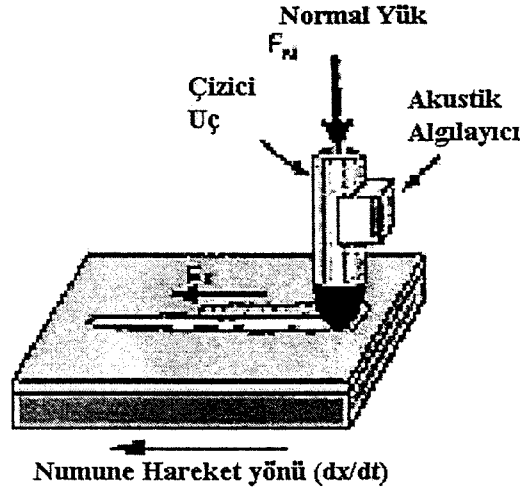
olarak 2 ayrı prensibe göre çalışır [24].

WDS tekniğinde numune yüzeyinden etrafa dağılan X-ışınları monokromatör görevi gören bir kristal tarafından anlık olarak tek bir dalgaboyu içermek üzere difraksiyona uğrattılır [24]. Difraksiyon kristalin açısına ve gelen X-ışınlarının açısına bağlıdır [24]. Difraksiyon kristalin atom düzlemlerinden Bragg Kanunu'na göre gerçekleşir [23]. Difraksiyona uğrattılan X-ışınlarının bir dedektör tarafından (X-ışınları dedektörü) yoğunluğu ölçülür [23].

EDS sistemi ise WDS tekniğinden farklı bir işleyişe sahiptir. Bu sistem, gelen X-ışını fotonlarının enerjilerine göre sinyal alındığı bir düzeneğe oluşur [23]. EDS sisteminin ilk geliştirildiği yıllarda gazlı dedektörler kullanılırken sonraki zamanlarda bu katı malzemelere kaymıştır [23]. EDS yönteminin WDS yöntemine göre avantajları bütün spektrumun aynı dedektör tarafından toplanabilmesi, kalitatif analizin çok hızlı bir şekilde yapılabilmesi ve SEM (Scanning Electron Microscope) sistemlerine kolayca monte edilebilmesi şeklinde sıralanabilir [23]. WDS sisteminin avantajları da EDS ile tayin edilemeyen bor, karbon gibi hafif elementlerin tayini ve EDS'e göre daha yüksek hassasiyetle kantitatif analizdir [23]. Bu çalışmada kullanılan cihaz CAMECA sx 100 model EPMA cihazıdır.

### 3. 4. 3. ÇİZİK TESTİ

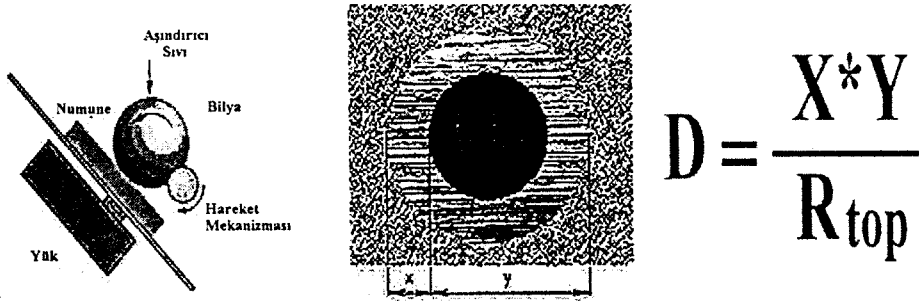
Çizik testi ince filmlerin yapışma özelliklerinin tayininde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Test eğrilik yarıçapı bilinen bir iğne ya da batıcı ucun (genellikle elmas) sabit hızla hareket eden numune üzerine normal kuvvet uygulanarak batırılması prensibine dayanır. Böylelikle film ve taban malzeme arasındaki arayüzeyde gerilmeler yaratılmış olunur ve oluşan çizikler optik mikroskop ya da elektron mikroskoplarında gözlemlenmek suretiyle filmin kalktığı ve taban malzemenin görünmeye başladığı kritik yük tabir edilen minimum yük tespit edilir [9, 29].



Şekil 3. 3. Çizik testi prensibi [25]

#### 3. 4. 4. KALOTEST

Kalotest uygulamasında çapı bilinen, dönen bir bilya seçilmiş bir kuvvet uygulanmak suretiyle kaplama yüzeyine bastırılmaktadır. Bilyanın numuneye göre pozisyonu ve kontak yükü işlem boyunca sabit olarak tutulmaktadır. Kontak noktasına aşındırıcı uygulanmasıyla bilya kaplamayı aşındırmaktadır. Kaplamanın bilya tarafından aşındırılan bölgesinin, şekilde görüldüğü üzere optik incelemesinin yapılmasıyla, X ve Y parametreleri hesaplandıktan sonra basit bir geometrik bağıntı kullanılmak suretiyle kaplama kalınlığı hesaplanmaktadır [29].



Şekil 3. 5. Kalotest temel prensibi [25]

#### 4. SONUÇLAR ve TARTIŞILMASI

Ti/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/a-C:H(Ti) şeklinde genel olarak formüle edilen fonksiyonel gradyanlı DLC kaplamalar için kullanılan biriktirme şartları aşağıda verilmiştir. Bütün deneylerde sıcaklık 200<sup>0</sup>C olarak seçilmiştir.

**Tablo 4. 1.** Kaplama parametreleri

| Bias (V) | Plasma Booster (A) | Katodik Güç (kW) |
|----------|--------------------|------------------|
| 60       | 1,7                | 1,0              |
| 125      | 1,7                | 1,0              |
| 200      | 1,7                | 1,0              |
| 125      | 2,5                | 1,0              |
| 200      | 2,5                | 1,1              |

##### 4. 1. MİKROYAPI

Mikroyapı çalışmaları EPMA ile yapılmış olup kırık yüzeyden görüntüler alınmıştır. DLC kaplamaların yalıtkan özellikleri nedeniyle yüzeyde şarj problemleri ile karşılaşmış ancak genel prosedür olarak uygulanan karbon ya da altın kaplama yoluna gidilmemiştir. Bunun nedeni ise karbon kaplamanın temel olarak karbon ve hidrojenden müteşekkil DLC yapısından alınacak analizlerde yanıltıcı olabileceği ve altın kaplamanın ise hafif elementlerin tespitinde, özellikle karbon bor gibi, problem yaratma olasılığının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



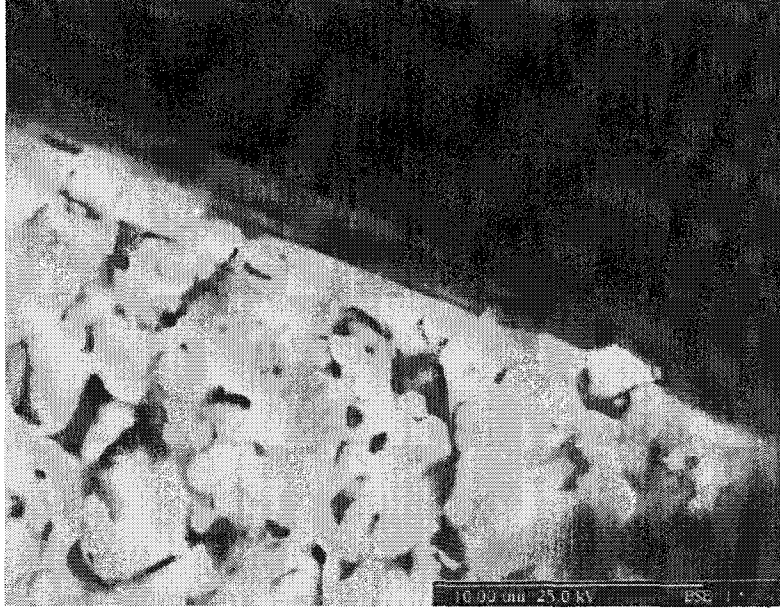


**Şekil 4. 1.** 5kV ta alınmış ikincil elektron görüntüsü

Mikrograftan görüldüğü üzere HSS taban malzemenin üzerinde bir katman Ti onun üzerinde kolonsal yapılı TiC tabakaları ve en üstte de şarj etkisi yüzünden beyaz görülen ince bir DLC tabakası mevcuttur



