



**ELEKTROKİMYASAL OLARAK SENTEZLENEN
POLİ(HİDRİDOKARBİN)’DEN ELDE EDİLEN
ELMAS-BENZERİ KARBON FİLMLERİN YAPISAL,
FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ**

Necati BAŞMAN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan UZUN

2012

Her hakkı saklıdır

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ELEKTROKİMYASAL OLARAK SENTEZLENEN
POLİ(HİDRİDOKARBİN)'DEN ELDE EDİLEN
ELMAS-BENZERİ KARBON FİMLERİN YAPISAL,
FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ

NECATİ BAŞMAN

TOKAT
2012

Her Hakkı Saklıdır

Prof. Dr. Orhan UZUN ve Doç. Dr. Cemil ALKAN danışmanlığında, Necati BAŞMAN tarafından hazırlanan bu çalışma 07/12/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Orhan UZUN

İmza :



Üye: Prof. Dr. Rıza ERDEM

İmza :



Üye: Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ

İmza :



Üye: Doç. Dr. Uğur KÖLEMEN

İmza :



Üye: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin TOPAKLI

İmza :



Yukarıdaki sonucu onaylarım


Doç. Dr. Naim ÇAĞMAN
Enstitü Müdürü
15.12.2012

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Necati BAŞMAN

ÖZET

Doktora Tezi

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK SENTEZLENEN POLİ(HİDRİDOKARBİN)’DEN
ELDE EDİLEN ELMAS-BENZERİ KARBON FİLMLERİN YAPISAL, FİZİKSEL
VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ**

Necati BAŞMAN

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim DalıI. Danışman: Prof. Dr. Orhan UZUN
II. Danışman: Doç. Dr. Cemil ALKAN

Bu çalışmada, elmas-benzeri karbon (EBK) filmlerin seramiğe dönüştürülebilen poli(hidridokarbin) (PHC) polimerinin pirolizi ile üretilmesi ve karakterizasyonlarının yapılması amaçlanmıştır. PHC'nin sentezi kolay ve hızlı bir yöntem olan kloroformun (CHCl_3) elektrokimyasal polimerizasyonu ile gerçekleştirildi. Polimer elde edildikten sonra, dönele kaplama ile silisyum altlık (*p*-Si, 100) üzerine kaplandı. Daha sonra bu polimerik film argon atmosferinde $1^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla piroliz edilerek EBK'ye dönüştürüldü. Piroliz için 850°C ve 1050°C olmak üzere iki maksimum sıcaklık seçildi. Filmlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ile incelendi edildi. Filmlerin yapısal özellikleri FTIR spektroskopisi, Raman spektroskopisi, X-ışınları kırınımı ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edildi. Filmlerin mekanik özellikleri ise nanoçentme tekniği ile belirlendi. Ayrıca, hem polimer hem de EBK filmler metal-aratabaka-yarıiletken (MIS) diyot yapmak için aratabaka olarak kullanıldı. Üretilen bu diyotların elektriksel karakterizasyonları akım-voltaj (*I-V*) ölçümleri ile gerçekleştirildi. SEM fotoğraflarından filmlerin düz ve sürekli oldukları görüldü. Ancak, film yüzeylerinde *FeO* mikroparçacıkları tespit edildi. Bu mikroparçacıkların varlığı elektrolizde kullanılan çelik elektrotların aşınması sonucu çözeltiye karışan *Fe*'ye atfedildi. Raman spektrumlarında EBK piklerinin yanı sıra magnetit (Fe_3O_4) ve fayalit (Fe_2SiO_4) pikleri de gözlemlendi. Filmlerin XPS analizlerinde karbon, oksijen, silisyum ve demir elementlerine rastlandı. Mekanik analizler filmlerin sert ve tok olduğunu ortaya koydu. Uygulanan bütün çentik yükleri için sertlik ve elastik modülü değerleri sırasıyla 10-15 GPa ve 140-180 GPa aralıklarında bulundu. Yapısal ve morfolojik farklılıklarına rağmen, filmlerin mekanik özelliklerinin birbirlerine yakın olduğu belirlendi. PHC aratabakası kullanılarak elde edilen Ag/PHC/*p*-Si diyodunun iyi bir doğrultma özelliği ve yeterli ters doyma akımı gösterdiği gözlemlendi. İleri besleme *I-V* karakteristiği kullanılarak idealite faktörü (*n*) ve bariyer yüksekliği (Φ_b) sırasıyla 1,93 ve 0,94 olarak bulundu.

2012, 123 sayfa**Anahtar kelimeler:** Poli(hidridokarbin), Elmas-benzeri karbon, Mekanik özellikler

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

STRUCTURAL, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF DIAMOND-LIKE CARBON FILMS OBTAINED FROM ELECTROCHEMICALLY SYNTHESIZED POLY(HYDRIDOCARBYNE)

Necati BAŞMAN

Gaziosmanpasa University
 Graduate School of Natural and Applied Sciences
 Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Orhan UZUN
 Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cemil ALKAN

This dissertation focused on the preparation and characterization of diamond-like carbon (DLC) films produced by pyrolysis of polymeric precursor, poly(hydridocarbyne) (PHC). PHC were synthesized by a simple and quick method, which was electrochemical polymerization of chloroform (CHCl_3). After synthesizing, it was coated onto silicon substrate (*p*-Si, 100) via spin coating. The polymeric films were then converted to DLC by pyrolysis under conditions that argon atmosphere and 1 °C/min heating rate. The maximum temperature of pyrolysis were determined to be 850 °C and 1050 °C. The morphologies of the films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Structural analyses of the films were made by FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. The mechanical properties of the films were evaluated by nanoindentation. Furthermore, both the polymer and diamond-like carbon films were used as an interlayer to fabricate metal-interlayer-semiconductor (MIS) diodes. The SEM images showed that the films were smooth and continuous, a desired property in coating technology. However, *FeO* microparticles appeared on the surface, and it was thought that they might have come from the eroded stainless steel electrodes. As well as DLC peaks, magnetite (Fe_3O_4) and fayalite (Fe_2SiO_4) peaks were observed in the Raman spectra. Carbon, oxygen, iron and silicon were detected in the XPS analysis. The mechanical analysis revealed that the films were hard and tough. The hardness and elastic modulus values were found between 10-15 GPa and 140-180 GPa for all applied indentation loads, respectively. In spite of structural and morphological differences, hardness and elastic modulus values of the films were found close to each other. The fabricated Ag/PHC/*p*-Si diode using PHC as interlayer presented a good rectifying behavior and a sufficient reverse bias saturation. By using the forward bias *I*-*V* characteristics, the ideality factor (*n*) and barrier height (Φ_b) of Ag/PHC/*p*-Si MIS structure were found to be 1,93 and 0,94 eV, respectively.

2012, 123 pages**Keywords:** Poly(hydridocarbyne), Diamond-like carbon, Mechanical properties

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımda bilgi, tecrübe ve emeğini esirgemeyen ve bana her zaman güvenen tez danışmanım Değerli Hocam Prof. Dr. Orhan UZUN'a, çalışmalarımın özellikle sentez ve kimyasal analiz kısımlarında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım II. tez danışmanım Doç. Dr. Cemil ALKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yanımda olan Doç. Dr. Uğur KÖLEMEN'e, numunelerin elektriksel analizlerinde bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Prof. Dr. Güven ÇANKAYA'ya, TG ve FTIR analizlerinde imkanlarını ve bilgisini esirgemeyen Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında, destek ve yardımlarını gördüğüm çok değerli çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Fikret YILMAZ, Uzm. Semra ERGEN ve Dr. Songül FİAT'a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Çalışmamızı desteklenmeye değer gören Gaziosmanpaşa Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim (Proje No: 2010/14).

Necati BAŞMAN

Aralık, 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Elmas	5
2.1.1. Elmasın mekanik özellikleri	8
2.1.2. Elmasın ısısal özellikler	8
2.1.3. Elmasın elektriksel özellikler.....	9
2.1.4. Elmasın optik özellikler	9
2.2. Elmas-Benzeri Karbon Malzemeler.....	10
2.2.1 EBK’ların uygulamaları.....	13
2.2.2. EBK’ların bugünkü durumu	15
2.2.3. EBK’ların üretim teknikleri: Avantajları ve dezavantajları.....	16
2.3. Karakterizasyon Teknikleri.....	20
2.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi	20
2.3.2. Nükleer manyetik rezonans	21
2.3.3. Taramalı elektron mikroskobu	22
2.3.4. X-ışınları kırınımı	22
2.3.5. Raman spektroskopisi	23
2.3.6. X-Işınları fotoelektron spektroskopisi	29
2.3.7. Nanoçentme testi.....	31

2.3.8. Atomik kuvvet mikroskobu	35
2.3.9. Elektriksel karakterizasyon	37
3. MATERYAL ve YÖNTEM	40
3.1. Poli(hidridokarbin) Polimerinin Elde Edilmesi	40
3.2. Silisyum Altlıkların Temizlenmesi	41
3.3. Poli(hidridokarbin)'in Silisyum Altlık Üzerine Kaplanması	41
3.4. Poli(hidridokarbin)'in Elmas-Benzeri Karbona Dönüştürülmesi	42
3.5. FTIR spektroskopisi Analizi	444
3.6. Raman Spektroskopisi Analizi	444
3.7. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi Analizi	44
3.8. X-Işınları Kırınımı Analizi	45
3.9. Akım-Gerilim Ölçümleri	46
3.10. Mekanik Karakterizasyon	48
3.11. Yüzey Morfolojisi	49
3.12. Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları	49
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	50
4.1. Poli(hidridokarbin) Polimerinin FTIR ve NMR Analizi	50
4.2. Polimerin Polarize Optik Mikroskop İncelemesi	54
4.3. PHC'nin TG ve DSC Analizi	55
4.4. PHC'nin MIS Yapılarda Arayüzey Malzemesi Olarak Kullanılması ve Elektriksel Karakterizasyonu	56
4.5. EBK Filmlerin SEM Fotoğrafları	62
4.6. FTIR Spektroskopisi Analizi	69
4.7. Raman Spektroskopisi Analizi	71
4.8. XPS Analizi	76
4.9. XRD Analizi	80
4.10. Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizi	81
4.11. Mekanik Analiz	83
4.12. H/E Oranı	90
4.13. EBK Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu	91
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	94

6. KAYNAKLAR	96
EKLER	108
Ek 1	108
ÖZGEÇMİŞ	110

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Amper
Å	Angström
cm	Santimetre
°C	Santigrad derece
eV	Elektron-volt
E _r	İndirgenmiş elastik modülü
g	Gram
GPa	Gigapaskal
H	Sertlik
J	Joul
K	Kelvin
Kbar	Kilobar
<i>n</i>	İdealite faktörü
s	Saniye
T	Torr
W	Watt
V	Volt
Φ_b	Bariyer yüksekliği
Kısaltmalar	Açıklama
A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
AKM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
a:C	Amorf karbon
a-C:H	Hidrojen barındıran amorf karbon
BH	Bariyer yüksekliği
DDM	Derinlik duyarlı mikrosertlik

EBK	Elmas-benzeri karbon (Diamond-like carbon)
FBB	Fiziksel buhar biriktirme
KBB	Kimyasal Buhar Biriktirme
k.b.	Keyfi birim
kg	Kilogram
mm	Milimetre
ml	Mililitre
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
nk	nanokristal
PDKBB	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PHC	Poli(hidridokarbin)
ta-C	Tetrahedral amorf karbon
ta-C:H	Hidrojen içeren tetrahedral amorf karbon
YBYS	Yüksek Basınç Yüksek Sıcaklık

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elmas kristal yapısı ve dörütlü bağ düzeni	5
Şekil 2.2. Karbonun çeşitli elmas üretim tekniklerine karşılık gelen sıcaklık-basınç faz diyagramı	7
Şekil 2.3. Amorf karbon- hidrojen malzemelerde bağlanmayı gösteren üçlü faz diyagramı	12
Şekil 2.4. Karbon temelli kaplamalar ile diğer kaplamaların sertlik ve sürtünme katsayılarının şematik gösterimi	16
Şekil 2.5. Elektrokimyasal biriktirme sisteminin şematik gösterimi	19
Şekil 2.6. Atom düzlemlerinde X-ışınlarının yansıması.....	23
Şekil 2.7. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül-enerji diyagramı ile açıklanması.....	25
Şekil 2.8. Elmas, grafit ve tipik elmas-benzeri karbon filmin Raman spektrumlarının karşılaştırılması	26
Şekil 2.9. Raman spektrumunun filtrelenmesi.....	28
Şekil 2.10. XPS spektrumunun filtrelenmesi.....	31
Şekil 2.11. Tipik bir nanoçentme testi için yük-yer değiştirme eğrisi.....	32
Şekil 2.12. Nanoçentme testinde elde edilen bir çentiğin yatay kesiti ve çentiğin analizinde kullanılan parametreler	33
Şekil 2.13. Bir AKM'nin temel parçalarının şematik gösterimi.....	36
Şekil 2.14. Destek üzerindeki AKM uçlarının SEM görüntüleri.....	36
Şekil 2.15. MIS diyot yapısı	37
Şekil 3.1. Dönel kaplama tekniğinin şematik gösterimi	42
Şekil 3.2. Poli(hidridokarbin)'den EBK üretim şeması	43
Şekil 3.3. Tavlamanın gerçekleştirildiği yüksek sıcaklık fırını	43
Şekil 3.4. Filmlerin yüzey kimyasal analizlerinin gerçekleştirildiği XPS cihazı	45
Şekil 3.5. Filmlerin X-ışınları kırınım desenlerinin elde edildiği XRD cihazı.....	46
Şekil 3.6. Polimerin arayüzey malzemesi olarak kullanıldığı MIS diyodun yapısı.....	47
Şekil 3.7. I-V ölçüm sisteminin fotoğrafı.....	47
Şekil 3.8. Nanoçentme deneylerinde kullanılan atomik kuvvet mikroskobu iliştirilmiş nanoçentme cihazı	48
Şekil 3.9. Yüzey fotoğraflarının elde edildiği SEM cihazı.....	49

Şekil 4.1. Poli(hidridokarbin) polimerinin FTIR spektrumu	50
Şekil 4.2. Saflaştırılmış poli(hidridokarbin) polimerinin ^1H -NMR spektrumu.	52
Şekil 4.3. Saflaştırılmış poli(hidridokarbin) polimerinin ^{13}C -NMR (Depth 90) spektrumu	52
Şekil 4.4. Saflaştırılmış poli(hidridokarbin) polimerinin ^{13}C -NMR (Depth 135) spektrumu	53
Şekil 4.5. Saflaştırılmış poli(hidridokarbin) polimerinin iki boyutlu-NMR (Hetcor) spektrumu	53
Şekil 4.6. Saflaştırılmış poli(hidridokarbin) polimerinin iki boyutlu-NMR (Tocsy) spektrumu	54
Şekil 4.7. Dönel kaplama ile cam üzerine kaplanan poli(hidridokarbin)in polarize optik mikroskop fotoğrafı.....	54
Şekil 4.8. PHC polimerinin TG ve DSC eğrileri.	55
Şekil 4.9. Ag/PHC/p-Si/ MIS Schottky diyotunun akım-voltaj (I - V) karakteristiği.....	57
Şekil 4.10. Deneysel I - V verilerinden elde edilen $dV/d\ln I$ - I grafiği.....	59
Şekil 4.11. Deneysel I - V verilerinden elde edilen $H(I)$ - I grafiği	59
Şekil 4.12. Deneysel I - V verilerinden elde edilen $F(V)$ - V grafiği	61
Şekil 4.13. Ag/PHC/p-Si MIS Schottky diyodunun $N_{ss}-(E_{ss}-E_v)$ grafiği	62
Şekil 4.14. 850 °C’de tavlanan S1 filminin SEM görüntüsü (5000X).....	64
Şekil 4.15. 850 °C’de tavlanan S1 filminin SEM görüntüsü (15000X).....	64
Şekil 4.16. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin SEM görüntüsü (5000X).....	65
Şekil 4.17. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin SEM görüntüsü (10000X).....	65
Şekil 4.18. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin SEM görüntüsü (20000X).....	66
Şekil 4.19. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin SEM görüntüsü (40000X).....	66
Şekil 4.20. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin SEM görüntüsü (80000X).....	67
Şekil 4.21. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin kesit SEM görüntüsü (20000X)	67
Şekil 4.22. 1050 °C’de tavlanan S3 filminin SEM görüntüsü (10000X).....	68
Şekil 4.23. 1050 °C’de tavlanan S3 filminin SEM görüntüsü (50000X).....	68
Şekil 4.24. Silisyum alttaş üzerine kaplanan S1 filminin FTIR spektrumu.....	69
Şekil 4.25. Silisyum alttaş üzerine kaplanan S2 filminin FTIR spektrumu.....	70
Şekil 4.26. Silisyum alttaş üzerine kaplanan S3 filminin FTIR spektrumu.....	70
Şekil 4.27. S1 filmine ait Raman spektrumu	73
Şekil 4.28. S2 filmine ait Raman spektrumu	73
Şekil 4.29. S1 filmine ait Raman spektrumunda karbona ait pikin uyarlanması.....	74

Şekil 4.30. S2 filmine ait Raman spektrumunda karbona ait pikin uyarlanması.....	74
Şekil 4.31. S2 filmine ait Raman spektrumunda silisyum ikincil fazına ait pikin uyarlanması	75
Şekil 4.32. S3 filmine ait Raman spektrumu	76
Şekil 4.33. S1 filmine ait XPS spektrumu	78
Şekil 4.34. S2 filmine ait XPS spektrumu	78
Şekil 4.35. S3 filmine ait XPS spektrumu	79
Şekil 4.36. C1s spektrumunun uyarlanması	79
Şekil 4.37. S2 örneğinin GIXRD spektrumu	81
Şekil 4.38. S2 örneğinin farklı ışın geliş açıları için elde edilen GIXRD spektrumu.....	81
Şekil 4.39. S1 örneğinin yüzey AKM görüntüsü.....	82
Şekil 4.40. S2 örneğinin yüzey AKM görüntüsü.....	82
Şekil 4.41. S3 örneğinin yüzey AKM görüntüsü.....	83
Şekil 4.42. S1 filminin nanoçentme testi ile elde edilen yük-yerdeğiştirme eğrileri.....	84
Şekil 4.43. S2 filminin nanoçentme testi ile elde edilen yük-yerdeğiştirme eğrileri.....	84
Şekil 4.44. S3 filminin nanoçentme testi ile elde edilen yük-yerdeğiştirme eğrileri.....	85
Şekil 4.45. 50 mN'luk yük sonucu elde edilen AKM iz görüntüsü.....	85
Şekil 4.46. Nanoçentme testi ile elde edilen yük-yerdeğiştirme eğrilerinin ötelenmiş hali.....	87
Şekil 4.47. Silisyum altlık üzerine uygulanan her bir maksimum yük için yük-yer değiştirme eğrilerinin artan yüklerle değişimi	88
Şekil 4.48. Sertliğin uygulanan maksimum yüklerle değişim grafiği.....	89
Şekil 4.49. İndirgenmiş elastik modülünün uygulanan maksimum yüklerle değişim	89
Şekil 4.50. H/E oranının yüke bağlı değişimi	90
Şekil 4.51. S1 filmine ait <i>I-V</i> grafiği.....	92
Şekil 4.52. S2 filmine ait <i>I-V</i> grafiği.....	92
Şekil 4.53. S3 filmine ait <i>I-V</i> grafiği.....	93
Şekil 1 (Ek-1). S1 filmine ait toz kırınım XRD deseni.....	108
Şekil 2 (Ek-1). S2 filmine ait toz kırınım XRD deseni.....	108
Şekil 3 (Ek-1). S3 filmine ait toz kırınım XRD deseni.....	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1: Farklı karbon yapılarının çeşitli özelliklerini gösteren tablo.....	13
Çizelge 2.2. EBK filmlerde gözlenmesi olası pikler.....	27
Çizelge 4.1. XPS analizlerinden elde edilen atomik değerler	78

1. GİRİŞ

Karbon, periyodik tablodaki diğer elementlerden farklı olarak, doğadaki en dikkate değer elementlerden biridir. Bilinen bütün kimyasal maddelerin % 90'ından fazlasında mevcuttur ve en fazla allotropa sahip olan elementtir (Field, 1979; Pierson, 1993). Karbon-temelli katı malzemeler elmasa mükemmel sertlik ve termal iletkenlik, grafitte ise sıra dışı yumuşaklık ve kayganlık gibi çok fevkalade özellikler gösterirler. Bunların yanı sıra karbon, beyaz karbon (ceraphite), nanotüpler, C_{60} (buckyball), karbon-karbon kompozitleri, camsı karbonlar ve karbon nanofiberler gibi malzemelerinde yapıtaşını oluşturur. Geçen 30 yıl içinde de karbon, ince elmas filmlerin, elmas-benzeri karbon (EBK) malzemelerin ve karbon-nitrit, boron-karbid ve karbo-nitrit kaplamalarında kilit malzemesi olmuştur. Olağanüstü mekanik ve tribolojik özelliklerinden dolayı bu malzemeler pek çok mühendislik uygulamalarında sürtünme ve aşınmayı kontrol etmek için kullanılmaktadır (Donnet ve Erdemir, 2008).

