

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON ESASLI FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İfakat Seda ERBAŞ

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON ESASLI FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
İfakat Seda ERBAŞ
506071408

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Haziran 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN(İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI(İTÜ)
Prof. Dr. Mehmet KOZ(MARMARA)

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bana değerli fikirleriyle yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Deneylem sırasında bana yardım eden, fikirleriyle ve ürettiği çözüm yöntemleriyle çoğu zaman bana yol gösteren çok sevdiğim hocam Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya, Taramalı Elektron Mikroskobu incelemeleri için Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Sayın Hüseyin SEZER'e ve Sayın Talat ALPAK'a, Temas Açısı ölçümleri için Prof. Dr. Seniha GÜNER'e, okula ilk girdiğim günden itibaren hiç düşünmeden benden yardımlarını ve manevi desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ'a teşekkür ederim

Laboratuvarındaki yardımlarından dolayı Zafer KAHRAMAN'a, Sakip ÖNDER'e, Cansu KARAHASANOĞLU'na, Temas Açısı ölçümleri için Prof. Dr. Seniha GÜNER'e, okula ilk girdiğim günden itibaren hiç düşünmeden benden yardımlarını ve manevi desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ'a teşekkür ederim

Tüm hayatım boyunca her türlü kararına saygı duyan, beni destekleyen babam Hüseyin ERBAŞ'a, annem Semra ERBAŞ'a ve kardeşim Müge ERBAŞ'a ve bende özel bir yeri olan dayım Bahadır GELİŞ'e gönülden teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2009

İfakat Seda ERBAŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
2. ELMAS BENZERİ KARBON KAPLAMA.....	3
2.1 Karbon.....	3
2.2 Grafit.....	3
2.3 Elmas	5
2.4 Elmas Benzeri Karbon Kaplama.....	7
2.4.1 Tarihçe.....	8
2.4.2 Film çeşitleri.....	8
2.4.2.1 Amorf karbonun büyüme mekanizması.....	8
2.4.2.2 a-C:H büyüme mekanizması.....	9
2.4.3 Film biriktirme metotları.....	10
2.4.3.1 İyon demeti yöntemi.....	10
2.4.3.2 Sıçratma tekniği.....	10
2.4.3.3 Katodik ark yöntemi ile biriktirme.....	11
2.4.3.4 Lazer yöntemi ile biriktirme.....	11
2.4.3.5 Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme.....	11
2.4.4 Filmin özellikleri.....	13
2.4.5 Filmin kullanım alanları.....	13
3. KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME.....	15
3.1 Tanım.....	15
3.2 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme.....	16
3.2.1 Radyo frekansı kimyasal buhar biriktirme.....	17
4. ANODİZASYON.....	21
4.1 Okzalit Asit Anodizasyonu.....	23
4.2 Anodik Tabaka Oluşum ve Mekanizmaları.....	23
5. NANOTEKNOLOJİ VE NANOBOYUTLU MALZEMELER.....	27
5.1 Elmas Benzeri Karbon Kaplama ile Yapılan Örnek Çalışmalar.....	28
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
6.1 Numune Hazırlama İşlemi.....	31
6.2 Anodizasyon İşlemi.....	32
6.3 Kaplama Parametreleri.....	32
6.3.1 Si numunelerin kaplama parametreleri.....	34
6.3.2 Al numunelerin kaplama parametreleri.....	34

6.4 Kaplama Karakterizasyonu	36
6.4.1 Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri	36
6.4.1.1 Si numunelerin taramalı elektron mikroskobu incelemeleri	36
6.4.1.2 Al numunelerin taramalı elektron mikroskobu incelemeleri	37
6.4.2 Raman spektroskopisi incelemeleri.....	41
6.4.2.1 Si numunelerin üzerinde büyütülen filmlerin raman analizleri	42
6.4.2.2 Al numunelerin üzerinde büyütülen filmlerin raman analizleri	44
6.4.3 Temas açısı ölçümleri.....	45
6.4.4 Üretilen düz ve nano desenli filmlerin FT-IR spektroskopisi	48
7. SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	57

KISALTMALAR

EBK	: Elmas Benzeri Karbon Kaplama
Al	: Alüminyum
Al₂O₃	: Alüminyum Oksit
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
RF	: Radyo Frekansı
a-C	: Amorf Karbon
a-C:H	: Hidrojenlenmiş Amorf Karbon
PDKBB	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
Ge	: Germanyum
NaOH	: Sodyum Hidroksit
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
AAO	: Anodik Alüminyum Oksit
Si	: Silisyum
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
MEMS	: Mikro-Elektro Mekanik Sistemler
W	: Tungsten
Ta	: Tantal
Cu	: Bakır
CH₄	: Metan
Ar	: Argon

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : KBB prosesi.....	16
Çizelge 6.1 : EBK filmlerin kaplama parametreleri.....	34

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Hibritleşme şekilleri	3
Şekil 2.2 : Grafitin yapısı.....	4
Şekil 2.3 : Grafitin mikroyapıları.....	4
Şekil 2.4 : Elmasın yapısı	5
Şekil 2.5 : Elmasın kullanım alanları.....	5
Şekil 2.6 : Elmas kaplanmış tel	6
Şekil 2.7 : Elmasın oluşum mekanizması	6
Şekil 2.8 : Elmasın mikroyapısı.....	7
Şekil 2.9 : Karbonun yüzeyden içeri girmesi durumundaki olasılıklar	9
Şekil 2.10 :Elmas benzeri karbon kaplama sistemi.	12
Şekil 3.1 : Kimyasal buhar biriktirme.....	15
Şekil 3.2 : RF-KBB plazma oluşum mekanizması	17
Şekil 4.1 : Anodizasyon düzeneği	21
Şekil 4.2 : Al anodizasyon sırasında akım yoğunluğu zaman ilişkisi.....	22
Şekil 4.3 : Anodik alüminanın porlu yapısı	24
Şekil 5.1 : Değişik karbon nanoyapıların gösterimi	27
Şekil 5.2 : Islatma açıları	29
Şekil 5.3 : Fosfor katkılanmış elmas benzeri karbon kaplama	30
Şekil 6.1 : Anodizasyon düzeneği	32
Şekil 6.2 : RF-KBB sistemi.	33
Şekil 6.3 : RF-KBB sistemi ile üretilen plazma	33
Şekil 6.4 : Kaplama sonrası yapılan işlemler.....	35
Şekil 6.5 : Si altlıklar üzerine biriktirilen farklı kalınlıklarda elmas benzeri karbon kaplama örnekleri (a) 1.3 µm (b) 0.9 µm	36
Şekil 6.6 : Saf su ve alkolle temizlenmiş Al numunelerin farklı zamanlarda yapılmış anodizasyon görüntüleri (a) 5 dakika (b) 10 dakika	37
Şekil 6.7 : NaOH ve nitrik asitle temizlenen Al yüzeylerin anodizasyon görüntüleri (a) 5dakika (b) 10 dakika	38
Şekil 6.8 : 2 dakika ile yapılan anodizasyon sem görüntüleri (a) NaOH ve nitrik asit (b) saf su ve alkol.....	38
Şekil 6.9 : Nanodesenli yapılar (a) anodizasyon por dağılımı (70 nm- 90 nm) (b) ve (c) nanodesenli yapılar (110 nm- 140 nm)	39
Şekil 6.10 :Nanodesenli yapının ortasında meydana gelen boşluğun nedeni.....	40
Şekil 6.11 :Nanodesenli yapıların görüntüleri	41
Şekil 6.12 :Raman spektroskopisi analiz cihazı	42
Şekil 6.13 :Si numunelerin raman analizleri (a) 1.2 µm (b) 0.9 µm.....	43
Şekil 6.14 :Nanodesenli yapıların raman analizleri (a) EBK ile biriktirilen porların yüzeyden raman analizi (b) sodyum hidroksit ile çözülen yüzeyden raman analizi	44
Şekil 6.15 :Temas açısı ölçüm cihazı	45
Şekil 6.16 :Su damlası yüzeye damlatıldıktan sonra olabilecek durumlar	46
Şekil 6.17 :Temas açısı ile ilgili durumlar	46

Şekil 6.18 : Alümina şablon üzerinde büyütülen numunelerin temas açısı ölçümleri (a) filmin dışarı bakan yüzeyi (b) filmin şablona bakan yüzeyi (nanodesenli ve gözenekli).....	47
Şekil 6.19: Alümina şablon üzerinde büyütülen numunelerin temas açısı ölçümleri(a) filmin dışarı bakan yüzeyi (b) filmin şablona bakan yüzeyi (nanodesenli ve gözenekli)	48
Şekil 6.20 : Üretilen filmlerin kızıl ötesi geçirgenlik spektrumu	49

SEMBOL LİSTESİ

nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
dak	: Dakika
W	: Watt
E	: Potansiyel enerji
Pa	: Paskal
A	: Amper
V	: Volt
kW	: Kilowatt
K	: Kelvin
j	: Akım yoğunluğu
t	: Zaman
cm	: Santimetre

KARBON ESASLI FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Elmas benzeri karbon kaplama elmas ve grafit tarzı yapıların belirli oranlarda karışması sonucu oluşmuş, yarı kararlı halde bir yapıdır. 1950 yılında bulunmasıyla beraber, hala merakla araştırılmaya devam edilen bir konu başlığıdır. Elmas benzeri karbon kaplama karbon filmler yüksek termal iletkenlik, düşük ısıl genleşme, yüksek sertlik, kızıl ötesi ışığı iyi oranda geçirgenlik, vücut içerisinde uyumlu olması, ve katkılama ile yarıiletken özellik göstermesi sonucu optik, medikal, tribolojik ve elektronik alanlarında kullanılmaktadır.

Elmas benzeri karbon kaplama karakter olarak yüzey suyu sevmeyen yani hidrofobik yapılıdır. Bu çalışmanın amacı elmas benzeri karbon kaplamayı nano desenli olarak üreterek hidrofobik olan yüzey özelliğini hidrofilğe çevirmektir. Literatürde hidrofobiklikten hidrofilik tarzı yüzey özelliğine geçiş, yüzeyi plazma ortamına maruz bırakarak veya katkılama yöntemi ile elde edilmektedir.

Alüminyum yüzeyinde anodizasyon yöntemi ile nanogözenekli yapıların oluştuğu bilinmektedir. Bu şekilde oluşturulan yapıların şablon olarak kullanılması yani içerisini RF-KBB yöntemi ile doldurmak ve sonucunda elde edilen nanodesenli yapılarla hidrofilik yüzey elde edilmesi ilk kez denenen bir yöntemdir. Bu uygulama sırasında gözeneklerin içerisi EBK ile tam olarak dolmamaktadır. Porların içerisine doğru yarım ay şeklinde bir büyüme gerçekleştiğinden bir zaman sonra büyüyen film birbirine değer ve gözenek içerisine iyon akışı olmadığından kubbeli bir büyüme şekline ulaşılır. Elde edilen kaplama polimer filme kaplama tarafından etüvde 2 saat bekletilerek yapıştırılıp, çözüldüğünde elde edilen nanodesenli yapıların ortasında mısır patlağına benzer boşluklar meydana gelmektedir. Mısır patlağına benzeyen nanodesenli yapıların içerisinden kapiler etkisi sayesinde su emilmekte ve ıslatma açısında büyük oranda azalma görülmektedir. Bu bağlamda nanodesenli yapılar temiz kalması gereken optik yüzeylerde, biyomedikal uygulamalarda özellikle ilaç taşınımında kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu çalışma kapsamında ayrıca elde edilen nanodesenli EBK yapıların yüzey özellikleri, kimyasal yapıları, ıslatma açıları ve ışık geçirgenlikleri de incelenmiştir.

PRODUCTION OF CARBON BASED FILMS AND THEIR CHARACTERIZATION

SUMMARY

Diamond like carbon, which has been invented in 1950, is a metastable phase of a mixture of diamond and graphite and until today material researchers have been performing numerous studies on this subject. DLC films find applications in the field of optics, tribology, electronics and medical owing to high thermal conductivity, low thermal expansion coefficient, high hardness, excellent light transmission, biocompatibility and semiconductor features.

Generally diamond like carbon ‘does not like water’ in other words it is hydrophobic. Aim of this study is to produce hydrophylic DLC films making its surface nanoporous and patterned. Literature research has revealed two possible ways to achieve a surface property change of DLC from hydrophobic to hydrophilic. One of them is plasma treatment of the surface with different gases such as oxygen, the second way is to dope it with various elements during deposition. In both of these techniques the surface composition of DLC films changes considerably.

In this study it is aimed to change the surface morphology of DLC films by growing them on nanoporous anodic oxide templates. Hence anodic oxide templates grown on aluminium were used as substrates for growing DLC film through RF-CVD. The films grown on anodic oxide were then thermally attached to a PVC polymer film. After etching away aluminum and its oxide a pure DLC film attached to the polymer film is produced. Investigation of the DLC surface showed that it is not only nanopatterned but also nanoporous. The methodology used in this study and DLC structure achieved has not been used before for producing nanopatterned and nanoporous DLC surfaces. During DLC deposition a half moon growth took place inside of the pores and after the growing films come into contact with each other, ion flux is obstructed thus dome like surface structures with nanopores in the middle are developed. On this surface contact angles ranging between 25°-30° degrees are obtained which is believed due to both nanopatterned structure and capillary effects produced through nanopores. This kind of nanostructures could be used in optics where surfaces have to be clean, and for biomedical application (drug delivery).

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek sertlik, vücut içersinde uyumlu şekilde yer alması, kimyasal olarak kararlı olması, katkılama yöntemi ile yarı iletken olarak davranması gibi özelliklere sahip olan elmas benzeri karbon kaplama elektronik, biyomedikal, triboloji ve optik alanlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Elmas benzeri karbon kaplamanın yapısı içerisinde barındırdığı sp^2 tarzı grafit ve sp^3 tarzı elmas yapısına bağlıdır; bunların belirli oranlarda karışması sonucu yarı kararlı halde olan yapı elde edilmektedir [2].

Elmas benzeri karbon kaplama genel anlamda yüzey özelliği olarak suyu sevmeyen yani hidrofobiktir. Bu çalışmanın amacı elmas benzeri karbon kaplamayı nano boyutta üreterek hidrofobik olan yüzey özelliğini hidrofilğe çevirmektir. EBK filmin sahip olduğu özelliklerinin nano boyuta indirgenmesiyle değişeceği düşünülmektedir. Genel anlamda literatürde hidrofobik yüzey özelliği, hidrofilik yüzey özelliğine çevrilmesi anlamında iki farklı yol denenmiştir. Bunlardan birincisi yüzeyi plazma ortamına maruz bırakmak ve katkılama ile temas açısını azaltma yöntemidir [3-5].

Alüminyum yüzeyinde anodizasyon yöntemi ile por oluşturmak, bunların içersini RF-KBB yöntemi ile doldurmak ve sonucunda elde edilen nanodesenli yapılarla hidrofilik yüzey elde edilmesine önceden literatürde hiç rastlanmamıştır. Anodizasyon, elektrokimyasal bir proses olup asidik özelti içersinde alüminyum metal yüzey üzerinde alüminyum oksit tabakası elde edilmesidir. Anodizasyon öncesi yapılan yüzey temizleme işlemlerinden sonra çapları 70 nm ile 90 nm arasında değişen porlar elde edilmiştir. Oluşan farklı boyutta porlar, radyo frekansı kimyasal buhar biriktirme (RF-KBB) yöntemi ile metan ve argon gaz karışımı kullanarak elmas benzeri karbon kaplama ile doldurulmuştur. Elde edilen yapı 140°C' de 2 saat süre ile etüvde polimer filme yapıştırılmış; yapıştırılan film sodyum hidroksit çözeltisi içersinde bekletilerek anodik oksit tamamen çözdürülmüştür. Elde edilen nanodesenli yapıların çapları 110 nm ile 140 nm arasında değiştiği görülmüştür. Nanodesenli yapıların ortasında mısır patlağı tarzı yapılar meydana

gelmiştir. Bu yaklaşım ile ilk defa nanodesenli elmas benzeri karbon kaplama yapıları elde edilmesiyle beraber, mısır patlağı tarzı yapının yüzeye hidrofilik tarzı yüzey özelliği kazandırdığı düşünülmektedir.

Raman spektroskopisi analizleri ile kimyasal analizler yapılmış elde edilen yapının elmas benzeri karbon kaplama olduğu anlaşılmıştır.

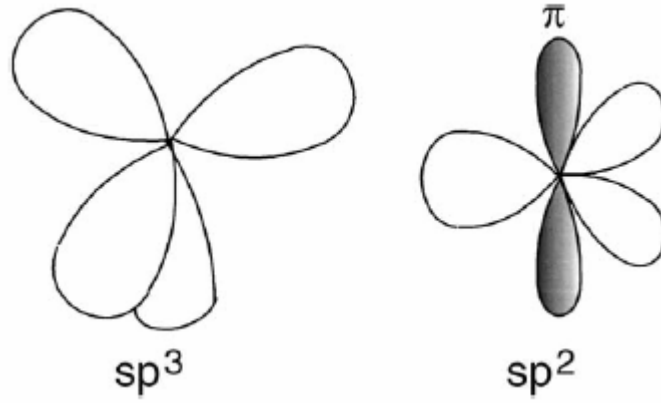
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri ile anodizasyon sırasında oluşan porların çapları ve nanodesenli yapıların çaplarına, ve yapıların genel dağılımına bakılmıştır.

Temas açısı ölçümleri ile yüzeyin hidrofobik ya da hidrofilik olduğu anlaşılmış, üretilen filmlerin ışık geçirgenliklerine bakılmıştır. Hidrofilik özellik taşıyan nanodesenli yapılar temiz kalması gereken optik yüzeylerde, vücuda uyumlu olduğundan dolayı ilaç taşınımında kullanılabileceği düşünülmektedir.

2. ELMAS BENZERİ KARBON KAPLAMA

2.1 Karbon

Karbon, periyodik tabloda en dikkat çeken elementlerden birisidir. Karbon atomu $1s^2 2s^2 2p^2$ elektron dizilişine sahip olduğundan dolayı grafit, elmas vb allotroplar yapmaktadır [1]. Şekil 2.1’ de sp^2 tarzı ve sp^3 tarzı hibritleşme şekilleri gösterilmiştir [6].