**Şekil 4. 2.** Ti ve TiC tabakasının üzerinde kırılma etkisiyle deforme olmuş ince DLC film



**Şekil 4. 3.** Fonksiyonel gradyanlı DLC kaplamanın geri saçılmış elektron görüntüsü

#### 4. 2. KAPLAMA TABAKALARININ KALINLIKLARININ ÜRETİM PARAMETRELERİNE GÖRE DEĞİŞİMİ

Kaplama kalınlıklarının ölçümü kalotest cihazı ile yapılmıştır. Kullanılan değişik biriktirme parametreleriyle elde edilen kaplamaların kalınlıkları, üretim şartları ile birlikte aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 4. 2.** Kaplama tabakalarının kalınlıklarının üretim parametrelerine göre dağılımı

| Tabakalar                            | ÜRETİM ŞARTLARI                                 |        |        |                                                |                                                |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------|--------|--------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                      | Plasma Booster (A)=1,7<br>Katodik Güç (kW)= 1,0 |        |        | Plasma Booster (A)=2,5<br>Katodik Güç (kW)=1,0 | Plasma Booster (A)=2,5<br>Katodik Güç (kW)=1,1 |
|                                      | BIAS (V)                                        |        |        | Bias (V)=125                                   | Bias (V)=200                                   |
|                                      | 60                                              | 125    | 200    |                                                |                                                |
| Ti                                   | 0,38µ                                           | 0,56 µ | 0,27 µ | 0,29 µ                                         | 0,38 µ                                         |
| Ti <sub>0,6</sub> C <sub>0,4</sub>   | 0,2 µ                                           | 0,17 µ | 0,14 µ | 0,15 µ                                         | 0,36 µ                                         |
| Ti <sub>0,4</sub> C <sub>0,6</sub>   | 0,4 µ                                           | 0,27 µ | 0,23 µ | 0,16 µ                                         | 0,2 µ                                          |
| Ti <sub>0,19</sub> C <sub>0,81</sub> | 2,5 µ                                           | 2,1 µ  | 3,0 µ  | 1,33 µ                                         | 2,0 µ                                          |
| DLC                                  | 0,4 µ                                           | 0,38 µ | 0,26 µ | 0,21 µ                                         | 0,22 µ                                         |
| Toplam                               | 3,88 µ                                          | 3,48 µ | 3,90 µ | 2,14 µ                                         | 3,16 µ                                         |



#### 4. 3. ÇİZİK TESTİ

Detayları karakterizasyon kısmında anlatıldığı üzere numuneler üzerinde kaplamanın yapışma özelliklerini belirlemek amacıyla çizik testleri gerçekleştirilmiştir. Elmas bir ucun kullanıldığı deneylerde yük kademeli olarak artırılmış ve optik mikroskop vasıtası ile kaplamanın kalktığı kritik yük değerleri tespit edilmiştir.

60 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada kritik yük 35,5 N

125 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada kritik yük 57.7 N

200 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada kritik yük 48 N

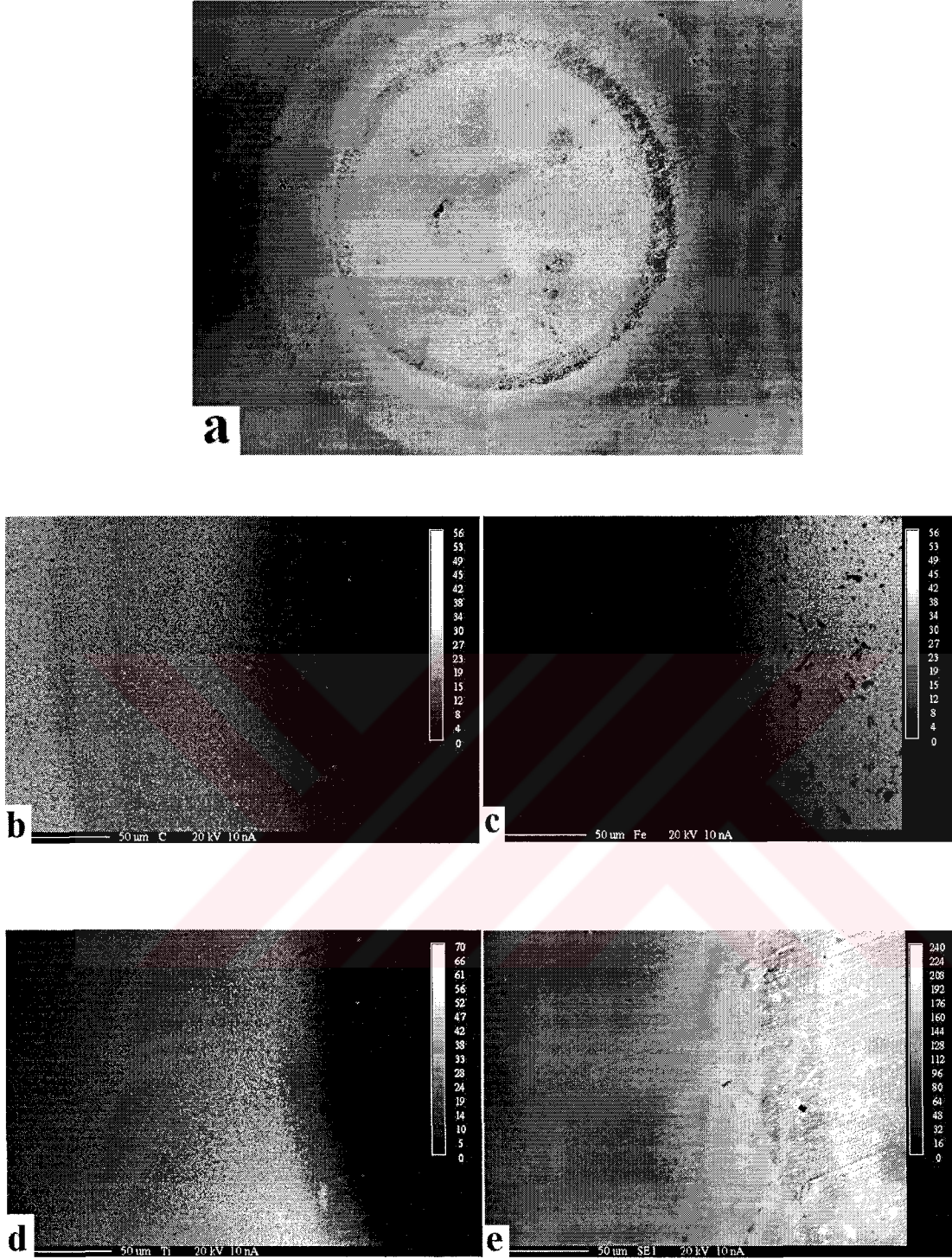
125 V Bias, 2,5 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada kritik yük 68 N

200 V Bias, 2,5A plazma booster akımı ve 1,1 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada kritik yük 50 N

olarak tespit edilmiştir.