Karbonun sp^3 , sp^2 ve sp olmak üzere üç farklı melezleşme durumunda olabilmesi, farklı kristal ve düzensiz yapılar oluşturmaya olanak sağlar. sp^3 melez orbitallerine sahip karbon atomunun dört değerlik elektronu tetrahedral düzende en yakın komşu dört atom ile güçlü σ bağları oluşturur. sp^2 konfigürasyonunda ise karbon atomunun dört değerlik elektronundan üçü trigonal düzenli sp^2 orbitallerinde yer alarak düzlemde güçlü σ bağlarını oluşturur. Karbon atomunun dördüncü elektronu ise bir $p\pi$ orbitalinde yer alır. Bu orbital σ bağı düzlemine diktir ve komşu atomun aynı düzlemdeki orbitali ile daha zayıf olan π bağı oluşturur. sp konfigürasyonunda ise dört değerlik elektronunun ikisi σ orbitallerine yerleşerek her biri $\pm x$ doğrultusunda σ bağlarını oluştururlar. Diğer iki elektron ise y ve z yönlerindeki $p\pi$ orbitallerine girerler.

Elmasın sahip olduğu olağandışı fiziksel özellikleri sahip olduğu güçlü yönlenmiş σ bağlarından kaynaklanmaktadır. Elmas 5,5 eV'luk bir yasak band aralığına, bütün katılar içerisinde en yüksek bulk modülüne, en yüksek atom yoğunluğuna, en yüksek termal iletkenliğe, en düşük termal genişleme katsayısına ve en yüksek sertliğe sahip bir malzemedir. Grafit, tabakaların kendi içinde güçlü σ bağlarına, tabakalar arasında zayıf van der Waals bağlarına sahiptir. Bir tek grafit düzlemi yasak band aralığı olmayan bir yarıiletken ve üç boyutta anizotropik bir metaldir.

Elmas-benzeri karbon sp^3 ve sp^2 bağlarını birlikte içeren yarı kararlı amorf karbon yapılara verilen isimdir. sp^3 bağları elmas gibi bu yapıların da bir dereceye kadar yüksek sertlik, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık, geniş band aralığı ve saydamlık gibi üstün özellikler göstermesine sebep olur. Bu cazip edici özellikleri, söz konusu malzemelerin çeşitli yöntemlerle üretilmesi ve karakterizasyonu alanında pek çok çalışmayı başlatmıştır (Sharma ve ark., 2008). Ancak hem elmas hem de elmas-benzeri karbon filmler kendilerine has özelliklerinden dolayı üretimi, şekil alması ve işlenmesi zor malzemelerdir. Her ne kadar kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri bu zorluklara kısmen çözüm getirse de, bu yöntemler zor, karmaşık ve pahalı bir süreci gerektirir. Bu sebeple bu yöntemler özellikle büyük ölçekte film yapımında ticari olarak kullanılabilir değildir (Bianconi ve ark., 2004).

Isıl işlem ile elmas ya da EBK'na dönüştürebilen polimerlerin varlığı, üretim ve işleme ile ilgili pek çok zorluğun aşılmasını sağlayabilir. Polimerin çözülebilir olması durumunda, bir altlık üzerine kolayca kaplanarak film oluşturulabilir. Bu kaplama işlemi ise diğer yöntemlere göre (kimyasal buharlaştırma yöntemi ve fiziksel buharlaştırma yöntemi) son derece ucuz olan dönel kaplama (spin coating) tekniği ile kolayca yapılabilir. Bu teknik film üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Söz konusu polimerlerin üretilirliği ilk olarak Vischer ve ark. (1993 ve 1994) tarafından gösterilmiş ve bu polimerler polikarbinler olarak isimlendirilmişlerdir. Kısa bir süre sonra Rieke ve Chen (1994) polifenilkarbin için daha kolay bir sentez şekli önererek bu tür polimerlerin üretimini geliştirmişlerdir. Devam eden yıllarda Sun ve ark. (1997, 1999, 2000 ve 2001) tarafından yapılan çalışmalar, daha çok polikarbinlerden EBK üretimi üzerine yoğunlaşmıştır. Daha sonra ise Bianconi ve ark. (2004) bu tip polimerlere dahil poli(hidridokarbin) (PHC) isimli yeni bir polimer sentezlemişlerdir. Yüksek seramik verimliliği, yüksek elmas ve EBK kalitesi sayesinde bu polimer polikarbinlerin en çok tercih edilen üyesi olmuştur. Ancak, sentez sürecinde patlayıcı ve tutuşturucu bir malzeme olan sodyum-potasyum (NaK) alaşımının kullanım zorunluluğu, bu işlemin ticari olarak gerçekleştirilmesini imkansız hale getirmektedir. Söz konusu işlemin, bireysel araştırmalar için laboratuvar ölçeğinde bile gerçekleştirilmesi oldukça tehlikeli ve zordur. Yakın bir geçmişte Nur ve ark. (2008) polihidridokarbin polimerinin kloroformun ($CHCl_3$) elektropolimerizasyonu yoluyla

çok daha kolay sentezlenebileceğini rapor etmişlerdir. Bu yolla polimerin kolayca sentezlenebilmesi, önemini daha da arttırmış ve söz konusu polimerin pirolizi ile elde edilecek EBK malzemelerin gerek yapısının, gerekse mekanik ve tribolojik özelliklerinin araştırılmasını da önemli hale getirmiştir.

Sertlik ve katılık, malzemelerin mekanik yüklemeye ve dolayısıyla aşınmaya dayanıklılıklarında en önemli rolü oynar. Genelde yüksek sertlik ve katılığa sahip malzemeler yüksek aşınma direncine sahiptirler. Geleneksel yöntemlerle birkaç mikrometre kalınlığındaki bir kaplamanın mekanik özelliklerinin doğru bir şekilde belirlenebilmesi oldukça zor ve hatta çoğu zaman imkansızdır. Ancak, son yıllarda geliştirilen nanometre çözünürlüklü çentme cihazları ile bu tip malzemelerin mekanik özelliklerinin doğru ve hassas bir şekilde belirlenebilmesi mümkün hale gelmiştir (Fontaine ve ark., 2007). 1990'ların başından itibaren geliştirilmeye başlanan nanoçentme tekniği, çok küçük ölçeklerdeki malzemelerin bile mekanik davranışlarının incelenmesinde standart bir yöntem haline gelmiştir. Teknik çok yüksek çözünürlüklü cihazlarla çentimin malzeme içine batması ve sonrasında geri çekilmesi esnasında çentimin yük ve yer değiştirme değerlerinin sürekli olarak kaydedilmesi esasına dayanır. Bu nedenle, söz konusu teknik derinlik-duyarlı çentme tekniği olarak da bilinir. Çentme işleminden elde edilen ve genellikle $P-h$ eğrisi olarak bilinen yük-yer değiştirme verileri malzemenin deformasyonu hakkında bilgi verir ve malzemenin sertlik, elastik modülü, kırılma tokluğu ve akma zoru gibi farklı mekanik özelliklerin belirlenmesi için kullanılabilir.

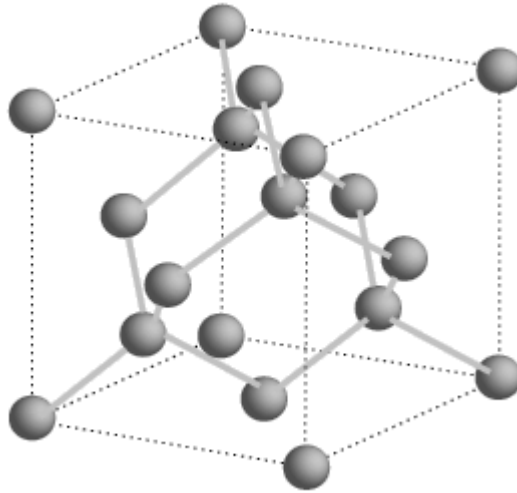
Sunulan bu çalışma, elektrokimyasal olarak sentezlenen PHC polimerinden EBK film üretimi ve üretilen filmlerin karakterizasyonu (yapısal, fiziksel ve mekanik) olmak üzere iki temel üzerine oturmaktadır. Bu filmlerin üretimi, çalışmanın ilk aşamasını oluşturmaktadır. Literatürde yapılmış çalışmalarda, mekanik özelliklerin söz konusu malzemelerin pratikte kullanılabilirlikleri açısından çok önemli olduğu ve mutlaka belirlenmesi gerektiği bildirilmiş olmasına rağmen bilgilerimize göre şimdiye kadar yapılmış böyle bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Söz konusu malzemenin mekanik ve yapısal özelliklerinin araştırılması, çalışmamızın ikinci ayağını oluşturmaktadır. Çalışmamızda filmlerin yapısal özellikleri FTIR spektroskopisi, Raman spektroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı ile mekanik özellikleri ise nanoçentme tekniği ile analiz edildi. Ayrıca, film yüzeyleri taramalı elektron

mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile incelendi. Çalışmamızda sentezlediğimiz poli(hidridokarbin) polimeri ve bunun yüksek sıcaklıkta tavlama sonucu elde edilen elmas-benzeri karbon filmler metal-aratabaka-yarıiletken Schottky kontaklarda aratabaka olarak kullanılarak akım-gerilim karakteristikleri araştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elmas

Saf elmas sadece karbon elementinden oluşur. Karbon atomları kristal yapısında elmas örgüsü olarak bilinen bir düzende yerleşirler. Bu düzende her karbon atomu tetrahedral düzende en yakın 4 komşuya sahiptir ve bunlar birbirine sp^3 kimyasal bağıyla bağlıdır. Şekil 1’de elmasın kristal yapısı ve dörtlü bağ düzeni gösterilmiştir. 298 K’de en yakın komşu mesafesi 1,54 Å ve örgü parametresi 3,567 Å. Elmasın her bir birim hücresinde 8 atom vardır ve $1,77 \times 10^{23}$ atom/cm³ ile dünyada bilinen en yüksek atomik yoğunluğa sahip malzemedir. Yine 298 K’deki yoğunluğu 3,515g/cm³’tür.



Şekil 2.1. Elmas kristal yapısı ve dörtlü bağ düzeni

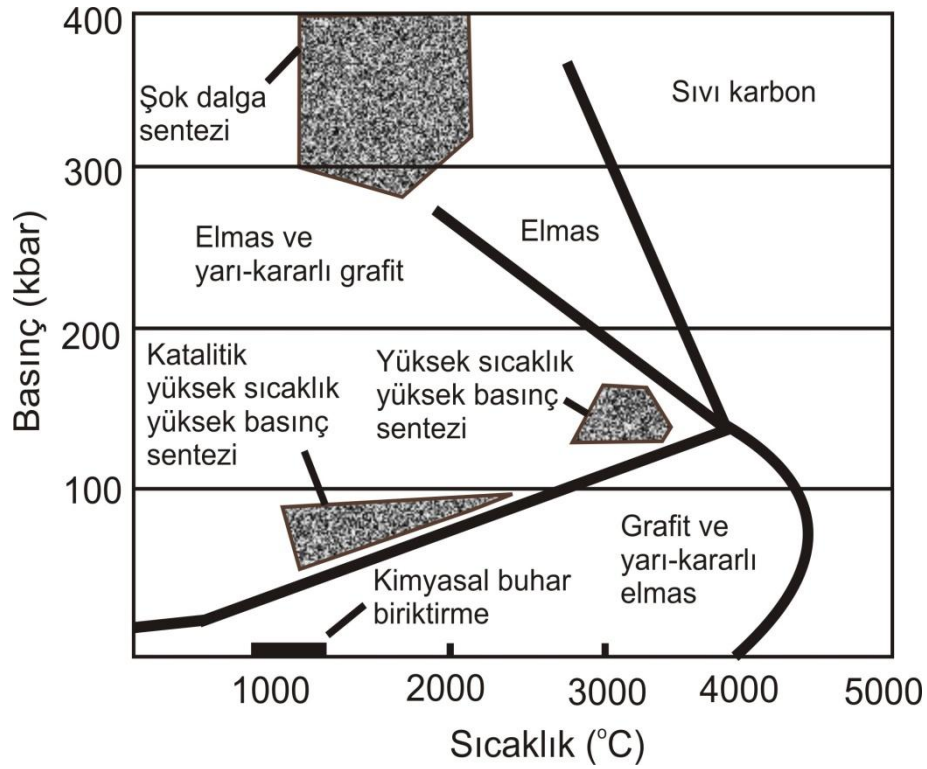
Elmasın uygulamaya yönelik ilgi çekmesi, sahip olduğu süper sertlik, yüksek termal iletkenlik, yüksek elektriksel direnç, düşük sürtünme katsayısı, yüksek kimyasal kararlılığı, düşük elektron iş fonksiyonu, büyük enerji aralığı, düşük infrared absorpsiyonu gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Pek çok durumda elmas en üstün özelliklere sahiptir. Örneğin, bilinen en yüksek sertliğe, en yüksek termal iletkenliğe ve en düşük sıkıştırılabilirlik özelliğine sahiptir. Bazı diğer durumlarda ise en iyi özelliklere sahip olmasa bile, diğer malzemelerle rekabet edebilecek düzeyde özelliklere sahiptir. Mesela, sürtünme katsayısı teflon ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Herhangi bir durumda pek çok uygulama için elmas eşsiz bir malzemedir. Çünkü uygulama

alanlarında faydalı olan pek çok özelliğe olağandışı bir şekilde aynı anda sahiptir. (Asmussen ve Reinhard, 2002).

Olağanüstü özelliklerinin bir arada olması, elması teknolojik ve bilimsel olarak doğada bulunan en değerli malzemelerden birisi yapmaktadır. Bununla beraber, doğal elmas oldukça nadirdir ve küçük parçalar halinde değerli taşlar olarak bulunabilir. Ayrıca çıkarılması oldukça pahalıdır. Pahalılığı ve az bulunurluğu keşfedildiği 1797'den beri, araştırmacıları doğayı taklit ederek bu malzemeyi sentezlemeye yöneltmiştir (Liu and Dandy, 1995). Elmasın üretilmesine yönelik çalışmalarda ancak 1950'li yıllarda başarıya ulaşılabilmektedir. Bununla birlikte, üretimde kullanılan yöntemlerin karmaşıklığı ve maliyeti aşılması gereken bir problem olarak hala karşımıza çıkmaktadır. Bilinen en sert malzeme olduğundan, şekil verme ya da film oluşturma söz konusu olduğunda çalışılması da oldukça zor bir malzemedir.

Oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta, grafit 2 kJ mol^{-1} entalpiye sahip karbonun kararlı kristal halidir. Şekil 2.2'deki karbonun faz diyagramından görülebileceği gibi, grafitte kıyasla elmas termodinamik olarak yalnızca yüksek basınçta kararlıdır. Düşük basınç ve sıcaklıkta grafitin elmasa dönüştürülmesi termodinamik olarak mümkün olsa da, bu işlem dikkate değer bir kinetik bariyerle karşılaşır ve dönüşüm oranı artan basınçla görünür şekilde düşer. Bu sebepten, sadece basıncı arttırarak grafitin elmasa dönüştürülmesi için yapılan ilk girişimler yüksek-basınç yüksek sıcaklık (YBYS) üretim yöntemi ortaya çıkana kadar yaklaşık yüz yıl boyunca başarısız olmuştur (Liu and Dandy, 1995).

YBYS üretim yöntemi, Leipunskii ve arkadaşları tarafından bulunan karbonun faz diyagramı baz alınarak 1940'larda yapılan detaylı çalışmalar sonucu geliştirilmiştir. YBYS yönteminde, tıpkı doğada olduğu gibi, elmasın termodinamik olarak tercih edilen faz olduğu koşullarda grafit elmasa dönüştürülür. Statik YBYS işleminde, grafitin elmasa dönüştürülmesi yüksek basınç ($>120 \text{ kbar}$) ve yüksek sıcaklık ($\sim 3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$) gerektirir. Ancak, bu koşullarda kinetik bariyer aşılabılır ve gözlenebilen bir dönüşüm gerçekleşir. Grafitin direk olarak elmasa dönüştürülmesindeki zorluklar, araştırmacıları daha düşük basınç ve sıcaklıkta dönüşüm sağlayabilecek yeni yöntemlere sevk etmiştir (Liu and Dandy, 1995).



Şekil 2.2. Karbonun çeşitli elmas üretim tekniklerine karşılık gelen sıcaklık-basınç faz diyagramı (Liu and Dandy, 1995)

Bu konudaki ilk gelişme 1953 yılında İsveçte yapıldı. Allemanna Svenska Elektriska A. B. (ASEA)'de çalışan H. Liander elmasın termodinamik olarak kararlı olduğu sıcaklık ve basınçta sıvı metal çözücü kataliz metodunu kullanarak YBYS yöntemini geliştirdi. Liander'den bağımsız olarak General Elektrik'te bir araştırma grubu, Bundy ve ark. (1954) YBYS tekniğini kullanarak elması sentezlediler. Daha sonra De Beers Adamant (Güney Afrika) araştırma laboratuvarından Dyer ve ark. (1965) yine elması sentezlemeyi başardılar. Fe, Ni, Co, Cr, Pt, Pd, Fe-Ni, Co-Fe, Mn, Al ve B gibi metaller kullanılarak çözücü-kataliz reaksiyonu ile kinetik bariyerin aşılmasıyla çözücü-katalitik YBYS metodu grafit-elmas dönüşümünün, düşük sıcaklıklarda grafit-elmas denge çizgisine çok daha yakın koşullarda gerçekleşmesini sağlar (bkz Şekil 2.2). Tipik olarak basınç 50-100 kbar ve sıcaklık 1300-2300 °C arasında değişir. YBYS yöntemi General Elektrik (A.B.D.) tarafından ticarileştirilmiş, bundan başkade dinamik YBYS (şok-dalga sentezi) yöntemi de Du Pont (A.B.D.) tarafından endüstrileştirilmiştir. Bu yöntem aşınma ve ısı emilimi uygulamaları için doğal elmasta mevcut olmayan kimyasal, morfolojik, tokluk, genişlik, şekil ve diğer özelliklerin bakımından üretilebilmesini ve uygun hale getirilmesini sağlar. Bu yöntemle, yaklaşık 8 mm büyüklüğünde kristaller Sumitomo

Elektrik (Japonya) tarafından üretilebilmiştir. Yaklaşık 17 mm büyüklüğünde daha büyük kristaller ise De Beers (Güney Afrika) tarafından üretilebilmiştir. YBYS senteziyle elmas üretimi üzerine çalışmalar daha düşük maliyetle ve daha büyük elmas üretmek amacıyla sürdürülmektedir. Bilimsel alanda ikinci büyük gelişme, W. G. Eversole (Union Carbide Corporation) tarafından elmasın grafitte kıyasla yarı-kararlı olduğu düşük sıcaklık ve basınçta (bkz. Şekil 2.2) kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemiyle hidrokarbon gazı ya da CO/CO₂ karışımından elmasın bir altlık üzerine biriktirilmesi ile geldi. KBB ile elmasın ilk başarılı sentezi Eversole'un çabaları ile gerçekleşti. Eversole'un çalışmaları 1949'da başlayıp YBYS metodunun gelişim evrelerine paralel ilerlemişti (Liu and Dandy, 1995).

2.1.1. Elmasın mekanik özellikleri

Elmas bilinen en sert malzemedir. Elmas aynı zamanda en düşük sıkıştırılabilirlik, en yüksek elastik modülü en yüksek izotropik ses hızına (18.000 m/s) sahip malzemedir. Sertlik derecesi hem çentmeye hem de çizilmeye karşı gösterdiği dirençle nicelendirilmektedir. Karşılaştırma yapmak açısından, kristalografik düzenine bağlı olarak elmasın Knoop sertliği 5.700-10.400 kg/mm² civarında iken, yüzeyden sertleştirilmiş çeliğin sertliği, 400 kg/mm² civarındadır. Aşınma ve çizilme direncinin belirlenmesi için sertlik testi uygulandığında bulunan Mohs sertliği 10'dur. Bütün malzemeler içinde bu değer bilinen en yüksek sertlik değeridir. Elmasın sıkıştırılabilirliği söz konusu olduğunda, çekme geriliminin doğrusal gerinime oranı yani Young modülü 1050 GPa'dır. Bu değer çeliğin değerinden yaklaşık beş kat daha büyüktür (Asmussen and Reinhard, 2002).