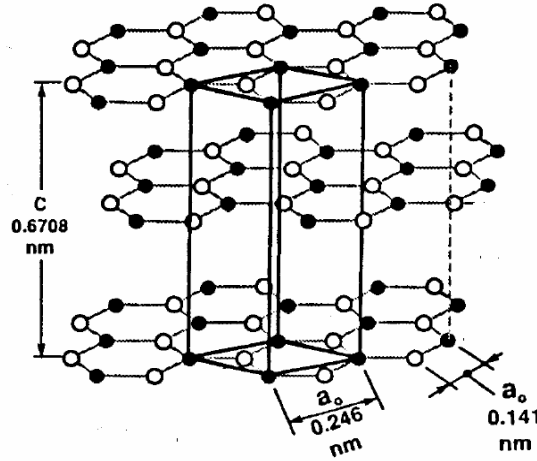
Şekil 2.1 : Hibritleşme şekilleri [6].

sp^3 tarzı (elmas) hibritleşme durumunda karbon atomunun 4 valans elektronu tetrahedral olarak kuvvetli σ bağları yapmaktadır. sp^2 tarzı (grafit) hibritleşme durumunda ise 4 valans elektronundan üç tanesi kuvvetli σ bağları, diğer valans elektronu ise düzlemler arası zayıf π bağı oluşturmaktadır [6]. Karbon bazlı malzemeler yüksek sertlik, iyi derecede termal iletkenlik, korozyona ve aşınmaya iyi oranda dayanım gibi mükemmel özelliklere sahip olmalarından dolayı birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [2].

2.2 Grafit

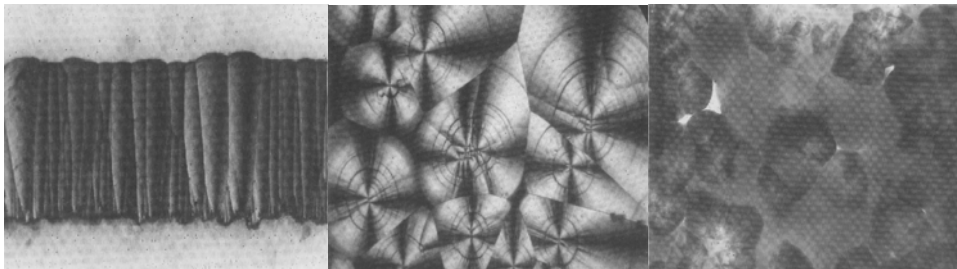
Tüm karbon atomları kendisine komşu olan diğer üç karbon atomlarıyla kovalent bağ yapar; buna üçlü döngü koordinasyonu denir ve sp^2 şeklinde gösterilir. Şekil 2.2’ de görülen yapıda bir karbon atomu kendisine komşu olan üç komşu karbon atomuyla

kuvvetli kovalent bağ yapmakta, düzlemler arasında ise dördüncü valans elektronu kendisine komşu olan yan düzlemde yer alan elektronla zayıf metalik bağ şeklinde bağlanmaktadır. Böyle değişken bir yapıya sahip olmasından dolayı kristal sistemde ve özelliklerde anizotropi görülmektedir [1].



Şekil 2.2 : Grafitin yapısı [1].

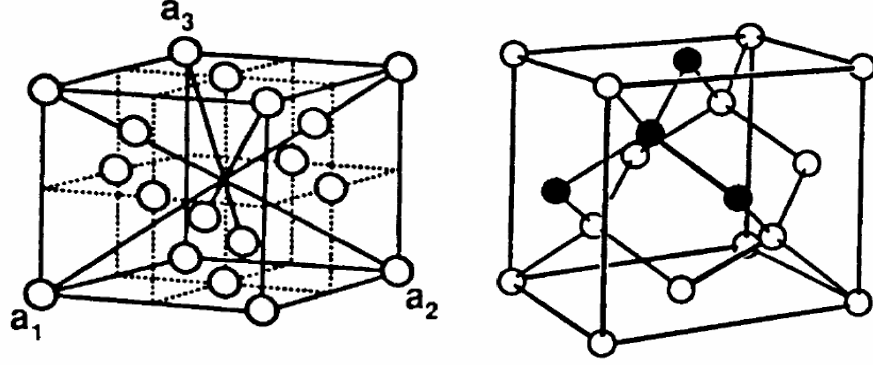
Yüksek oranda refrakter malzeme özelliği taşıyan grafit, termal şoktan etkilenmez. Oksijen haricindeki diğer kimyasal ortamlara karşı direnci oldukça iyidir. Grafit oluşumu oldukça basit olup hidrokarbon gazının ayrışması temeline dayanır. En çok kullanılan hidrokarbon gazı CH_4 olup, 1100°C üstündeki sıcaklıklarda ayrışır. Bunun yanında asetilen ve etilenin düşük sıcaklıklarda, propilenin yüksek sıcaklıklarda ($1000\text{-}1400^\circ\text{C}$) ve düşük basınçta ayrışmasıyla grafit elde edilebilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilen grafitin yapısı Şekil 2.3’ de görüldüğü gibi kolonsal, tabakalı, izotropik şekilde olabilir. Film yapısının uniform olması basınç, karbon/hidrojen oranına ve sıcaklığa bağlıdır [1].



Şekil 2.3 : Grafitin mikroyapıları [1].

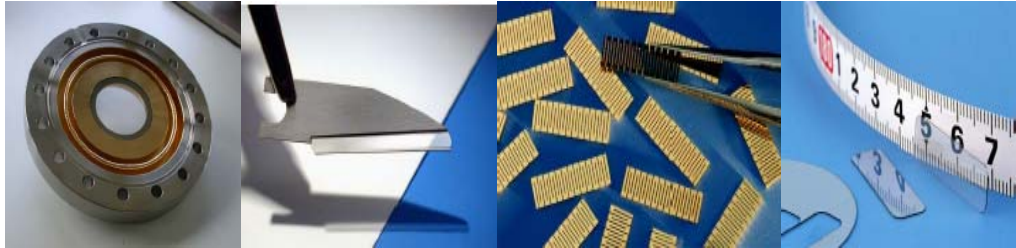
2.3 Elmas

Elmas film yüzey merkezli yapıya sahip olup; saf karbon ve %1'den az hidrojen içermektedir. Her bir karbon atomu diğer dört karbon atomuna tetrahedral olarak sigma bağlarıyla bağlanır ve Şekil 2.4' de görüldüğü gibi sp^3 tarzı bağ konfigürasyonu yapar [7]. Grafit yapısının aksine elmas film yapısı izotropiktir [1].



Şekil 2.4 : Elmasın yapısı [1].

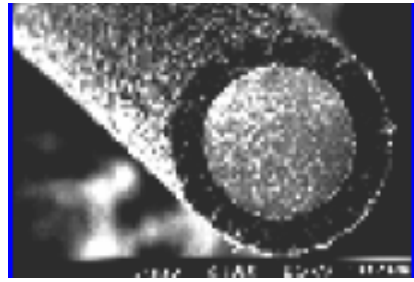
Elmas yüksek sertlik, kimyasal saflık, yüksek termal iletkenlik, optik geçirgenlik, geniş bant aralığı özelliklerinden dolayı çok yönlü ve kullanışlı bir malzemedir. Elmas filmler 5.4ev değerinde geniş bant aralığına sahip olmasından dolayı görünür bölgeden, uzak kızıl ötesi bölgesine kadar geçirgendir [1,8-9]. Şekil 2.5' de görüldüğü gibi keskin bıçakları aşınmaya karşı, termal iletkenliğin yüksek olmasından dolayı ısı soğutucularda, lazer camların üzerine yansıtmayı engelleyici kaplama olarak uygulanmaktadır [1,9].



Şekil 2.5 : Elmasın kullanım alanları [10].

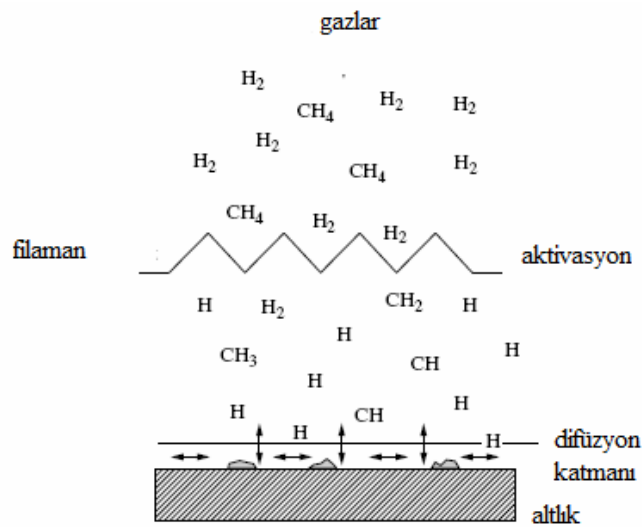
Elmas, termal iletkenliği yüksek olan Cu'dan dört kat daha yüksek termal iletkenliğe sahip olduğundan birçok elektronik devrenin ısı soğutucularında kullanılmaktadır. Elmas kaplamalar uzun ömürlü ve aşınmaya dayanımı iyi olmasından dolayı kesme

takım aletlerinde ayrıca mekanik parçaların, vites kutusunun, motorun uzun ömürlü olması ve yağlanmayı azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. ZnS, ZnSe, Ge gibi kızıl ötesi camlar çok çabuk zarar görmektedirler, üzerlerine ince bir elmas tabaka kaplandığında camların dayanımı artmakla beraber, geçirgenliklerinde bir azalma görülmemektedir. Yalıtkan olan elmas filme katkılama yapılması ile yarıiletken hale dönüşür ve elektronik devrelerde kullanılır. Diğer bir uygulama ise Şekil 2.6’ da gösterilen metal tel veya metalik olmayan fiberlerin dış kısmına uzay uygulamalarında kullanılması için elmas kaplamaktır [11].



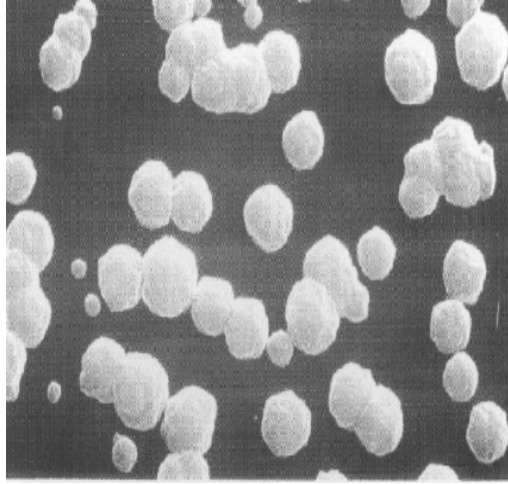
Şekil 2.6 : Elmas kaplanmış tel [11].

Elmas biriktirme prosesinde ana reaksiyon hidrokarbonun parçalanmasına dayanır. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için karbon içeren öncüllerin aktivasyonu ve atomik hidrojen üretimine gereksinim vardır. Şekil 2.7’ de gösterildiği gibi atomik hidrojenin görevi grafit yapısını ortadan kaldırmak ve elmas birikimi sırasında sp^3 tarzı bağ konfigürasyonunu kararlı hale getirmektir. Eğer sp^3 bağ yapısı kararlı halde kalmazsa elmas film grafit yapısına dönüşecektir [1,12].



Şekil 2.7 : Elmasın oluşum mekanizması [13].

Elmas, mikrodalga plazma KBB veya sıcak filaman KBB yöntemleriyle üretilmektedir. Elmas film üretiminde mikrodalga destekli KBB ana yöntem olup, üretilen elmaslar mikroelettronik uygulamalar açısından önemlidir. Plazma, mikrodalga jeneratörü sayesinde üretilir ve proses parametreleri elde edilmek istenen şartlara göre şekillenir. Diğer bir elmas üretme yöntemi ise Şekil 2.7’ de gösterilen W filamanının veya Ta telin yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla plazmanın oluşmasıdır. Elmasın çekirdeklenme hızı bu yöntemle daha hızlıdır. Elmas birikme hızı altlık yüzeyinde tanelerin yönlenmesine bağlıdır [7,13].



Şekil 2.8 : Elmasın mikroyapısı [14].

Şekil 2.8’ da üretilen elmas filmler bir yönde büyüme eğilimi gösterirler. Altlık sıcaklığı ve çalışma mesafesi (sıcak filaman ile altlık arası) mikroyapıyı, bileşimi ve birikme hızını etkiler. Çalışma uzaklığı genellikle 1 cm’nin altındadır. Bu yöntem basit ve ucuz olmasına rağmen filamanın karbürlenme riski ve yüksek sıcaklıklara çıkıldığında hidrokarbonca zengin atmosferde gevreklik meydana gelmektedir. Daha da yüksek sıcaklıklarda filaman erime riskine sahip olup elmas filmin yapısına katılabilir [7].

2.4 Elmas Benzeri Karbon Kaplama

Diğer bir karbon kaplama biçimi olan gösterilen tüm özellikleriyle ne grafitte ne de elmasa benzeyen EBK film karbonun yarıkararlı halidir. EBK film, biriktirilmesi sırasında altlık sıcaklığı olarak yüksek değerlere gerek duyulmadığından üretimi oldukça kolaydır. Bunun yanında düşük birikme hızına ve yüksek iç gerilimlere sahip olması dezavantaj sayılabilir [1].

2.4.1 Tarihçe

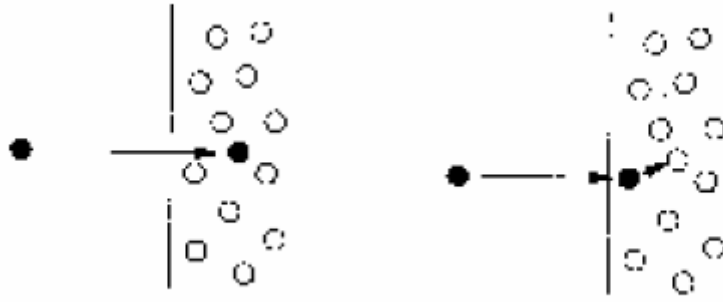
Elmas benzeri karbon kaplama ailesi 1950'li yıllarda keşfedilmiş ama pek fazla ilgi görmemiştir. 1953 yılında Heinz Schmellenmeier tarafından hidrokarbon kaynağı olarak C_2H_2 kullanılmış ve sertliği yüksek, sert cisimlere karşı çizilmeye dayanıklı siyah karbon film üretilmiştir. 1970 yılında Einsberg ve Chabot liderliğinde iyon demeti biriktirme sistemi denenmiş; sert, çizilmeye dayanıklı, yüksek kırılma indisine ve optik geçirgenliğe sahip, korozyona dirençli bir kaplama elde edilmiştir. Aynı yıllarda Holland ve arkadaşları diğer karbon kaynaklarıyla EBK film oluşturmuş ve yöntem olarak da RF-KBB denemişlerdir. Bunun sonucunda mekanik özellikleri gelişmiş kaplama elde etmişlerdir. 1980 yıllarda Robertson EBK filmi, tribolojik uygulamalar açısından geliştirmiştir ardından 1990 yıllarda EBK film üretmek için yapılan çalışmalar ivme kazanmış birçok yayın ve patent çıkartılmıştır. Ayrıca EBK film endüstri anlamında da adını duyurmaya başlamıştır. Günümüzde ise EBK film hala ilgi çeken bir kaplama türü olup, araştırmalar devam etmektedir [2].

2.4.2 Film çeşitleri

EBK film, amorf EBK (a-C) ve hidrojenlenmiş EBK (a-C:H) olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Amorf haldeki EBK film katı halde olan karbon hedeften sıçratma yöntemiyle üretilir ve %1'den az oranda hidrojen içerir. Hidrojenlenmiş EBK (a-C:H) ise değişik miktar ve oranlarda (% 50'ye kadar) hidrojen içermekte olup; sadece KBB yöntemleriyle üretilmektedir. a-C:H amorf yapıda olup hem sp^2 (grafit) hem de sp^3 (elmas) tarzı bağ yapısı içermektedir. Hidrojen bağ yapısını etkileyen önemli bir parametre olup, EBK filmde sp^3 yapısının kararlı halde kalmasını sağlamaktadır [1].

2.4.2.1 Amorf karbonun büyüme mekanizması

Amorf karbon üretilirken olabildiğince elmasa benzemesi arzu edilir. Robertson, sunduğu modelde amorf karbon filmin büyümesinin sadece iyonlarla olduğunu ve sp^3 tarzı bağ yapısının nasıl oluştuğunu açıklamıştır. Robertson'un modellemesine göre bir iyon yüzeyde büyüyen filmin yüzeyine çarptığında iki olay meydana gelebilir. Şekil 2.9' da gösterilen birinci olasılık yüzey üzerinde biriktirilir, ikinci olarak ise filmin içersine geçebilir. Eğer iyonlar yüzey üzerinde biriktirilip film dışarı doğru büyürse sp^2 bağ konfigürasyonu görülür [15].



Şekil 2.9 : Karbonun yüzeyden içeri girmesi durumundaki olasılıklar [15].

Yüzeyden içeri giren parçacık arayer konumuna ya da başka bir atomla yer değiştirerek hareket eder. Eğer parçacık arayere girerse latiste gerilimi azaltmak için yeni bir düzen kurulur. Bu bağ yapma düzenine sp^3 tipi bağ yapısı adı verilir ve filmin yoğunluğu yarı kararlı halde artar. İyonun yüzeydeki atomla yer değiştirmesi için aşılması gereken bir enerji bariyeri vardır. İyonların kendi enerjisine E_d dersek; aşılması gereken potansiyel enerji E_b ise net enerji farkı $E_d - E_b$ 'dir. Eğer bu enerji bariyeri aşılamazsa atomlar büyüme mekanizmasına katılamaz ve yüzeyde kalır. İyonların matrikse geçebilmesi için yeterli enerji olmalıdır ama enerji çok faz olursa film yoğunluğunda büyük oranda değişme meydana gelir ve filmi daraltabilir [15].

2.4.2.2 a-C:H büyüme mekanizması

a-C:H filmi CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 ve C_6H_6 gibi değişik gazlar kullanılarak üretilebilir [16]. Plazma içersinde geniş miktarda iyonlaşmamış veya parçalanmamış gaz molekülleri bulunmaktadır [15]. Enerji dolu moleküller film yüzeyine çarptığında iyonlara ayrılır ve enerji eşit, düzenli bir şekilde dağılır [6]. Bu parçacıklar yüzeye çarptığı zaman büyümekte olan filme hangi oranda yapışma gösterdiğini anlamak için yapışma katsayısı geliştirilmiştir. İyonların yüksek enerjili olmalarından dolayı yapışma katsayıları 1 civarında iken, moleküllerin düşük enerjili olmalarından dolayı yapışma katsayıları oldukça düşüktür [15]. Film birikimi sırasında plazmanın özellikleri bias voltajına yani iyon enerjisine bağlı olarak değişmektedir. Film birikimi sırasında plazmadaki reaksiyonlar (iyonizasyon), plazma-yüzey etkileşimi, yüzeydeki reaksiyonlar önemlidir. Plazma içersinde iyonlar, atomik hidrojen ve henüz ayrılmamış molekül halinde olan gazlarla sonradan tepkimeye girecek olan nötr parçacıklar bulunur [6].