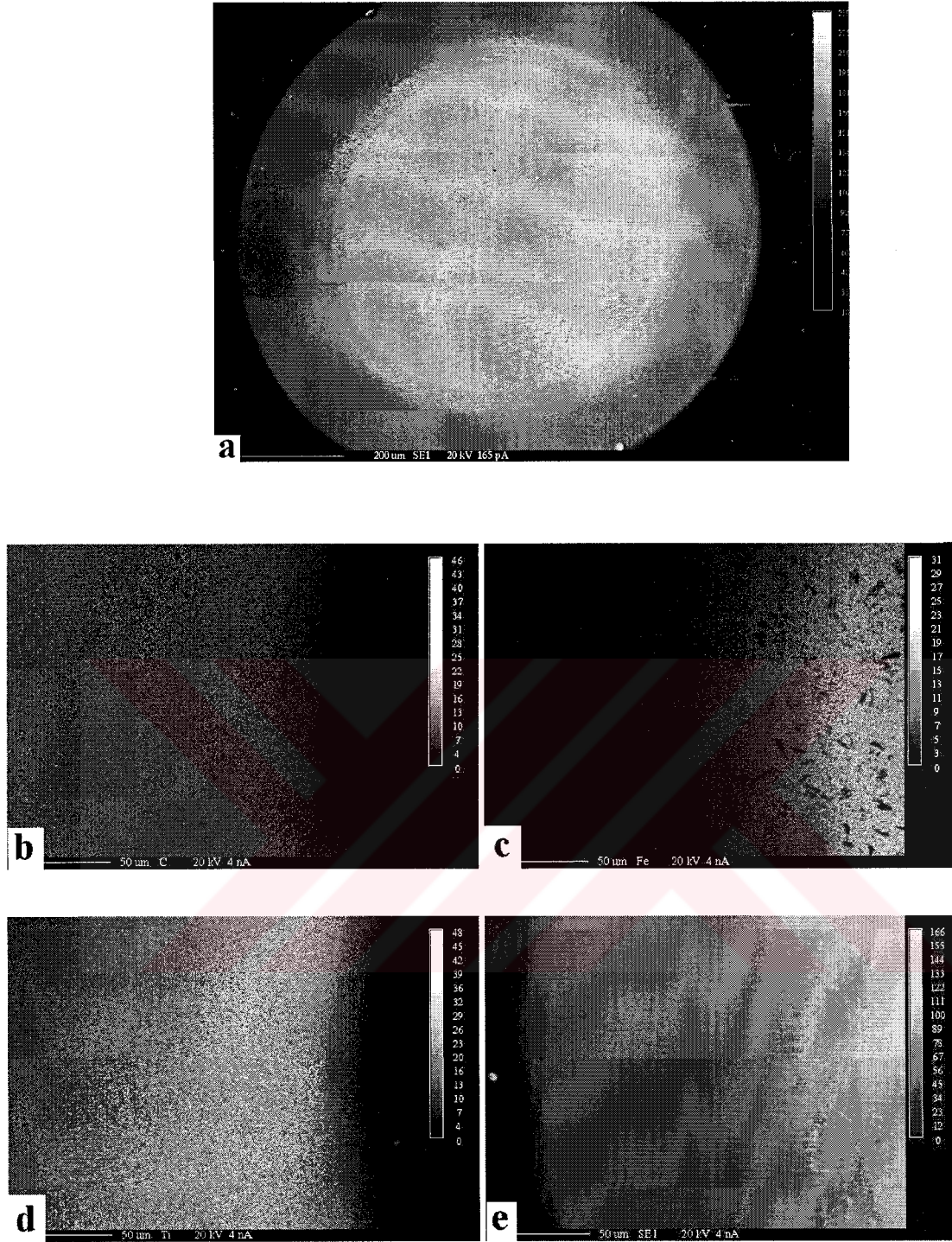
#### 4. 4. EPMA X-IŞINI HARİTALAMALARI

Numuneler üzerinde C, Ti ve Fe dağılımlarını görmek için kalotest uygulanan bölgeden x-ışını haritalamaları gerçekleştirilmiştir. Kalotest uygulamasında numuneler yüzeyden başlamak suretiyle aşındırıldığından kaplama tabakaları hakkında bu yöntem ile fikir sahibi olmak mümkündür. Aşağıdaki analizlerden görüleceği üzere taban malzeme HSS'in temel bileşeni Fe x-ışınları dağılımında orta bölgede yoğunluk göstermektedir. Yüzeyden başlayan aşındırma işlemi taban malzemesine ulaşıldığında durdurulduğundan beklenen sonuç budur. Dışa doğru gidildiğinde Fe'nin bittiği yerden başlayarak, giderek azalan bir Ti yoğunluğu ve giderek artan C gözlenmektedir. En dış tabaka ise sadece asetilenin çöktürüldüğü ve Ti'un yapıya girmesinin bir kalkan vasıtasıyla engellendiği DLC tabakasıdır bunu karbon yoğunluğundan da gözlemlemek mümkündür.



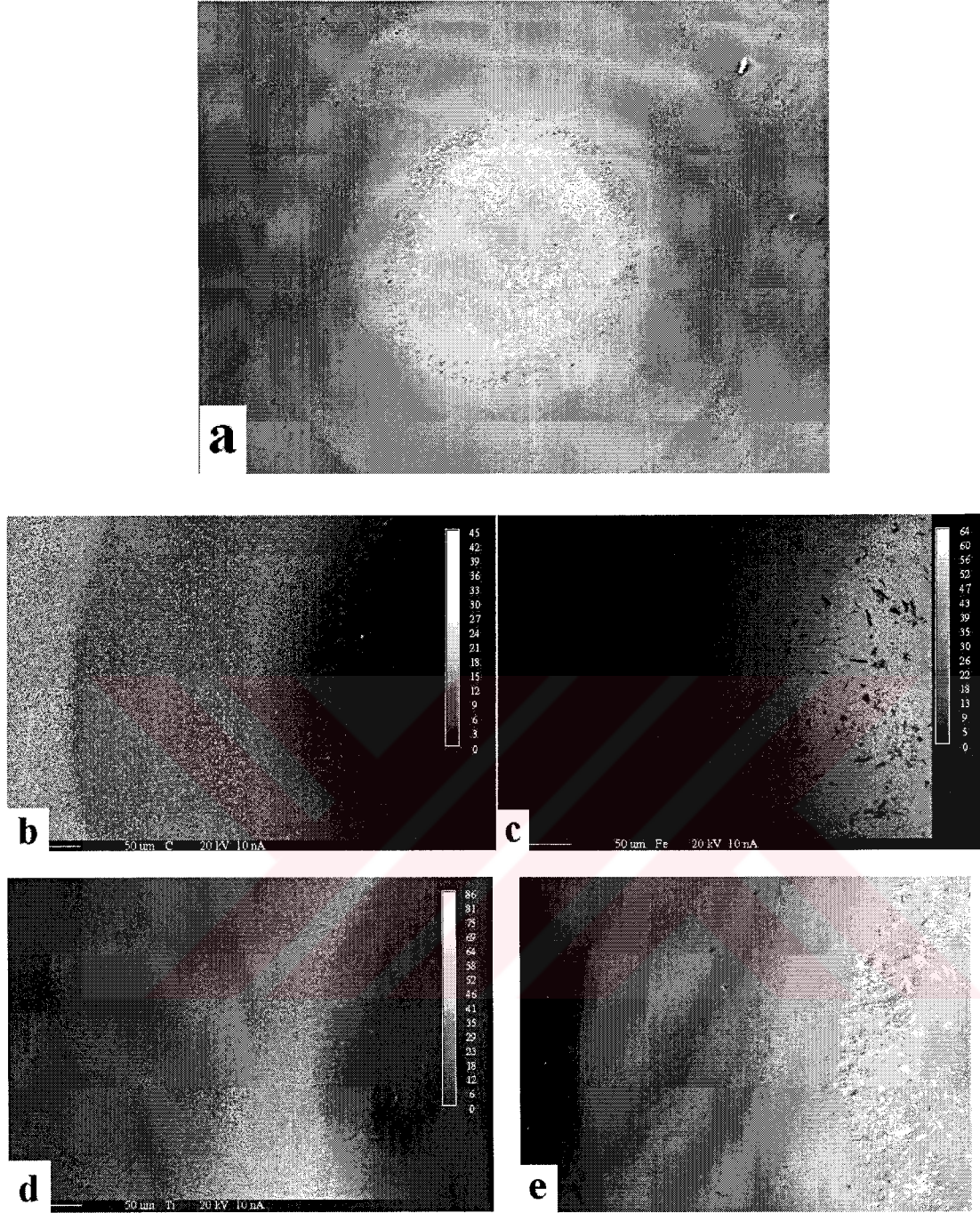
**Şekil 4. 4.** 60 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada a) Kalotest uygulamasında aşındırılmış bölgenin genel ikincil elektron görüntüsü b) Karbon x-ışını haritalaması c) Demir x-ışını haritalaması d) Titanyum x-ışını haritalaması e) Haritalamanın yapıldığı bölgenin ikincil elektron görüntüsü





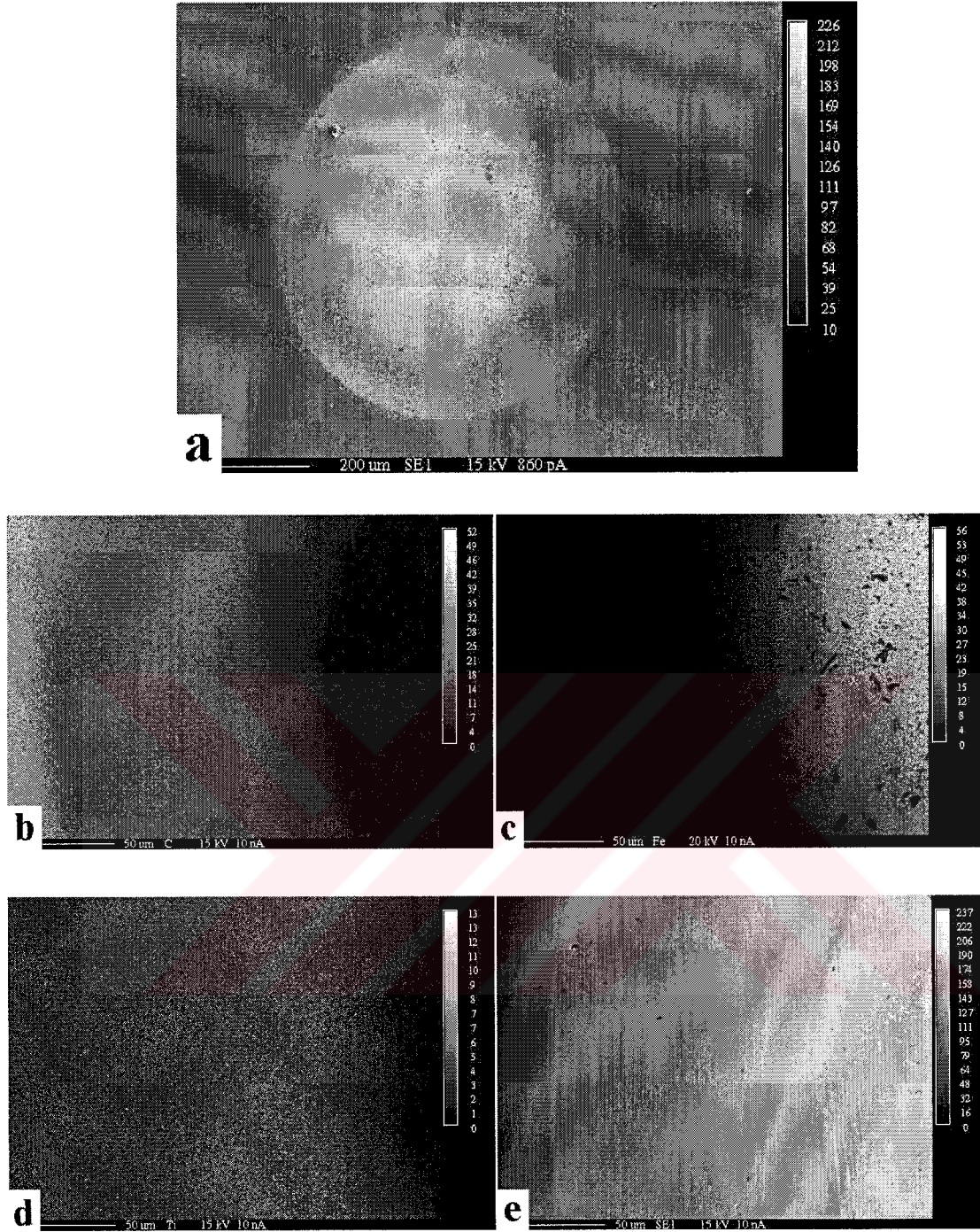
**Şekil 4. 5.** 125 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada a) Kalotest uygulamasında aşındırılmış bölgenin genel ikincil elektron görüntüsü b) Karbon x-ışını haritalaması c) Demir x-ışını haritalaması d) Titanyum x-ışını haritalaması e) Haritalamanın yapıldığı bölgenin ikincil elektron görüntüsü