2.1.2. Elmasın ısısal özellikler

Saf elmasın ısısal iletkenliği 90-1200 K aralığında doğadaki bütün katıların iletkenliğinden fazladır. Bir dereceden sonra iletkenlik izotropik saflık nedeniyle sınırlandırılır. Çünkü doğal olarak oluşan ¹³C izotopu fonon saçtırıcı olarak davranır. Oda sıcaklığında yüksek saflıktaki doğal tek kristal elmasın termal iletkenliği yaklaşık 20 W/cm-K'dir. Bu değer bakırın termal iletkenliğinden beş kat daha fazladır. Elmasın

termal iletkenliği sıcaklık azaldıkça artar. 80 K civarında 42 W/cm-K değerine ulaşır. Ancak bu sıcaklığın altında termal iletkenlik azalır. Azot gibi safsızlıklar termal iletkenliği azaltır. Elmas 0-800 K aralığında en düşük öz ısıya sahip katı malzemedir. Elmasın 300 K'deki öz ısısı 6,195 J/mol-K'dir. Elmasın ısısal genişlemesi de düşüktür. 300-1200 K aralığında artan sıcaklıkla $0,8 \times 10^{-6}$ 'den $4,8 \times 10^{-6}$ 'ye değerine artar (Asmussen and Reinhard, 2002).

2.1.3. Elmasın elektriksel özellikler

Elmasın elektriksel iletkenliği safsızlıklara termal iletkenlikten daha duyarlıdır. Elmasın enerji bant yapısı direk olmayan bir enerji aralığı gösterir ki bu 300 K'de 5,47 eV değerindedir. Bu değer has taşıyıcı konsantrasyonun oda sıcaklığında ihmal edilebileceği kadar büyüktür. Bu yüzden malzeme yalıtıcıdır ve yaklaşık 5,7'lik bir dielektrik değerine sahiptir. Gerçekte, yüksek saflıktaki elmasın elektriksel direnci 10^{14} - 10^{16} Ω -cm aralığındadır. Ancak elması katkılayarak iletkenliğini değiştirmek mümkündür. Örneğin, elmasın bor ile katkılanması değerlik bandında deliklerin (hollerin) ortaya çıkmasına sebep olur. Artan bor katkısıyla elektriksel direnç 0,1 Ω -cm'ye kadar düşer. Böylelikle, elmas *p*-tipi bir yarıiletkene dönüştürölmüş olur. Elmastaki deliklerin mobilitesi ile ilişkili olan Hall mobilitesi 1600 $\text{cm}^2/\text{v-s}$ değerindedir ki, bu değer silikon yada galyum arsenidin mobilitesinden daha yüksektir. Literatürde elmasın *n*-tipi katkılanması ile ilgili çalışmalar bulunsa da, bu konuda pek başarılı olunamamıştır (Asmussen and Reinhard, 2002).

2.1.4. Optik özellikler

Optik özellikler elmasın en ilginç özelliklerindendir. Bilinen bütün katı malzemeler arasında en geniş spektral optik geçirgenlik aralığına ve şeffaf bir malzeme için yüksek kırılma indisine sahip olması bu özelliklerdendir. Bu özellikler yüksek sertlik, yüksek termal iletkenlik ve yüksek kimyasal kararlılık ile birleştğinde elması optik uygulamalar için oldukça cezpedici hale getirir. Ancak, elmasın optik uygulamaları yüksek maliyetinden dolayı oldukça sınırlıdır. Saf elmasın optik geçirgenlik band aralığı ultraviyole sınırı olan 225 nm'den mikrodalga bölgesinin ötesine kadar uzanır. Fonon

uyarılmalarından dolayı 2,5 ve 6 μm 'de önemsiz bir absorbsiyon vardır. Bütün görünür bölge boyunca, saf elmas hiçbir optik absorbsiyon yapmaz ve saydamdır. Ancak, safsızlıklar optik geçirgenliği dikkate değer şekilde değiştirebilir. Bazı safsızlıklar elmasın çok çeşitli renklerde görünmesine neden olurlar, hatta bazıları elmasın saydamlığını yitirmesine neden olurlar. Elmas oldukça büyük bir kırılma indisine, dolayısıyla büyük bir yansıtma katsayısına ve toplam iç yansıma için küçük bir açıya sahiptir. Elmas aynı zamanda fotoiletkendir. Saf elmas, elektronların band aralığı boyunca uyarılmasından dolayı 225 nm'de güçlü bir fotoiletkenlik piki verir (Reinhard, 2002) .

2.2. Elmas-Benzeri Karbon Malzemeler

Elmas-benzeri karbon (EBK) önemli miktarda sp^3 bağları içeren yarı-kararlı amorf karbon (a:C) ya da yapısında hidrojen barındıran amorf karbon (a-C:H) ince film malzemelere verilen isimdir. Bu malzemeler yüksek sertlik ve elastik modülü, kimyasal kararlılık, optik geçirgenlik ve geniş bir yarıiletken band aralığına sahip olabilmektedirler. Bu özellikleri onları diğer bütün kaplama türleri içerisinde en çok çalışılan malzeme türü yapmıştır.

Elmas-benzeri karbon filmlerin ilk defa sentezi Schmellenmeir (1953) tarafından C_2H_2 gazından glow-discharge plasma yöntemiyle siyah karbon filmini elde etmesiyle olmuştur. Bu film oldukça sert ve dolayısıyla çizilmeye karşı dirençliydi. Daha sonra, Eisenberg ve Chabot (1971) iyon demeti (ion beam) biriktirme yöntemiyle böyle filmler elde etmişlerdir. Bu filmler de oldukça sert ve çizilmeye karşı oldukça dirençliydi. Ayrıca, filmler yüksek dielektrik sabiti, yüksek kırılma indisi, mükemmel optiksel geçirgenlik, güçlü asidik çözeltilerde bile yüksek korozyon direnci gibi özelliklere de sahiptiler. 1970'lerin ortalarında, Holland ve ark. (1976) ve diğer birkaç araştırmacı başka hidrokarbon kaynaklarından EBK film elde etmeyi başardılar. Üstün mekanik özelliklerinden dolayı, bazı araştırmacılar bu filmlerin kristal yapılu elmastan oluşabileceğini öne sürmüşlerse de, Weissmantel ve ark. (1979) tarafından yapılan mikroskopik çalışmalar EBK filmlerin amorf yapıda olduklarını ortaya koymuştur.

1980'lerde EBK filmler ile ilgili az sayıda çalışma yapılmıştır. IBM'den Arnoldussen ve Rossi (1985) ince EBK filmlerin manyetik kayıt ortamlarında kullanımının

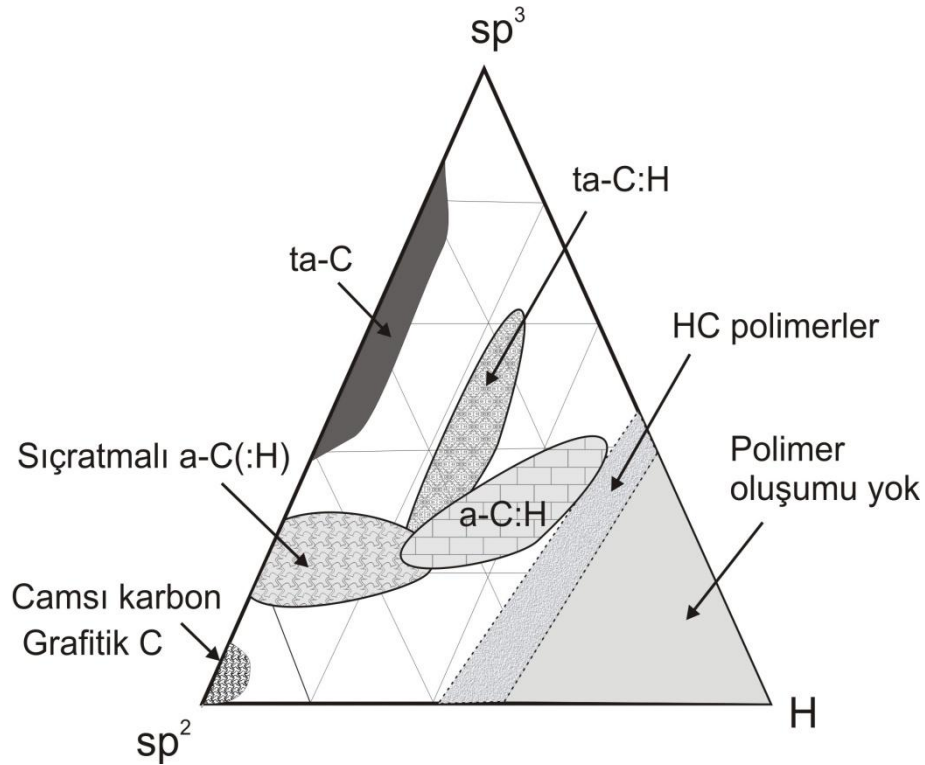
potansiyel faydalarını tartışan bir inceleme makalesi yayınladılar. Böyle bir kullanımın mümkün olduğu King (1981) tarafından keşfedildi. King, EBK-kaplı disk ortamlarının hard disklerde kullanılan diğer kaplama tiplerinden çok daha üstün performans gösterdiklerini ortaya koydu. Kendi deneysel bulgularından hareketle, bu filmlerin manyetik hard disklerde kullanımının hard disk endüstrisinde büyük değişikliklere yol açabileceğini düşünmüştür. Sonraki gelişmeler bu konuda yanılmadığını ortaya koymuştur. Yine 1980'lerde EBK filmlerin tribolojik özellikleri üzerine sadece birkaç çalışma yapılmıştır. Robertson (1986) EBK filmleride kapsayan amorf karbon malzemeler üzerine geniş bir inceleme makalesi yayınladı. Bu makalede, bu malzemelerin ana karakteristiklerini detaylarıyla özetledi (Donnet ve Erdemir, 2008).

1990'ların başlarından itibaren, EBK filmlerin popülariteleri hızlı bir şekilde arttı. Bu dönemde EBK ile ilgili yayınlarda ve patentlerde adeta bir patlama yaşanmıştır. Bu yıllarda pek çok yeni türde EBK filmleri formüle edildi. EBK filmleri, endüstriyel ölçekte üretildi ve tribolojik özellikleri sistematik bir şekilde çalışıldı. Bu konuda artan endüstriyel ve bilimsel çalışmalar sayesinde, EBK filmler hakkındaki bilgilerimiz oldukça artmıştır. Çeşitli dergi ve kitaplarda yayınlanan pek çok önemli yayın, EBK filmlerin sentezi, karakterizasyonu ve endüstriyel uygulamaları üzerine odaklandı. Özellikle, Grill ve ark. (1991), Miyoshi ve ark. (1992), Ronkainen ve ark. (1992) Erdemir ve ark. (1991) ve Donnet ve ark. (1994) tarafından yayınlanan makaleler çalışmaların daha da derinleştirilmesini sağlayarak, EBK filmler üzerindeki çalışmaların daha fazla bilimsel ve endüstriyel dikkati hak ettiği düşüncesini sağlamlaştırmışlardır. 1990'larda, bu filmlere hidrojen ve diğer atomları (F, N, Si, vb.,) katkılamanın sürtünme katsayısı ve aşınma özellikleri üzerine etkilerini ortaya çıkarmak için sistematik çalışmalar yapılmıştır. 2000'li yılların başlarından şimdiye kadar da birkaç inceleme makalesi yayınlanarak bu filmlerin yapısal, mekanik ve tribolojik özellikleri üzerine daha detaylı bilgi sağlanmıştır. Özellikle, son dönemlerde Profesör Robertson (2002) tarafından hazırlanan kapsamlı inceleme makalesi EBK filmler ve özellikleri ile ilgili daha derin bilgi için eşsiz bir kaynaktır (Donnet ve Erdemir, 2008).

EBK türleri Şekil 2.3'te görüldüğü gibi üçlü bir faz diyagramında gösterilebilir. Bu şekil alaşımdaki sp^3 , sp^2 ya da hidrojen içeriğini göstermektedir. Bu diyagram ilk defa Jacob ve Moller tarafından ortaya kondu. Faz diyagramı üç ana bölgeden oluşmaktadır. İlk bölge sol eksen boyunca giden hidrojeniz amorf karbon (a-C) bölgesi. Bu eksen

incelersek, dipteki sp^2 bölgesi tipik camsı karbon malzemeleri betimler. Daha yüksek sp^3 içeren fakat hidrojen içermeyen a-C malzemeler ise tipik olarak saçtırma yöntemi ile üretilirler. Daha da yüksek sp^3 içeren malzemeler ise a-C malzemelerin özel bir türünü oluştururlar ve bunlar tetrahedral amorf karbon (ta-C) olarak isimlendirilirler. Bu tip filmler ise genelde dar bir enerji aralığına sahip iyon ya da plazma demeti yöntemiyle üretilirler. Bu metotlar kütle seçicili iyon biriktirme, filtreli vakum ark biriktirme ve atmalı lazer biriktirme yöntemleridir. Biriktirme oda şartlarında meydana gelir.

Faz diyagramının ikinci bölgesi şeklin sağ alt tarafıdır. Bu bölgede H içeriği o kadar fazladır ki malzeme birbirine bağlı bir yapı oluşturamaz ve gaz molekülleri halinde bulunur.



Şekil 2.3. Amorf karbon-hidrojen malzemelerde bağlanmayı gösteren üçlü faz diyagramı (Robertson, 2002)

Bu iki bölge arasında uzanan hidrojen içeren amorf karbon (a-C:H) malzemeler ise genellikle hidrokarbonların plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PDKBB) yöntemiyle ya da grafitin hidrojen ortamında reaktif saçtırılmasıyla üretilirler. Genel olarak PDKBB ya da saçtırma yöntemiyle üretilen malzemeler a-C:H olarak işaretlenen bölgede yer alırlar. Bu bölgedeki filmler % 20'den % 60'a kadar H içerebilirler. PDKBB tekniğinin ilerlemesiyle daha yoğun a-C:H filmleri üretmek mümkün olmuştur.

Bu filmler hidrojen içeren tetrahedral amorf karbon (ta-C:H) olarak isimlendirilir. PDKBB tekniği daha da ilerledikçe, a-C:H ile ta-C:H bölgeleri iç içe girecektir.

Bu üçlü faz diyagramında yer alan farklı karbon yapıların özellikleri de farklı olmaktadır. Çizelge 1.1 de bu yapıların çeşitli özellikleri karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 2.1. Farklı karbon yapılarının çeşitli özelliklerini gösteren tablo
(Robertson, 2002)

	Density (g cm ³)	Hardness (GPa)	% sp ³	% H	Band Gap (eV)
Diamond	3.515	100	100		5.5
Graphite	2.267		0		-0.04
C ₆₀			0	0	3
Glassy C	1.3-1.55	2-3	~0		0.01
a-C, evap.	1.9-2.0	2-5	1		0.4-0.7
a-C, sputt.	1.9-2.4	11-15	2-5		0.4-0.7
a-C:H, hard	1.6-2.2	10-25	30-60	10-40	0.8-1.7
a-C:H, soft	0.9-1.6	<5	50-80	40-65	1.6-4
Polyethylene	0.92	0.01	100	67	6
ta-C	3.0	55-65	ana yapı	<1	

2.2.1 EBK'ların uygulamaları

EBK filmler, 1950'lerdeki keşiflerinden itibaren mikroelektronik, optik, taşımacılık, biomedikal alanlar gibi farklı endüstriyel uygulamalar için en değerli mühendislik malzemelerinden biri olmuşlardır. Ancak son 20 yılda, günlük yaşamda tıraş bıçaklarından manyetik depolama ortamlarına kadar pek çok alanda kullanılmaya başlanmışlardır. Örneğin, manyetik hard disklerde kullanılan karbon kaplamaların kalınlığı 1980'lerin ortalarından itibaren neredeyse zamanla doğrusal olarak azalmıştır ve bugün kullanılan filmlerin kalınlığı sadece birkaç nanometre kalınlığında iken

dayanıklılıkları ve etkinlikleri öncekilerden çok daha fazladır. Dahası bugünlerde pek çoğumuz bazı üretici firmalar tarafından sunulan EBK kaplı tıraş jiletlerinden oldukça memnunuz.

EBK filmler 1990'ların sonuna kadar manyetik depolama ortamları dışında endüstride çok kullanılmamışlardır. Bir kaç firma EBK filmleri aşınma ve çizilme dirençlerini arttırmak için gözlük camları ve lazer barkod okuyucuların üzerine kaplamışlardır. Geçen on yılda EBK filmlerin yeni çeşitleri (W-, Ti- ve Cr- katkılı filmler) sentezlenmiş ve bunların endüstriyel ölçekte piyasaya çıkarılması ile daha sağlam kaplama sistemleri ve yüksek kalitede EBK filmlerin üretimi daha ucuz ve daha kolay olmuştur. Geçen birkaç yılda araştırmacılar, EBK filmlerin kimyaları ve dolayısıyla performansları ve özelliklerini kontrol etmede büyük gelişme sağladılar. Hali hazırda EBK filmler ileri mekanik sistemlerin artan gereksinimlerini karşılayacak kapasiteye sahiptirler.

Sonuç olarak, EBK filmler taşıma ve üretim endüstrisi üzerine önemli bir pozitif etki yapmıştır. Bu filmler, aşınma ve çizilmeyi önlemek için çeşitli üretim endüstrilerinde kullanılmışlardır. Taşıma endüstrisinde, yüksek performanslı dizel motorlarda pek çok yakıt enjektörü EBK filmlerle kaplanmaktadır. Ayrıca, yarış arabalarında başka motor parçalarında da bu filmler kullanılmaktadır. İleriki yıllarda, EBK filmlerin motorların önemli diğer parçalarında bulunacaklarına şüphe yoktur. Çünkü gelecekteki motor sistemlerinin çok daha kompakt ve sağlam olması beklenmektedir. Performans ve etkinlikten ödün vermeden boyutlarda meydana gelen küçülme gelecek yıllarda artan bir tempoda devam edecektir. Bu durum ise, EBK filmler gibi sert ve düşük sürtünme katsayılı malzemelerin kullanımını daha fazla gerektirecektir.

Şimdilerde EBK filmlerin kullanımı ve üretimi konusundaki bilgiler oldukça ilerlemiş durumdadır. Artık kaplama alanında çalışan uzmanlar, bir uygulama alanı için gerekli kaplama filmini nasıl ve hangi şartlarda üretirlerse istenilen özellikleri elde edebileceklerini bilir hale geldiler. Özellikle, magnetron saçtırma, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme, atmalı lazer biriktirme ve katodik ark teknolojilerindeki gelişmeler mükemmel sertlik, tokluk, korozyon direnci ve çok düşük sürtünme katsayısına sahip katmanlı ya da nanoyapılı nanokompozit malzemelerin sentezini mümkün kılmaktadır. Bazı nanokompozit filmler oldukça sert, neme duyarız ve kendiliğinden yağmala özelliğine sahip olabilmektedirler. Bu malzemeler üstün tribolojik özelliklerini termal ve çevresel koşullara uyarlayabilme özelliklerine sahip

olduklarından, araştırmacıların bukalemun kaplamalar (chameleon coatings) umudunu arttırmaktadır.

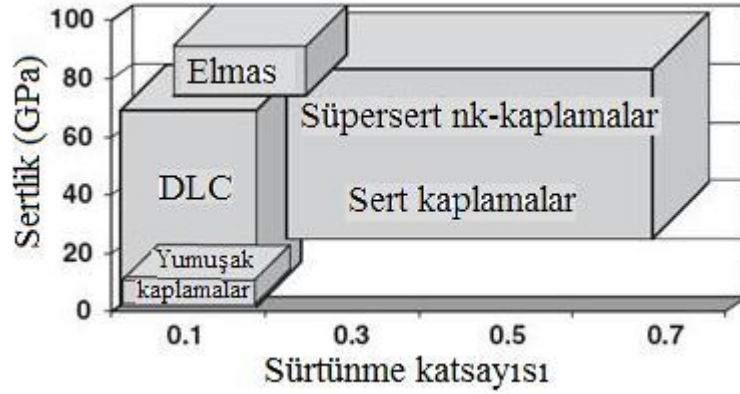
Her ne kadar EBK filmlerin bazı uygulamaları iyi anlaşılmış ve rutin olsa da, hala yeni ortaya çıkan kullanım alanları söz konusudur. Daha önce de bahsedildiği gibi otomotiv alanında EBK filmlerin yakıt enjektörleri üzerine kaplanması rutin bir işlem olmuştur. Bunun yanı sıra, sübap valf iticiler, piston pimleri gibi daha büyük otomotiv parçalarının kaplanması için denemeler devam etmektedir. EBK filmlerin yaygın olarak kullanılmaya başlandığı bir diğer alan ise tekstil endüstrisidir. Bu alanda da yine bazı parça ve bileşenler EBK filmlerle kaplanmaktadır. Bilgisayar hard disklerinde ise söz konusu filmler 20 yılı aşkın bir süredir zaten kullanılıyor. Yine bu malzemelerin mikro elektromekanik (MEMS) sistemlerde kullanımı araştırma konusudur. Bir diğer araştırma konusu da kalça, diz ve damar stentleri ve biyomedikal protezlerdir. Yüksek kalitede EBK filmler CemeCon, Hauzer, Balzers, Ion Bond ve HEF gibi firmalardan ticari olarak temin edilebilmektedir (Donnet ve Erdemir, 2008).