Tüm nötr ürünlerin büyümekte olan filme katkıları vardır. a-C:H yüzeyi C-H bağlarından oluşmuştur. Parçalanmamış halde bulunan moleküller ile çift radikal gruplar yüzeyde var olan C-C, C-H bağlarının arasına girmeye çalışmakta ve filmi zorlamaktadır. Metan, yüzeye girmeye çalışsa bile etkisi oldukça zayıftır. Tek radikal grup, direk olarak bağı zorlamaz, yüzeyde duran bağ varsa onunla tepkimeye girer ve C-C bağı oluşturur. Yüzeyde var olan bağın oluşması için C-H bağından H atomunun ayrılması gerekmektedir Nötr durumda bulunan hidrokarbon ürünler sadece yüzeyle etkileşime girebilir, filmin içerisine doğru ilerleyemez. Hidrojen atom ve iyonlar nötr hidrokarbonlardan farklı davranmaktadır. H atomları çok küçük olduğundan filmin içerisinde kolaylıkla ilerlemektedir, oluşan C-H bağından H atomuyla birleşmekte ve H₂ atomu olarak ortamı terk etmektedir. İyonlarda filmin içerisinde hızla ilerlemekte, H ile birleşip H₂ şeklinde film yüzeyinden dışarı çıkmaktadır [6]. Filmin büyüme hızı artan sıcaklıkla azalmaktadır [15].

2.4.3 Film biriktirme metotları

2.4.3.1 İyon demeti yöntemi ile biriktirme

İlk olarak EBK film Ainsberg ve Chabot liderliğinde iyon biriktirme yöntemiyle hazırlanmıştır [6]. İyon demeti ile biriktirme yöntemi karbon ya da hidrokarbon iyonlarının ortalama bir enerji içeren demet sayesinde yoğunlaştırılması sonucu filmin üretilmesi esasına dayanır. Geleneksel iyon demeti ile biriktirme sisteminde iyon kaynağı içerisinde yer alan grafit katotun sıçratma yöntemi sayesinde üretilen karbon iyonları ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemde bir alternatif yöntem ise Kaufman kaynağıdır. Plazma içerisinde iyonlaştırılan hidrokarbon gaz bias voltajı sayesinde iyon demeti halinde vakum içerisinde hızlandırılır. Basınç değerleri sınırlı olduğu için demet içerisinde iyonize olmamış geniş miktarda nötr parçacıklar vardır [6].

2.4.3.2 Sıçratma tekniği

EBK film üretmek için en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Argon plazması içerisinde grafit elektrotun sıçratılma esasına dayanmaktadır ve bu yöntem birikme hızını artırmaktadır. Mıknatıslar, plazma içerisindeki iyonizasyonu artırmak için hedef malzemenin arkasına konulmaktadır. Argon iyonlarının altlığa bombardımana tutması sp³ tarzı bağ yapısına sahip filmin oluşmasını kolaylaştırmakla, altlığa uygulanan dc bias kaynağı ise iyon enerjisine çeşitlilik sağlamaktadır [6].

a-C:H film oluşturuken plazma içersinde argon, hidrojen, metan; a-CN_x filmin plazmasında ise argon-azot bulunmaktadır. Sıçratma yöntemi sayesinde birçok malzemenin sıçratılması sözkonusu olabileceğinden endüstri uygulamalarında bu yöntem tercih edilmektedir. Ayrıca biriktirme koşullarının (plazma gücü, gaz basıncı) kontrol edilebilmesi avantajlar arasındadır. Dezavantajları ise iyon demeti ile biriktirme metotundaki gibi iyon enerjisinde nötr parçacıklardan dolayı bir azalma ve üretilen EBK filmin yeterli oranda sert olmaması sayılmaktadır [6].

2.4.3.3 Katodik ark yöntemi ile biriktirme

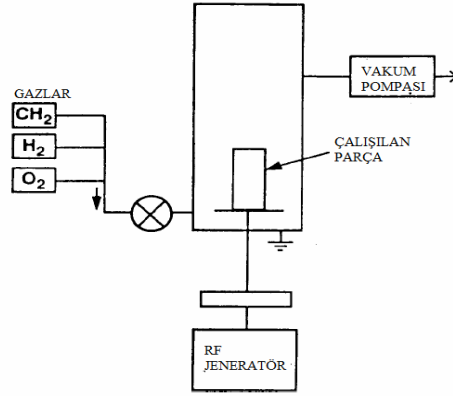
Katodik ark ile EBK film biriktirme çok tercih edilen bir yöntem değildir. Yüksek vakum içerisinde küçük bir karbon elektrot sayesinde, grafit elektrota dokundurularak ark oluşturma esasına dayanmaktadır. Güç ünitesi düşük voltaj, yüksek akımda çalışır. Bu yöntem sayesinde sert kaplamalar üretilmektedir [6].

2.4.3.4 Lazer yöntemi ile biriktirme

Lazer kaynakları (ArF) gibi kısa zamanda ama yoğun şekilde oluşturdıkları enerji dolu titreşimlerle malzemeleri buharlaştırıp altlığa kadar uzanan yoğun bir plazma oluşturmaktadırlar. Bu yöntem daha çok laboratuvar ortamında kullanılmakta olup, süperiletkenlerden sert kaplamalara kadar uzanan değişik ve geniş malzemeler biriktirilebilmektedir [6].

2.4.3.5 Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme

Plazma üretmek için en çok tercih edilen yöntem yüksek frekansta gazları bir elektrik alana maruz bırakmaktır. Frekans plazmanın özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir [17]. EBK film üretmek için hidrokarbon atmosferinde plazma aktivasyonu gereklidir. Plazma aktivasyonu fiziksel olup, yüksek frekans sayesinde Şekil 2.10' deki gibi hızlandırılmış iyonların birbirleriyle çarpıtılması esasına dayanır. Buhar reaktantlar iyonize olmasıyla ısıtılmış altlık ve altlık çevresinde heterojen kimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve film büyümesi gerçekleşir. Bu yöntem için yüksek sıcaklıklara çıkılmasına gerek olmadığı gibi, altlık sıcaklığı 300°C altında olduğundan plastikler dahil çok geniş bir altlık malzemesi kullanılabilmektedir [1].



Şekil 2.10 : Elmas benzeri karbon kaplama sistemi [1].

PDKBB doğrudan ya da uzaktan kontrol edilebilir. Doğrudan kontrol edilebilen PDKBB yöntemlerinde (rf, mikrodalga) taşıyıcı gaz ve altlık plazma kaynağının içersinde yer alır. Kontrol edilebilen PDKBB metotlarında ise plazma, biriktirme zonundan ayrı bir yerde üretilir. Bu yöntemle filmler plazma içersinde yer alan enerji dolu iyon ve elektronlar tarafından verilebilecek zararlar tarafından korunmuş olur. Plazma sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları homojen gaz fazında çarpışmalar ve heterojen olarak yüzeyde meydana gelen etkileşimler olarak iki türde sınıflandırılabilir. Ağır gaz parçacıkları arasında meydana gelen çarpışmalar inelastiktir. PDKBB filmlerinin büyüme kinetiğini ve plazma proseslerini plazmayı oluşturan parametreler ve plazmanın özellikleri etkiler [7]. PDKBB’de plazma üretmek için vakum sistemine ve üretilen plazmayı korumak için karmaşık dizayna sahip reaktörler içermektedir. PDKBB diğer KBB yöntemlerine oranla daha pahalıdır. Düşük sıcaklıklarda yan ürünlerin tamamen sistemden uzaklaştırılamaması, reaksiyona girmemiş öncül gazların (özellikle hidrojen) bulunmasından dolayı PDKBB ile yüksek saflıkta film üretmek zordur. Bazen kalan emprüteler yararlı olduğu gibi bazen de filmin özelliklerini kötü yönde etkiler. PDKBB’in diğer KBB metotlarından üstün olmasının nedeni düşük sıcaklıkta geniş bir alanı kaplayabilmesidir. Düşük sıcaklıkta birikme yapabilme özelliği sıcaklığa hassas olan altlıklar yönünden önemlidir. Bu yöntemle yarıiletken, yalıtkan, metalik filmler elmas kaplamalar, polimer üzerine aşınmaya dirençli kaplamalar, fiber kaplamalar elde edilmektedir [7].

2.4.4 EBK filmlerinin özellikleri

EBK film birçok ilginç özelliğe sahip olan ve çeşitli alanlarda kullanılan bir malzemedir [15]. EBK filmin özellikleri birikme koşullarına bağlı olarak istenen şarta göre değiştirilip, çeşitlendirilebildiği için hem de mekanik, kimyasal, optik, elektrik alanlardaki uygulamalarda üstün özellikler gösterdiği için bilimsel anlamda bir merak uyandırmıştır [18]. Elmas benzeri karbon kaplama sp^2 ve sp^3 karbon bağlanma çeşitleriyle farklı miktarda hidrojen içerir. sp^2 tarzı bağ yapmış karbon atomları (π - π) elmas benzeri karbon kaplamanın optik bant aralığını, kırılma indisini hidrojen miktarına bağlı olarak değiştirmektedir [15,19-20]. sp^3 tarzı bağ yapmış karbon atomları ise elmas benzeri kaplamanın mekanik özelliklerinden sorumludur [15,21] EBK filmin fiziksel özellikleri birikme koşullarına oldukça bağlı olarak değişmektedir [18,22]. Oldukça yüksek sertliğe sahip olan EBK film, düşük sürtünme katsayısı gösterir; ayrıca kızılötesi ışığı mükemmel oranda geçirmektedir. Filmin elektriksel direnci yüksek olup, yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı, vücut içerisinde uyumlu olarak yer alması, hidrofobik yüzey özelliği göstermesi, kimyasal olarak kararlı ve aşınmaya karşı dirençli olması filmin özellikleri arasındadır [22]. Ayrıca EBK filme katkılama yapmak elektriksel ve optoelektronik özellikleri geliştirmektedir [21]. Özellikle PDKBB yöntemi ile üretilen EBK film korozyona karşı direnci mükemmeldir [23].

2.4.5 EBK filmin kullanım alanları

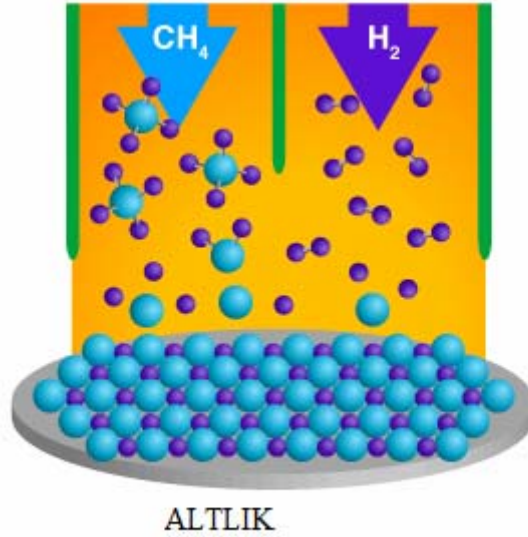
EBK film özellikleri biriktirme koşullarına bağlı olduğundan mekanik, kimyasal, optik ve elektrik uygulamalarında geniş yer bulmaktadır [18,20]. EBK film kızılötesi ışığı iyi oranda geçirdiğinden dolayı (Ge, ZnS, ZnSe) optikleri çizilmeye ve aşınmaya karşı korunmaktadır [8,20-22]. Ge optiklerini korozyon ve yağmur darbesinden, termal görüntüleme sistemlerinde Al camları çevreden gelebilecek zararlara karşı korumaktadır. Ayrıca prosesin biriktirme sıcaklığı düşük olduğundan plastikten yapılmış ürünlerin üzerine aşınma direncini geliştirmek amacıyla uygulanmaktadır [21-22] EBK kaplama iyi derecede termal iletkenliğe sahip olduğundan dolayı mikroelektronik cihazlarda soğutucu eleman olarak kullanılmaktadır [17]. Yüksek sertliğe sahip olmasından dolayı kesme ve takım aletlerinin kullanım ömrünü uzatmak ve yüzeyi aşınmaya karşı korumak amaçlı EBK film uygulanmaktadır [12,15]. Makine parçaları ve otomobil vites kutusu, motoru

atmosfer şartlarına maruz kaldığında parçalar zarar görebilme riskini önlemek için ve aşınma direncini geliştirmek için parçalar EBK film ile kaplanmaktadır [1,9,22,24]. Güneş panelleri üzerine gelen ışık miktarını olabildiğince az oranda yansıtmak ve verimliliği artırmak için EBK kaplama kullanılmaktadır [20,22]. Son 20 yıldan bu yana yapılan çalışmalarda; EBK film protez ve implant gibi medikal uygulamalarda da uygulanmaya başlanmıştır [1,22].

3. KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME

3.1 Tanım

Kimyasal buhar biriktirme, gazların kimyasal reaksiyona girmesi sonucu altlık yüzeyinde katı bir film tabakasının oluşturulmasıdır [25]. KBB yöntemi ile biriktirme prosesinde homojen gaz reaksiyonları ile Şekil 3.1’de gösterilen ısıtılmış altlık çevresinde meydana gelebilecek heterojen reaksiyonları içermektedir. Aktifleşmiş halde bulunan gaz moleküllerinin ısıtılmış halde olan altlığa taşınmasıyla beraber, paracıklar altlığa absorbe olur ve gaz-katı arayüzeyinde heterojen reaksiyonlar meydana gelmektedir. Isıtılmış altlık boyunca difüzyon ve birikme devam ederken, difüzyon sınırından geçemeyen yan ürünler sistemden uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 3.1 : Kimyasal buhar biriktirme [7].

KBB yöntemi eskilere dayanan bir vakum teknolojisidir. 1960’lı yıllarda KBB ile FBB yöntemleri birbirinden ayrılmış, KBB yarıiletken ve elektronik endüstrisinde ve kesme takım aletlerine uygulanmıştır. 1980’li yıllarda KBB ile elmas kaplamalar üretilmiş, 1990’lı yılların başı ile metal-organik KBB yöntemi ile seramik ve metal bazlı kaplamalar yapılmıştır. 1990’lı yılların devamında ise optik ve optoelektronik

uygulamalarda çok sık kullanılan bir yöntem olmuştur [1]. Günümüzde ise KBB teknolojisi uzay, askeri, bilim ve mühendislik uygulamalarında önemli bir role sahip olup; yarıiletkenler (Si, Ge) , güneşpanelleri, yalıtkanlar (SiO₂, AlN, Si₃N₄), metalik filmler, seramik fiberler, seramik matrisli kompozitler kaplanabilmektedir [7]. KBB'in en önemli avantajı kaplanan malzemenin her yönünü uniform olarak kaplaması, yüksek yoğunluk ve saflıkta malzeme üretimi, altlığa iyi oranda yapışma, kaplama parametreleri değiştirilerek morfoloji, kristal yapısının kontrol altında tutulabilmesidir [1,7]. Bunun yanında kimyasal gazlarla çalışıldığından yanıcı ve patlayıcı olabilir; sistemden ayrılan yan ürünler ise zehirli ve koroziv olabilmektedir [1]. Çizelge 3.1' de KBB prosesi temel olarak beş bölüme ayrılmaktadır.

Çizelge 3.1 : KBB prosesi [26].

Yöntem	Basınç (Torr)	Özellikler	Enerji
KBB	10 ⁻⁵ -760	İnorganik kaynak	Termal
Metal-organik KBB	10-760	Organik-metal kaynak	Termal
Foton KBB	10-760	Düşük sıcaklık	Işık
Plazma destekli KBB	0.01-10	Düşük sıcaklık	Plazma
Atomik katman epitaksi	0.01-760	Katman kontrolü	Termal/ışık

PDKBB yöntemi ile oluşan plazma, gazların parçalanması ve iyonize olmasını sağlamaktadır. Bu sayede düşük sıcaklıklarda bile büyüme hızı oldukça yüksektir [26].

3.2 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme

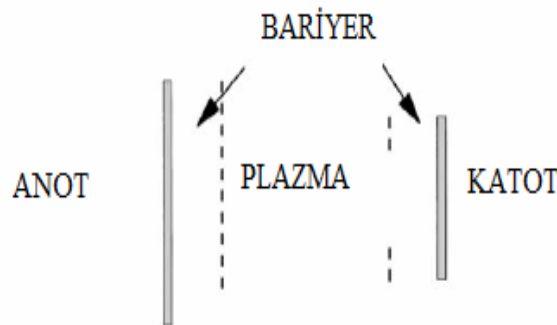
Düşük sıcaklık ve istenilen hızda birikmenin gerçekleşmesi için sisteme giren gazların aktifleştirme işlemi elektronların sahip olduğu enerji ile gerçekleştirilir. Sistemde yer alan gazlara yeterli miktar ve yüksek oranda voltaj uygulanınca

elektron ve iyonlardan oluşan bir plazma oluşur. Buhar ürünlerin iyonize olmasıyla ısıtılmış altlık ve altlık çevresinde heterojen kimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve film büyümesi gerçekleştirilir [7].

PDKBB prosesi doğrudan ya da uzaktan kontrol edilebilir. Doğrudan kontrol edilebilen PDKBB yöntemlerinde (rf, mikrodalga) taşıyıcı gazlar ve altlık plazma kaynağının içerisinde yer alır. Kontrol edilebilen PDKBB metodlarında ise plazma, biriktirme zonundan ayrı bir yerde üretilmektedir. Bu yöntemle filmler plazma içerisinde yer alan enerji dolu iyon ve elektronlar tarafından verilebilecek zararlar tarafından korunmuş olur. Plazma sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları homojen gaz fazında çarpışmalar ve heterojen olarak yüzeyde meydana gelen etkileşimler olarak iki türde sınıflandırılabilir [7].

3.2.1 Radyo frekansı kimyasal buhar biriktirme

RF-KBB yöntemi çok sık kullanılan oldukça basit, kolay, ucuz ve düşük sıcaklıklarda çalışılabilen bir prosestir [20]. Laboratuvar ortamında en sık kullanılan yöntemlerden biri olup, reaktör içerisinde değişik yerlerde iki elektrot bulunmaktadır. Şekil 3.2’ de gösterildiği gibi RF güç kaynağı, genellikle altlığın sabitlendiği elektrota bağlanmaktadır; diğer elektrot ise topraklanmaktadır ve gazların yüksek frekansta elektrik alana maruz bırakılmasıyla bu iki elektrot arasında plazma oluşmaktadır [17]. Plazma içerisinde bulunan elektronlar iyonlardan daha yüksek hıza sahip olduğu için iyon fazlalığı oluşur ve bu fazlalık elektrotların çevresinde bir bariyer oluşturmaktadır.



Şekil 3.2 : RF-KBB plazma oluşum mekanizması [6].

Plazma elektrotlara doğru pozitif bir voltaj oluşturur. Elektrotlar çevresinde oluşan bariyerler sayesinde rf voltajı ikiye bölünmektedir. Küçük kapasitanslı altlık olan

elektrot büyük bias voltaj değerine sahiptir. EBK film biriktirmek için plazma düşük basınç değerlerinde oluşturulmalı; yüksek basınç değerlerinde ise iyonlar hızla çarpışacağı için enerji kaybına uğramaktadırlar [6].