**Şekil 4. 6.** 200 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada a) Kalotest uygulamasında aşındırılmış bölgenin genel ikincil elektron görüntüsü b) Karbon x-ışını haritalaması c) Demir x-ışını haritalaması d) Titanyum x-ışını haritalaması e) Haritalamanın yapıldığı bölgenin ikincil elektron görüntüsü

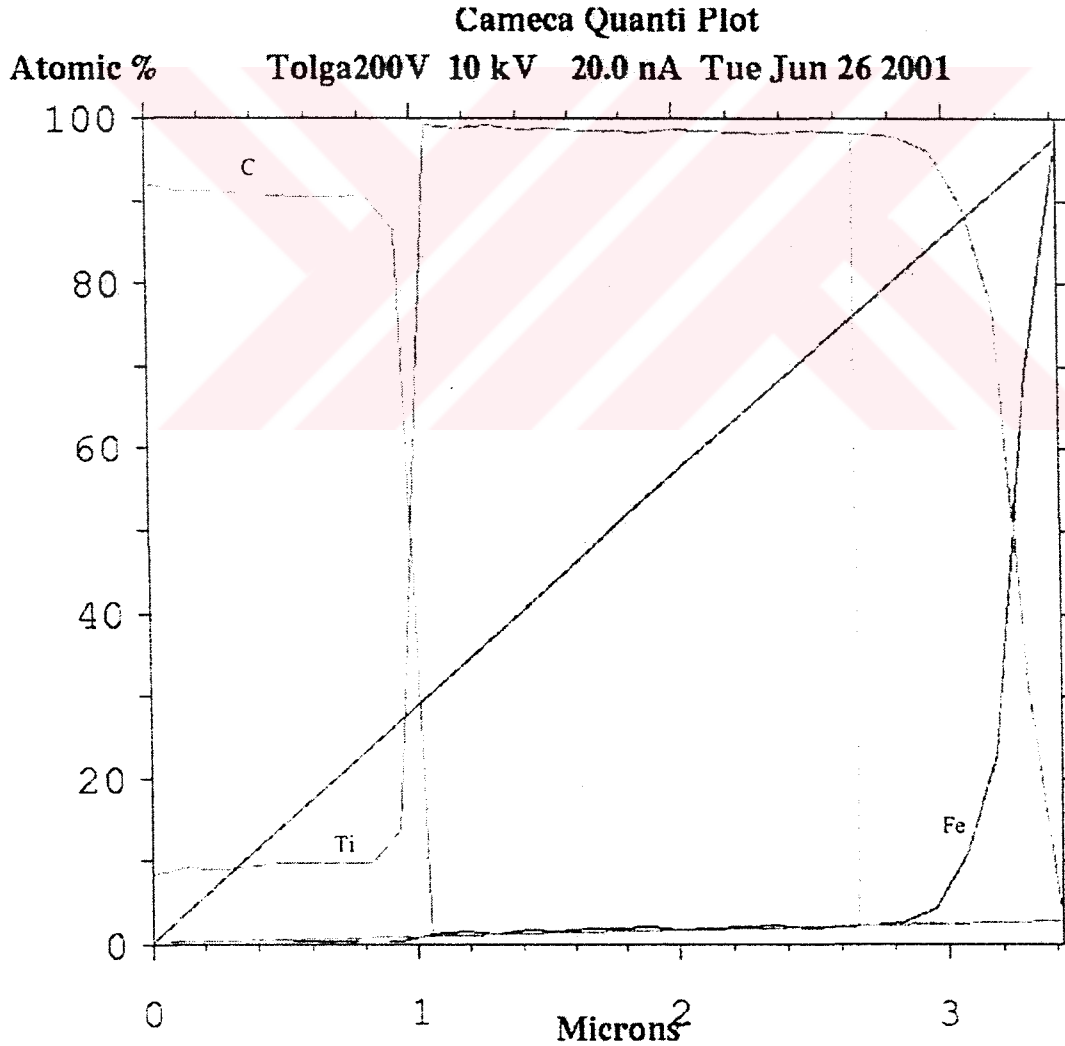




**Şekil 4. 7.** 200 V Bias, 2,5 A plazma booster akımı ve 1,1 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamada a) Kalotest uygulamasında aşındırılmış bölgenin genel ikincil elektron görüntüsü b) Karbon x-ışını haritalaması c) Demir x-ışını haritalaması d) Titanyum x-ışını haritalaması e) Haritalamanın yapıldığı bölgenin ikincil elektron görüntüsü

#### 4. 5. EPMA ÇİZGİSEL TARAMA ANALİZİ

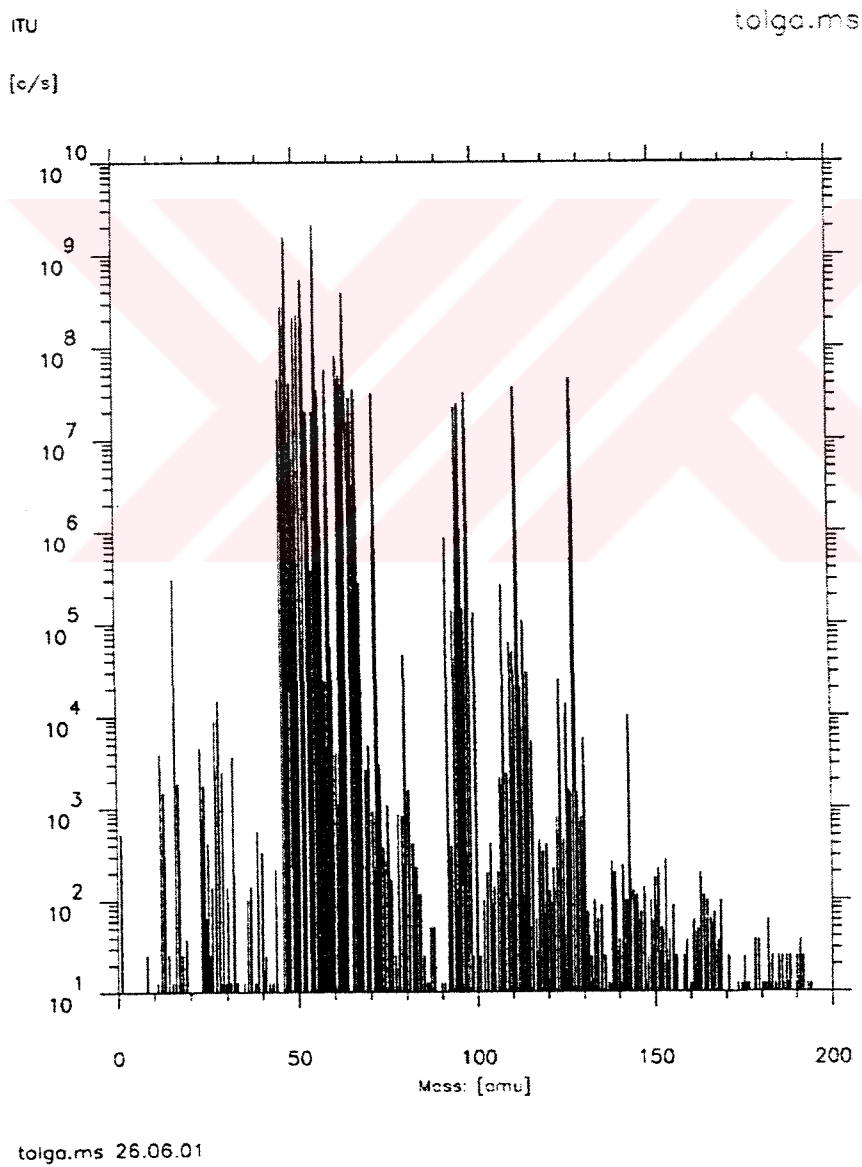
Numune üzerindeki kaplamanın bileşimini daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla x-ışını haritalamasının yapıldığı bölgeden, taban malzemeden en üst DLC tabakasına kadar olan bölge arasında 30 noktadan kantitatif çizgisel tarama analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucunda elde edilen değerlerin grafiğe aktarılmış hali aşağıdadır. Buradan da yüzeyden başlamak üzere karbon, titanyum ve taban malzemeye ait demirin davranışları açık şekilde görülmektedir. Yüzeyde yoğun olarak bulunan karbon gittikçe azalırken titanyum artmakta ve taban malzemeye gelindiğinde demir büyük bir artış göstermektedir. Burada üzerinde durulması gereken en önemli nokta üretilen kaplamadaki tabakalı ve fonksiyonel gradyanlı yapının çok detaylı olarak EPMA ile ortaya konamadığıdır bu da bir sonraki bölümde gerçekleştirilmiş olan SIMS analizleri vasıtasıyla ispatlanacaktır.