2.2.2. EBK'ların bugünkü durumu

Eşsiz yapıları, cazip edici özellikleri ve performansları sayesinde EBK filmler hem bilimsel hem de endüstriyel alanda dikkat çekmeye devam etmektedirler. Bu malzemeler halihazırda aşınma, korozyon ve erozyon direncinin önemli olduğu yerlerde kullanılmaktadır.

Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar bu malzemelerin nanofazlı ya da nanoyapılı EBK filmler gibi daha ilginç yapıların geliştirilmesini sağlamıştır. Özellikle, biriktirme işlemlerindeki gelişmeler (hibrit ark-magnetron sistemleri, femtosaniye atmalı lazer biriktirme, vb.) ile EBK filmlerin özelliklerini kontrol etmek ve endüstriyel uygulamalar için performanslarını daha da arttırmak mümkün olmuştur. Son dönemlerde üretilen bazı filmler oldukça sert ve dolayısıyla ağır aşınma koşullarına karşı oldukça dirençli bir özellik göstermişlerdir. Nanoölçekte tabakalar halinde üretilen bir diğer kısım filmler ise mükemmel tokluk özelliği ve çok daha iyi tribolojik özellik göstermişlerdir. Son dönemlerde sentezlenen bir diğer EBK film sınıfı ise çok sert olmamakla birlikte, oldukça düşük bir sürtünme katsayısına sahiplerdir (Donnet ve Erdemir, 2008).

EBK kaplamalar yüksek sertlik ve yüzeylerin birbiri üzerinde kuru kayma koşullarında düşük sürtünme katsayısı özelliklerini aynı anda sağlayan tek malzeme türüdür. Şekil 2.4'te gösterilen EBK filmlerin çoğu, sert ve düşük sürtünme katsayılı malzemelerdir. Mühendislik malzemelerinin sürtünme katsayısı ile sertliği arasında herhangi bir ilişki kurmak söz konusu değildir. Bu özellik, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, özellikle EBK ve diğer sert kaplamalar için geçerlidir. Bununla beraber bu gün hem yüksek sertlik hem de düşük sürtünme katsayısı özelliği gösteren pek çok EBK film mevcuttur. Yüksek sertlik ve katılığa sahip malzemeler genelde yüksek aşınma direncine sahiptirler. Elmas buna en iyi örnektir (Donnet ve Erdemir, 2008).



Şekil 2.4. Karbon temelli kaplamalar ile diğer kaplamaların sertlik ve sürtünme katsayılarının şematik gösterimi (Donnet ve Erdemir, 2008)

2.2.3. EBK'ların üretim teknikleri: Avantajları ve dezavantajları

EBK filmleri biriktirmek için farklı yöntemler kullanmak mümkündür. Elmas filmlerden farklı olarak, bu filmler oda sıcaklığında biriktirilebilmektedir. Üretilen EBK filmler amorf yapıda olmaktadır. Farklı oranlarda sp^2 ve sp^3 hibritleşmeleri ile farklı miktarlarda hidrojen içerecek şekilde üretilebilen karbon filmleri için şematik üçlü faz diyagramı Şekil 2.3'te gösterilmiştir. EBK film elde etmek için kullanılan değişik biriktirme yöntemleri, farklı elektron ve iyon enerjileri, değişik gazlar ya da hedef malzemeler ve sıcaklıklar kullanılmasına neden olur. Böylelikle de yumuşak ve lubrikant a:C-H filmlerinden, elmasa yakın özellikler gösteren ta-C filmlerine kadar pek çeşit özellikte filmler üretilebilmektedir (Hainsworth and Uhure, 2007). EBK filmlerin üretiminde kullanılan başlıca teknikler;

1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi,
2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi,
3. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi,
4. Seramiğe dönüştürülebilen polimerler ile EBK elde etme yöntemi

olarak sıralanabilir.

2.2.3.1. Fiziksel buhar biriktirme metodu

Fiziksel buhar biriktirme (FBB) terimi üç farklı metodu kapsayan genel bir terimdir. Bu metotlar; buharlaştırma, saçtırma ve iyon kaplama metotlarıdır. Bu terim, çeşitli yüzeyler üzerine katı bir malzemenin buhar halinin yoğunlaştırılmasıyla ince film biriktirme metotlarını ifade etmek için kullanılır. Söz konusu yöntemlerde kaplama işlemi, vakum altında bulundurulmuş malzemelerin buharlaştırılarak veya sıratılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplama yapılacak yüzeye atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanmaktadır (Martin, 2010). FBB yöntemleri genelde birkaç nanometre kalınlıktan binlerce nanometre kalınlığa kadar değişen aralıkta film biriktirme için kullanılmaktadır. Bununla beraber bu yöntemler tabakalı kaplamalar, ince filmlerden çok daha kalın kaplamalar ve herhangi bir altlık olmaksızın durabilen kararlı yapıların oluşturulması içinde kullanılabilir. Biriktirme için kullanılan altlıklar da çok küçükten 20x25 cm büyüklüğündeki cam panellere kadar çeşitlilik gösterebilir. FBB’de tipik biriktirme hızları saniyede 1-10 nm arasındadır (Mattox, 1998).

2.2.3.2. Kimyasal buhar biriktirme

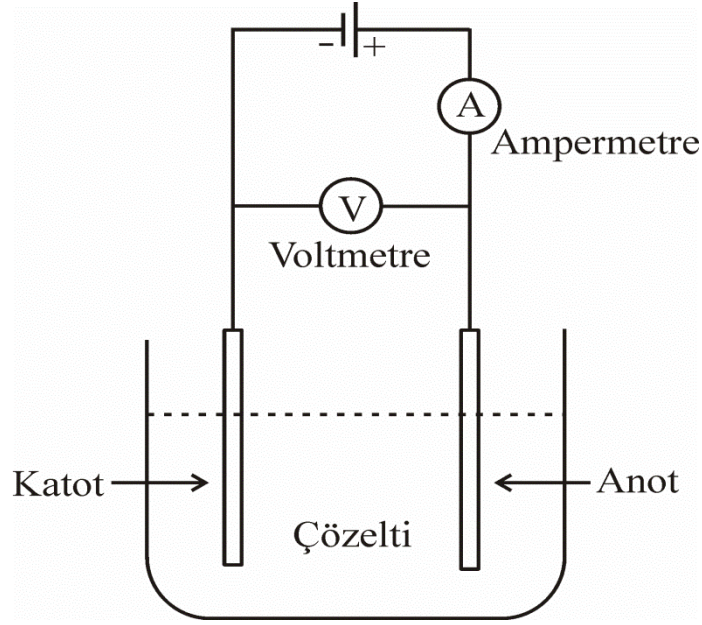
Kimyasal buhar biriktirme (KBB) biriktirilecek olan malzemeyi içeren bir kimyasal buharın yüksek sıcaklıkta indirilmesi ya da bozunması ile atom veya moleküllerin bir yüzey üzerine biriktirilmesi işlemidir. İndirgenme yüksek sıcaklıkta, hidrojen ile bozunma ise termal aktivasyonla gerçekleştirilir. Biriktirilen malzeme sistemdeki diğer gazlarla reaksiyon vererek bileşikler (oksitler, nitritler vb.) oluşturabilir. KBB işlemi sırasında uçucu reaksiyon ara ürünleri oluşabilir. KBB pek çok diğer isme ve ismiyle birlikte kullanılan pek çok önada sahiptir. Örneğin KBB metodu tek kristal film üretmek için kullanıldığında Buhar Fazı Epitaksi ismini alırken, biriktirme için

metalorganik türler kullanıldığında Metalorganik Kimyasal Buhar Biriktirme ismini alır. Öncü türleri aktive etmek ya da bozunmaya uğratmak için KBB reaktörlerinde plazmanın kullanıldığı tekniklere de plazma arttırılmış kimyasal buhar biriktirme ya da plazma destekli kimyasal buhar biriktirme denir. Plazma ortamı genellikle radyo-frekansı (rf) tekniği ile oluşturulur (Mattox, 1998). Bu yöntemin avantajlarından bazıları, refrakter malzemelerin ergime sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklarda daha iyi bir şekilde kaplanabilmesi, teorik yoğunluklar civarına ulaşabilmesi ve atmosfer basıncında uygulanabilmesidir. Bu yöntemle derin girinti ve deliklere sahip karmaşık şekilli parçalar kaplanabilir. Yüksek kaplama hızlarına ulaşabilmesi nedeniyle, kalın kaplamalar elde edilebilir. Bununla birlikte, bu yöntem sadece 600 °C ve üzerinde termal kararlılığa sahip taban malzemelere uygulanabilir. Bu yöntemin bir diğer dezavantajı, kimyasal işlemlerin zehirli olmasıdır. Bu yüzden kapalı bir sistem kullanımı gereklidir. Yüksek kaplama sıcaklıklarına olan ihtiyaç ve bazen işlemin düşük etkinliği nedeniyle, enerji maliyeti yüksek olabilir (Gray ve Luan, 2002; Sinici, 2006)

2.2.3.3. Elektrokimyasal biriktirme

Elektrokimya bir elektrot ile bir kimyasal tür (elektrolit) arasındaki elektrik transferiyle ilgilenen bir bilim dalıdır. Tipik olarak elektrot, indirgenme yükseltgenme türlerini içeren elektrolit içine batırılan bir iletken çubuk veya levhadır. Transfer edilen yükler elektron ya da iyon olabilir. Elektrokimyasal biriktirmede anot bir dc güç kaynağının pozitif ucuna, katot ise negatif ucuna bağlanır (Şekil 2.5). Güç kaynağı çalıştırıldığında çözeltideki elektrik akımı yüklü parçacıklarla (iyonlar) gerçekleşir. Pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektroda (katot), negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektroda (anot) doğru hareket ederler. Böylelikle devre tamamlanmış olur (Pingsuthiwong, 2004).

Bu yöntemde EBK filmler genellikle organik sıvılar (metanol, etanol, asetonitril, vb.) kullanılarak bir iletken ya da yarıiletken yüzey üzerine biriktirilmektedir. Dielektrik sabiti yüksek olan sıvılar için yüksek gerilim kullanılması gerekebilmektedir.



Şekil 2.5. Elektrokimyasal biriktirme sisteminin şematik gösterimi

2.2.3.4. Seramiğe dönüştürülebilen polimerler ile EBK elde etme yöntemi

Polimerler ile seramikler arasındaki ilişki malzeme biliminde önemli bir yer tutar. Bu ilişkinin önemli bir kısmını seramiğe dönüşebilen polimerler (pre-seramik polimerler) oluşturur. Polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturan bu malzemeler, ısıtıldıklarında seramik malzemelere dönüşürler. Bu malzemelerden en çok rağbet görenler tok, zor aşınan ve yüksek termal kararlılığa sahip olanlardır. Bunlara örnek olarak ısıl işlemle silikon karbid, silikon nitrid, ve boron nitrid seramiklerini oluşturan polimerler sayılabilir.

Seramiğe dönüşebilen bir polimerin sahip olması gereken özellikler istenilen uygulamaya göre farklılar gösterebilmektedir. Ancak, faydalı bir pre-seramik polimerin en önce ve en önemli sahip olması gereken özelliği geleneksel polimer işleme teknikleriyle işlenebilir olmasıdır. Pek çok uygulama için çözülebilir olması gereklidir. Böylece, daldırarak, döndürerek ya da boyama ile kaplama yapılması mümkün olabilmektedir. Ayrıca polimerin oda şartlarında kararlı olması gereklidir. Özellikle, depolama koşullarında çözünmeyi azaltan çapraz bağlanma yapmamalıdır. Çoğu polimer zincir üzerinde yan gruplar içerebilir. Bunlar genellikle, hidrojen ya da organik gruplar olmaktadır. Polimerin pirolizi sırasında bu gruplar ya oluşan seramik yapının

içine dahil olmaktadır yada yüksek sıcaklıkta uçarak uzaklaşmaktadır (Seyferth, 1992).

Termolitik olarak elmas ya da elmas-benzeri karbona dönüşebilen polimerler son dönemlerin popüler araştırma konularından birisi olmuştur (Nur ve ark., 2008 ve 2011). Polimerin çözülebilir olması durumunda elmas ve elmas-benzeri karbonun üretiminde ve işlenmesindeki zorluklar kaldırılmış olur. Bu polimerlerin sp^3 bağları bakımından zengin olması, sp^2 bağlarına dönüşümü engellemesi için hidrojen süstitüentler içermesi ve daha kusursuz bir film elde etmek için yüksek seramik verimliliğine sahip olması istenir (Bianconi ve ark., 2004).

2.3. Karakterizasyon Teknikleri

Üretim tekniklerinden herhangi biriyle elde edilen EBK filmlerin yapılarının belirlenmesi ve fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi için belirli karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmeleri gereklidir. Bu çalışmada kullanılan başlıca malzeme karakterizasyon teknikleri, dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AKM), Raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve nanoçentmedir. Bu kısımda, bu teknikler hakkında bazı önemli bilgiler verilecektir.

2.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

FTIR, bilinmeyen bir molekülün titreşim durumları hakkında bilgi edinmemizi sağlayan tahribatsız ve etkili bir tekniktir. Her bir molekülün kızılötesi spektrumu kendine has olduğu için, bu teknik bilinmeyen moleküllerin tayininde kullanılır (Perkowitz, 1993).

Elementlerin ve bağların türüne göre moleküler bağlar taban durumlara ve uyarılmış durumlara karşılık gelen farklı frekanslarda titreşirler. Bir ışık demeti titreşen molekülü uyarmak için kullanılır. Molekülün iki durumu arasındaki enerji farkı, ışığın enerjisine eşit olmak zorundadır.

Moleküler titreşimler gerilme ve bükülme olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır. Gerilme titreşimlerinde bağın uzunluğu değişirken, bükülme titreşimlerinde iki bağ arasındaki açı değişir (İmer, 2010).

2.3.2. Nükleer manyetik rezonans

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi de ultraviyole, görünür alan, infrared spektroskopileri gibi maddede bulunan iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için geliştirilmiş bir metottur. Ancak bu metotla ölçülen enerji farkı önceki metotlarla ölçülen enerji farkından binlerce defa daha küçüktür. Bu kadar küçük enerji farklarını ölçmek çok güç olduğundan NMR spektroskopisi cihazları, diğer spektroskopi cihazlarından daha ayrıntılı, daha karmaşık ve pahalıdır. Bu metot madde yapısının aydınlatılmasında kullanılan en güçlülerinden birisidir.

NMR tek sayıda proton veya nötrona sahip olan çekirdeklerden yararlanır. Bu çekirdekler kendiliğinden spin diye bilinen açısal bir momentuma sahiptirler. Başka deyişle, bu çekirdekler eksenleri üzerinde dönen atomsal topaçlara benzerler. Çekirdek aynı zamanda elektriksel yüke de sahip olduğundan ve de dönen yükler manyetik alan oluşturacağından bu çekirdekler ufak mıknatıs gibi davranırlar.

Bir manyetik alanda bir maddedeki çekirdeksel mıknatıslar belli yönlerde sıralanmaya çalışırlar. En basit durumda bu sıralanma ya alanla aynı yönde ya da ters yönde olur. Fakat bu sıralanma hiç bir zaman tam olmayıp, çekirdeksel mıknatıs alan yönünde, Larmor frekansı ile presesyon hareketi yapar.

Manyetik alan etkisinde olan ve spin hareketi yapan ve net spini olan çekirdek $h\nu$ enerjisine sahip bir ışıma ile etkileşirse, bu ışımının frekansı Larmor hareketinin frekansına eşit olduğu zaman rezonans koşulu sağlanmış olur ve ışık absorplanır.

Bir maddedeki çekirdeksel mıknatısların uygulanan elektromanyetik radyasyonla bir durumdan diğerine geçmelerini gözleyerek enerjideki değişimi ölçebilirlerse, çekirdeğin de manyetik momentini bulabileceklerini fark etmişlerdir. NMR'ın temelinde bu enerjilerin ölçümlerine dayanır.

NMR metotları miligramın altında madde miktarlarına uygulanması yanında, maddelerin tamamen saf olmalarını da gerektirmez. NMR genellikle organik madde yapılarının aydınlatılmasında kullanılmasına karşın, biyolojik ve anorganik moleküllere de uygulanabilir.

2.3.3. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüksek büyütme sağlaması nedeniyle, filmlerin morfolojilerini incelemek için genellikle akla gelen ilk tekniktir. Büyütme 30x-300.000X aralığında değişebilmektedir. Teknik, vakum altında 0,5- 50 keV aralığında bir enerjiye sahip olabilen bir elektron demetinin küçük bir noktaya odaklanmasını gerektirir. Elektron demeti yüzeye çarparak, yüzeyden elektron ya da foton yayınlanmasına neden olur. Yüzey fotoğrafı ya geri saçılan elektronlardan ya da ikincil elektronlardan oluşturulur. SEM fotoğrafları tane genişliği, tane şekli, yüzey yapısı ve topografisi hakkında bilgi verir.

2.3.4. X-ışınları kırınımı

X-ışınları kırınım (XRD) metodu ile malzemelerin kimyasal bileşim, amorflik, tek kristal ya da polikristal durum, yapı bozuklukları, kristal içerisinde bulunabilecek katkı atomları, kristalografik yönelim, örgü parametreleri ve tane boyutu gibi özellikleri incelenebilmektedir.

Analizde, dalga boyu (λ) bilinen X-ışınları kristal yapıları bir maddeye çarptığı zaman, bu X-ışınları kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından belirli açıda yansıtılırlar. Şekil 2.6'da atom düzlemlerinde X-ışını yansıması gösterilmektedir. Şekilde de görüleceği gibi, A-A' ve B-B' olarak adlandırılan birbirine paralel ve aynı Miller indislerine sahip kristal düzlemlerini düşünelim. Bu iki düzlem arasındaki mesafe d_{hkl} olarak tanımlanmaktadır. h , k , l harfleri bitişik olarak ifade edilen Miller indislerini gösterir. Bilinen dalga boyuna sahip X-ışını θ açısı ile kristal düzlemindeki bir atoma çarparak, yine θ açısı yapacak şekilde yansır. Şekil 2.6'da 1 ve 2 numaralı X-ışınlarının H ve U atomlarına çarparak 1' ve 2' numaralı ışın olarak yansımakta olduğu gösterilmektedir. Gönderilen X-ışınları, Bragg kanunu olarak bilinen aşağıdaki eşitliğe göre yansır.

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte;

λ = X-ışını dalgaboyu (Å),

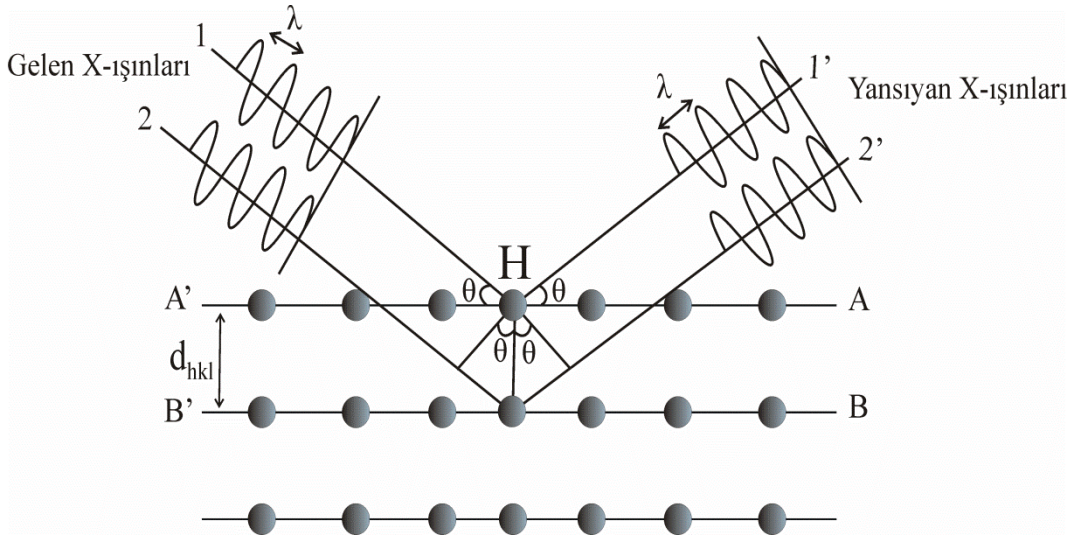
d_{hkl} = kristal düzlemleri arasındaki mesafe (hkl, Miller indisleridir) (Å),

θ = X-ışınının yansıma açısı (derece)'dir

Kübik kristal yapıya sahip metallerde kristal düzlemleri arasındaki mesafe aşağıdaki eşitlikte verilir (a: kafes sabitidir):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

X-ışını kırınım verileri üç değişik metot kullanılarak belirlenebilir ve bu kırınım metotlarının çalışma prensipleri Bragg yasasına dayanmaktadır. Bu metotlar arasındaki farklılıklar kullanılan numune ve ışıktan kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.6. Atom düzlemlerinde X-ışınlarının yansıması

2.3.5. Raman spektroskopisi

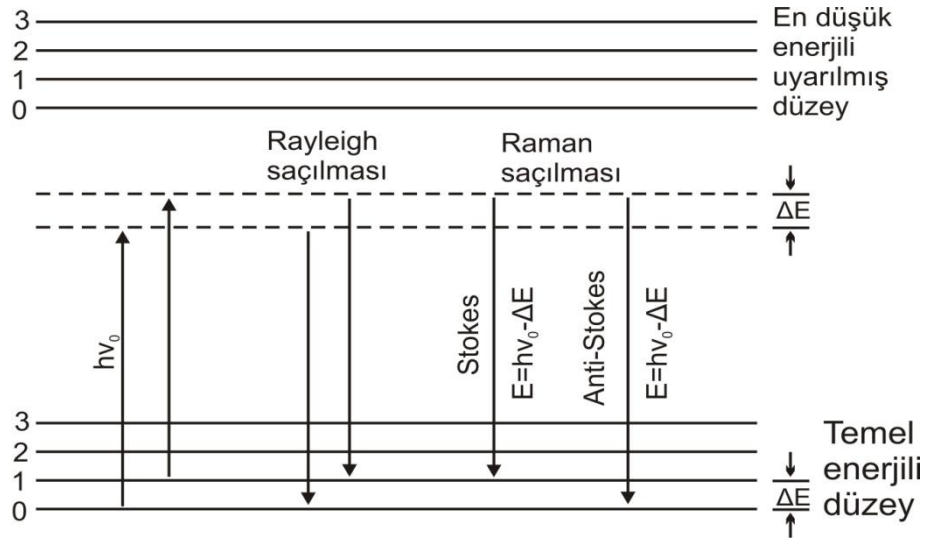
Raman spektroskopisi monokromatik ışığın bir numune molekülünden inelastik saçılmasına dayanan spektroskopik bir tekniktir. İnelastik saçılma, molekül ile etkileşen fotonun frekansının değişmesi anlamına gelir ki, buna Raman etkisi denir. Aslında molekül ile etkileşen ışığın çok büyük bir kısmı elastik saçılmaya uğrar (Rayleigh saçılması), sadece % 0.0001'lik kısmı inelastik saçılmaya uğrar. Raman saçılması

sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Raman etkisi 1928’de C. V. Raman tarafından keşfedilmesinden bu yana malzemeleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir.