Diğer KBB proseslerine bakıldığında birçoğu 600°C ve yukarı sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Bu yüksek sıcaklık değerlerinde polimerler, takım aletleri, düşük ergime noktasına sahip metalik filmler depolanamaz. Düşük sıcaklık değerlerinde işlem görebilmesi, birikme hızının yüksek olması ve mikroyapının kontrol edilmesinden dolayı RF-KBB yöntemi oldukça avantajlıdır [17]. Bu yöntemle üretilen EBK filmlerin sertliği oldukça yüksek, korozyona dayanıklı ve kızılötesi geçirgenliği oldukça mükemmeldir [23]. Ayrıca değişik ölçü ve şekillerde olan altlıklar uniform olarak kaplanabilmektedir [20]. Bunun yanında dezavantaj olarak yüksek sıcaklıklarda filmin yapısında termal bozulma ve içsel gerilmeler artabilir [20]. RF-KBB ile üretilen yalıtkan, yarıiletken, iletken ince filmler elektrik ve optik uygulama alanlarında sıkça kullanılmaktadır [25].

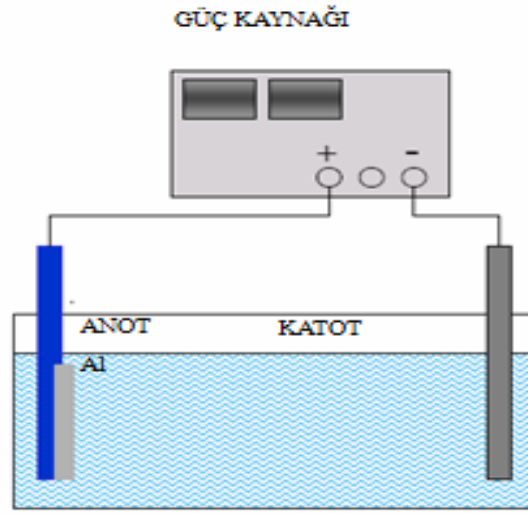
RF-KBB ile üretilen EBK filmler sertliği ve geçirgenliği oldukça iyidir. İşlem sıcaklığı 300°C' den düşük olması ve altlıklara iyi oranda yapışmasından dolayı oldukça avantajlıdır; ayrıca filmin yapısını etkilemeden mekanik ve optik özellikler değiştirilebilmektedir. RF-KBB metotunda bias voltajı ve gaz basıncı önemli parametrelerdir [27]. Bias voltajı elektrotlar arasında meydana gelen plazma içerisinde yer alan elektron ve iyonların mobilitesini artırarak altlığa doğru hızlı bir şekilde iyonların bombardımanını sağlamaktadır [28] Bias voltajı, enerji dolu iyonların birikme sırasında plazmadan filme transfer olmasıyla ilişkilidir. Bias voltajındaki artış plazmada enerji dolu iyon artışı demektir ve bu sp^3 oranı ile hidrojen miktarına bağlıdır [27]. İyon bombardımanı sayesinde EBK filmin sp^3/sp^2 oranı yüksek olup, filmin polimer gibi yumuşak olması engellenmektedir [28]. Düşük bias voltajında film polimerik karakterde olup oldukça yumuşaktır, yüksek bias voltajında film grafit tarzı yapıdadır [27,29]. Bu yüzden biriktirilen filmin EBK karakterinde olması için orta dereceli bias voltajı seçilmelidir. Bias voltajın artmasıyla mekanik özelliklerde gerileme ve sertlikte azalma görülmektedir [27].

Biriktirilen filmin yapısını etkileyen ikinci bir parametre sıcaklıktır. Sıcaklık değeri 450-650K arası olmalıdır. Altlık sıcaklığı yüksek olursa biriktirilen film grafit'e dönüşür, sp^2 oranı artar ve film tabakasında bozulma görülmektedir. Altlık sıcaklığı çok düşük olursa film polimer gibi çok yumuşak olmaktadır [28]. EBK filmin

özellikleri hidrokarbon ve yardımcı gazlara bağlıdır. Hidrokarbon yanında yardımcı olarak kullanılan argon gazı hidrokarbonun kolay parçalanmasını sağlamaktadır. Ayrıca argon ilavesiyle EBK filmin özellikleri gelişmekle beraber, sp^3/sp^2 oranı etkilenmekte ve filmde meydana gelen gerilimleri azaltmaktadır [27,29]. Plazma içersinde hidrokarbon yanında özellikleri geliştirmek için hidrojen, oksijen ve helyum katılabilmektedir. Hidrojen atomik halde bulunup EBK filmi ve sp^3 yapısını kararlı halde tutmaktadır, oksijen ise filmin büyümesini ve kalitesini geliştirmektedir [19].

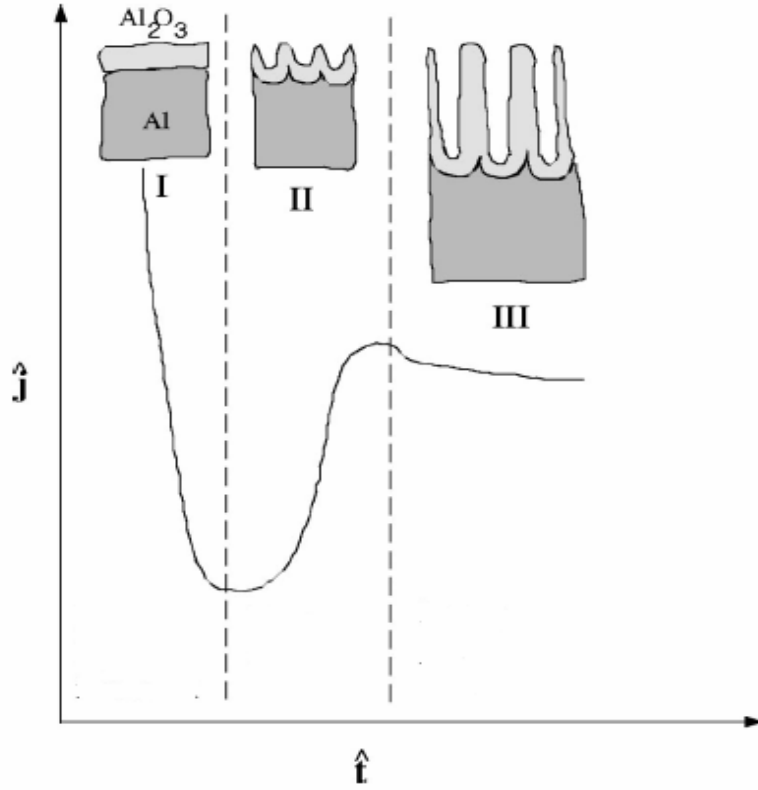
4. ANODİZASYON

Alüminyum, titanyum, niyobyum, tungsten, zirkonya gibi metaller üzerinde elektrokimyasal yolla oksit film büyütülmesine anodizasyon denilmektedir. Al yüzeylere anodizasyon yöntemi uygulanmaya 1923 yılında başlanmıştır [30].



Şekil 4.1 : Anodizasyon düzeneği [31].

Şekil 4.1’de ki düzende görüldüğü gibi anodizasyon hücresinde çalışılan alüminyum parçası güç kaynağının (+) yerine anot olarak bağlanmakta, (-) yerini ise katot oluşturmaktadır. Katot olarak karbon, kurşun, nikel, paslanmaz çelik levhalar kullanılmaktadır. Güç kaynağı çalıştırılması ile iyonlar metal yüzeyine giderek oksit tabakası oluşur. Elektronlar tekrar katota döndüğünde hidrojen iyonları hidrojen gazı olarak açığa çıkmaktadır [31].



Şekil 4.2 : Al anodizasyonu sırasında akım yoğunluğu- zaman ilişkisi [30].

Al anodizasyonu Şekil 4.2’de ki gibi üç basamaktan oluşmaktadır.

- 1.Voltaj uygulandığında Al yüzeyinde meydana gelen alüminyum oksit bariyer katmanının oluşması
2. Oksit ile elektrolit ara yüzeyinde ufak çatlakların görülmesi ve bunların por şeklini almaya başlaması
3. Anodizasyonun ilerlemesi ile por oluşumunun hızlanması [30-32].

Alüminyum üzerinde anodizasyon ile alüminyum oksit oluştuğunda hacimsel olarak %2 oranında bir artış görülmektedir. Oksit içerisindeki Al^{+3} iyonları, akım sayesinde hareket edebildiklerinden bazı iyonlar oksit-elektrolit ara yüzeyindeki oksit oluşumuna katılmadan çözeltiye geri dönmektedir. Ayrıca oksit ile çözelti ara yüzeyindeki hidrojen reaksiyonları gerçekleşirken oksit tabakası kalınlaşmaktadır [32-33].

4.1 Okzalit Asit Anodizasyonu

Anodizasyon sırasında kullanılan okzalit asit, sülfürik asit gibi çözünmediğinden ve miktarında bir azalma olmadığından düşük sıcaklık değerlerinde Al metali üzerinde oldukça kalın, yoğun ve yüzeyi düzgün bir oksit tabakası oluşmaktadır. Okzalit asit tek başına kullanılabileceği gibi sülfürik asit yardımı ile kullanılmaktadır. Nanomalzeme yapımında çok sık kullanılan AAO tabakası üretmek için okzalit asit ile iki basamaklı anodizasyon yapılmaktadır. Anodizasyon parametreleri arasında uygulanan voltaj arttıkça geçen akım yoğunluğu da artmaktadır ve çözeltinin konsantrasyonu ile por çapı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Anodizasyon sırasındaki voltajın değişmesi ile por çapları da değişmektedir. Anodizasyon sırasında yüksek voltaj seçildiğinde por duvarlarında incelme ve düzgün sıralanmamış nanoyapılar görülmektedir. Okzalit asit ile anodizasyon sonucu oluşan porların çapları 4 nm-420 nm arası değişmekte, film kalınlığı ise 0.1 μm -300 μm arasındadır [35]. Okzalit asit diğer sülfürik, fosforik, kromik asitlere göre daha az korozyon ve elde edilen kaplamalar daha yoğundur. Diğer asitler ile anodize edilmiş kaplamalara nazaran okzalit asit ile üretilen kaplama yüzeyi oldukça pürüzsüz ve düzgündür. Anodizasyon işlemini gerçekleştirmek için yüksek sıcaklıklara gerek yoktur. Ama okzalit asidik çözelti içerisindeki okzalit konsantrasyonu çok düşük ise; kalın bir kaplama tabakası elde etmek için yüksek voltaj değerlerinde işlem görmesi gerekmektedir. Anodik filmin kalınlığı ve özellikleri akım yoğunluğu, anodizasyon zamanı, sıcaklık, voltaj ile değişmektedir [36]. Bu parametrelerdeki artış por çaplarını genişletebilir ve akım yoğunluğunu keskin bir şekilde arttırmaktadır [35].

4.2 Anodik Tabaka Oluşum Mekanizması ve Özellikleri

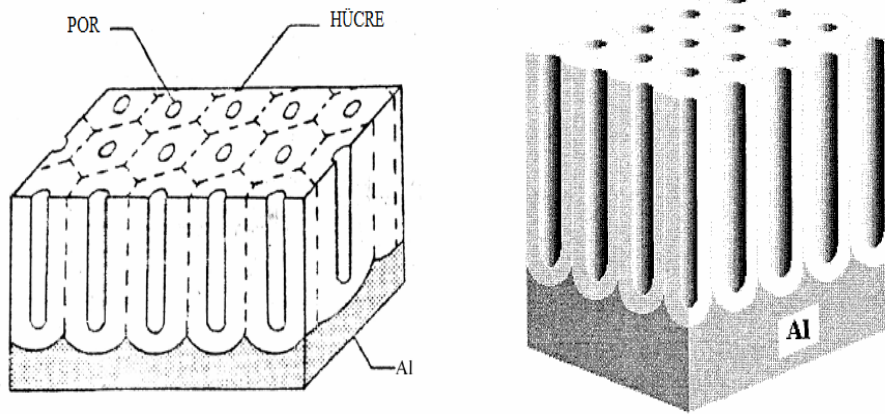
Nanoboyutta malzeme üretmek için yoğun bir şekilde kullanılan alüminyum anodik oksit tabakasının üretimi teknolojik olarak basit ve ucuzdur. AAO tabakası, ticari olarak alınabileceği gibi laboratuvar şartlarında da hazırlanabilmektedir. Ticari olarak alınan AAO tabakalarda ki por boyutları ile ihtiyaç duyulan por boyutu arasında fark olabileceğinden laboratuvar şartlarında sülfürik, okzalit, fosforik asitler yardımıyla anodizasyon yöntemi ile üretmek bahsedilen sorunların üstesinden gelmek için bir yoldur [37]. Nanoboyutlu malzemelerin son zamanlarda ilgi çekmesi ve bunların düzgün sıralanmış olarak üretilmesi gerektiğinden AAO tabakası kullanılmaya

başlanmıştır [38]. AAO bir boyutlu malzemelerin sentezlenmesinde ve bunların por çaplarının kontrol altında tutulmasında son derece önemlidir [39,40]. Ayrıca AAO tabakası kullanılarak üretilen filmler yüksek büyüme hızına sahiptir [41]. İki farklı yöntemle AAO tabakası oluşturulmaktadır.

1. Al metali, nötr veya bazik çözelti içinde anodize edildiğinde düz ve porsuz bir yapı elde edilmektedir.

2. Asidik çözelti kullanılarak anodizasyon ile derin porlar, birkaç mikron uzunluğunda mikron çapı üretilmektedir.

AAO tabakası genellikle sülfürik, fosforik, kromik ve okzalit asitle üretilmektedir [31]. Alüminyum parçası asidik çözeltiye daldırılarak anodik olarak oksitlendiğinde birbirine paralel, çapları uniform ve düz yapıda sıralanmış porlu bir yapı oluşmaktadır [41]. AAO tabakası petek şeklinde olup, birbiri ardına dizilmiş kolonsal hekzagonal hücrelerden oluşmaktadır. Hekzagonal olarak birbiri ardına sıralanmış petek tarzı yapı okzalit asit çözeltisi sayesinde elde edilmektedir. AAO tabakası alüminyum üzerine kolay oluşturulabildiğinden, uniform dizildiğinden ve anodizasyon parametreleriyle numune özellikleri değiştirilebildiğinden dolayı oldukça avantajlıdır [38]. Özellikle hücre ve por ölçüleri banyo kompozisyonuna, sıcaklık ve voltaja bağlıdır [31]. Porların çapları ve birbirlerine olan uzaklıkları asidin pH'ı ile ilgilidir [32]. AAO tabaka yapısını etkileyen diğer bir parametre olan akımın değiştirilmesi ile porlarda değişip çeşitlenmektedir [42].



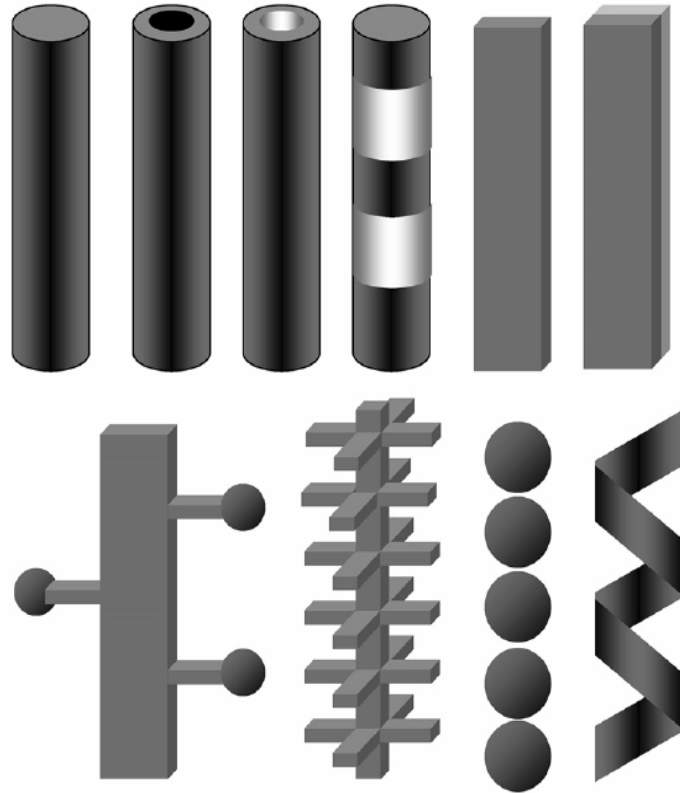
Şekil 4.3 : Anodik alüminanın porlu yapısı [30].

Hücre çapı 50-300nm arasında olup, por çapı hücre çapının 1/3 ile 1/2 oranındadır [31]. İki basamaklı anodizasyon yöntemiyle uniform şekilde petek tarzı yapıyı elde

etmek daha kolaydır [38,43-44]. Çünkü porların çapları nanometre ölçüsünde olduğundan, porlara biriktirme sırasında çeşitli metaller kaçabilme riski vardır [38]. AAO tabakası kullanılarak metalik/yarı iletken/polimer nanoteller, karbon nanotüpler, nanonoktalar, DNA veya enzim düzenli yapıları oluşturulmaktadır [41]. Ayrıca hücresel yapıya sahip olduklarından dolayı polarizör, manyetik hafıza kartı, mikroelektronik sistemlerde kullanılmaktadır [42].

5. NANOTEKNOLOJİ VE NANOBOYUTLU MALZEMELER

Nanoteknoloji, 1-100nm arasında üretilen malzemeler ve bunların geliştirilmesini amaçlar. Nanoteknoloji başka bir deyişle nanoboyutlu malzemelerin dizaynı, karakterizasyonu, üretimi ve nanoyapıların uygulanmasını içermektedir. Nanoteknoloji de son yıllarda araştırılan en önemli gelişmeler Şekil 5.1’de gösterilen karbon yapılarla ilgilidir. En çok ilgiyi çeken nanoyapılardan biri üstün ve ilginç elektronik ve mekanik özellikler gösteren karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüplerin çapları 0.7 nm’den küçük olup, uzunluğu biriktirme süresine bağlı olarak değişip birkaç yüz mikronu bulabilmektedir ve çelikten 30 kat daha dayanıklıdır [45].



Şekil 5.1 : Değişik karbon nanoyapıların gösterimi [46].

Diğer bir nanomalzeme grubu olan nanoteller yarıiletken, metalik olabildikleri gibi KBB yöntemi veya atomik katman biriktirme (ALD) ile üretilmektedir. Nanoteller

daha çok elektronik ve MEMS uygulamalarında kullanılmaktadır. Nanoteller ayrıca iyi derecede yüzey özelliklerine sahiptir [45]. Nanotüpler, nanoteller, nanofiberler gibi bir boyuttaki nanoyapıların fiziksel özellikleri, yapısı ve uzunluğu kontrol edilebilmektedir [46].