Şekil 4. 8. EPMA kantitatif çizgisel tarama analizi

#### 4. 6. SIMS ANALİZLERİ

Numunelerin SIMS analizleri CAMECA ims 6f ikincil iyon kütle spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Standart olarak her numune için yapılan işlemler bir numune için detaylı olarak verilecektir. Tüm SIMS analizlerinden önce birincil iyon demeti Cu/Al grid kullanılmak suretiyle farklı demet çapları için optimize edilmiştir. Bu şekilde gerçekleştirilen kolon ayarlarından sonra numune üzerinde uygun bir yerde 100 µm çaplı sabit bir demet kullanılarak yüzey bombardıman edilmiş ve hidrojenen uranyuma kadar kütle spektrometresi elde edilmiştir (şekil 4.9.).



Şekil 4. 9. SIMS ile elde edilen kütle spektrumu



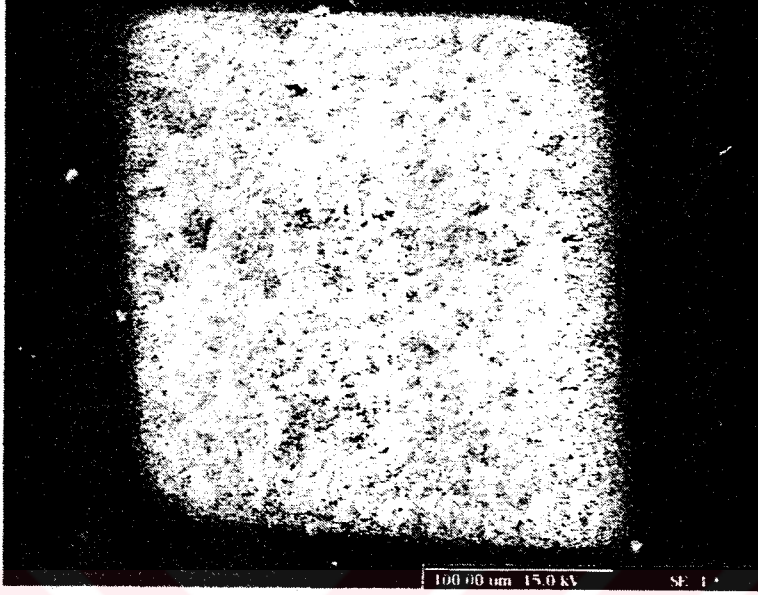
Genellikle bu spektrumlar çok sayıda pik içerirler, bunun nedeni, elementlerin farklı kütlelerdeki izotoplarının farklı bolluk değerlerinde olması ve her türlü kombinasyonun grafiğe yansımadır (atoming mixing effect). Dikkatli bir inceleme neticesinde numunelerde temel olarak hidrojen, karbon, titanyum ve demir elementlerinin bulunduğu bu spektrum vasıtasıyla belirlenmiştir. Bundan sonra zamana karşı sayımların elde edileceği derinlik grafiğinde hangi izotopların seçileceğine bakılmıştır. Tablo 4. 3. de buradaki elementlerin kütle ve bollukları verilmektedir.

**Tablo 4. 3. İnterferans Listesi**

|                             |           |       |             |  |
|-----------------------------|-----------|-------|-------------|--|
| Search parameters:          |           |       |             |  |
| Min. probability: 1.000E-03 |           |       |             |  |
| Delta (a.m.u.) : 0.5        |           |       |             |  |
| Max. diff. elts : 5         |           |       |             |  |
| Max. elements nb: 4         |           |       |             |  |
| Max. combi. nb : 104        |           |       |             |  |
| Elements list:              |           |       |             |  |
| 16O                         | 15.994915 |       |             |  |
| 1H                          | 1.007825  |       |             |  |
| 2H                          | 2.014000  |       |             |  |
| 12C                         | 12.000000 |       |             |  |
| 13C                         | 13.003355 |       |             |  |
| 48Ti                        | 47.947947 |       |             |  |
| 46Ti                        | 45.952629 |       |             |  |
| 47Ti                        | 46.951764 |       |             |  |
| 56Fe                        | 55.934939 |       |             |  |
| 54Fe                        | 53.939612 |       |             |  |
| 57Fe                        | 56.935396 |       |             |  |
| Interferences list:         |           |       |             |  |
| Species -> Interference     | A.M.U.    | MRP   | Probability |  |
| 48Ti : 47.947947            |           |       |             |  |
| 1 48Ti -> 47Ti 1H           | 47.959589 | -4118 | p=0.0730    |  |
| 2 48Ti -> 46Ti 1H2          | 47.968279 | -2358 | p=0.0800    |  |
| 3 48Ti -> 16O2 13C 1H3      | 48.016660 | -697  | p=0.0109    |  |
| 4 48Ti -> 16O2 12C 1H4      | 48.021130 | -655  | p=0.9837    |  |
| 5 48Ti -> 16O3              | 47.984745 | -1303 | p=0.9929    |  |
| 6 48Ti -> 12C4              | 48.000000 | -921  | p=0.9567    |  |
| 56Fe : 55.934939            |           |       |             |  |
| 7 56Fe -> 54Fe 1H2          | 55.955262 | -2752 | p=0.0580    |  |
| 8 56Fe -> 16O 13C 12C2 1H3  | 56.021745 | -644  | p=0.0107    |  |
| 9 56Fe -> 16O 12C3 1H4      | 56.026215 | -612  | p=0.9645    |  |
| 10 56Fe -> 16O2 12C2        | 55.989830 | -1019 | p=0.9735    |  |

Öncelikle H, C ve O (birincil iyon demetinden gelen) izotopları ile dikkate alındığında bunların kombinasyonlarının Ti48 ve Fe56 verebileceği ancak bunun ihtimal olarak düşük olduğu belirlenmiş ve sayımların sağlıklı olması açısından Ti ve Fe'in bu izotoplarının tespiti uygun görülmüştür. Bu şekilde analizi yapılacak elementlerin izotopları belirlenmiştir.

Belirlenen bu izotopların derinlik profili için 250  $\mu\text{m}$  kenarlı bir tarama alanı seçilmiştir. Tarama alanının EPMA ile alınmış ikincil elektron görüntüsü Şekil 4. 10. de verilmektedir. Buradaki beyaz görüntü taban malzemedir.