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Polarizasyonun oluşumu ile molekül deforme olur ve karakteristik bir frekansla titreşmeye başlar.

Temel titreşim durumunda Raman aktif moduna sahip olmayan bir molekülün, ν_0 frekanslı bir fotonu absorbe ederek uyarıldıktan sonra, yine ν_0 frekanslı bir foton yayarak temel durumuna döndüğü etkileşmeler Rayleigh saçılması olarak isimlendirilir. Temel titreşim durumunda ve Raman aktif modunda olan bir molekül ν_0 frekanslı bir fotonla etkileştikten sonra saçılan ışığın frekansı azalırsa buna Stokes saçılması denir. Uyarılmış titreşim durumunda ve Raman aktif modunda olan bir molekül ν_0 frekanslı bir fotonla etkileştikten sonra, molekülün üzerindeki enerji fazlalığı fotona aktararak molekül temel haline döner ve saçılan ışığın frekansı artarsa, buna anti-Stokes saçılması denir. Şekil 2.7’de Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılmalarının molekül-enerji diyagramı ile açıklanmaktadır.

Tahribatsız olması ve özel bir örnek hazırlama işlemi gerektirmemesi Raman spektroskopisinin en önemli avantajlarıdır. C-C, C=C, N=N ve O=O gibi IR bölgesinde aktif olmayan simetrik bağlar Raman spektrumlarında en şiddetli bandlar olarak kendilerini belli ederler.

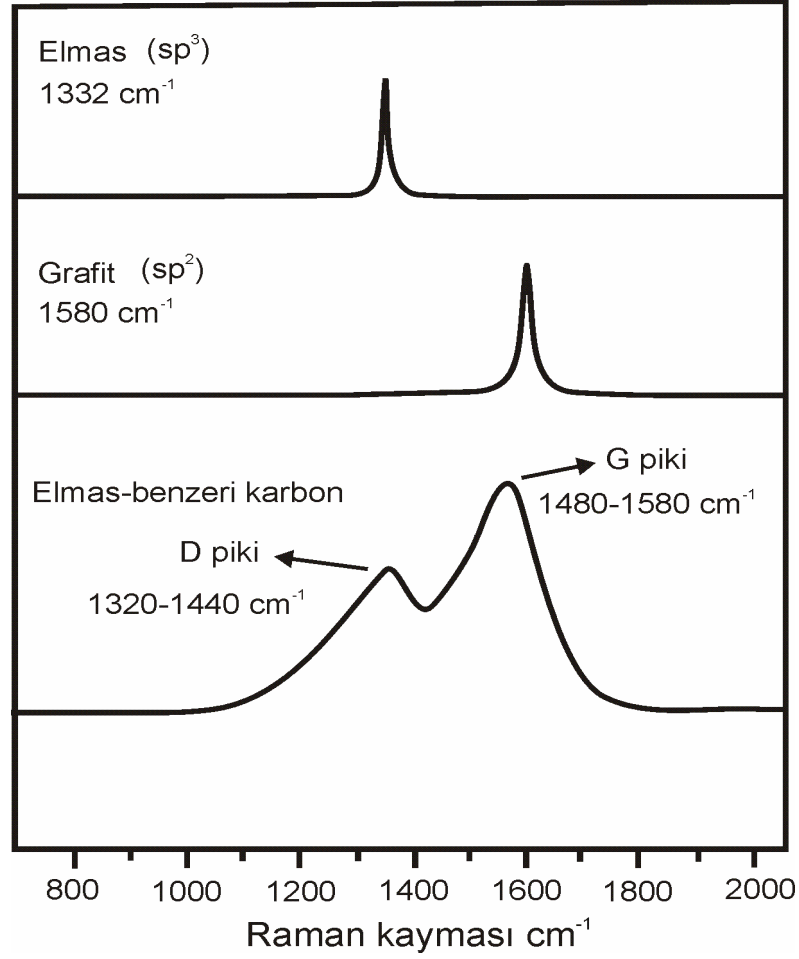


Şekil 2.7. Stokes ve anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının molekül-enerji diyagramı ile açıklanması

2.3.5.1. Raman spektroskopisinin EBK malzemelere uygulanması

Raman spektroskopisi karbonun farklı yapılarını kolaylıkla ayırt edebilmesinden dolayı elmas ve elmas-benzeri karbon filmlerin analizinde oldukça kabul gören bir tekniktir. Tipik olarak EBK malzemeler $1100-1800\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir limünesans taban çizgisinin üstünde yer alan E_{2g} grafit modundan kaynaklanan geniş titreşim bandları verirler. Yüksek düzenli grafitte bu mod 1582 cm^{-1} 'de dar bir band olarak görünür. Düzensizlik bu tek ve dar bandın EBK filmlerde sürekli ve geniş bir band olarak görünmesine neden olur. Dört kat koordinasyonlu karbon atomları grafitik filmlerde düzensizliğin kaynağıdır. Grafitik karbondan (G band) düzensiz karbonu (D band) ayırt etmek için bandlar fit işlemine tabi tutulabilmektedirler. Elmas ve grafitin Raman spektrumları ile tipik bir EBK filmin Raman spektrumu Şekil 2.8'de karşılaştırılmıştır. G bandı 1580 cm^{-1} 'deki grafit pikinin daha aşağı doğru değişiminden ortaya çıkar ve genellikle 1480 ile 1580 cm^{-1} arasında görünür. D bandı ise genellikle 1320 ve 1440 cm^{-1} aralığında görünür. Ferrari (2002) G bandının C=C zincirlerindeki ya da aromatik halkalardaki sp^2 bölgelerinden kaynaklandığını, D bandının ise halkalardaki sp^2 bölge gerilmelerinden ve grafit yapısının uzun erimdeki düzensizliğinden kaynaklanabileceğini önermiştir. Bununla birlikte D bandındaki şiddet artışının film yapısındaki düzensizlik artışının bir göstergesi olmadığını, ancak bunun filmde çeşitli yapısal değişikliklerin olduğu anlamına gelebileceğini söylemiştir. EBK ve elmas türü

malzemelerde gözlenmesi olası Raman bandları Çizelge 1.1’de özetlenmiştir (Pingsuthiwong, 2004).



Şekil 2.8. Elmas, grafit ve tipik elmas-benzeri karbon filmin Raman spektrumlarının karşılaştırılması

Çizelge 2.2. EBK filmlerde gözlenmesi olası pikler (Pingsuthiwong, 2004)

Frekans (cm ⁻¹)	Karşılık geldiği malzeme türü
500	Nanokristal elmas
640	Düzensiz rafit
1100-1600 (geniş)	Amorf karbon
*1132-1145	Nano- ya da mikro-kristal elmas, düzensiz sp ³ bağlı karbon yada elmas öncül fazı
1140 ve 1470	Trans-poliasetilen benzeri polimerik zincirler
*1200-1300	Amorf elmas ya da tetrahedral sp ³ fazlar
1332	Kristal elmas
1350, 1340-1347	Nano- ya da mikro-kristal grafit
*1350, 1320-1440 (D band) ve 1550, 1480-1580 (G band)	Düzensiz grafit ve EBK filmdeki grafit fazı
1367-1470	Tetrahedral bağlı elmas öncül fazı
1580-1582	Kristal grafit
1590	Düzensiz graft
1600	Amorf karbon
1640	Kısa zincir olefin

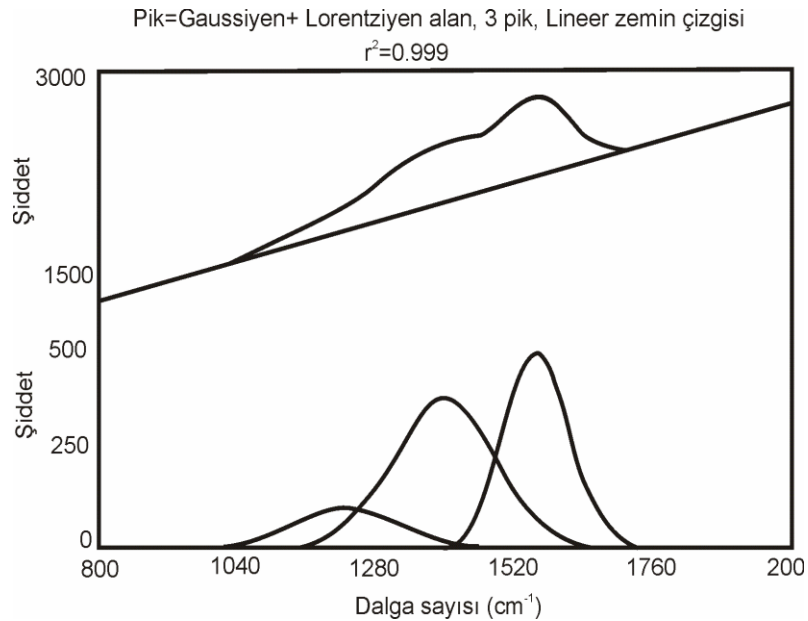
(*) sembolü EBK filmler için tipik Raman piklerini işaret etmektedir

2.3.5.2 Raman verilerinin analizi

EBK malzemeler için Raman pikleri birbiri üzerine binmiş pozisyonda olabilmektedirler. Bu durumda bandları ayırt etmek için bazı işlemler uygulamak gerekir. Fit işlemi en yaygın kullanılan işlemdir. Bu işlemde ilgilenilen spektrum bölgesi için pik parametreleri tahmin edilir ve daha sonra bu parametreler en iyi fit elde edilinceye kadar optimize edilir. Parametreler tek bir bandın şeklini betimleyen bazı fonksiyonlara ait olabilirler.

Fit için genellikle beş parametre gereklidir bunlar; bileşen pik sayısı, pik konumları, pik şekilleri, pik yarı genişlikleri ve bir zemin çizgisi. Fit işleminin zorluğu pikleri belirlemek için gerekli başlangıç parametrelerinin tahmininden kaynaklanır. Fit işleminin başlangıç parametreleri bilinmeden yapılması, yakınsak olmayan sonuçlara sebep olacaktır. Pik sayılarının deneme yanılma yoluyla belirlenmek istenmesi durumunda ise tek bir sonuç bulmak imkansızdır. Pik sayıları ve parametreleri için tahminler ya türevsel spektroskopi ya da filtreleme (deconvolution) ile bulunabilir.

EBK filmlerin Raman analizi spektral bölgenin $800-1950\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılır. Spektrumlar Gaussiyen ya da Lorentziyen band profilleri ile fit edilebilirler. Ancak genellikle en iyi sonucu Gaussiyen/Lorentziyen toplam fonksiyonu verir. Bir zemin çizgisi yaratmak için doğrusal ya da ikinci dereceden polinomal bir fonksiyon kullanılır. Bazı durumlarda spektruma bakılarak pikin başka bileşenleri kapsadığı tahmin edilebilir. Bu durumda bir veya iki pik daha fit işleminden önce eklenir. Pik bileşenlerinin yerleştirilmesinden sonra % 95 güvenilirlikle en iyi fit elde edilene kadar iterasyon devam ettirilir. Şekil 2.9 pik fit programında bulunan fit sonuçlarını göstermektedir ($r^2=0,999$). Fit işleminin başarısı r^2 'nin değeri ve rezidüel dağılım grafiği ile izlenir. r^2 'nin bir değerine eşit olması fit işleminin mükemmel olduğunu gösterirken, sıfır değerine eşit olması ise fit işleminin tamamıyla başarısız olması demektir.



Şekil 2.9. Raman spektrumunun filtrelenmesi: (Üst grafik) Ölçülen pik, (Alt grafik) 3 tane Gaussiyen-Lorentziyen toplam fonksiyonunun kullanılması ile elde edilen filtrelenmiş pikler

2.3.6. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) katı malzemelerin yüzey bileşenleri ve bu bileşenlerin kimyasal durumları hakkında bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Yöntem kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (electron spectroscopy for chemical analysis: ESCA) olarak da bilinir. XPS spektrumları malzeme yüzeyinin X-ışınları ile bombardımanı ve eş zamanlı olarak yüzeyden kopan elektronların kinetik enerjilerinin ölçülmesi ile elde edilir. $MgK\alpha$ X-ışınları (1253,6 eV) ya da $AlK\alpha$ X-ışınları (1486,6 eV) en çok kullanılan radyasyon türleridir. Yüzeyden koparak spektral pikleri oluşturan elektronların kinetik enerjileri elektrostatik yüklü parçacık enerji analizörü ile ölçülür. Bu sayede bu elektronların bağlanma enerjileri Eşitlik (2.3)'ten ölçülebilir.

$$E_B = h\nu - KE + \Delta\Phi \quad (2.3)$$

Burada E_B bağlanma enerjisi (BE), $h\nu$ gelen fotonun enerjisi ve $\Delta\Phi$ örnek ile detektörün iş fonksiyonları arasındaki farktır.

Çekirdeğe sıkı bir şekilde bağlı olan kabuk elektronları kimyasal etkileşmelerde rol oynamazlar. Bu yüzden, her bir atom kendisinin karakteristiği olacak bağlanma enerjilerine sahip kabuk elektronlarına sahiptir. Böylelikle atomik tanımlama çok kolay yapılabilmektedir. Moleküldeki her bir atom farklı bir kimyasal çevreye sahip olacağı için bağlanma enerjileri de farklı olacaktır; bağlanma enerjilerindeki kimyasal kayma sayesinde, her bir atomun kimyasal durumu hakkında detaylı bilgi alınabilir.

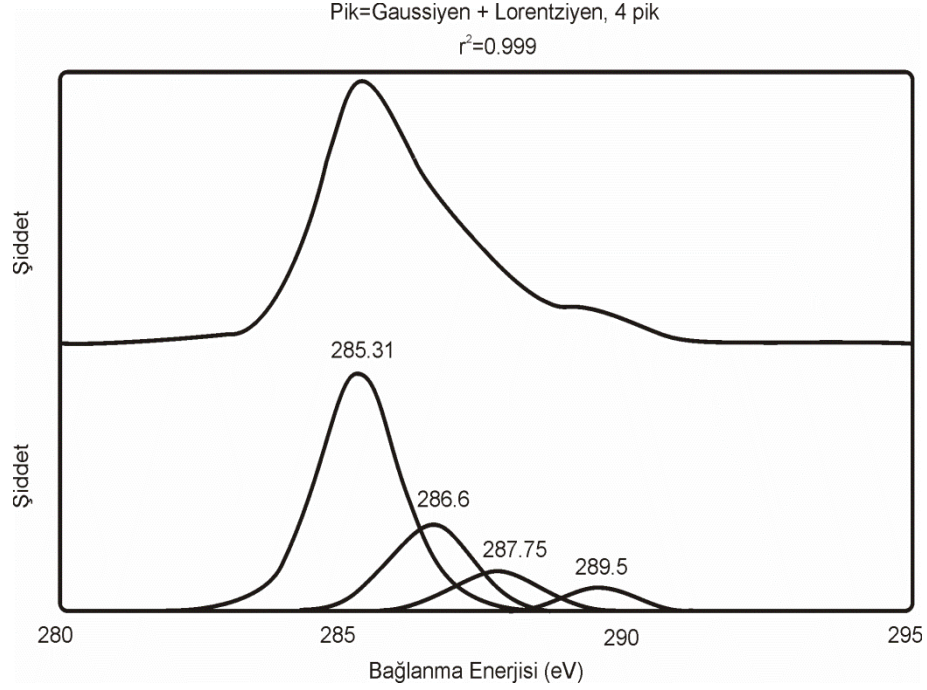
Karbon eş kutuplu (homopolar) bir element olduğundan dolayı kimyasal kayması düşüktür. Kimyasal kayma yalın haldeki bir elementte bulunan elektronun bağlanma enerjisi ile elementin bileşik oluşturduktan sonra elektronun bağlanma enerjisinde meydana gelen değişimdir. Elmas ile grafit arasında $C1s$ bağ enerji kayması 0,9 eV civarındadır. Bunun nedeni, sp^2 bağlarının sp^3 bağlarından biraz kısa olmasıdır. EBK filmlerin düzensiz yapısı sp^2 ve sp^3 kaymasını etkilemesinden daha ziyade pikin genişlemesini sağlayarak kabuk elektron piklerini etkiler. Bu yüzden kabuk elektron spektrumu sp^2 ve sp^3 bağ türlerine ait pikleri ayırmak ve bu bağ türlerinin %'de bileşen değerlerini elde etmek için filtrelenmelidir (Pingsuthiwong, 2004).

C1s çizgi bağlanma enerjisi yaklaşık 285 eV'tur. Elmas için C-C bağlarının C1s bağlanma enerjisi 284,7 ile 287,8 eV aralığında değişmektedir. Grafit ve aromatik karbonlardan dolayı meydana gelen kimyasal kayma 284,3-284,6 eV aralığındadır. Polimer ve fiberlerdeki saf doyurulmuş hidrokarbonlar sırasıyla 285,0 ve 285,1-285,3 eV bağlanma enerjilerine sahiptirler. Doyurulmuş hidrokarbonlar için band yaklaşık olarak simetriktrir. Fakat grafitik karbonda band belirgin bir asimetri gösterir. EBK malzemelerin C1s bağlanma enerjisi grafit piki (284,3 eV) ile elmas piki (287,8 eV) arasındaki bir bölgede yer alır. Henderson ve ark., (1990) 5 farklı CVD metodu ile üretilen a-C:H filmlerin C1s bağlanma enerjilerini çalıştılar. Bu çalışmada C1s piklerinin 284,3; 284,45; 284,5; 284,5 ve 284,7 eV değerlerinde yer aldıkları gözlenmiştir. Diğer çalışmalar C-metal bağlarının bağlanma enerjisinin daha düşük bağlanma enerjilerine doğru kaydığını göstermiştir. Metalden karbona yük transferinden dolayı ve C-Ni bağının 283,2 eV'ta gözleendiği rapor edilmiştir (Pingsuthiwong, 2004). Genelde, filmdeki karbona bağlı oksijen C1s çizgisinde belirgin bir kimyasal kaymaya neden olur. Wilson (2001) oksitli elmas (100) yüzeyinin C1s çizgisinin C=O karbonil gruplarından dolayı C-C elmas pikinden 2,6-2,9 eV kadar kaydığını, C-O-C eter bileşeninden dolayı da 1,2-1,6 eV kadar kaydığını söylemiştir (Pingsuthiwong, 2004).