Nanoboyutta üretilen malzemelerin, yüzey alanında artış ve kuantum özelliklerinin daha baskın hale gelmesinden dolayı normal boyutta üretilen malzemelerden beklenmedik değişik sonuçlar göstereceği tahmin edilmektedir [47]. Nanoyapıların şekil ve ölçüleri kontrol altında tutulabilmektedir. Malzeme boyutu nano mertebesine indirildiği zaman malzemelerin toplam enerjisi, yapısı, elektronik, mekanik, optik ve manyetik özellikleri değişmektedir [48]. Ayrıca sistemin boyutlarında azalma görüleceğinden, hacim başına artan yüzey alanında atomların yoğunlaşması görülmektedir [45,48]. Nanoboyuttaki yüzey alanı, mikron seviyesindeki yüzey alanının üç katıdır. Mikron seviyesinden nano mertebesine indirgenen malzemelerde boşluk mekanizması azalmakta ve yüksek oranda içsel gerilimler meydana gelmektedir [46]. Ayrıca yüksek sertlik ve kararlı bir yüzey elde edilmektedir [48].

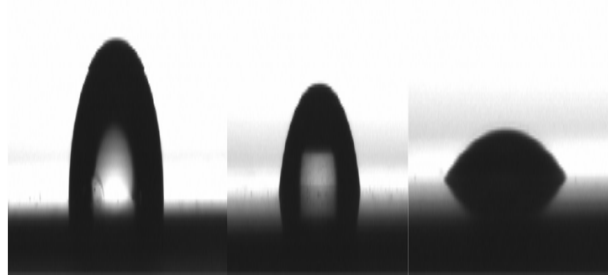
Nanoyapılar en çok elektronik uygulamalarda, tıp alanında, enerji, yakıt hücre, batariler, güneş panelleri, bilgi depolama cihazları, sensörlerde kullanılmaktadır [46,47,49]. Nanoyapıların karakterizasyonu sırasında morfolojisi, kristal yapısı, kimyasal yapısı ve elektronik özellikleri etkilidir [46]. Nanoteknoloji alanında nanomalzeme geliştirme, karakterizasyon, nanoboyutta mikro ve makro boyutlar arasında yaşanan farkların nedeni, proses gelişimi, modelleme, simülasyon, uygulama geliştirme devam eden araştırmak kollarıdır [45].

5.1 Elmas Benzeri Karbon Kaplama ile Yapılan Örnek Çalışmalar

Elmas benzeri karbon kaplama diğer uygulama alanlarına kıyasla biyomedikal uygulamalarda kullanımı oldukça kısıtlıdır ve literatürde sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Normal şartlar altında elmas benzeri karbon film, hidrofobik özellik göstermektedir; şimdiye kadar yapılan çalışmalarla hidrofobik özellik yüzeyin bir plazma ortamına maruz kalmasıyla ya da katkılama yöntemiyle hidrofilik özellik kazandırılmıştır [4].

Y.Yin ve arkadaşlarına göre elmas benzeri karbon kaplama düzgün bir yüzeye sahip olduğundan, yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayısı özelliklerini gösterdiğinden filmin, biyomedikal uygulamalar için uygun olduğu düşünülmüştür [4].

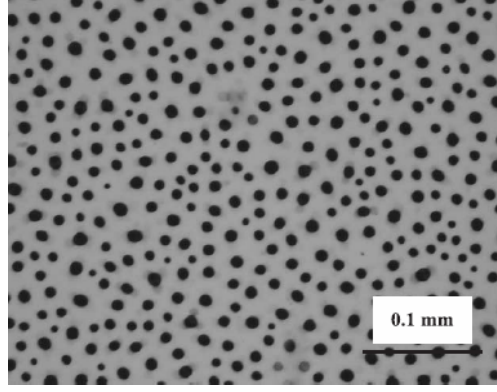
Bu bağlamda Si altlıklar kullanılarak bunların üzerlerine katodik ark biriktirme yöntemi ve magnetron sıçratma yöntemleriyle elmas benzeri karbon kaplama biriktirilmiştir. Islatma açıları ölçüldüğünde sırası ile katodik ark biriktirme yöntemi ile üretilmiş filmin 80° , magnetron sıçratma ile üretilmiş filmin ise 100° olduğu görülmüştür. Islatma açılarını azaltmak amacıyla ilk olarak 60 sn süre ile 250 V'da Ar gazı plazması uygulanmış, üçüncü işlemde ise ikinciye ilave olarak %10 O₂ gazı ilavesi yapılmıştır. İkinci işlem yani Ar gazı plazması ile ıslatma açıları 60° , 50° 'ye düştüğü, üçüncü işlemde ise ıslatma açılarının her ikisinde de 20° 'ye ulaştığı görülmektedir [4].



Şekil 5.2 : Islatma açıları [4].

Yapılan çalışmada Şekil 5.2' de görüldüğü gibi hidrofobik yüzeyden, hidrofilik yüzey elde edilmesini oksijen plazması ile yüzeye kolay tutunan ürünlerin oluşmasıyla, C-O bağının hidrofobik özelliği azalttığı yönünde bir açıklama getirilmiştir [4].

Sunny C.H. Kwok ve arkadaşlarının çalışmasına göre ıslatma açısı, elmas benzeri karbon kaplamaya Şekil 5.3' de gösterildiği gibi filmin içerisine fosfor katkılanmasıyla azaltılmıştır [3].



Şekil 5.3 : Fosfor katkılanmış elmas benzeri karbon kaplama [3].

Elmas benzer karbon kaplamanın fosfor katkılanmadan önceki ıslatma açısı 74.9° iken, katkılama ardından ıslatma açısı 16.9° 'ye kadar azalmıştır. Islatma açısının azaltılmasının protein (albumin) emiliminde avantajlı olacağı düşünülmektedir [3].

Bu yöntemler haricine anodizasyon yöntemiyle nano mertebesinde porlar oluşturup, porların içerisini RF-KBB yöntemi ile doldurup, anodik oksidi çözdükten sonra geriye kalan nanodesenli yapıyla hidrofilik yüzey elde edilmesine literatürde önceden rastlanmamıştır ve bu ilk kez denenmiş bir yöntemdir. Elde edilen nano desenli yapılar, elmas benzeri karbon kaplama filmin vücutta sorunsuz yer alabileceğinden dolayı vücut içerisinde ilaç taşınımında ve temiz kalması gereken optik yüzeylerde kullanılabileceği düşünülmektedir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

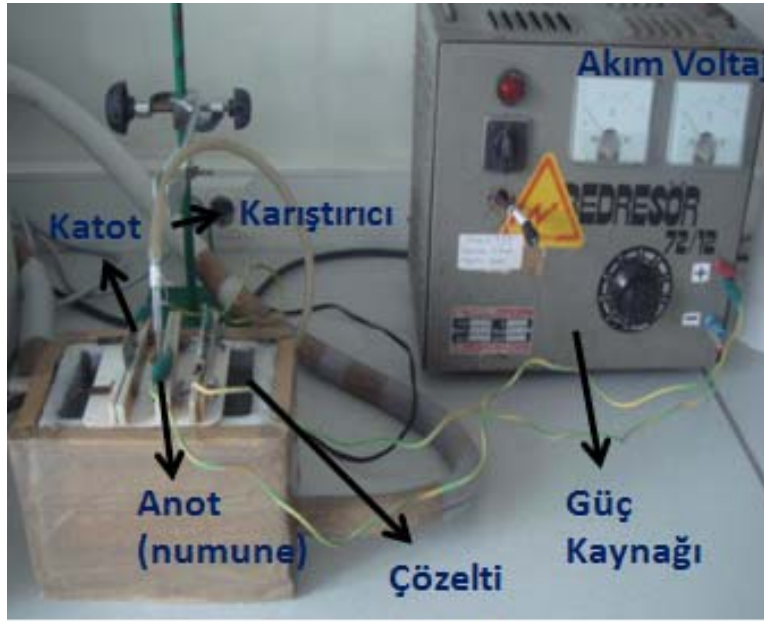
Bu çalışmada ilk olarak Si altlıklar kullanılarak RF-KBB yöntemi ile EBK film parametreleri optimize edilmiş, kaplama kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. Daha sonraki aşamalarda 1050 Al numunelerin yüzeyinde anodizasyon yöntemiyle nano mertebesinde porlar meydana getirilmiş, bunların içerisi EBK film ile doldurulmuştur. Elde edilen numuneler PVC polimer filme 140°C etüvde iki saat bekletilerek yapıştırılıp, NaOH (sodyum hidroksit) yardımıyla anodik oksit tabakası çözündürülmüş ve EBK nanodesenli yapılar elde edilmiştir. Çalışmanın amacı RF-KBB ile biriktirilen EBK nanodesenli yapıların hidrofobik olan yüzey özelliğini hidrofilğe çevirmek ve böylelikle ıslatma açısını düşürmektir. Karakterizasyon için Si numunelerin üzerine kaplanan elmas benzeri karbon kaplamanın kaplama kalınlığı, anodizasyon sırasında oluşan porların ve nanodesenli yapıların çapları SEM ile, oluşan filmlerin kimyasal yapısı Raman Spektroskopisi, ıslatma açıları Temas Açısı Ölçüm Cihazı, filmin ve nanodesenli yapıların geçirgenlikleri Fır Spektroskopisi ile incelenmiştir.

6.1 Numune Hazırlama İşlemi

EBK kaplama parametrelerini belirlemek için (100) yönünde yönlenmiş silisyum altlıklar ultrasonik titreşim temizleme yöntemi kullanılarak alkol ve saf su ile temizlenmiştir. Çalışmanın devamında kullanılan Al numuneler ilk etapta; alkol ve saf su ile temizlenmiş bunun sonucunda yüzeyde kirlilik ve inklüzyonların kaldığı görülmüştür. Al metal yüzeyinde var olan çizikleri ve inklüzyonları yok etmek, daha kaliteli bir yüzey elde etmek amacıyla 55°C' ye ısıtılmış NaOH içersinde 2 saniye süre ile işleme tabi tutulmuş ve ardından saf su ile temizlenmiştir. Bunun ardından nitrik asit içersinde beş dakika bekletilmiş, saf su ve alkolle temizlendikten sonra numune yüzeyleri kurutulmuştur.

6.2 Anodizasyon İşlemi

Anodizasyon sırasında, 1050 Al numuneleri anot, iki tane paslanmaz çelik ise güç kaynağına katot olarak bağlanmıştır. Şekil 6.1’ de anodizasyon düzeneği gösterilmiştir. Çözelti olarak % 0.3 okzalit asit kullanılmıştır. Anodizasyon sıcaklığı 20°C olup, 70 V’da 2.5 dakika süre ile anodizasyon yapılmıştır. Anodizasyon süresi olarak 2.5dakika, 5dakika ve 10 dakika süreleri denenmiştir. Anodizasyon sırasında geçen akım 2.5A ile 3A arasındadır.



Şekil 6.1 : Anodizasyon düzeneği.

6.3 Kaplama Parametreleri

Kaplamalar Şekil 6.2’ de görülen TSU-HF450/PDKBB350/MMPS201C model plazma destekli kimyasal buhar biriktirme sistemi ile üretilmiştir.



Şekil 6.2 : RF-KBB sistemi.

Şekil 6.3 ‘de gösterilen metan ve argon gaz karışımlarından oluşan plazma içerisinde numuneler üretilmiştir.



Şekil 6.3 : RF-KBB sistemi ile üretilen plazma.

6.3.1 Si numunelerin kaplama parametreleri

Kaplama parametrelerini belirlemek için Si altlıklar kullanılarak Çizelge 6.1’de gösterilen parametrelerle denemeler yapılmış, en uygun olan parametre seçilmiştir.

Çizelge 6.1 : EBK filmlerin kaplama parametreleri.

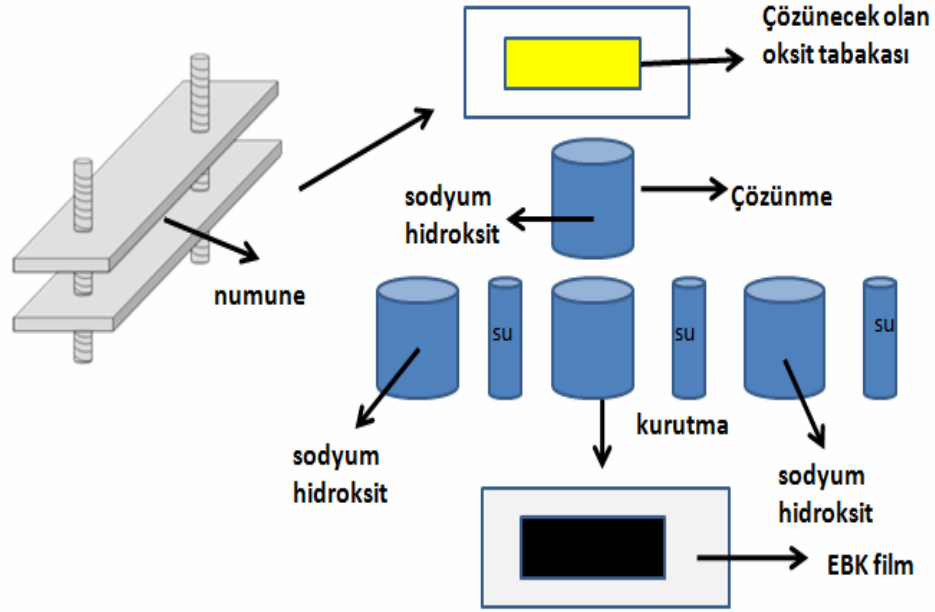
Numune	Gazlar	Gaz basıncı	Self bias	Güç	Kaplama süresi	Kaplama kalınlığı
1	142 sccm CH ₄	2 Pa	300 V	22 W	2 saat	410- 440 nm
2	194 sccm CH ₄	3 Pa	400 V	40 W	2 saat	600-650 nm
3	190 sccm CH ₄	3 Pa	600 V	100 W	2 saat	990 nm
4	197 sccm CH ₄	3 Pa	820 V	190 W	2 saat	1.3 µm
5	205 sccm CH ₄ - 98 sccm Ar	3 Pa- 1 Pa	820 V	200 W	2 saat	1.5 µm

Si altlıklar üzerinde optimizasyon için yapılan kaplama denemelerinde en uygun olanının beş numaralı parametreler olduğuna karar verilmiştir. Bunun nedeni hem istenen kalınlığa ulaşılmış, hem de diğer parametrelerle elde edilemeyen siyah renk beş numaralı parametre ile üretilebilmiştir.

6.3.2 Al numunelerin kaplama parametreleri

Al numuneler vakum içersinde kaplama yapılmadan önce son numune yüzey temizleme işlemi olarak sadece Ar gazı yardımıyla bir plazma oluşturulmuştur. Plazma oluşturmak için 202 sccm Ar gazı (1.4 Pa), 5 dakika süre ile 200 W güç parametreleri kullanılmıştır. Temizleme işlemi ardından sisteme metan verilmekle beraber, argon miktarı azaltılmıştır. Argon gazı, metanın parçalanmasını kolaylaştırmakla beraber, plazmayı daha kararlı hale getirmektedir.

Al numunelerin kaplama parametreleri ise; 205 sccm metan ile 98 sccm Ar gazlarıdır. Bunlar sırası ile 3.5 Pa ile 1.5 Pa değerlerine karşılık gelmektedir. Plazmayı oluşturmak için 200 W güç uygulanmış, kaplama süresi iki saat tutulmuştur. Bunun yanında bias voltajı 860 V ile 910 V arasında olmaktadır.



Şekil 6.4 : Kaplama sonrası yapılan işlemler.

Kaplama ardından EBK film, PVC tabakasına yapıştırılmış ve NaOH çözeltisi kullanılarak anodik oksit tabakası çözündürülüp, nanodesenli yapı elde edilmiştir. Üretilen EBK filmler ve PVC tabakası ilk olarak iki paslanmaz çelikten yapılmış kısıklı bir sistem içerisine konulup, 140°C' ye ayarlanmış etüvde iki saat bekletilmiştir. Filmin PVC filme homojen yapışması çok önemlidir; yoksa NaOH çözeltisi içerisinde filminde çözünme tehlikesi vardır. Homojen bir yapışma elde edildikten sonra NaOH çözeltisi içerisinde anodik oksit tabakanın çözünmesi 8 saat sürmüştür. Çözünmenin ardından iyi bir yüzey elde etmek ve karakterize etmek amacıyla son bir temizlik adımı olan üç kez temiz NaOH çözeltisi hazırlanmış, her bir adımda saf su ile yıkanmıştır ve ardından alkolle temizlenmiştir. Porların zarar görmemesi ve numunenin ıslak kalmaması nedeniyle numune kurutulmuştur. Numuneler böylelikle karakterizasyon işlemleri için hazır hale gelmiştir.

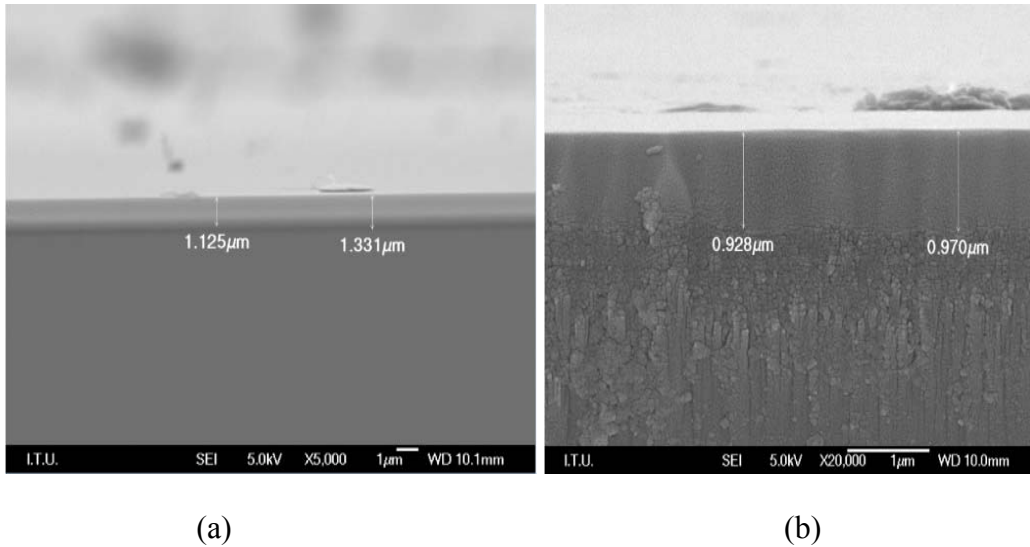
6.4 Kaplama Karakterizasyonu

Si numunelerin kaplama kalınlık ölçümleri, anodizasyon sırasında oluşan porların çapları ve nanodesenli yapıların çapları taramalı elektron mikroskobu ile kimyasal analizleri raman spektroskopisi, hidrofobik ve hidrofilik yüzey özellikleri ıslatma temas açısı ölçüm cihazı ve ışık geçirgenlikleri fır analiz cihazlarıyla karakterize edilmiştir.