Şekil 4. 10. Tarama alanının ikincil elektron görüntüsü

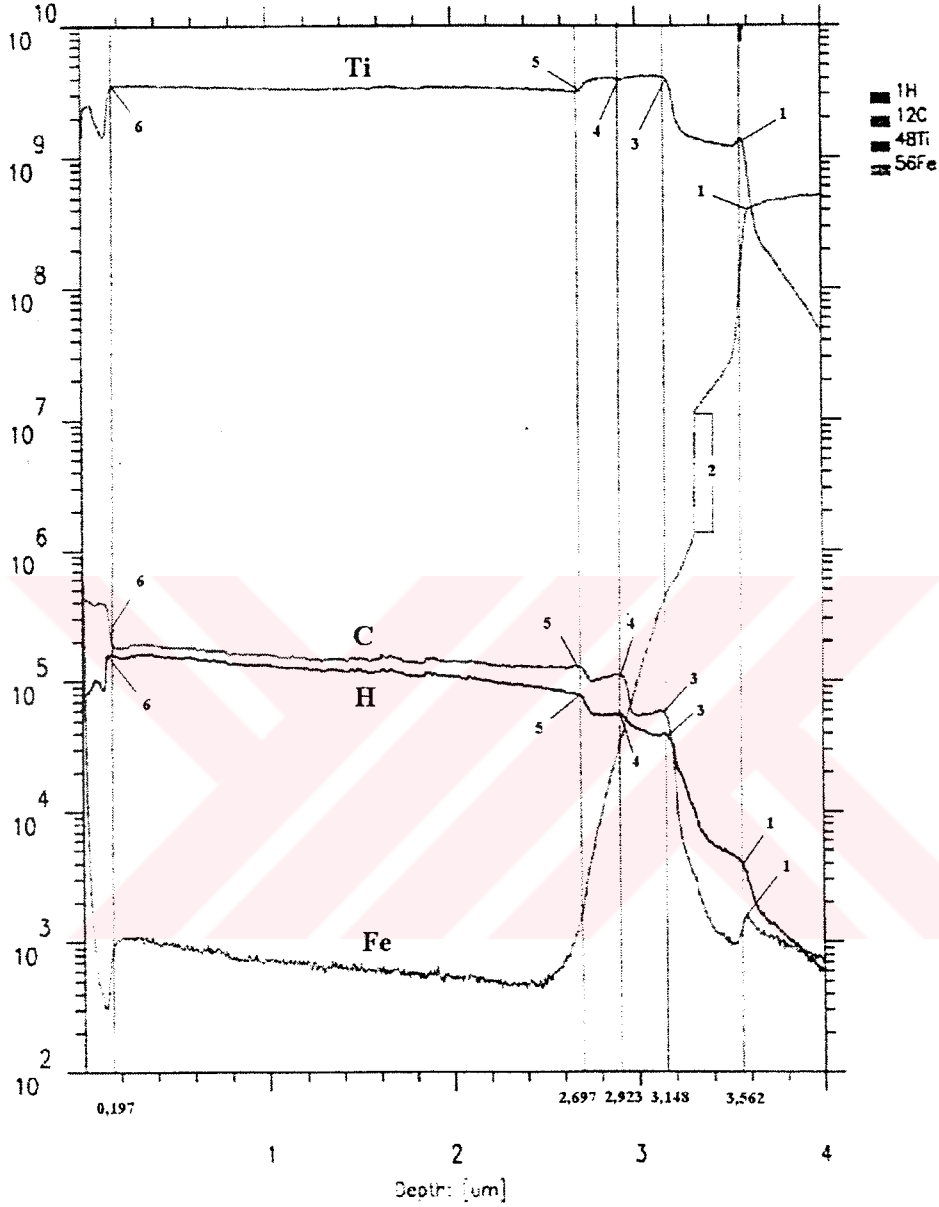
10  $\mu\text{m}$  çapında bir birincil iyon demeti bu alanı tararken oluşan kraterin kenarlarından (edge effect) gelecek etkileri ve krater dibinin pürüzlülüğünden kaynaklanacak etkileri azaltmak amacıyla taranan bölgenin ortasından 150  $\mu\text{m}$  kenarlı bir alandan bilgi toplanacak şekilde seçim yapılmıştır. Taban malzemeye makul bir sürede ulaşmak amacıyla ortalama 550 nA'lık bir birincil iyon akımı seçilmiş ve yaklaşık 80 dakikalık analizler sonucunda alt tabakaya girecek şekilde arzu edilen derinliklere ulaşılmıştır. Bu şekilde elde edilen SIMS derinlik grafiği Şekil 4. 11. de gösterilmektedir.

Oluşan kraterin derinliği Perthen Mahr S8P marka yüzey profilemetresi ile  $4 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. ( Şekil 4. 12.). Elde edilen grafiğin son değerleri bu değerlere karşılık gelmektedir. Böylece zaman eksenini derinliğe dönüştürülmüş ve Şekil 4. 13. te verilmiştir. Bu çevrim neticesinde SIMS derinlik profilinde 125 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın toplam kalınlığı 3.562  $\mu\text{m}$  olarak tespit edilmiştir. Tablo 4. 2. deki kalotest ile elde edilen aynı numuneye ait kaplama kalınlığı değeri 3.48  $\mu\text{m}$  dir.

Şekil 4. 11. 125 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın SIMS derinlik profili

Şekil 4. 12. Yüzey profilometresi ile ölçülen krater derinliği

[c/s]



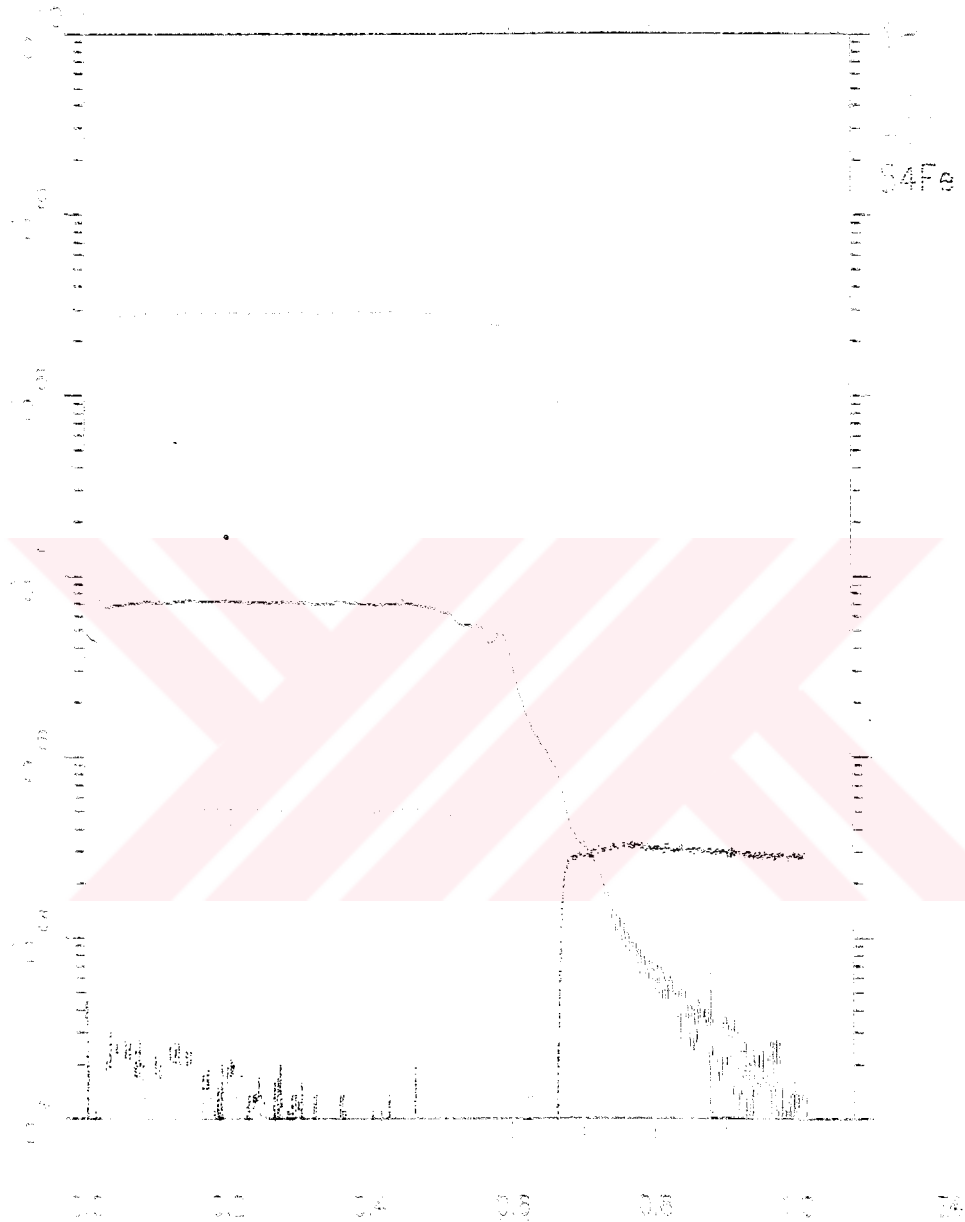
tolga5.dp 26.06.01

Şekil 4. 13. Zaman-derinlik çevrimi gerçekleştirilmiş SIMS derinlik profili

Buradan hareketle kalotestle ölçülen tabaka kalınlıklarını SIMS derinlik profili ile karşılaştırmak mümkün hale gelmiştir ancak kullanılan yüzey profil cihazının SIMS kraterleri için kaba bir alet olması elde edilen kalınlıklar üzerinde yaklaşık %15 lik bir hata payını beraberinde getirmektedir. Bu örnekteki tabaka kalınlıkları her ne

62





Şekil 4. 13. teki işlenmiş dataya geri dönecek olursak, şekilde demirin hızla yükselip düz olarak devam ettiği dönüm noktası taban malzeme ile biriktirilen kaplamanın arayüzeyini göstermektedir. Bu konum özellikle Ti ve C eğrilerinin bu hızda gösterdiği hüçük pik tepeleri ile daha net görülmektedir ( Şekil 4. 13. te 1 ile işaretli

oklar). CAMECA ims 6f cihazının kullandığı ikincil iyonları sayan iki detektör, elektron multiplier (düşük sayımlar için) ve faraday kabı (yüksek sayımlar için) çok geniş bir aralıkta ( $0-5 \cdot 10^9$  sayım/saniye) çalışabileyi mümkün kılmaktadır. Ancak  $10^6-10^7$  aralığında Fe eğrisinde görülen hızlı geçiş bu iki detektörün birbirine göre olan ayarlarının kaymasından ileri gelmiştir (Şekil 4. 13. te 2 ile işaretli bölge). Dolayısıyla sayımların FC ile tespit edilebilecek kadar yüksek olması nedeniyle Şekil 4. 15., 4. 16., ve 4. 17., de tüm elementler için detektör olarak FC seçilmiştir.