2.3.6.1. XPS kabuk enerji seviyelerine ait verilerin irdelenmesi

Filtreleme (deconvolution) ölçülen sinyalden bütün bozuklukları kaldırarak çizginin gerçek şeklini ortaya çıkarmak için yapılan bir işlemdir. Filtreleme spektrumdaki pikleri keskinleştirir, böylelikle de görünmeyen pikleri açığa çıkarır. Filtrelenmiş pikler daha dar genişliğe ve daha büyük genliğe sahip olurlar. Spektrumları fit etmenin çeşitli yolları vardır. Bütün işlemlerde önemli olan husus başlangıç değerleri verilirken mümkün olduğu kadar fiziksel ve kimyasal gerçeklere bağımlı kalınmasıdır. Üst üste gelen pikleri ortaya çıkarmak için filtreleme işlemi genellikle Gaussian-Lorentzian fonksiyonlarının beraber kullanılmasıyla yapılır. Pratikte, Gaussian ve Lorentzian fonksiyonlarının ya bir toplamı ya da bir çarpımı kullanılabilir. Hesaplamalar toplam fonksiyonun teorik çizgi şekillerini daha iyi betimlediğini, ancak çarpım fonksiyonunun gerçek deneysel verilere fit için kullanılmasının daha düşük rezidüel hata verdiğini

göstermiştir. Deneysel bir spektrum ve ona uygulanan filtreleme sonucu elde edilen pikler örnek olarak Şekil 2.10’da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. XPS spektrumunun filtrelenmesi: (Üst grafik) Ölçülen pik, (Alt grafik) dört tane Gaussian-Lorentzian toplam fonksiyonunun kullanılması ile elde edilen filtrelenmiş pikler (Pingsuthiwong, 2004)

2.3.7. Nanoçentme testi

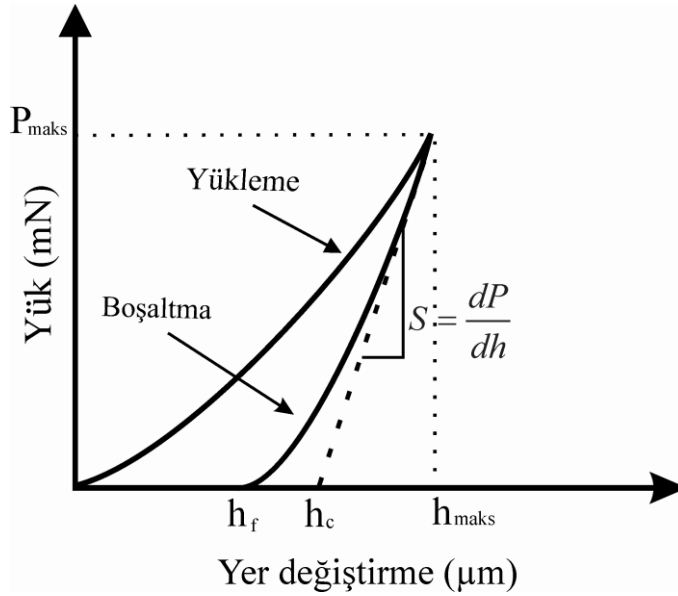
1990’ların başından itibaren geliştirilmeye başlanan nanoçentme tekniği, ince filmlerin ve çok küçük ölçeklerdeki malzemelerin bile mekanik davranışlarının incelenmesinde standart bir yöntem haline gelmiştir. Bu teknik çentimin malzemenin içine batması ve sonrasında geri çekilmesi esnasında yük ve yer değiştirme değerlerinin çok yüksek çözünürlüklü cihazlarla sürekli olarak kaydedilmesi esasına dayanır. Çentme işleminden elde edilen ve genellikle $P-h$ eğrisi olarak bilinen yük-yer değiştirme verileri malzemenin deformasyonu hakkında bilgi verir ve malzemenin sertlik, elastik modülü, kırılma tokluğu ve akma zoru gibi farklı mekanik özelliklerin belirlenmesi için kullanılabilir. Nanoçentme testinin geleneksel testlere göre en önemli avantajı kontak alanının bilinen çentici geometrisi sayesinde $P-h$ eğrisinden belirlenebilmesidir. Bu özellik nanoçentme testinin küçük ölçekte mekanik karakterizasyon yapabilmesine

olarak sağlar. Geleneksel sertlik testleri için küçük ölçeklerde kontak alanlarının belirlenmesi neredeyse imkansızdır.

Nanoçentme testinin tipik bir yük-yer değiştirme eğrisi Şekil 2.11’de gösterildiği gibi genellikle iki kısımdan oluşur. Yükleme kısmı malzemenin elastik-plastik deformasyonunu içerir ve

$$P = Ah^2 \quad (2.4)$$

denklemleriyle ifade edilir. Burada P uygulanan yük, h yüzeyden ölçülen derinlik ve A malzemenin mekanik özelliklerine ve çentici geometrisine bağlı bir sabittir. Bu ilişki deneysel, teorik ve boyutsal olarak doğrulanmıştır (Xu and Li 2008).



Şekil 2.11. Tipik bir nanoçentme testi için yük-yer değiştirme eğrisi

Tümüyle elastik bir çentme için $P-h$ eğrisi

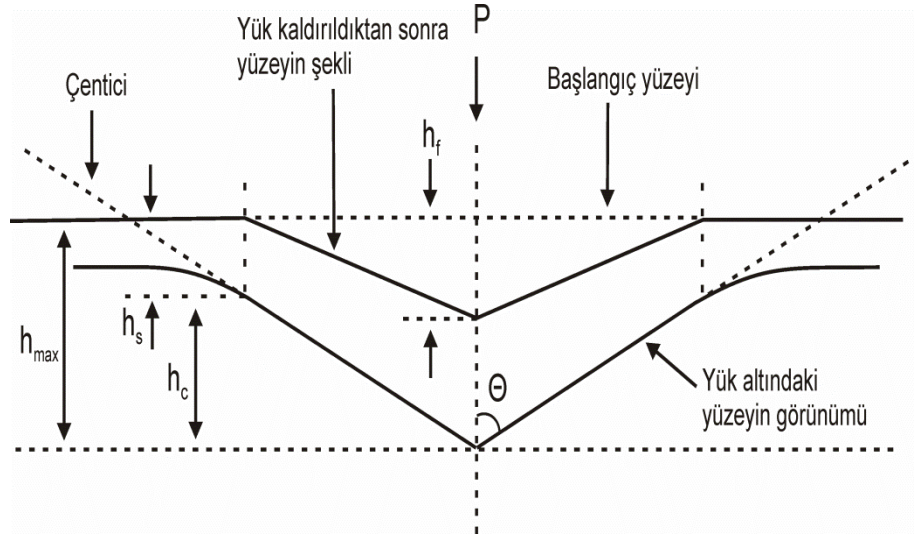
$$P = Bh_{el}^m \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadede h_{el}^m çentmenin elastik derinliği, B malzemenin elastik özelliklerine ve çentcinin geometrisine bağlı bir sabit ve m 'de silindirik, küresel ve konik uç için sırasıyla 1; 1,5 ve 2 değerlerini alan bir sabittir. Elasto-plastik bir malzeme için $P-h$ eğrisinin boşaltma kısmı asıl olarak elastiktir. Çeşitli malzemeler üzerinde

gerçekleştirilen deneyler boşaltma eğrisinin Eşitlik (7.2)'nin biraz değiştirilmesiyle iyi ifade edilebildiğini ortaya koymuştur, yani ifade

$$P = B(h - h_f)^m \quad (2.6)$$

şeklinde değiştirilir. Bu ifadede h_f boşaltma tamamlandıktan sonraki son derinliktir. m değeri Berkovich çentici için 1,2- 1.5 aralığında değişen değerler alır.



Şekil 2.12. Nanoçentme testinde elde edilen bir çentiğin yatay kesiti ve çentiğin analizinde kullanılan parametreler

Bir yük-yer değiştirme eğrisinden elastik modülü ve sertliği belirlemenin en önemli adımı maksimum yükte çentisinin altındaki izdüşüm bölgesinin alanını belirlemektir. İzdüşüm alanını hesaplamak için iki şey bilinmelidir. Birincisi çentisinin geometrisi, yani alan fonksiyonu $A=f(h)$ 'dir. Bu alan fonksiyonu ya doğrudan taramalı elektron mikroskobu yada taramalı uç mikroskobu ile ölçülür, ya da kalibrasyon metodu gibi doğrudan olmayan metotlarla ölçülür. İzdüşüm alanının hesaplanması için gerekli diğer parametrede maksimum yükteki kontak derinliği h_c 'dir. Şekil 2.12'de gösterildiği gibi, maksimum yükteki kontak derinliği

$$h_c = h_{maks} - h_s \quad (2.7)$$

ile verilir. Bu ifadede h_c kontak derinliği, h_{maks} maksimum girme derinliği, h_s ise kontakın çeperinde meydana gelen yüzey bükülmesidir. h_{maks} yük-yer değiştirme eğrisinden doğrudan belirlenebilirken, h_s değeri

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{maks}}{S} \quad (2.8)$$

ifadesinden bulunur (Sneddon, 1965). Burada ε geometrik bir sabittir ve konik uç için 0,72 küresel uç için 0.75 değerini alır. S ise boşaltmanın başlangıcındaki kontak katılığıdır ve $S=dP/dh$ olarak ifade edilir. S değeri ya boşaltma eğrisinin üçte birlik kısmına doğrusal bir çizgi fit edilmesiyle ya da Eşitlik (2.6)'nın h_{maks} 'a göre diferansiyelinin alınmasıyla bulunur.

Nanoçentme deneylerinden elde edilen yük-yer değiştirme eğrileri kullanılarak sertlik ve elastik modülünün belirlenmesi amacıyla, literatürde farklı metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı Oliver-Pharr metodudur (Oliver ve Pharr, 1992). Oliver-Pharr metodunda Şekil 2.12.'de yatay kesiti verilen bir çentici için kontak derinliği

$$h_c = h_{maks} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (2.9)$$

ifadesinden bulunur. Kontak alanı ise

$$A_c = f(h_c) \quad (2.10)$$

ilişkisinden belirlenir.

Kontak alanı belirlendikten sonra sertlik, H ,

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (2.11)$$

ifadesinden, indirgenmiş elastik modülü, E_r 'de

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (2.12)$$

ile belirlenir (Oliver and Pharr, 1992). Burada E_r indirgenmiş elastik modülü olarak isimlendirilir ve çentici gerçeği bir katı cisim olmadığı gerçeğine dayanır. E_r ile çentici ve örnek elastik modülleri arasında

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \quad (2.13)$$

gibi bir ilişki vardır. Bu ifadede E_i çentçinin elastik modülü, E_s malzemenin elastik modülü, ν_i ve ν_s ise sırasıyla çentici ve malzemenin Poisson oranlarıdır.

2.3.8. Atomik kuvvet mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM), yüzey topografyasını çok yüksek çözünürlükte verebilen taramalı bir kuvvet mikroskobudur. Bu teknik ilk olarak 1986'da Gird Binnig, Calvin F. Quate ve Christopher Herber tarafından icat edilmiştir. AKM, 3 boyutlu bir yüzey görüntüsü üzerinde inceleme yapmaya olanak sağlamakla birlikte, yüzey pürüzlülüğü parametrelerini rakamsal olarak da verebilir. (Silikas ve ark., 1999; Teixeira ve ark., 2005; Tholt ve ark., 2006; Yılmaz, ve ark. 2007).

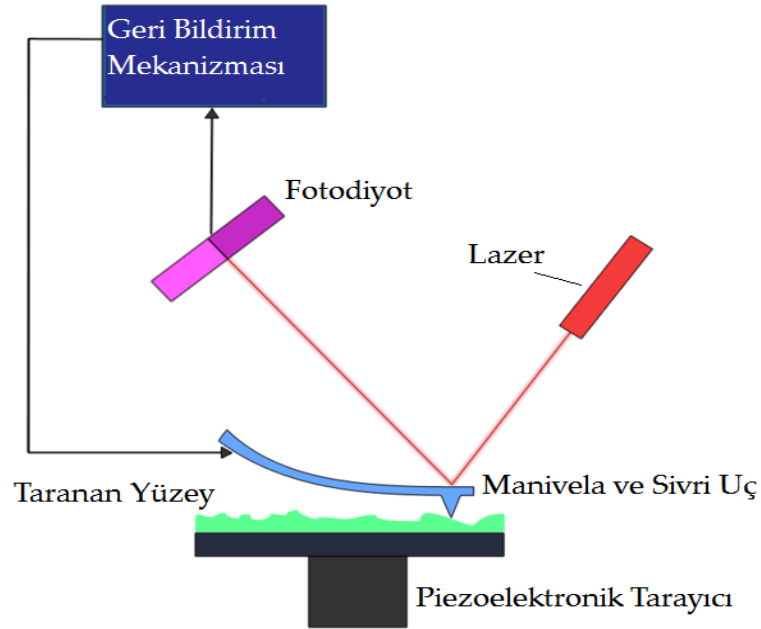
AKM diğer mikroskopi teknik

lerinden oldukça farklıdır. Çünkü bir optik ya da elektron mikroskobu gibi ışığı ya da elektronları bir yüzeye odaklayarak bir resim oluşturmaz. Bir AKM bir örneğin yüzey haritasını, birkaç atoma kadar inceltilecek keskin bir uç ile fiziksel olarak hissederek çıkarır. Elde edilen veriler ışık gölgelemeleri, perspektif, vb., ile örneğin şeklini bir resme çevrilebilir.

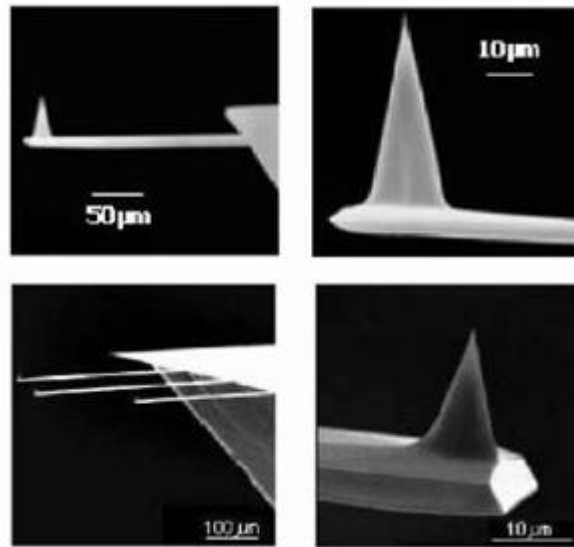
AKM geleneksel mikroskopi tekniklerine göre pek çok avantaj sağlar. AKM örneği üç boyutta inceler. Böylelikle örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntüsünü verir. Temiz ve çok pürüzlü olmayan yüzeylerde çözünürlük x-y düzleminde 0,1-10 nm aralığında iken z-yönünde (yüzeye dik) 0,01 nm (atomik çözünürlük) mertebelerinde olabilir. Teknik herhangi bir numune hazırlama işlemi ya da vakum ortamı gerektirmez ve ortam koşullarında rahatlıkla kullanılabilirler. AKM ile incelenen numunenin yüzey pürüzlülüğü, yüzey kusurları, yüzeydeki tane büyümleri ve tane boyutları hakkında bilgi edinilebilir. Bu avantajları ile AKM, malzeme bilimi, kimya, biyoloji, fizik ve bazı yarıiletken alanlarında çok önemli bir yere sahiptir.

Tipik bir AKM'nin çalışması şu şekilde olur; manivelanın (cantilever) sonuna yerleştirilmiş birkaç atom sivrilikteki uç ile numune yüzeyi taranır. Tarama esnasında uç-yüzey arasındaki atomlar arası kuvvetler (10^{-6} - 10^{-11} N) manivelanın sapmasına neden olur. Bu sapma bir sensörle ölçülerek numune yüzeyinde taranan alanın yüzey topografisi elde edilir (Şekil 2.13). Bu özel tarayıcı uçlar fotolitografi yöntemiyle elde

edilirler ve silikon ya da silikon nitritten (Si_3N_4) yapılırlar. Bu uçların, farklı uzunlukta tipleri vardır (Şekil 2.14) (Aydın ve ark., 2001; Mironov, 2004).



Şekil 2.13. Bir AKM'nin temel parçalarının şematik gösterimi

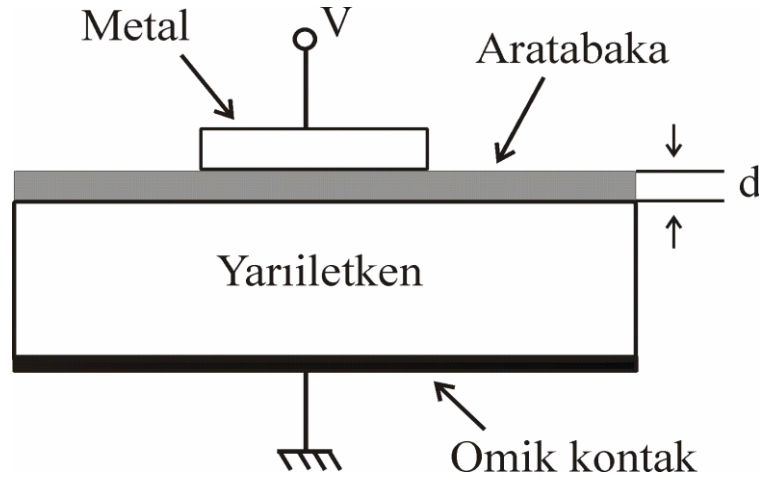


Şekil 2.14. Destek üzerindeki AKM uçlarının SEM görüntüleri (Mironov, 2004)

2.3.9. Elektriksel karakterizasyon

Metal/yarıiletken kontaklar yarıiletken teknolojisinde çok önemli yer tutar. Bu tür kontakların çoğu basitçe metal/yarıiletken kontaklar olarak yapılmayıp, ikisi arasına bir arayüzey malzemesi konularak metal-aratabaka-yarıiletken şeklinde yapılmaktadırlar (Çankaya ve ark., 2002; Güllü ve ark., 2010). Metal/yarıiletken ve metal/aratabaka/yarıiletken kontaklar literatürde bu isimlerin İngilizce kısaltmalarıyla anılmaktadır. Bu çalışmada da bu kontaklar literatüre uygun şekilde metal/yarıiletken için MS ve metal/aratabaka/yarıiletken için MIS kontaklar olarak adlandırılacaktır.

Şekil 2.15'te ideal bir MIS yapısı gösterilmiştir. Şekilde d , aratabakanın kalınlığı, V ise metal plaka alanına uygulanan voltajdır. Metal plaka, omik kontağa göre pozitif beslendiğinde voltaj (V) pozitif olurken, metal plaka omik kontağa göre negatif olduğunda ters besleme oluşur ve voltaj (V) negatif olur.



Şekil 2.15. MIS diyot yapısı

Metal ile yarıiletken arasına doğal ya da yapay olarak oluşturulan arayüzey tabakasının, Metal/yarıiletken (MS) kontakların elektriksel özelliklerini ve fiziksel parametrelerini değiştirdiğinin görülmesiyle metal/aratabaka/yarıiletken (MIS) yapılarla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Bu yapıların elektriksel karakteristikleri ara yüzey halleri (N_{ss}), seri direnci (R_s) ve arayüzey malzemesi tarafından etkilenir. Şu ana kadar organik yarıiletken ya da yalıtkan bir tabaka kullanılarak bariyer yüksekliğinin değiştirilmesi ve kontrolü üzerine ya da kullanılan arayüzey tabakasının karakteristiklerinin belirlenmesi

üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Campbell ve ark., 1996; Migahed ve ark., 2004; Güllü ve ark., 2008). Bu çalışmalar kullanılan arayüzey tabakası ile bariyer yüksekliğinin azaltılabildiğini ya da arttırılabildiğini göstermiştir.

Metal-yarıiletken kontaklar, her iki maddenin iş fonksiyonlarına bağlı olarak, omik ve doğrultucu kontak olarak iki grupta incelenir.

Teorik olarak;

- **n**-tipi yarıiletken-metal için $\phi_m > \phi_{sc}$ ise doğrultucu kontak, $\phi_m < \phi_{sc}$ ise omik kontak oluşur.
- **p**-tipi yarıiletken-metallerde ise $\phi_m < \phi_{sc}$ doğrultucu kontak, $\phi_m > \phi_{sc}$ iken omik kontak oluşur.

Yani kontak haline gelmiş bir maddede, taşıyıcıların bir yöndeki akışının diğer yöndeki akışından çok daha kolay olduğu kontaklara **doğrultucu kontak**, bir yöndeki akışı diğer yöndeki akışıyla aynı ise bu kontağa da **omik kontak** denir. Kontak oluştuktan sonraki fiziksel olayları tam olarak anlayabilmemiz için akım iletim hadisesine ve taşıyıcıların bu durumdaki fonksiyonlarına bakmamız gerekiyor.

2.3.9.1. Schottky diyotlarda termoiyonik emisyonla akım iletimi

Termoiyonik emisyon (TE), sıcak bir yüzeyden termal enerji nedeniyle taşıyıcıların yayınlanması olayına denir. Termoiyonik emisyon teorisi metal/yarıiletken Schottky diyotlarında taşıyıcıların kazanacağı termal enerji nedeniyle potansiyel engelini aşarak yarıiletkenden metale veya metalden yarıiletkene geçmesi neticesinde oluşan akım olaylarını izaha çalışır. Metal/n- tipi yarıiletken yapılarda bu olay elektronlar, metal/p-tipi yarıiletken yapılarda ise holler tarafından sağlanır.