6.4.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

6.4.1.1 Si numunelerin taramalı elektron mikroskobu incelemeleri

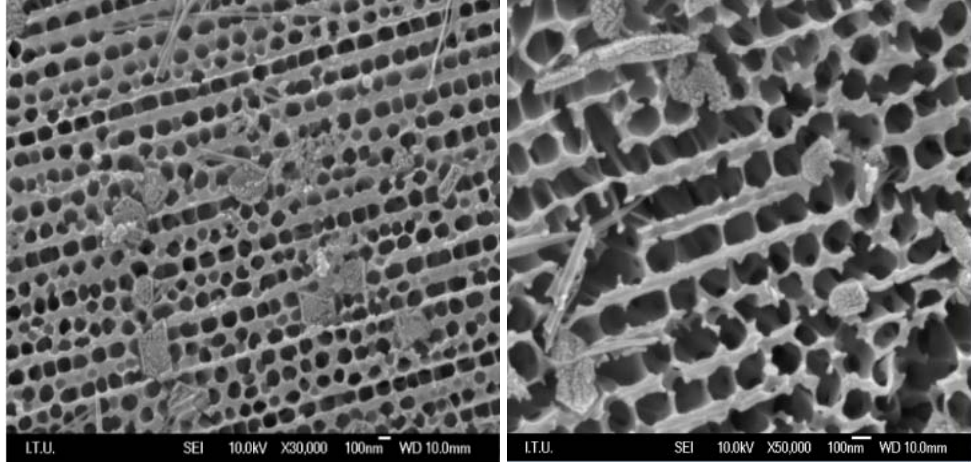
Üretilen EBK filmler, Jeol marka JSM-7000F modeli taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. İlk olarak Si altlıklar kullanılarak, filmin parametrelerini optimize etmek amacıyla yapılan deneylerde yanal kesit alanından kaplama kalınlığı ölçülmüştür. Şekil 6.5' te Si altlık üzerine biriktirilen EBK filmin yanal kesit alanından örnekler gösterilmiştir. Buna göre kaplama kalınlıkları $0.9\ \mu\text{m}$ ile $1.3\ \mu\text{m}$ arasındadır.



Şekil 6.5 : Si altlıklar üzerine biriktirilen farklı kalınlıklarda elmas benzeri karbon kaplama örnekleri (a) $1.3\ \mu\text{m}$ (b) $0.9\ \mu\text{m}$.

6.4.1.2 Al numunelerin taramalı elektron mikroskobu incelemeleri

Anodizasyon sırasında düzgün ve birbiri ardına sıralı porları oluşturmak için zaman ve temizlik parametrelerine dikkat edilmelidir. İlk bölüm denemelerde Al numuneler sadece alkol ve saf su ile temizlenip 2dakika, 5dakika ve 10dakika sürelerinde anodizasyon yapılmıştır. Şekil 6.6' da farklı sürelerde yapılan anodizasyon ve por çapları gözükmemektedir.

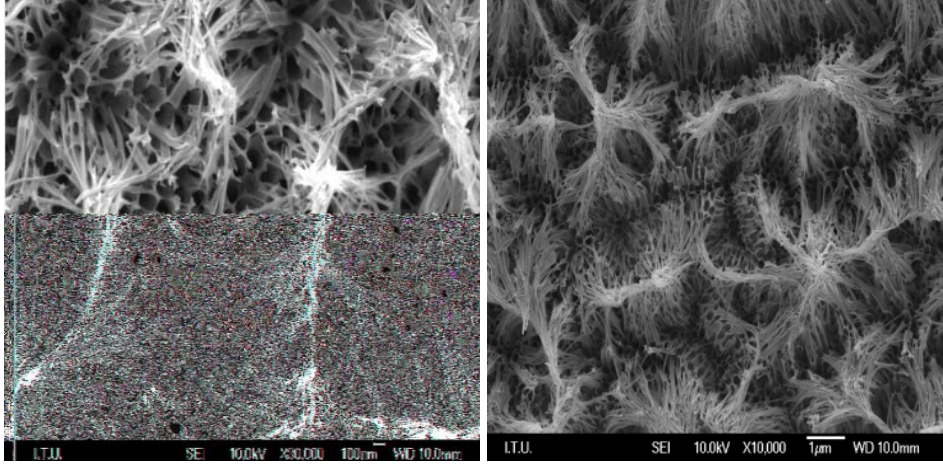


(a)

(b)

Şekil 6.6 : Saf su ve alkolle temizlenmiş Al numunelerin farklı zamanlarda yapılmış anodizasyon görüntüleri (a) 5 dakika (b) 10 dakika.

Şekil 6.6 (a)' da sadece saf su ve alkolle temizlenmiş Al yüzeyler beş dakika süresince anodize edilmesiyle, inklüzyon oluşmaya başladığı görülmüştür. Şekil 6.6 (b)' de ise anodizasyon süresinin on dakikaya çıkartılmasıyla porların genişlediği ve birbirlerinden koptuğu ve kirliliklerin arttığı görülmüştür. Alkolle temizlenmiş Al numunelerin 5 dakika ve 10 dakika zaman parametrelerini kullanarak yapılan porların ilerleyen deneyler için uygun olmadığına karar verilmiştir. Bir sonraki aşama olarak ise numune yüzey temizleme parametresini değiştirip, zaman parametresi sabit tutulmuştur. Al yüzeyi sodyum hidroksit ve nitrik asitle temizlenmiş olup, zaman parametresi olan 5 dakika ve 10 dakika sabit kalmıştır. Şekil 6.7 (a)' da 5 dakika anodize edilmiş porların üzerinde kristal tarzı yapıların oluştuğu, anodizasyon süresinin 10 dakikaya çıkartılmasıyla porların üzerindeki kristal tarzı yapıların arttığı gözlenmiştir ama inklüzyonların yok olduğu görülmüştür.

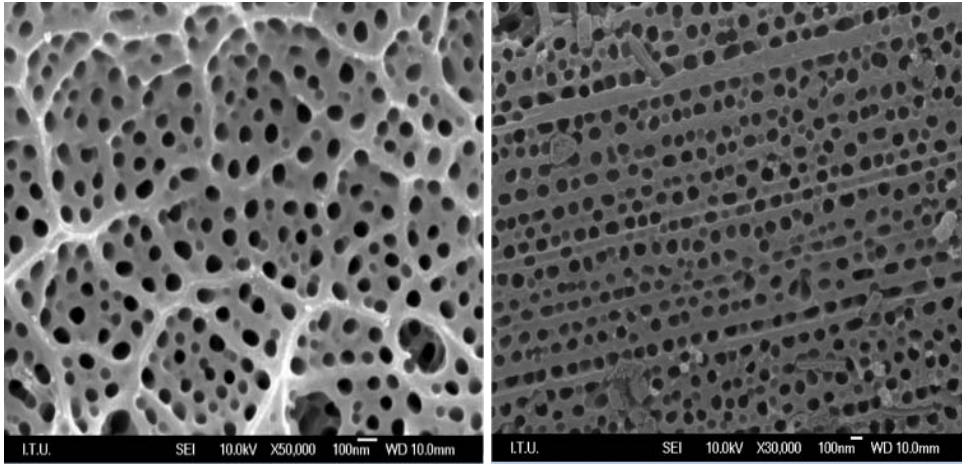


(a)

(b)

Şekil 6.7 : NaOH ve nitrik asitle temizlenen Al yüzeylerin anodizasyon görüntüleri (a) 5 dakika (b) 10 dakika.

Bu bağlamda 5 dakika ve 10 dakika zaman parametrelerinin anodizasyon için uygun olmadığı görülmüştür; NaOH ve nitrik asitle temizlenen yüzeylerin alkol ve saf su ile temizlenenlerden daha iyi ve kaliteli olduğu anlaşılmıştır.



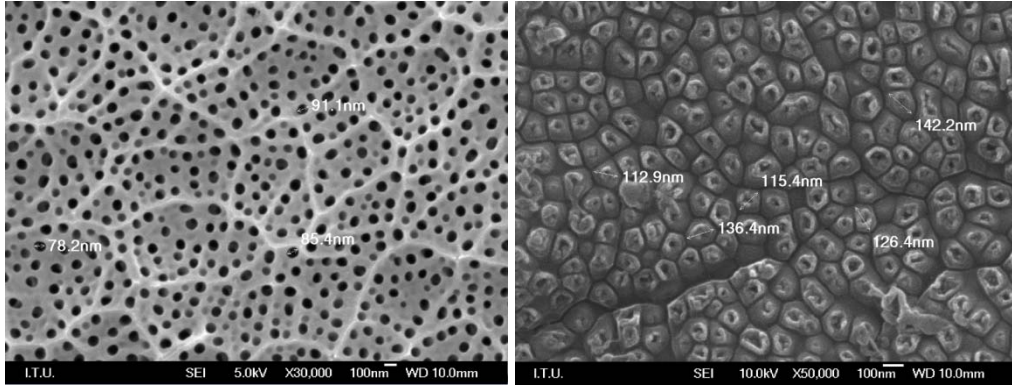
(a)

(b)

Şekil 6.8 : 2 dakika ile yapılan anodizasyon SEM görüntüleri (a) NaOH ve nitrik asit (b) saf su ve alkol.

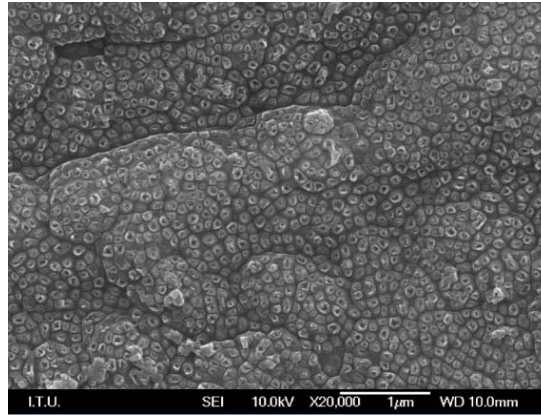
Şekil 6.8’ de anodizasyon zaman parametresi olarak 2 dakika denenmiştir ve bir önceki 5 dakika, 10 dakika ile yapılan denemelerde görülen porların genişlemesi, kristal yapılar, intermetaliklerin çökmesi ve zaman arttıkça bunların genişlemesi gibi sorunlarla karşılaşılmamıştır. En temiz yüzey ve por dağılımı NaOH ve nitrik

asitle temizlenen yüzeylerin 70 V ‘ da 2 dakika süre ile anodize olmasıyla elde edilmiştir. Anodizasyon sonrası elde edilen porların içerisi RF-KBB sistemi ile doldurulup, etüvde yapıştırma ardında anodik oksit tabakasının çözünmesinin ardından nanodesenli yapılar elde edilmiştir.



(a)

(b)

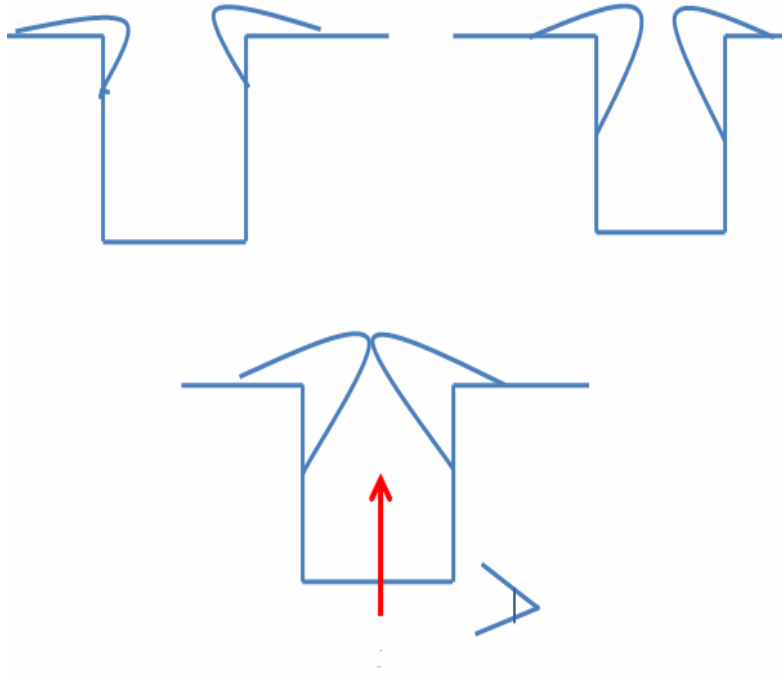


(c)

Şekil 6.9 : Nanodesenli yapılar (a) anodizasyon por dağılımı (70 nm- 90 nm) (b) ve (c) nanodesenli yapılar (110 nm- 140 nm).

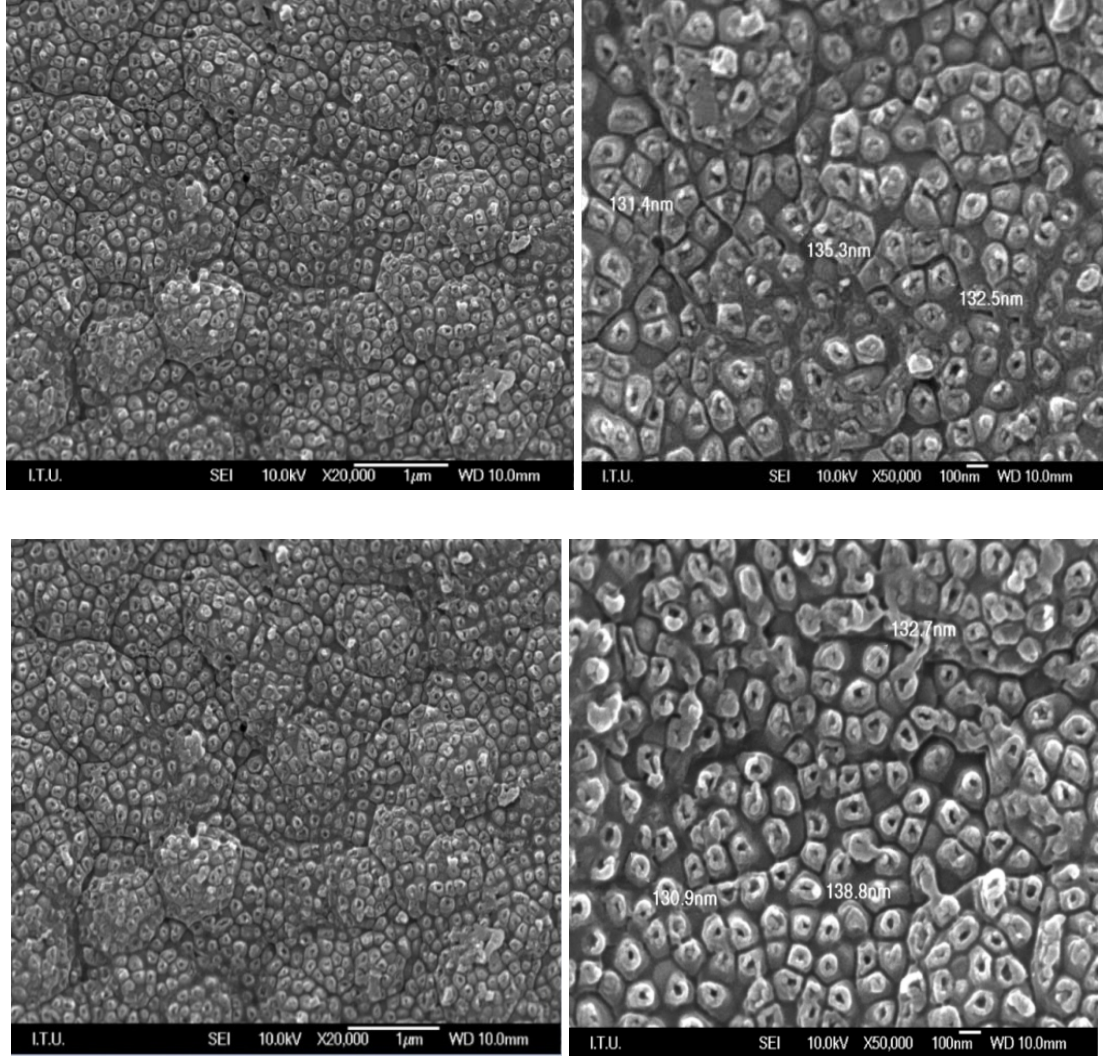
Şekil 6.9 'da kaplama ve anodik oksidin çözünmesi ardından elde edilen nanodesenli yapılar gösterilmiştir. Şekil 6.9 (a)' da kaplama öncesi anodizasyon por dağılımı gösterilmiş olup, porların çapı 70 nm ile 90 nm arasındadır. Porların içerisi doldurulup, NaOH ile anodik oksit çözündükten sonra geriye kalan nanodesenli yapıların ortasında mısır patlağı gibi yuvarlak delikler olduğu görülmüştür. Şekil 6.9 (b)' de mısır patlağı gibi yapı gözükmemektedir. Nanodesenli yapı Şekil 6.9 (c)' de görüldüğü gibi her tarafa homojen olarak dağılmıştır ve oluşan nanodesenli yapıların çapları 120 nm ile 140 nm arası değişmektedir.

Nanodesenli yapıların ortasında meydana gelen mısır patlağına benzeyen yapının oluşmasının nedeni Şekil 6.10’ da gösterildiği gibi kaplamanın anodizasyon sırasında oluşan porların dibine kadar dolmaması ve porların dışından başlayıp içerisine doğru yarım ay şeklinde büyüme modeli göstermesinden dolayı bir zaman sonra porların içerisine iyonlar ilerleyememiştir. Porların dışına doğru bir büyüme modeli görüleceğinden bu yapılar PVC filme yapıştırılıp, NaOH çözeltisi ile çözüldüğünde ortası boş, mısır patlağı tarzı bir yapı gözükmiştir.



Şekil 6.10 : Nanodesenli yapının ortasında meydana gelen boşluğun nedeni.

Elde edilen nanodesenli yapılar tekrarlanabilirliğinden emin olmak amacıyla kaplama ve anodizasyon parametrelerinde değişiklik yapılmadan tekrar elde edilmeye çalışılmıştır. Şekil 6.11’ de görüldüğü gibi nanodesenli yapılar iki farklı zamanda üretilmiş ve her defasında nanodesenli yapılar ile nanodesenli yapıların ortasındaki mısır patlağına benzeyen boşluklar elde edilmiştir. Böylelikle bu nanodesenli yapıların tekrarlanabilirliği kesinleşmiş olup, bir seferlik olmadıkları anlaşılmıştır.