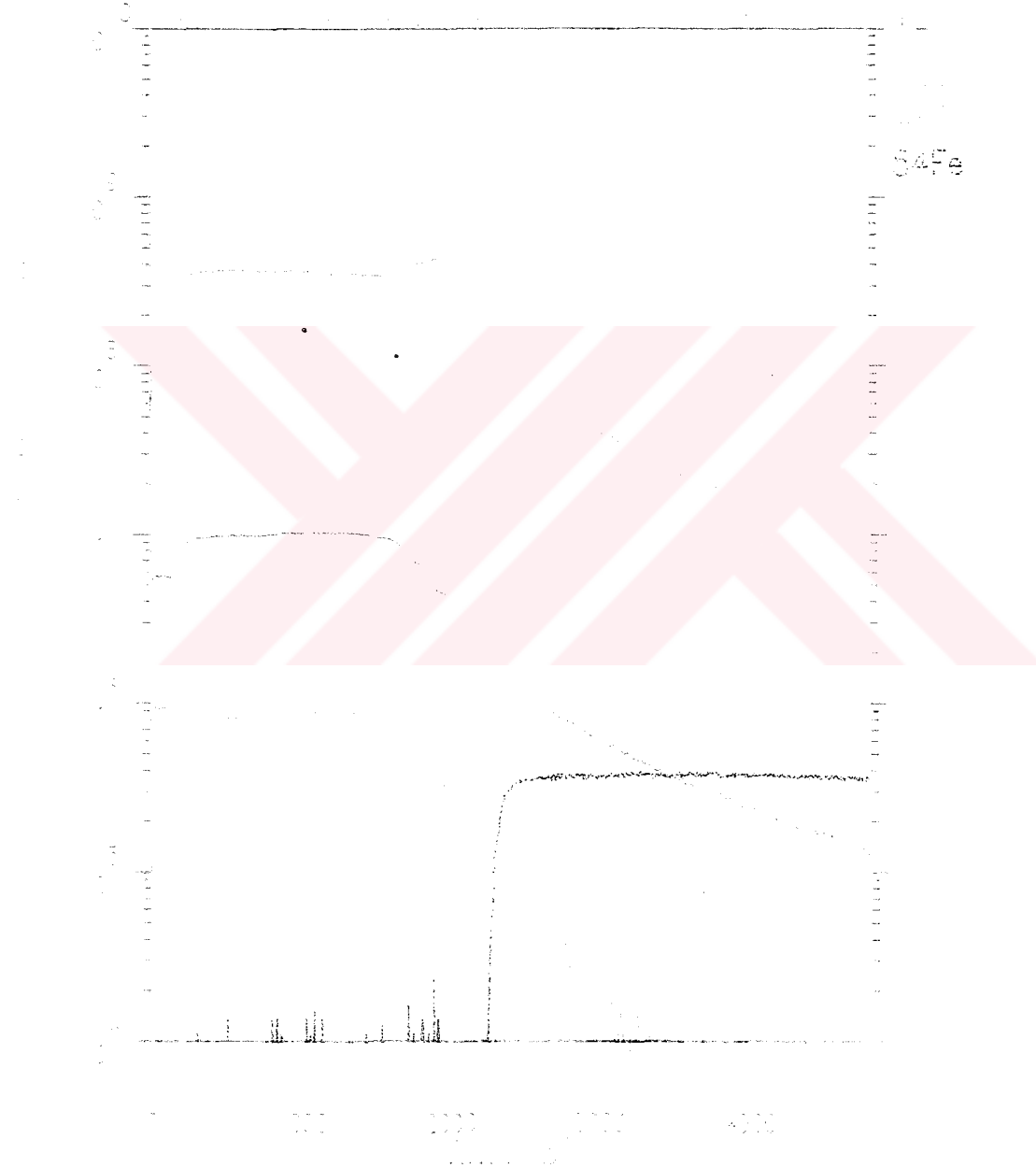
Taban malzeme üzerine yapılan ilk katman yalnızca titanyumdan oluşan şekil 4. 13. te 1-3 arasında görülen alt tabakadır ve SIMS derinlik profili ile bu tabakanın kalınlığı  $0,414 \mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. İkinci tabaka Asetilen gazının sisteme girmesi ve optik regülasyon vasıtasıyla %60 Ti içerecek şekilde oluşturulan TiC tabakasıdır ve şekilde 3-4 arasında görülmektedir. Bu tabakanın kalınlığı da  $0,225 \mu\text{m}$  olarak tespit edilmiştir. Burada 4 numaralı ok ile gösterilen değişim tıpkı 3 te olduğu gibi C ve H eğrilerindeki değişimden belirlenmiştir. Y ekseninin logaritmik olması nedeniyle basamaklı yapının değişimi lineer bir skalaya oranla çok daha düşük görünmektedir ancak sayımların yüksekliği ve farklılığı nedeniyle lineer bir skala kullanmak mümkün değildir. Optik regülasyon vasıtasıyla titanyum oranının %40 a düşürüldüğü ve asetilen akışının arttığı bir sonraki TiC tabakası 4-5 arasında belirgindir ve bu tabakanın kalınlığı  $0,226 \mu\text{m}$  dir. 5-6 arasında kalan  $2,5 \mu\text{m}$  kalınlığındaki tabaka ise Ti oranının %19 a düşürülmesi ve önceki tabakalarda 3 dakikalık kaplama süresinin 45 dakika tutulması ile elde edilmiştir. Son olarak katot önündeki kalkan vasıtasıyla Ti etkinliğinin azaltıldığı PECVD modunda asetilen çöktürülerek elde edilen  $0,197 \mu\text{m}$  kalınlığındaki ince DLC tabakası yüzeyden 6 ile belirtilen yere kadar olan bölgede gözlemlenmektedir.

SIMS analizlerinde elde edilen sayımlar konsantrasyonla doğrudan ilişkilidir. Ancak her elementin sıçrama hızlarındaki farklılıklar ve hatta aynı elementin bir alaşım içindeki hızının saf haldekinden farklı olması gibi sebeplerden ötürü kantitatif analizler için standartlar gerekmektedir. Ancak bu çalışmanın konusu olan kaplama numunesi için böyle bir standart hazırlamak çok zor bir hadisedir. Buradan yola çıkarak dataların yorumlanmasında bir çok alternatifi göz önünde bulundurmak zorunluluğu ortaya çıkmıştır.

Yine tanımlanmış olan şekil 4. 13. ten yola çıkarak 1-3 arasındaki bölgede kaplama prosedürü itibariyle sadece Ti olduğu düşünüldüğünde, daha sonraki TiC

katmanlarındaki Ti sayımının daha çok olmasını, saf Ti'un Ti-C-H alaşımı içerisindeki Ti'ya göre oksijen iyonları ile sıçrama oranının daha düşük olduğunu söylemek mümkündür. Bir numune üzerinden örneği verilen bu durum bütün numularda gözlemlenmiştir.

Row: 001 Depth: 0.000 1-07-0 1-10  
File name: 100007-tekrap  
Sample:  
02-100 834-1 R=250um OD#2 FD#1 VR=500 DT=0%