Termoiyonik emisyon teorisine göre, bir Schottky diyodun akımı

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right] \quad (2.14)$$

formülüyle verilir (Rhoderick ve Williams, 1988; Akkılıç ve ark., 2003; Abay ve ark., 2003). Burada I_0 doyma akım yoğunluğu, V uygulanan gerilim, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklıktır. Doyma akım yoğunluğu, I_0 , şu şekilde ifade edilir,

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (2.15)$$

burada q elektron yükü, A etkin diyot alanı, n idealite faktörü, Φ_b etkin bariyer yüksekliği ve A^* etkin Richardson sabiti olup p -Si için $32 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ değerine sahiptir (Werner ve Rau, 1994; Karataş, 2005; Akkılıç ve ark., 2003). V 'nin $3kT/q$ 'dan daha büyük değerleri için idealite faktörü Eşitlik (2.14)'ten aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$n = \frac{q}{kT} \left[\frac{dV}{d(\ln I)} \right] \quad (2.16)$$

İdealite faktörü, n , deneysel akım-gerilim (I - V) datalarının ideal termoiyonik emisyon modelinden sapmaları hesaba katmak için konulmuş olup ideal kontak için 1 değerini alır. Bariyer yüksekliği ise,

$$\Phi_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_0}\right) \quad (2.17)$$

eşitliğinden bulunur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Poli(hidridokarbin) Polimerinin Elde Edilmesi

Kullanılan Malzemeler

Kloroform (CHCl_3) (Merck), asetonitril (CH_3CN) (Merck), tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) (Merck), tetrabütilamonyum tetrafloroborat ($((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{BF}_4))$) (Aldrich), lityum alüminyum hidrid (LiAlH_4) (Merck), 430 paslanmaz çelik.

Polimerin Sentezi

Poli(hidridokarbin)'in elektrokimyasal sentezi asetonitril çözeltisinde 1,2 M kloroformun 0,1 M tetrabütilamonyum tetrafloroborat destek elektroliti ile elektrolizinden elde edildi. Elektroliz işlemi 4 saat süresince -6 V sabit potansiyelde ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Elektroliz sırasında çözeltiden sürekli olarak azot gazı (N_2) geçirildi. Elektroliz işleminde hem anot hem de katot olarak 430 paslanmaz çelik elektrotlar kullanıldı. Elektroliz işleminden sonra, çözelti süzülerek çöken yüksek molekül ağırlıklı polimer ayrıldı. Daha sonra, süzülen çözeltiden çözücünün (asetonitril) uzaklaştırılması buharlaştırma işlemiyle yapıldı. Bu işlem sonucunda kalan madde benzofenonda kurutulan tetrahidrofuranda (THF) çözüldü ve çözeltiye lityum alüminyum hidrid (LiAlH_4) eklenerek 12 saat süre ile reflüks edildi. Bu işlem polimerde kalması muhtemel halojenin kaldırılması için yapıldı. Yine bu işlemde sonrada çöken malzeme süzme işlemiyle uzaklaştırıldı. Daha sonra çözücü (THF) buharlaştırılarak kahve renkli polimer elde edildi. Nihai olarak elde edilen polimer THF'de çözülüp bir süre beklendikten sonra, çözeltinin dibinde çökelmeler meydana geldiği gözlenmiştir. Bu çökelen kısımlarda ayrılmıştır. Böylece bir organik çözücüde tamamen çözünen polimer ile kısmen çözünen yüksek molekül ağırlıklı polimer ayrı ayrı elde edilebilmiştir.

3.2. Silisyum Altlıkların Temizlenmesi

Polihidridokarbin polimeri, öz direnci 1-10 Ω -cm olan bir yüzeyi parlak ve <100> yönelime sahip Bor katkılı Silisyum altlıklar (*p*-Si, <100>) üzerine kaplandı. Kaplama işleminden önce altlıklar Werner Kern tarafından 1965'te geliştirilen RCA (Radio Corporation of America) temizlik prosedürüne göre temizlendi (Kern, 1993). Bu prosedür 3 aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar;

- (i) *Organik Temizleme*: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi içinde 60-70 °C'de 10 dakika kaynatma
- (ii) *Oksit Temizleme*: İnce silisyum dioksit tabakanın kaldırılması için $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:10) çözeltisinde 30 saniye bekletme ve sonrasında deiyonize suya daldırma.
- (iii) *İyonik Temizleme*: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde 60-70 °C'de 10 dakika kaynatma.

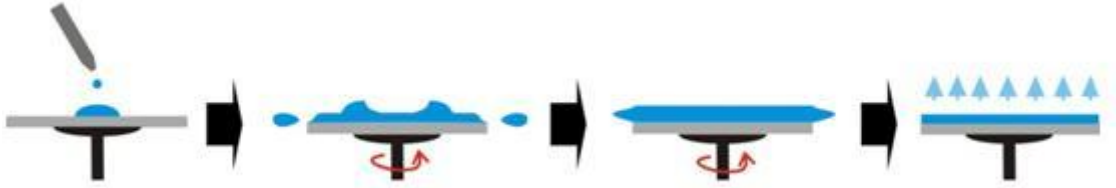
Her üç aşamadan sonra Silisyum altlıklar deiyonize suda iyice çalkalanmıştır. Son aşamadan sonra ise Argon gazı atmosferinde kurumaya bırakılmıştır.

3.3. Poli(hidridokarbin)'in Silisyum Altlık Üzerine Kaplanması

Polimerin silisyum altlıklar üzerine kaplanması dönel kaplama (spin coating) sistemi ile yapıldı. Dönel kaplama katı yüzeyler üzerine polimer kaplamada ve özellikle mikro elektroniklerin üretiminde fotoresist depolamada en çok kullanılan tekniktir. Fikir oldukça basittir. Dakikada binlerce dönüş yapan bir alt tabaka (alttaş) üzerine kaplama yapılmak istenen maddenin çözeltisi dökülür. Merkezci kuvvetin etkisi altında çözelti tüm alttaş üzerine düzgün şekilde yayılır. Dönme esnasında çözücünün uzaklaşmasıyla, yüzey kurur. Şekil 3.1 dönel kaplama yönteminin çalışma prensibini temsili olarak göstermektedir. Sistemde kaplamanın yapılacağı bölüm bir kapakla ortamdan yalıtılmıştır. Böylelikle, filmlerin tozdan arındırılmış bir alanda kaplanması sağlanmaktadır. Bu sistemde dönüş hızı ve süresi ayarlanabilmektedir.

Polimer (100) kristal yönelimli *p*-tipi silisyum altlık (*p*-Si, 100) üzerine 0,2 g/ml tetrahidrofur çözeltisinden dönel kaplama ile kaplandı. Kaplama işlemi için Si altlık dönen tabla üzerine yerleştirildikten sonra, yüzeyi tamamen kaplanacak kadar polimerik

       damlatıldı ve 1500 devir/dakika hızla 1 dakika boyunca döndürüldü. Bu işlem 40 defa tekrarlandı. Böylece Si altlığın yüzeyi tamamen polimer filmi ile kaplanmış oldu. Çalışmamızda, dönel kaplama ile ikisi THF’de tamamen     nebilir polimerden, bir tanesi de kısmen     nen daha yüksek molekül ağırlıklı polimerden olmak üzere Si   zerine kaplanmış 3 tane polimerik film elde edildi.

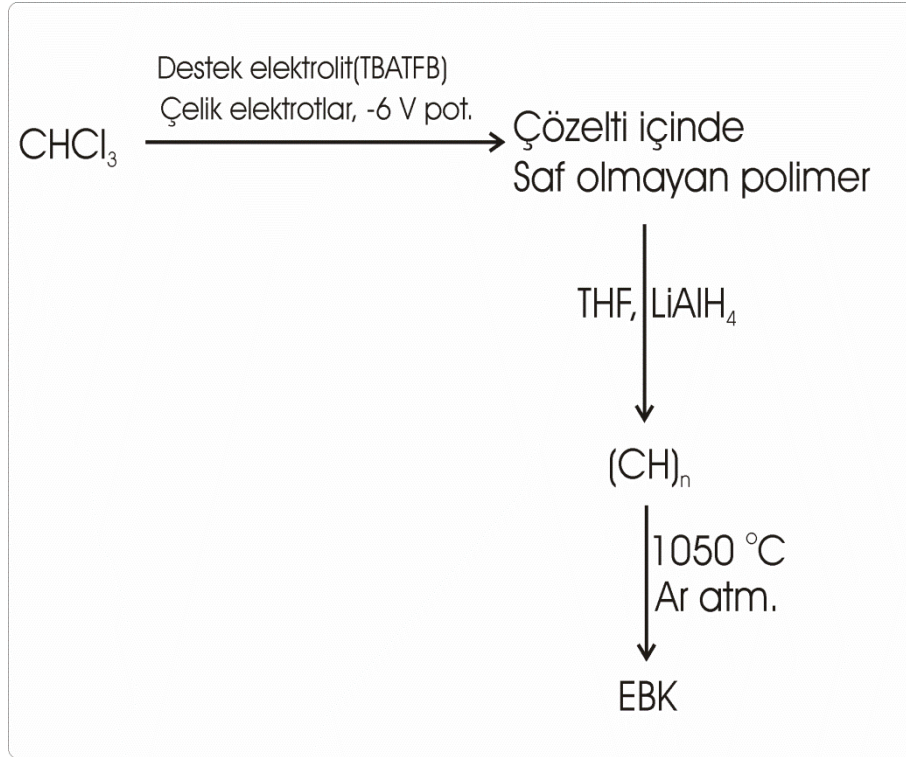


  kil 3.1. Dönel kaplama tekniğinin şematik gösterimi

3.4. Poli(hidridokarbin)’in Elmas-Benzeri Karbona D  n    r  lmesi

Tamamen     nebilir polimerden kaplanan filmlerden biri 850   C diğeri ise 1050   C’de tavlandı.     c  de kısmen     nen daha yüksek molekül ağırlıklı polimerden elde edilen film ise yine 1050   C’de tavlandı. Filmler 1   C/dakika’lık ısıtma hızıyla belirtilen sıcaklıklara çıkarılarak bu sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Tavlama işlemleri argon atmosferinde gerçekleştirildi.   kil 3.2 EBK   retim şemasını göstermektedir.

  kil 3.3 polimerlerin tavlandığı Protherm marka yüksek sıcaklık fırınını göstermektedir. Filmleri ayırt etmek için,     c  de tamamen     nebilir polimerden elde edilerek 850   C ve 1050   C’de tavlanan filmlere sırasıyla S1 ve S2,     c  de kısmen     nen polimerden elde edilen ve 1050   C’de tavlanan filme de S3 kodu verilmiştir. Filmler bundan sonra bu kodlarla anılacaktır.



Şekil 3.2. Poli(hidridokarbin)’den EBK üretim şeması



Şekil 3.3. Tavlamanın gerçekleştirildiği yüksek sıcaklık fırını

3.5. FTIR spektroskopisi Analizi

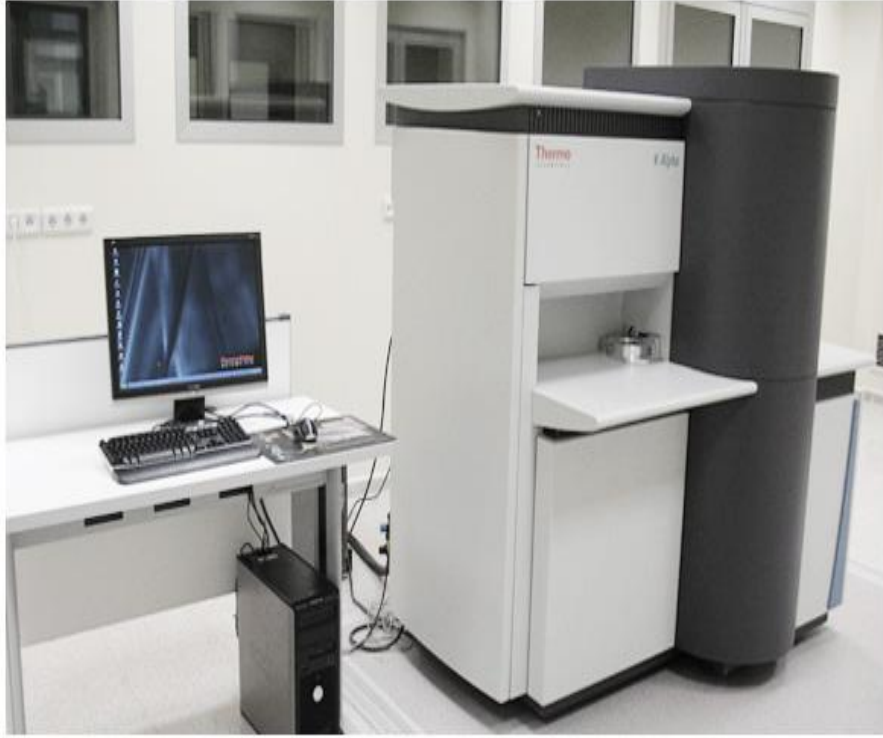
Bu çalışmada FTIR spektrumları 4 cm^{-1} çözünürlükte ve $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında Jasco FT/IR 430 spektrometresi ile alındı. Polimer için baz spektrum, sıkıştırılmış potasyum bromür diskinden alınırken, silisyum üzerine kaplanmış EBK filmler için baz spektrum temiz ve işlenmemiş silisyum altlıktan alınarak çalışılan örneklerin spektrumlarından çıkartıldı.

3.6. Raman Spektroskopisi Analizi

Filmlerin Raman spektrumları Renishaw marka Raman spektroskopi cihazı ile 532 nm Argon laser kullanılarak analiz edildi. Spektrumlar $100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ spektral bölge aralığında 3 cm^{-1} çözünürlükte ve 10 mW lazer gücünde kaydedildi. Lazer ışığı yaklaşık $10\text{ }\mu\text{m}$ 'lik bir demet genişliğe odaklandı.

3.7. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi Analizi

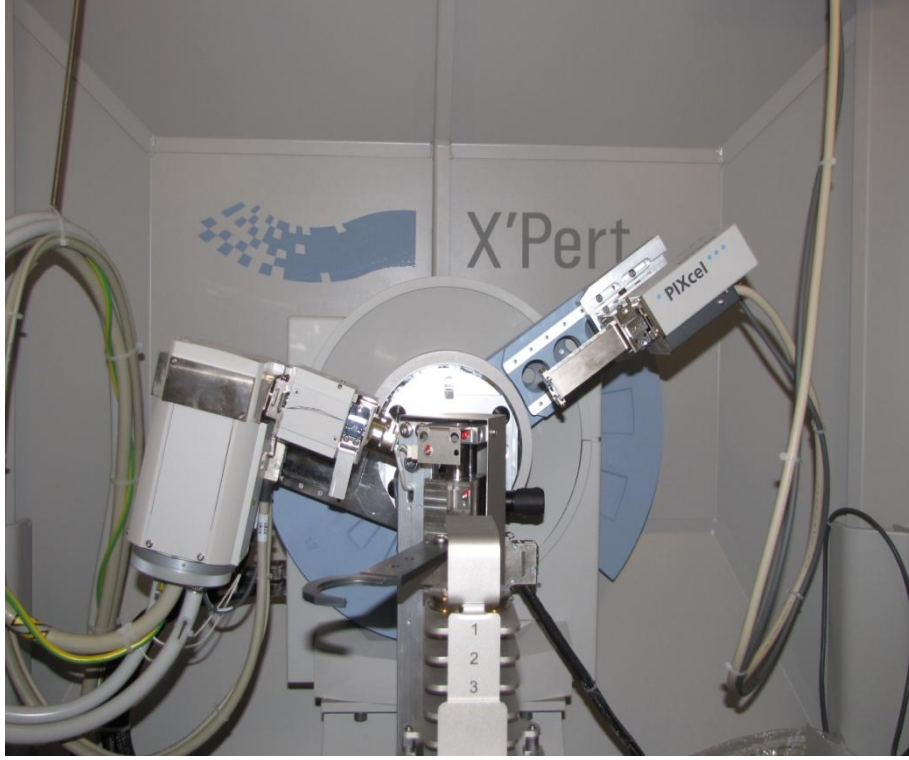
Hazırlanan filmlerin kimyasal yüzey analizi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yapıldı (Thermo marka XPS cihazı, Şekil 3.4). Filmlerin XPS karakterizasyonlarında, Mg-K α -X-ışını monokromatik olmayan kaynaklı elektron spektrometresi kullanılmıştır. Analizler yaklaşık 10^{-9} mm-Hg vakumda gerçekleştirilmiştir. Yüzeylerin genel spektrumlarının yanı sıra karbon kısmi taraması da yapılmıştır.



Şekil 3.4. Filmlerin yüzey kimyasal analizlerinin gerçekleştirildiği XPS cihazı

3.8. X-Işınları Kırınımı Analizi

Filmin X-ışını kırınım deseni 40kV ve 30mA olarak ayarlı monokromotik $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda=0,154056$ nm) ile elde edildi (Philips X'Pert PRO marka XRD cihazı, Şekil 3.5). XRD analizleri tüm numuneler için; oda sıcaklığında, 10° ile 70° aralığında alındı. Ayrıca, S2 örneğine Panalytical firması (Hollanda) laboratuvarında Yatay Gelen X-Işınları Difraksiyonu (Glazing Incidence X-Ray Diffraction: GIXRD) analizide uygulandı.



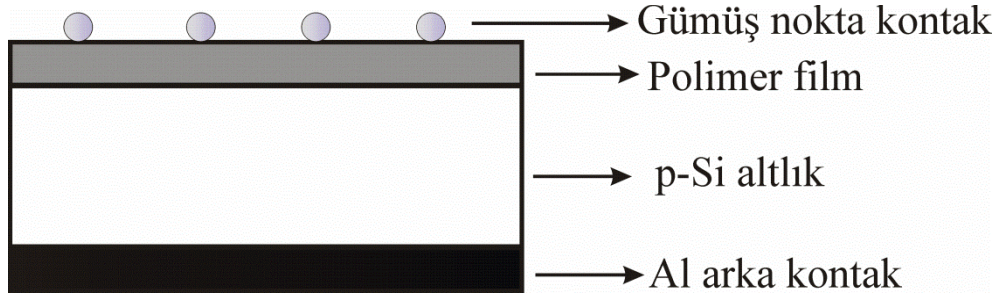
Şekil 3.5. Filmlerin X-ışınları kırınım desenlerinin elde edildiği XRD cihazı

3.9. Akım-Gerilim Ölçümleri

Çalışmamızda sentezlediğimiz poli(hidridokarbin) polimeri ve bunun yüksek sıcaklıkta tavlama sonucu elde edilen elmas-benzeri karbon filmler metal-yarıiletken Schottky kontaklarda aratabaka olarak kullanıldı. Poli(hidridokarbin) kullanılarak metal-aratabaka-yarıiletken yapısını elde etmek için poli(hidridokarbin) polimeri alüminyum arka kontak yapılmış *p*-Si (100) altlık üzerine dönel kaplama tekniği ile kaplandı ve üzerine gümüş pasta ile nokta kontak yapıldı. Böylelikle Ag/poli(hidridokarbin)/*p*-Si yapısı elde edilmiş oldu. Şekil 3.6'te polimerin aratabaka olarak kullanıldığı metal-aratabaka-yarıiletken yapının şematik gösterimi verilmiştir.

Diğer yandan elmas-benzeri karbon ile metal-aratabaka-yarıiletken diyot elde etmek için ise önce elmas-benzeri karbon kaplı *p*-Si altlığın arka tarafına alüminyum arka kontak, daha sonra ise termal buharlaştırma ile elmas-benzeri karbon film üzerine gümüş nokta kontak yapıldı. Böylelikle de Ag/elmas-benzeri karbon/*p*-Si yapısı elde edilmiş oldu.

Daha sonra yapılan diyotların akım-gerilim (I - V) ölçümleri (-1V) - (+1V) aralığında ve oda sıcaklığında yapıldı. Ölçümler Keithley 6487 picoammeter/voltage source cihazı ile bilgisayar kontrollü olarak yapıldı. Şekil 3.7 bilgisayar kontrollü I - V ölçüm sisteminin fotoğrafını göstermektedir.



Şekil 3.6. Polimerin arayüzey malzemesi olarak kullanıldığı MIS diyodun yapısı



Şekil 3.7. I - V ölçüm sisteminin fotoğrafı

3.10. Mekanik Karakterizasyon

Filmlerin mekanik karakterizasyonu 120° açılı üç yüzlü piramidal elmas Berkovich uçlu NH-2 nanoçentme cihazı (CETR) kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 3.8). Nanoçentme testinde uygulanacak maksimum yükler 10, 20, 30, 40 ve 50 mN olarak seçildi. Yüklerin uygulanma ve kaldırılma süreleri 10 s olarak (10 s yükleme ve 10 s boşaltma) ayarlandı. Her bir maksimum yük için 10 tane çentme deneyi yapıldı ve her bir deneyde elde edilen sertlik ve elastik modülü değerlerinin ortalaması alındı.