Şekil 6.11 : Nanodesenli yapıların görüntüleri.

6.4.2 Raman spektroskopisi incelemeleri

EBK filmleri en iyi karakterize etmenin yöntemi Raman analizleridir. Raman spektroskopisi, karbonun farklı bağ yapma mekanizmaları ayırt edilebilmekte, film yapısı hakkında bilgi vermektedir. Raman spektroskopisinin G ve D olmak üzere iki ana piki vardır. Yapılan Raman analizlerinde Şekil 6.12’ de görülen JOBIN YVON HORIBA marka, HR800 modeli cihaz kullanılmıştır. Kullanılan lazer kaynağı HeNe olup, 17 mW çalışmaktadır. Yapılan analizlerde 632,817 nm dalga boyu kullanılmış olup, 100-2000 cm^{-1} dalga boyları arasında çekim yapılmıştır. Si altlıklar üzerine biriktirilen EBK film ile Al numunelerin anodizasyon sırasında oluşan porların içerisi EBK biriktirildiği yüzey ile bu yüzeyin PVC filme yapıştırılıp NaOH çözeltisi yardımıyla anodik tabakanın çözündürüldüğü yüzeyden Raman spektroskopisi ile analizler yapılmıştır.

Genellikle çekim sırasında (3×3)'lük mod kullanılmıştır; alınan verilerdeki pikler daha detaylı incelenmek istendiğinde (5×5)'lik çekim modu tercih edilmiştir. Çekimden önce Raman analiz cihazının yarım saat ısınması beklenmelidir. Raman spektroskopisi analiz cihazı 10X, 50X, 100X büyüklükte merceklerle sahiptir. 10X büyüklüğündeki mercek ile yüzeyin kaba görüntüsü ayarlandıktan sonra, tüm çekimler 50X büyütme mercek ile yapılmıştır.

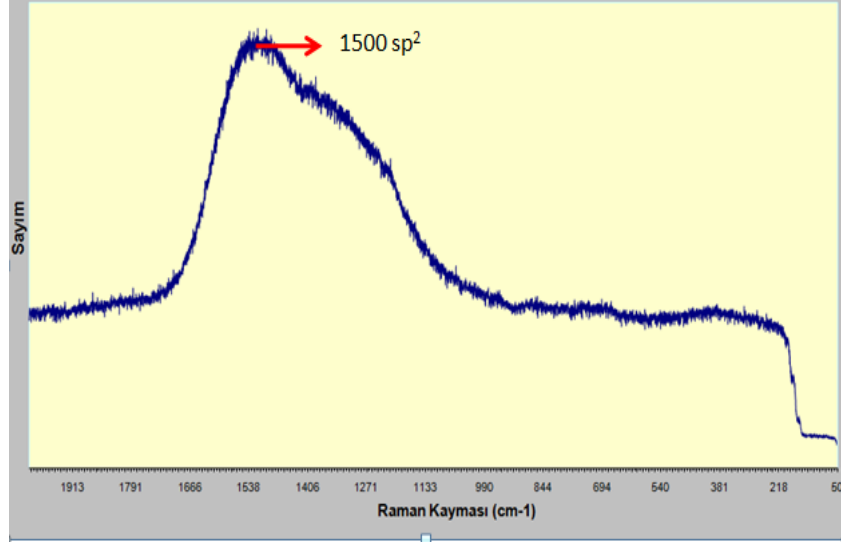


Şekil 6.12 : Raman spektroskopisi analiz cihazı.

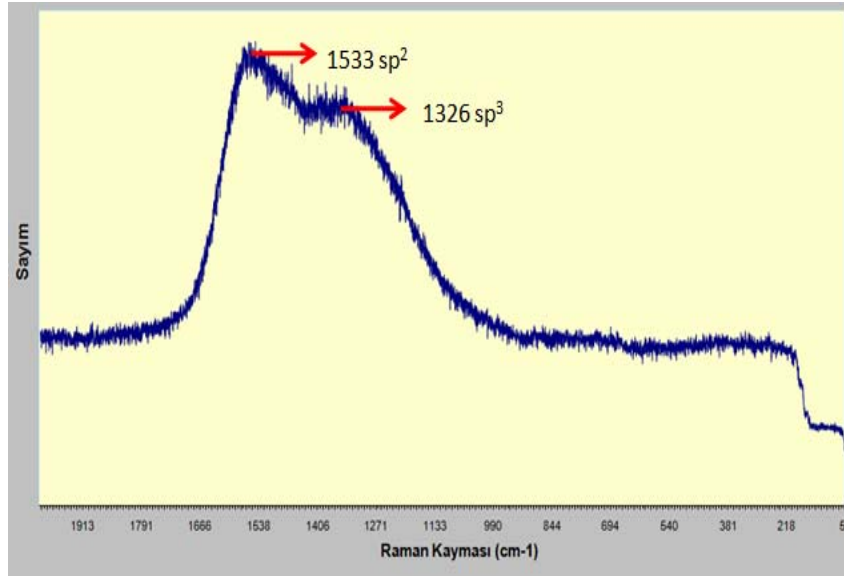
EBK filmi , sp^3 (elmas) ve sp^2 (grafit) tarzı karbonun bağ yapma mekanizmalarını belirli oranlarda içermektedir. Eğer elmas tarzı yapının sayımı, grafit oranla yüksek ise film elmasa yakın, tam tersi durumda grafitin sayımı yüksek ise film grafitleşmeye doğru yakındır diye yorum yapılmaktadır. Raman analizi sırasında 1530 cm^{-1} ile 1580 cm^{-1} arasındaki dalga boyları sp^2 tarzı grafit yapıyı, 1300 cm^{-1} ile 1350 cm^{-1} arasındaki dalga boyları ise sp^3 tarzı elmas yapıyı vermektedir.

6.4.2.1 Si numunelerin üzerinde büyütülen filmlerin raman analizleri

Si altlıklarını kullanarak yapılan parametreleri optimize etmek amacıyla yapılan kaplamalarda, ayrıca elde edilen yapının ne olduğunun anlaşılması adına Raman spektroskopisi analiz cihazı kullanılmıştır.



(a)



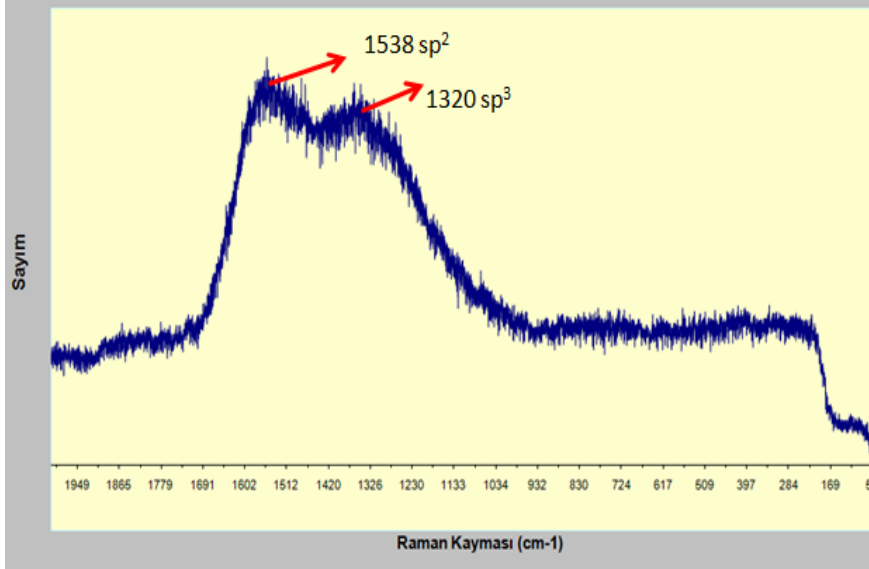
(b)

Şekil 6.13 : Si numunelerin üzerinde biriktirilen EBK filmlerinin raman analizler sonuçları (a) 1.2 μm (b) 0.9 μm .

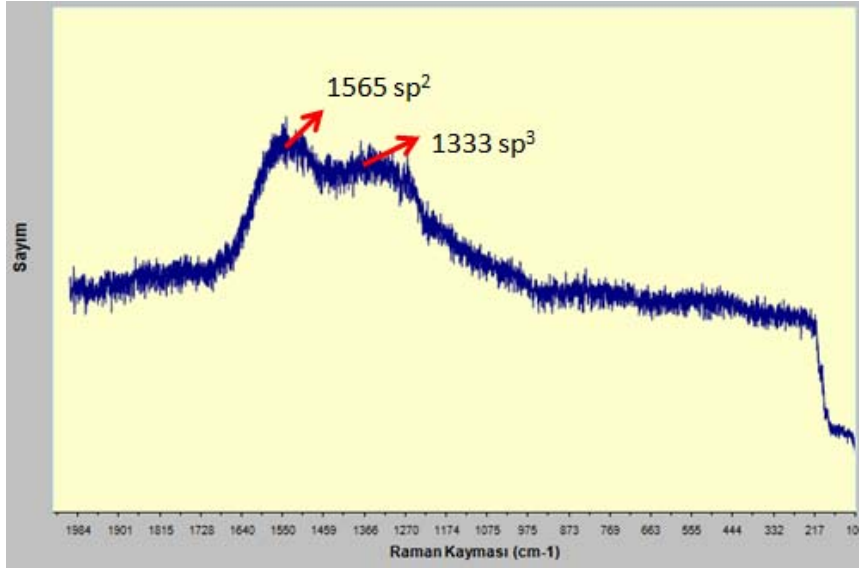
Şekil 6.13’ deki Raman analizlerine göre her iki yapıda elmas benzeri karbon kaplamadır; Şekil 6.13 (a)’ da 1500 cm^{-1} piki sp^2 (grafit) yapısına aittir. Şekil 6.13 (b)’ de ise iki tane pik görülmektedir. 1533 cm^{-1} ’ deki pikin sp^2 (grafit) yapısına, 1326 cm^{-1} ’deki pikin ise sp^3 tarzı elmas yapısına ait olduğu, grafitin elmasa oranla baskın olduğu ve yapının grafit tarzı yapıya yakın olduğu görülmüştür.

6.4.2.2 Alüminyum üzerinde büyütülen filmlerin raman analizleri

Şekil 6.14 (a)' da porların içerisine doğru doldurulan yüzeyden analiz alınmıştır, 1538 cm^{-1} noktasında sp^2 (grafit) yapısı, 1320 cm^{-1} noktasındaki sp^3 (elmas) yapısına oranla baskın halde olduğu görülmüştür.



(a)



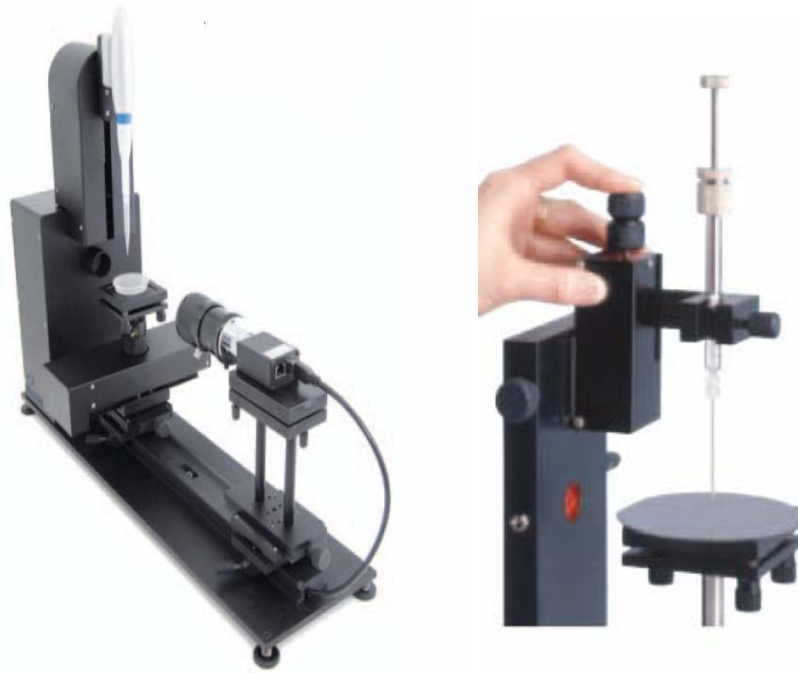
(b)

Şekil 6.14 : Nanodesenli yapıların raman analizi (a) EBK ile biriktirilen porların yüzeyden raman analizi (b) sodyum hidroksit ile çözülen yüzeyden raman analizi.

Şekil 6.14 (b)' de ise sodyum hidroksitle çözülen yüzeyden analiz alınmıştır ve Şekil 6.14 (a)' dan farklı olmadığı grafit tarzı yapının elmas tarzı yapıya oranla baskın halde olduğu görülmüştür. Her iki taraftanda karakterize edilen filmlerin kimyasal yapılarında çok büyük bir farklılık görülmemiştir.

6.4.3 Temas açısı ölçümleri

Temas açısı ölçümleri için Şekil 6.15'de gösterilen Terralab markanın Cam 100 modeli kullanılmıştır.



Şekil 6.15 : Temas açısı ölçüm cihazı [50].

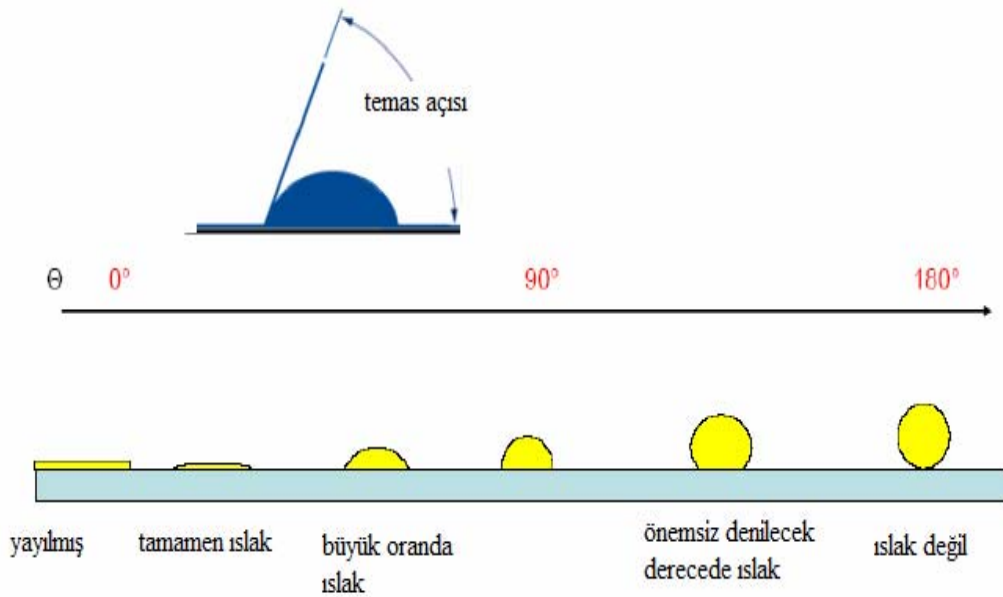
Temas açısının ölçümü, katı ile sıvı yüzeyler arasında etkileşimler ile malzemenin ıslanabilirliği, belirlenmektedir. Ölçüm öncesi yapılan kalibrasyon ardından cihazın su dolu şırıngasından bir su damlası numune yüzeyine bırakılmaktadır. Ölçüm sonucunda çıkan açıya göre yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik özelliği anlaşılmaktadır. Yapılan temas açısı analizlerinde Al metali üzerine kaplanan EBK film ile, anodizasyon sonucu oluşan porların içerisinde doldurulması ve bunların yapıştırılıp, sodyum hidroksit ile çözündürülmesi ardından elde edilen nanodesenli yapıların yüzeyine bir su damlası damlatılmıştır.

Temas açısı sonuçlarının yorumlanması adhezyona, kohezyona ve bunlara bağlı olan kapiler etkiye bağlıdır. Adhezyon iki farklı maddenin molekülleri arasındaki çekim, kohezyon ise bu maddenin kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetidir. Suyun kendi molekülleri arasında kohezyon kuvveti, nanodesenli yapı ile su arasında adhezyon kuvveti var diyebiliriz [51].



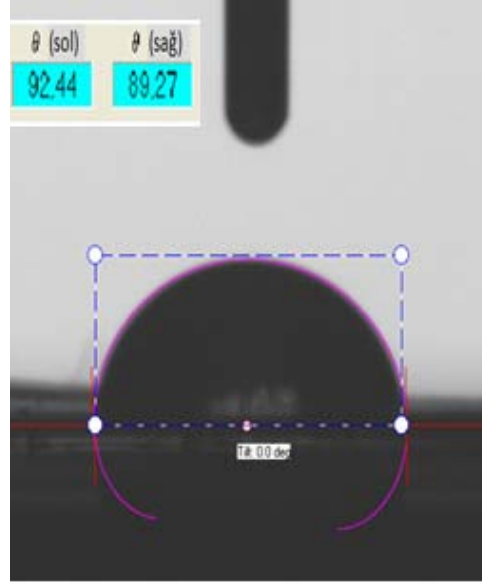
Şekil 6.16 : Su damlası yüzeye damlatıldıktan sonra olabilecek durumlar [51].

Şekil 6. 16'da su damlası yüzeye damlatıldıktan sonra olabilecek olasılıklar gösterilmiştir. Buna göre yüzeyin iyi derecede ıslanması için adhezyon > kohezyon durumu sağlanmalıdır. Bunun tam tersi durumda ise yüzey ıslanamaz. Yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik olması aynı zamanda adhezyon ve kohezyonunda bağlı olduğu kapiler etkisiyle ilişkili ve orantılıdır. Yüzeyin hidrofobik olması durumunda kapiler etki yok denilecek kadar az olup, hidrofilik durumda ise kapiler etki sayesinde yüzey ıslanabilir durumdadır [50].

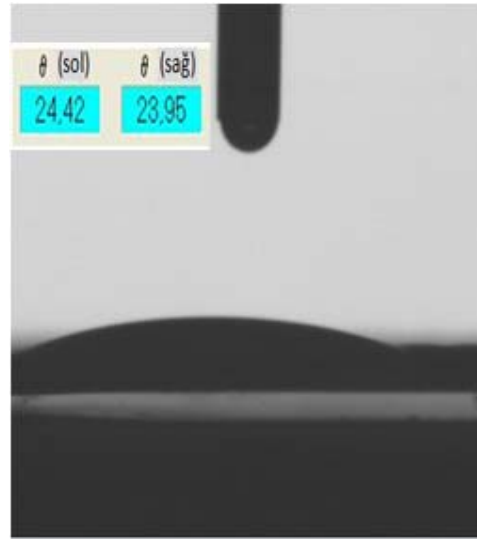


Şekil 6.17 : Temas açısı ile ilgili durumlar [51].