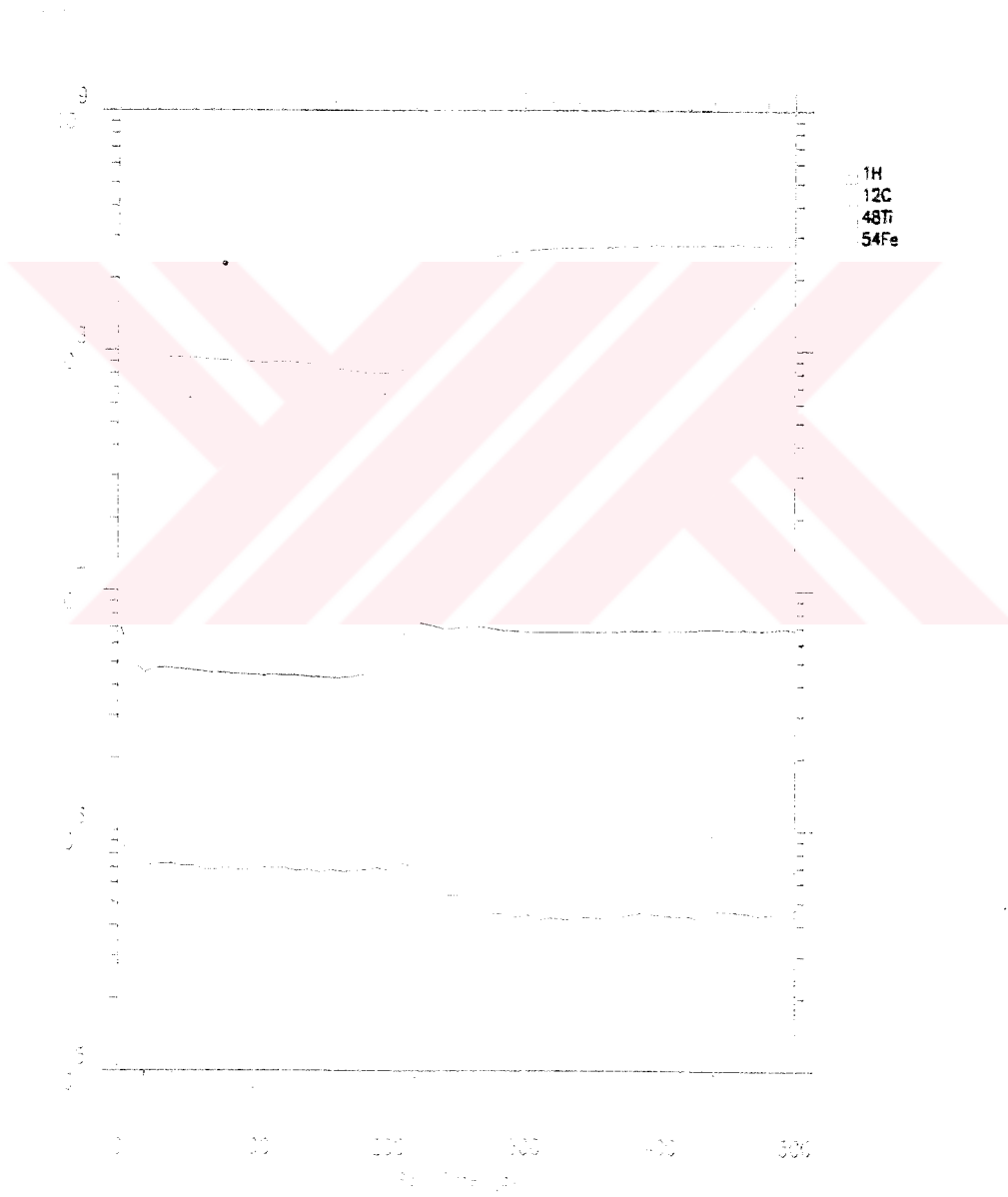


**Şekil 4. 16.** 125 V Bias, 2,5A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın SIMS derinlik profili

Yine demirin bütün numunelerde kaplama bölgesine girmiş olmasını segregasyona bağlayabileceğimiz gibi logaritmik skalada demirin yükselmesi esnasında yaklaşık 500 saymadan 500 milyon saymaya çıkarken görülebilecek krater şekinden

kaynaklanan (edge effect) bir yanılmaya da bağlayabilmek mümkündür. Bu durum yüksek hassasiyetli bir profilometre ve AFM gibi cihazlarla incelenmesi gereken ayrı bir araştırma konusu olarak ortaya çıkmaktadır.

Tüm kaplamalardaki en üst katman olan DLC yaklaşık  $0,3 \mu\text{m}$  kalınlığında çok ince bir tabaka olduğundan ve her SIMS derinlik profilinde gözlenebileceği üzere birincil demet akımının dengeye ulaşması için belli bir aralık gerektiğinden bu en üst yüzey bölgesi seçilen bir numune üzerinde düşük bir akım yoğunluğuyla (100 nA) daha detaylı incelenmiştir. Şekil 4. 18. de tüm grafiklerde çok küçük bir aralıkta görülen yüzey bölgesinin detaylı hali görülmektedir.



**Şekil 4. 18.** 200 V Bias, 1,7 A plazma booster akımı ve 1,0 kW katodik güç şartlarında üretilen kaplamanın düşük akım yoğunluğuyla yüzey analizi

## 5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada reaktif dc magnetron sıçratma ve PECVD teknikleri birlikte kullanılarak, fonksiyonel gradyanlı DLC ince filmler üzerinde çalışılmıştır. Üretim parametreleri değiştirilerek gerçekleştirilen deneylerde 60 - 200 V arasında değişen bias değerleri, 1,7 – 2,5 A arasında plasma booster akımları, ve 1-1,1 kW aralığında katodik güçler kullanılarak Ti/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/DLC şeklinde formüle edilebilecek fonksiyonel gradyanlı kaplamalar elde edilmiştir.

Üretilen kaplamalar üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda

- Üretim şartlarına bağlı olarak değişen 2,14 ila 3,90 µm aralığında kaplama kalınlıkları elde edilmiştir
- EPMA ile gerçekleştirilen mikroyapı çalışmaları neticesinde Ti, kolonsal yapıdaki TiC tabakaları ve en üst katman olarak ince DLC tabakası tespit edilmiştir.
- Çizik testi sonucunda 35,5 ile 68 N arasında değişen değerlerde cohesive hasarın meydana geldiği kritik yükler tespit edilmiştir.
- EPMA x-ışını haritalaması ve çizgisel tarama ile SIMS derinlik profilleri neticesinde fonksiyonel gradyanlı yapının oluşturulduğu tespit edilmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] Grill, A., 1999. Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials, *IBM journal of research & development*, **43**, 147-163.
- [2] Grill, A., 1999. Diamond-like carbon : state of the art, *Diamond and related Materials*, **8**, 428-434.
- [3] Pierson, H. O., 1993. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey.
- [4] Lifshitz, Y., 1999. Diamond-like carbon – present status, *Diamond and related Materials*, **8**, 1659-1676.
- [5] Grill, A., 1999. Electrical and optical Properties of diamond-like carbon, *Thin Solid Films*, **355-356**, 189-193
- [6] Pauleau, Y., Procédés Physiques de Depot, Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, Grenoble.
- [7] Richardt, A., Durand A. M., 1994. LE VIDE Les couches minces Les couches dures, Editions IN FINE, Paris, France.
- [8] Smith, D. L., 1995. Thin-Film Deposition, McGraw-Hill, Inc, U.S.A
- [9] Ohring, M., 1992. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, U.S.A.
- [10] Bewilogua, K., Cooper, C.V., Specht, C., Schröder, J., Wittorf, R., Grischke, 2000. Effect of Target material on deposition and properties of metal-containing DLC (Me-DLC) coatings, *Surface and Coating Technology*, **127**, 224-232
- [11] Wang, D.Y., Chang, C. L., Ho, W. Y., 1999. Oxidation behavior of diamond-like carbon films, *Surface and Coating Technology*, **120-121**, 138-144.
- [12] Donnet, C., Fontaine, J., Le Mogne, T., Belin, M., Héau, C., Terrat, J.P., Vaux, F., Pont, G., 1999. Diamond-like carbon-based functionally gradient coatings for space tribology, *Surface and Coating Technology*, **120-121**, 548-554
- [13] Pouch., J. J., Alterovitz, S. A., 1990. Properties and Characterization of Amorphous Carbon Films, trans Tech publications Ltd., U.S.A.
- [14] Peng, X. L., Clyne, T.W., 1998. Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part I – Film structure and residual stress levels, *Thin Solid Films*, **312**, 207-218.
- [15] Teng, E., Jiaa C., Eltoukhy, 1994. Diamond-like carbon overcoat for magnetic thin film recording disks, *Surface and Coating Technology*, **68-69**, 632-637
- [16] Grill, A., 1997. Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review, *Surface and Coating Technology*, **94-95**, 507-513

- [17] **Donnet, C.**, 1998. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings : a review, *Surface and Coating Tecnology*, 100-101, 180-186.
- [18] **Voevodin, A. A., Walck, S. D., Zabinski J. S.**, 1997. Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact load, *wear*, 203-204, 516-527.
- [19] **Voevodin, A. A., Capano, Laube, S.J.P., Donley, M. S., Zabinski J. S.**, 1997. Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films, *Thin Solid Films*, 298, 107-115.
- [20] **Choy, K. L., Felix, E.**, 2000. Functionally graded diamond-like carbon coatings on metallic substrates, *Materials Science & Engineering A*, A278, 162-169
- [21] **Wilson, R. G., Stevie, F. A., Magee, C. W.**, 1989. Secondary ion mass spectrometry : a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis, Wiley, New York.
- [22] Secondary Ion Mass Spectrometry, Theory Tutorial, Charles Evans & Associates, [www.cea.com](http://www.cea.com)
- [23] **Scott, V.D., Love, G., Reed S.J.B.**, 1995. Quantitative electron-probe microanalysis, E. Horwood, New York.
- [24] **Reed S.J.B.**, 1997. Electron microprobe analysis, Cambridge University Press, Cambridge, England.
- [25] **CSEM Instruments**, Advanced Mechanical Surface Testing, <http://instruments.csem.ch/>
- [26] **Lettington, A. H.**, 1998. Applications of diamond-like carbon thin films, *Carbon*, 36, 555-560
- [27] **Kulikovsky, V. Y., Fendrych, F., Jastrabik, L., Chvostova, D.**, 1997. Study of formation and some properties of Ti-C:H films prepared by d.c. magnetron sputtering, *Surface and Coating Tecnology*, 91, 122-130
- [28] <http://www.chem.umd.edu/courses/chem233/Handouts&Topics/hybrid.html>

## ÖZGEÇMİŞ

Tolga Tavşanoğlu 1973 yılında İstanbul’da doğdu. Ortaokul ve lise öğrenimini Galatasaray Lisesi’nde tamamladıktan sonra 1993 yılında girdiği Öğrenci Seçme ve Yerleştirme Sınavı sonucunda İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya – Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde öğrenim görmeye hak kazandı. Aynı bölümden 1998 yılının Eylül ayında “Sıçratma ve CVD Yöntemleriyle İnce Film Biriktirilmesi” isimli bitirme çalışmasıyla mezun oldu ve 1998 yılının güz döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi’nde, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Malzeme Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 1998 yılı Aralık ayında yüksek lisans öğrenimini sürdürdüğü anabilim dalında araştırma görevlisi oldu. Halen araştırma görevlisi olarak çalışmalarını sürdürmektedir.