Şekil 6.17’ de gösterildiği gibi θ kontakt temas açısını göstermektedir. Ve bu açı 90° ’ den küçük olduğunda yüzey ıslanabilmekte, 90° ‘den büyük olduğunda ise çok az derecede ıslanmakta veya ıslanamamaktadır.



(a)

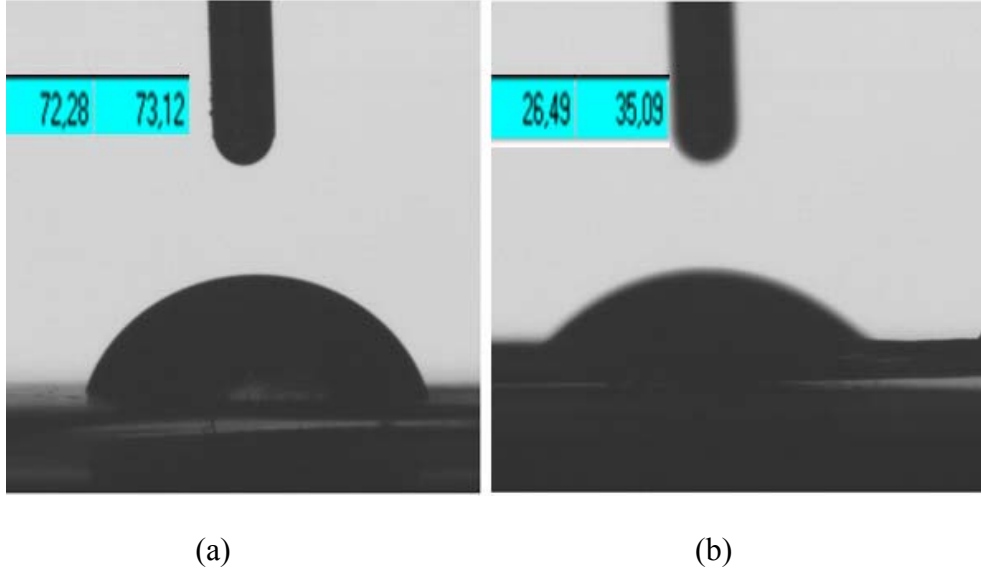


(b)

Şekil 6.18 : Alümina şablon üzerine büyütülen EBK numunelerinin temas açısı ölçümleri (a) filmin dışarı bakan yüzeyi (b) filmin şablona bakan yüzeyi (nanodesenli ve gözenekli).

Şekil 6.18’ de Al metali üzerine EBK film kaplandığı zaman ıslatma açısı 90° civarındadır. Ama PVC filme yapıştırılan, sodyum hidroksit içerisinde çözülmesiyle

elde edilen nanodesenli yapıların ıslatma açıları 24° civarındadır. Şekil 6.18’de ki ıslatma açıları ölçümleri Şekil 6.9’da gösterilen nanodesenli yapılara aittir.



Şekil 6.19 : Alümina şablon üzerine büyütülen EBK numunelerinin temas açısı ölçümleri (a) filmin dışarı bakan yüzeyi (b) filmin şablona bakan yüzeyi (nanodesenli ve gözenekli).

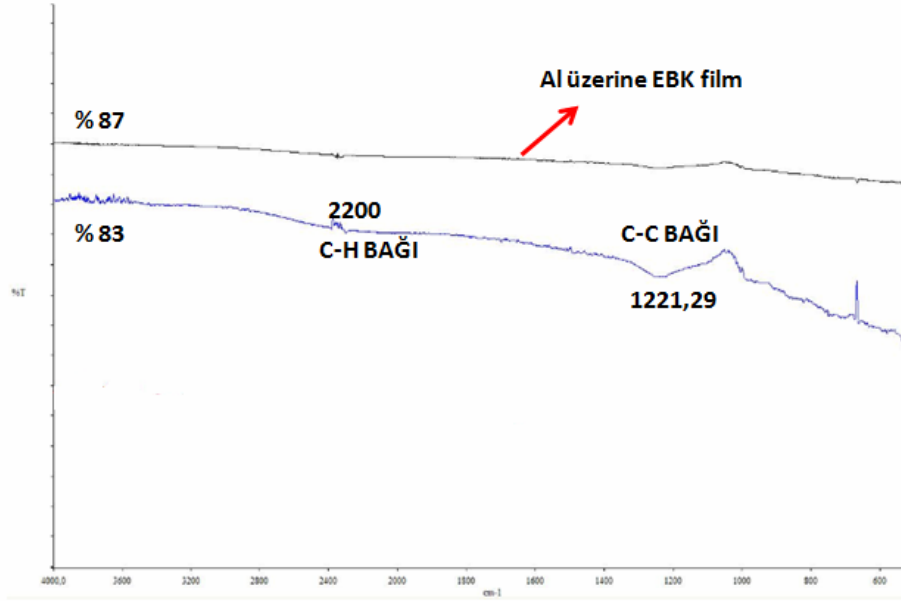
Şekil 6.19’ da gösterilen temas açısı ölçümleri Şekil 6.11’ de gösterilen nanodesenli yapılara aittir. Al metali üzerine kaplanan EBK filmin ıslatma açısı 72° iken, nanodesen yapı haline getirilen EBK filmin ıslatma açısı 26° ile 35° arasındadır.

Islatma açısındaki azalmanın nedeni nanodesenli yapı haline getirilen EBK filmin ortasında oluşan mısır patlağına benzer boşluklu yapıda suyun kapiler etkisinin geçerli olmasından dolayı suyu emdiği ve hidrofilik özellik gösterdiği görülmüştür. Ayrıca hidrofilik özellik gösteren nanodesenli yapıda suyun kendi molekülleri arasında kohezyon kuvveti, nanodesenli yapı ile su arasında adhezyon kuvveti var diye düşünülürse adhezyon kuvvetinin kohezyon kuvvetinden fazla olmasından dolayı su yüzeyden emilmektedir.

6.4.4 Üretilen düz ve nano desenli filmlerin FT-IR spektroskopisi

Üretilen filmlerin kızıl ötesi geçirgenlikleri Perkin Elmer Spectrum yapılmıştır. Şekil 6.20’ ye göre Al üzerine biriktirilen EBK filmin kızıl ötesi geçirgenliği % 87 oranındadır. Nanodesenli yapının geçirgenliği ise % 83 oranındadır. 2200 cm^{-1}

dalgaboyunda yeni bir pik oluşmuştur; bu pik C-H bağına denk gelmektedir. Ayrıca 1221,29 cm^{-1} noktasındaki pik ise C-C bağına denk gelmektedir.



Şekil 6.20 : Üretilen filmlerin kızıl ötesi geçirgenlik spektrumu.

Şekil 6.20' de gösterilen kızıl ötesi geçirgenlik spektrumunda her iki tarzda üretilen elmas benzeri karbon kaplama filmlerin geçirgen olduğu görülmektedir.

7. SONUÇLAR

Si altlıklar kullanılarak RF-KBB yöntemi ile yapılan çeşitli optimizasyon denemeleri sonucunda 205 sccm metan ve 98 sccm Ar gazları kullanılarak 200 Watt güç ile oluşturulan plazmada yapılan kaplamalar ile istenen kaplama kalınlığına ve kaplama rengine ulaşılmıştır.

Al numuneler anodizasyondan önce ilk olarak saf su ve alkolle temizlenmiş; iyi yüzey temizliliği elde edilemediğinden NaOH ve nitrik asit denenmiştir. Bu yöntem ile daha başarılı ve temiz yüzeyler elde edilmiş olup, kirlilikler büyük oranda azalmıştır.

Anodizasyon süresini belirlemek için 70 V sabit tutarak zaman parametresi olarak 2.5 dakika, 5 dakika, 10 dakika denenmiştir. Zaman ilerledikçe porlarda genişleme ve kopma meydana geldiğinden 2.5 dakikanın en uygun zaman olduğu anlaşılmıştır.

Anodizasyon ile meydana gelen porlar Si numunelerde en iyi elde edilen sonuç parametreleriyle içleri doldurulmuştur.

Anodizasyonla elde edilen porların çapları 70 nm ile 90 nm arasında değişmektedir. İçleri doldurulan porlar, PVC filme etüvde yapıştırılıp anodik oksit NaOH çözeltisi ile çözüldüğünde geriye çapları 110 nm ile 140 nm arasında değişen nanodesen yapılar elde edilmiştir. Nanodesenli yapıların ortasında mısır patlağına benzeyen yapılar mevcuttur. Bu yapıların nedeni kaplama sırasında porların içerisine doğru iyon akışı olmayıp, yarım ay şeklinde bir büyüme modeliyle karşılaşılması ve bir zaman sonra porun her iki tarafından büyüyen filmin bir zaman sonra birbirine değmesiyle porun içerisine doğru bir iyon akışı olmamakta, dışarıya doğru büyüme göstermesiyle kubbecikli bir yapı görülmektedir. Bu porun içerisine doğru boş kubbecikli yapı PVC filme yapıştırılıp, anodik oksit NaOH ile çözündürüldüğünde mısır patlağına benzeyen yapı gözükmemektedir.

Elmas benzeri karbon kaplama filmin ıslatma açısı 80° - 90° iken, nanodesenli film haline getirilen yapının ıslatma açısı 23° ile 35° arasına düşmektedir. Islatma açısındaki bu azalmanın nedeni mısır patlağına benzeyen yapının içerisinde kapiler

etkiden dolayı suyun por içerisinde kolaylıkla emilmesidir. Böylelikle hidrofobik olan yüzey özelliği hidrofilik özellik kazanmıştır.

Raman spektroskopisi analiz sonuçlarına göre üretilen filmlerin kimyasal yapısında sp^2 (grafit) ile sp^3 (elmas) yapısı mevcuttur; fakat grafit yapısı elmas yapısına oranla daha baskın halde bulunmaktadır.

FT-IR spektroskopisi analiz cihazı ile üretilen filmler ışığı iyi oranda geçirdiği görülmüştür.

Elde edilen nanoyapılar hidrofilik özellik gösterdiğinden optik uygulamalarda temiz kalması gereken yüzeylerde, biyomedikal uygulamalarda özellikle vücuda yerleştirilebilecek ve ilaç taşınımında kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Pierson H.**, 1992. Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technology and Applications, Noyes Publication, New Jersey, U.S.A.
- [2] **Donnomet C., Erdemir A.**, 2007. Tribology of Diamond Like Carbon Films Fundamentals& Applications, Springer, U.S.A.
- [3] **C.H.Kwok S., Wang J., Chu P.**, 2005. *Diamond and Related Materials*, **14**, pp 78-85.
- [4] **Yin Y., Hang L., Xu J., Bilek M.M.M.**, 2008. *Thin Solid Films*, **516**, 5157-5161
- [5] **Choi H., Dauskardt R., Lee S., Lee K., Oh K.**, 2008. *Diamond & Related Materials*, **17**, 252-257.
- [6] **Robertson J.**, 2002. Diamond-Like Amorphous Carbon, *Journal Material Science and Engineering*, **R37**, pp 129-281.
- [7] **Choy K.L.**, 2003. Chemical vapour deposition of coatings, *Material Science*, **48** 57-170.
- [8] **Ying X., Xu X.**, 2000. CVD Thin Films for IR Optics and X-Ray Optics, *Thin Solid Films*, **368**, 297-299.
- [9] **May P.**, 1995. CVD Diamond, *Endeavour Magazine*, **19(3)**, 101-106.
- [10] **Url-1** <<http://www.diamond-materials.com>>, alındığı tarih 10.03.2009.
- [11] **May P.**, 1995. *Endeavour Magazine*, **19(3)**, pp101-106.
- [12] **Ohring M.**, 2002. Materials Science of Thin Films Deposition& Structure, Academic Press.
- [13] **May P.**, 2000. *Phil. Trans. R. Soc. London*, **358**, 473-495.
- [14] **Saito S., Fukunaga O., Yoshikawa M.**, 1990. *Science and Technology of New Diamond*, pp 29-38.
- [15] **Wusirika R.**, 1999. Study of the Relation Between the Optical Gap of Diamond like Carbon and Deposition Conditions and the Growth of Diamond-like Carbon on Metallic Substrates, Msc Thesis, Case Western Reserve University.
- [16] **Url-2** <<http://www.fraunhofer.de>>, alındığı tarih 01.07.2008.
- [17] **Chu P., Tian X., Li L.**, 2004. Handbook of Metallurgical Process Design, pp 791-829.
- [18] **Hong j., Goulet A., Turban G.**, 2000. Optical characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films deposited from methane plasma, *Thin Solid Film* , **364**, pp.144-149.

- [19] **Hwang M., Lee C.**, 2000.Effects of oxygen and nitrogen addition on the optical properties of diamond like carbon films, *Material Science and Engineering* , **B75** pp.24-28.
- [20] **Choi W., Hong B.**, 2008. The effect of annealing on the properties of diamond like carbon protective anti-reflective coatings, *Renewable Energy*, **33**, pp.226-231.
- [21] **Grill A.**, Electrical and optical properties of diamond like carbon, *Thin Film Solids*, pp. 355-356.
- [22] **Lettington A.**, 1999. Applications of diamond like carbon thin films, *Carbon* vol: **36** No:5-6, 555-560.
- [23] **Ju J., Xia Y., Zhang W.**, 2000.Infrared optical properties of amorphous hydrogenated carbon nitride film, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **278**, pp 213-217.
- [24] **Vercammen K., Haefke H., Gerbig Y., Pflüger E., Meneve J.**,2000. A comperative study of state of the art diamond like carbon films, *Surface and Coating Technology*, **133-134**, pp.466-472.
- [25] **Hitchan I., Klaus F.**, 1993. CVD Principles and Applications, Academic Press, San Diego.
- [26] **Vescan L.**, 1996. Handbook of Thin Film Process Technology, IOP Publishing.
- [27] **Smietana M., Szmidt J., Miller N., Elmustafa A.A**, 2008. Influence of RF PACVD process parameters of diamond-like carbon films on optical properties and nano-hardness of the films, *Diamond&Related Materials*, **17**, pp 1655-1659.
- [28] **Esteve J., Polo M.C, Sanchez G.**, 1999.Diamond and diamond-like carbon films, *Vacuum* 52, pp 133-139.
- [29] **Tomasella E., Meunier C., Mikhailov S.**, 2001.a-C:H thin films deposited by radio-frequency plasma: influence of gas composition on structure, optical properties and stres levels, *Surface and Coatings Technology*, **141**, pp 286-296.
- [30] **Li F., Zhang L., Metzger R.**, 1998. On the growth of highly ordered pores in the anodic aluminum oxide, *Chemistry of Materials*, **10(9)**, 2470-2480.
- [31] **Url-3** <<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl>>, alındığı tarih 13.03.2009.
- [32] **Thamida S., Chang H.**, 2002. Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization, *Chaos*, Volume 12, Number 1.
- [33] **Li A.P, Müller F., Birner A., Nielsch K., Gösele U.**, 1998. Hexagonal pore arrays with a 50-420nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, *Journal of Applied Physics*, Volume **84**, Number 11.

- [34] **Li A.P, Müller F.**, 2000. Polycrystalline and Monocrystalline Pore Arrays with Large Interpore Distance in Anodic Alumina, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3** (3), 131-134.
- [35] **Zhao N., Jiang X. , Shi C., Li J., Zhao Z.**, 2007. Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure, *Journal of Mater Sci* , **42**: 3878–3882.
- [36] **Url-4** < <http://www.metalast.com>>, alındığı tarih 13.03.2009.
- [37] **Sulka D.**, 2009. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures, *Electrochimica Acta*, **54**, 3683–3691.
- [38] **Hou K., Tu J., Zhang X.**, 2002. Preparation of Porous Alumina Film on Aluminum Substrate by Anodization in Oxalic Acid, *Chinese Chemical Letters* Vol. **13**, No. **7**, pp 689 – 692.
- [39] **Thongmee S., Pang H.J., Lin Y.**, 2004. Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires via AAO templates, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **284**, 303-311.
- [40] **Jessensky O., Müller F., Gösele M.**, 1998. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Applied physics letters*, Volume **72**, Number 10. 1173-1175.
- [41] **Zhang R., Jiang K.M., Chen D.L., Ding Q.**, 2009. Indium oxide nanorods and nanowires on porous anodic alumina, *Materials Letters*, **63**, 1044–1046.
- [42] **Cruose D., Lo Y.**, 2000. Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer, *Applied Physics Letters*, Volume **76**, Number 1.
- [43] **Ghahremaninezhad A., Dolati A.**, 2009. A study on electrochemical growth behavior of the Co–Ni alloy nanowires in anodic aluminum oxide template, *Journal of Alloys and Compounds*, pp 207.
- [44] **Qu X., Dai J., Tian J., Huang X., Liu Z., Shen Z., Wang P.**, 2009. Syntheses of Nd₂O₃ nanowires through sol–gel process assisted with porous anodic aluminum oxide (AAO) template, *Journal of Alloys and Compounds*, **469**, 332–335.
- [45] **Meyyappan M.**, 2009. Catalyzed chemical vapor deposition of one-dimensional nanostructures and their applications, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **55**, pp 1-21.
- [46] **Kuchibhatla S., Karakoti A.S., Bera D., Seal S.**, 2007. One dimensional nanostructured materials, *Progress in Materials Science*, **52**, 699–913.

- [47] **Hunt W.**, 2004. Nanomaterials: Nomenclature, Novelty, and Necessity, *JOM*.
- [48] **Lu H., Goldman J., Ding F., Sun Y., Pulikkathara M.X., Khabashesku V.N., Yakobsan B.I., Lou J.**, 2008. Friction and adhesion properties of vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays and fluoronanodiamond films, *Carbon*, **46**, 1294–1301.
- [49] **Zhang P.J., Chen J.T., Zhuo R.F., Xu L., Lu Q.H., Ji X., Yan P.X., Wu Z.G.**, 2009. Carbon nanodot arrays grown as replicas of specially widened anodic aluminum oxide pore arrays, *Applied Surface Science*, **255**, pp 4456–4460.
- [50] **Url-4** <<http://www.ksvlt.com/contact/index/cam100>>, alındığı tarih 01.06.2009
- [51] **Url-5** <<http://koll1.chem.u-szeged.hu/colloids>>, alındığı tarih 09.06.2009.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: İfakat Seda Erbaş

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul- 21.08.1984

Adres: İTÜ Maslak Kampüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469 Şişli/İstanbul.

Lisans Üniversitesi: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği- Sakarya Üniversitesi.

Yayın Listesi:

- Erbaş S., Kazmanlı K., Ürgen M., Nanodesenli Elmas Benzeri Karbon Yüzeylerin Üretimi ve Karakterizasyonu, *İTÜ Nano-Bilim ve Nano-Teknoloji Çalıştayı*, 12-13 Şubat 2009, Maslak/İstanbul-Türkiye.