Şekil 3.8. Nanoçentme deneylerinde kullanılan atomik kuvvet mikroskobu ileştirilmiş nanoçentme cihazı

3.11. Yüzey Morfolojisi

Filmlerin yüzey morfolojileri nanoçenticiye iliştilirilmiş (Şekil 3.8) atomik kuvvet mikroskobu (Ambios Technology, Q-Scope series SPM) ile kontak olmayan modda gerçekleştirildi. Atomik kuvvet mikroskobunun nanoçenticiye iliştilirilmiş olması sayesinde çentik fotoğrafı da elde edilebildi.

3.12. Taramalı Elektron Mikroskobu Fotoğrafları

Malzemenin yüzeyinin detaylı analizi için film yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları değişik büyütmelerde ile alındı. Kesit fotoğrafının alınabilmesi içinde EBK film epoksi içine dikey olarak kalıplandı. Şekil 3.9 fotoğrafların elde edildiği SEM (Quanta FEG-250, FEI) cihazını göstermektedir.



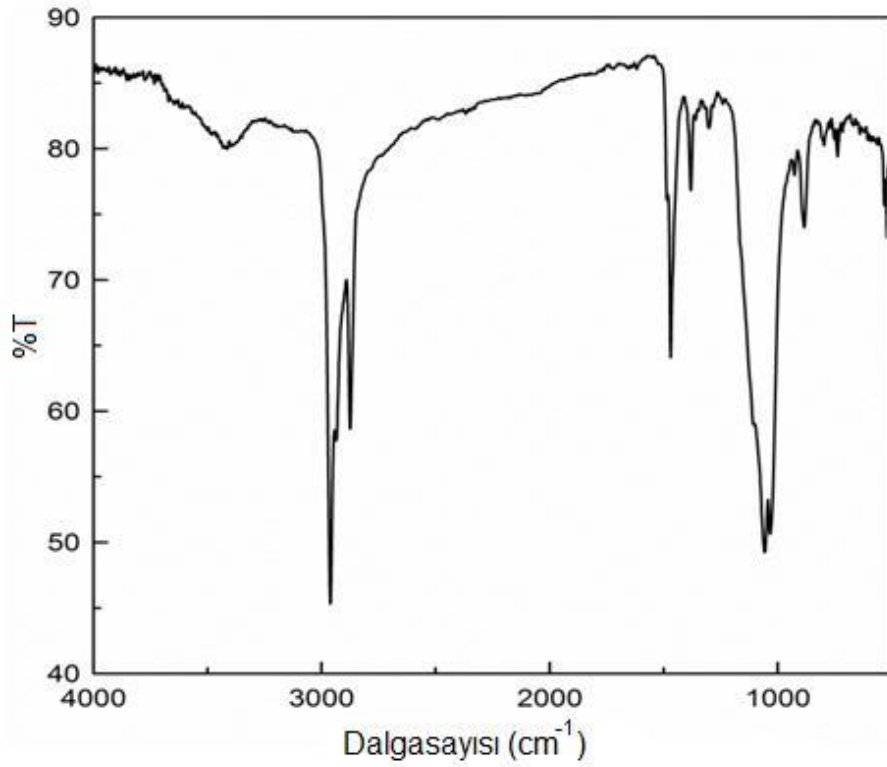
Şekil 3.9. Yüzey fotoğraflarının elde edildiği SEM cihazı

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Poli(hidridokarbin) Polimerinin FTIR ve NMR Analizi

Kloroformun tetrabütilamonyum tetrafloroborat içeren asetonitril çözeltisinde elektrolizi ile elde edilen ve saflaştırma işlemine tabi tutulan malzemenin, hedef malzeme olan poli(hidridokarbin) (PHC) polimeri olup olmadığının anlaşılması için kızılötesi spektrometresi (FTIR) ve nükleer magnetik rezonans (NMR) analizleri yapıldı.

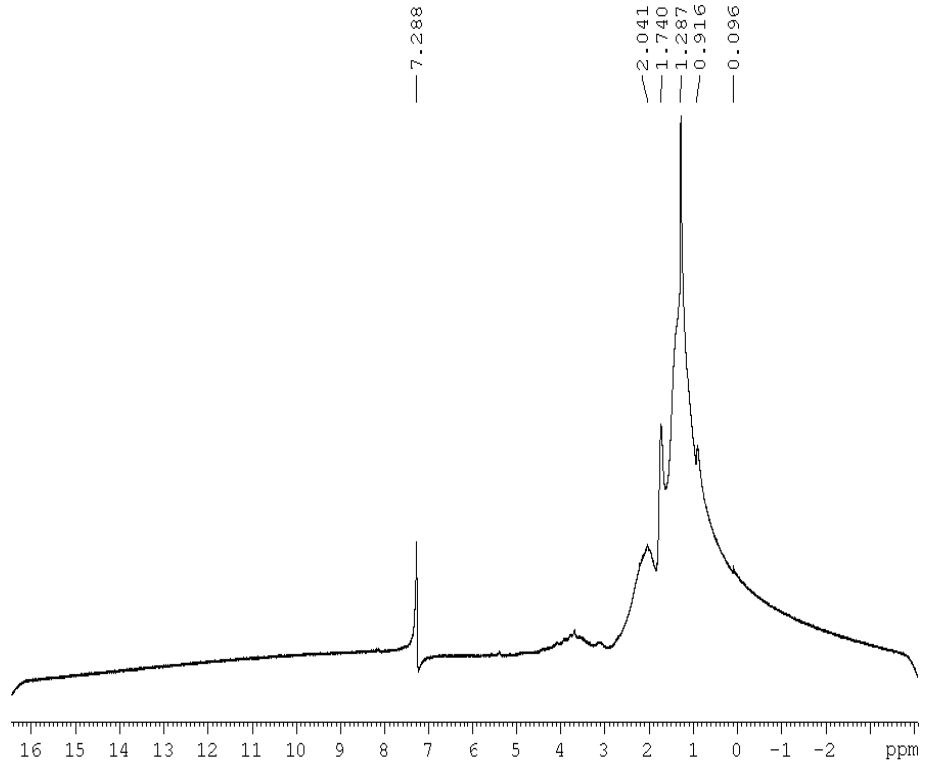
Şekil 4.1 saflaştırılmış PHC polimerinin FTIR spektrumunu göstermektedir. 1056 cm^{-1} 'deki pik C-C bağından ortaya çıkmıştır. 2875 ile 2965 cm^{-1} 'deki pikler ise C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 881 cm^{-1} 'deki pik çeşitli C-H titreşimlerinden dolayı ortaya çıkmıştır. 1469 ve 1380 cm^{-1} 'deki piklerin kaynağı ise metil gruplarıdır. Buradan, FTIR spektrumunun $[\text{CH}]_n$ formülüne sahip yapıyı desteklediği görülmektedir (Bianconi ve ark., 2004; Nur ve ark., 2008).



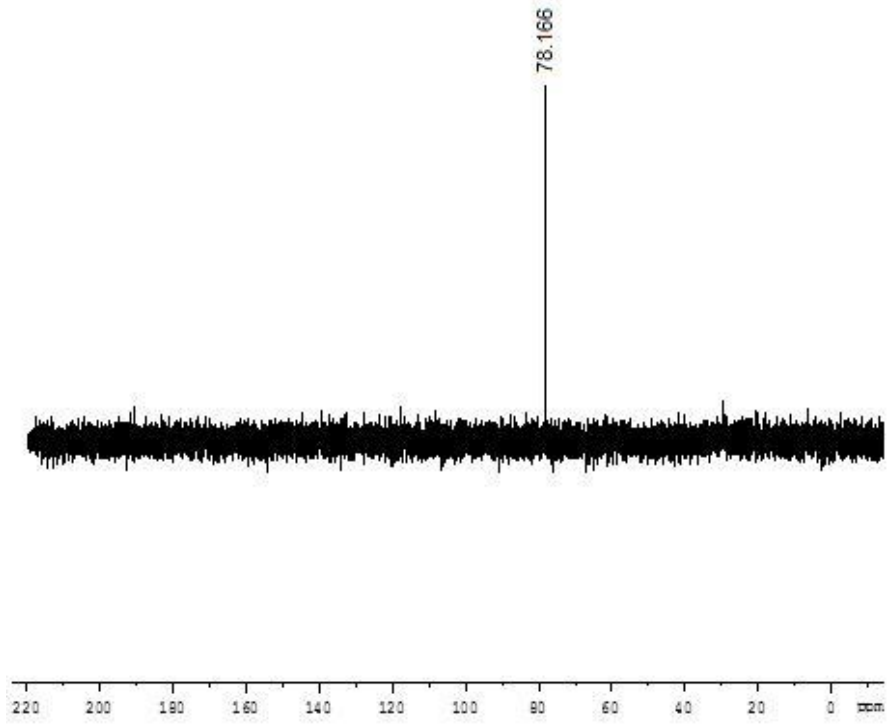
Şekil 4.1. Poli(hidridokarbin) polimerinin FTIR spektrumu

PHC polimerinin yapısının daha detaylı belirlenmesi için karbon, proton ve 2D NMR spektrumları alındı. Şekil 4.2-4.6 alınan NMR spektrumlarını göstermektedir. Proton NMR spektrumunda CH ve CH₃ piklerinin 0,5-2,6 ppm aralığında üst üste çakışarak multiplet şeklinde rezonans oluşturdıkları görülmektedir (Şekil 4.2). Karbon NMR spektrumu ve DEPT teknikleri kullanılarak karbonlara bağlı hidrojen sayıları bir (CH) ve üç (CH₃) olarak belirlendi (Şekil 4.3-4.4). Bunu desteklemek için Hetcor NMR spektrumu (Şekil 4.5) alındı ve hidrojenlerin bağlı olduğu karbonlar hidrojen karbon korelasyonu ile belirlendi. Ayrıca, hidrojenlerin komşu karbonlardaki hidrojenlerle etkileşmesini belirlemek için iki boyutlu Tocsy NMR tekniği kullanıldı (Şekil 4.6). Bu spektrumun analizi sonucu CH gruplarının polimerde oldukça fazla olduğu belirlendi. CH gruplarının son halkasını oluşturan metil gruplarının (CH₃) sayısı CH gruplarıyla üst üste çakıştığı için tam olarak belirlenemedi. Ayrıca, Hetcor analizinde polimer içerisinde bir miktar çözücünün de bulunduğu da gözlemlendi.

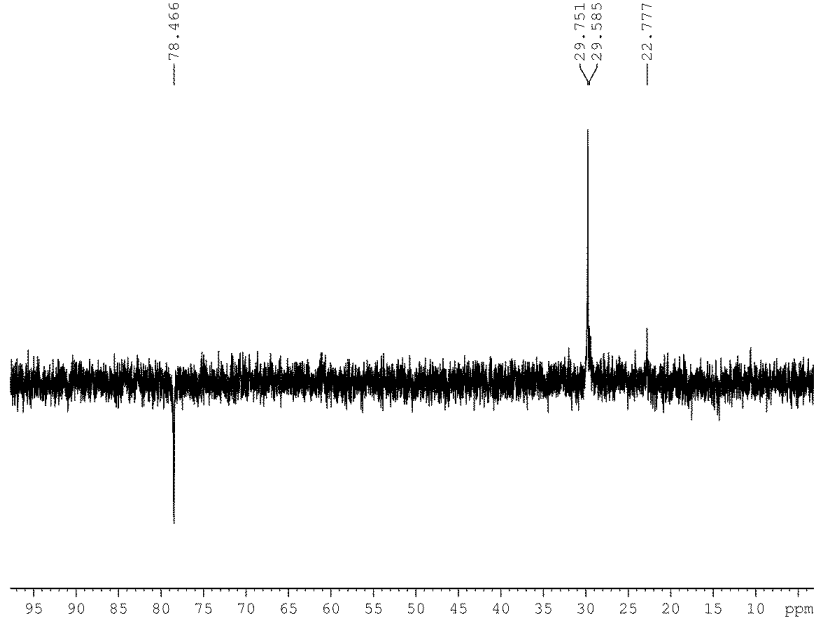
Yapılan FTIR ve NMR analizleri literatür ile uyumlu olup, poli(hidridokarbin) polimerinin elde edilebildiğini ortaya koymuştur (Bianconi ve ark., 2004; Nur ve ark., 2008; Nur ve ark., 2009).



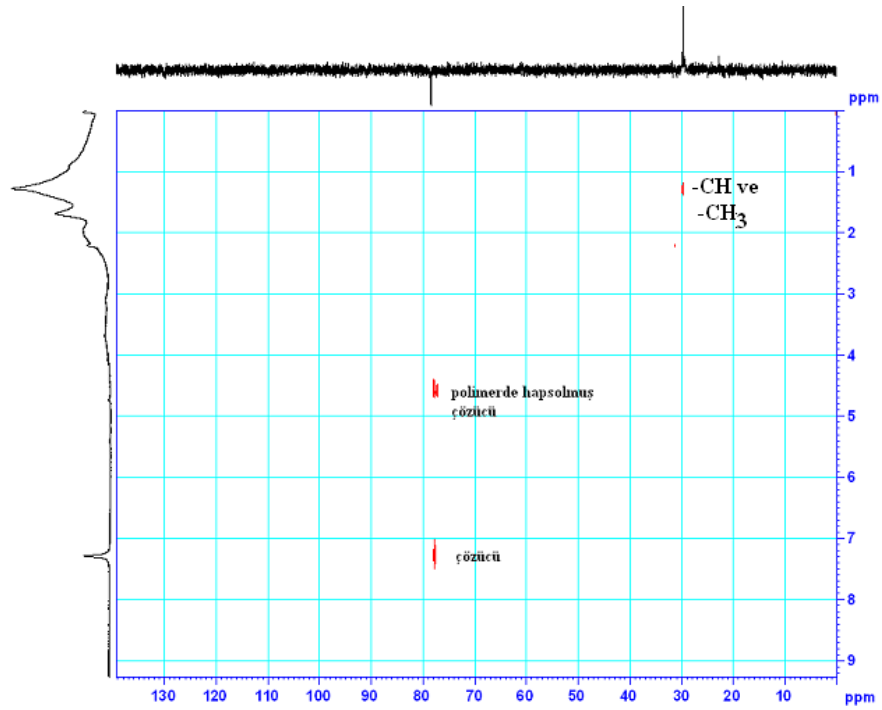
Şekil 4.2. Safleştirilmiş poli(hidridokarbin) polimerinin ^1H -NMR spektrumu.



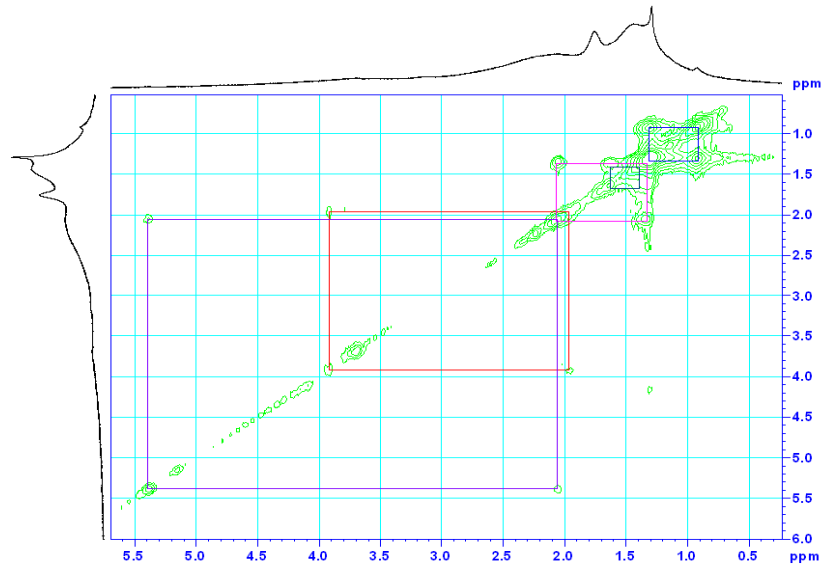
Şekil 4.3. Safleştirilmiş poli(hidridokarbin) polimerinin ^{13}C -NMR (Depth 90) spektrumu



Şekil 4.4. Saflaştırılmış poli(hidridokarbin) polimerinin ^{13}C -NMR (Depth 135) spektrumu



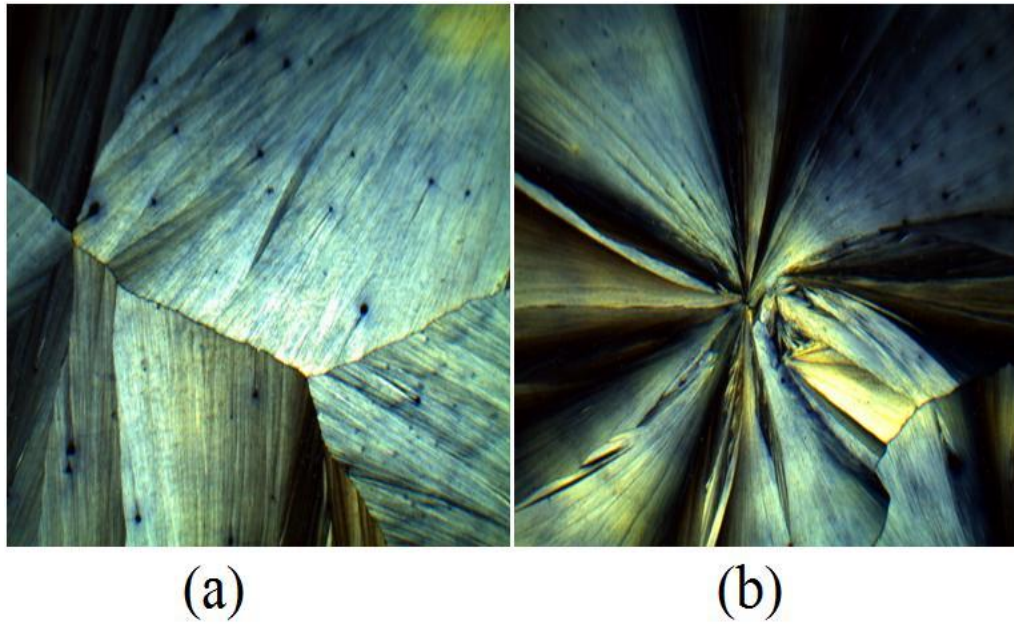
Şekil 4.5. Saflaştırılmış poli(hidridokarbin) polimerinin iki boyutlu-NMR (Hetcor) spektrumu



Şekil 4.6. Saflaştırılmış poli(hidridokarbon) polimerinin iki boyutlu-NMR (Tocsy) spektrumu

4.2. Polimerin Polarize Optik Mikroskop İncelemesi

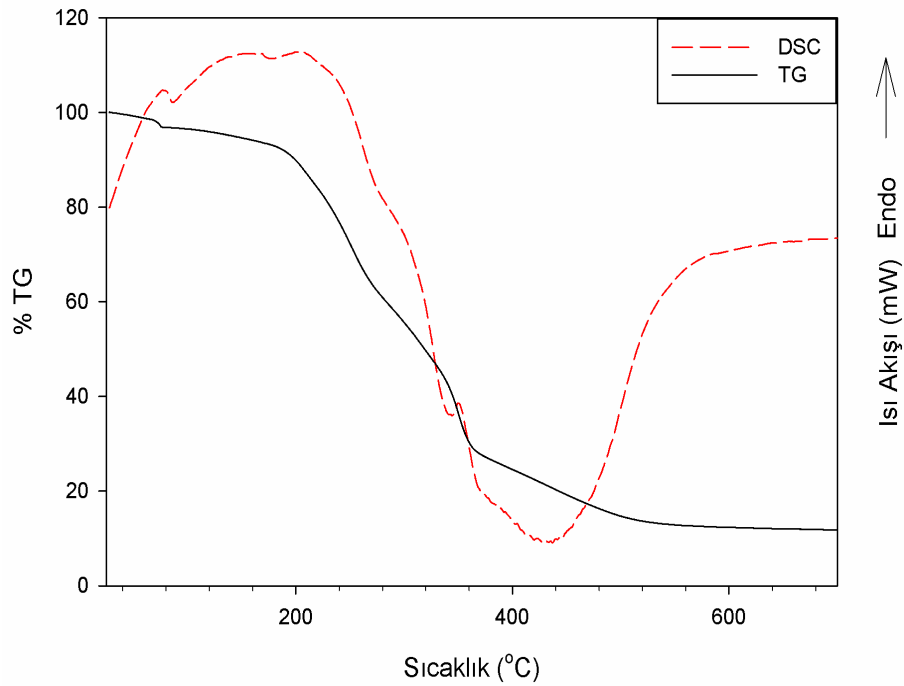
Optik fotoğrafının alınabilmesi için, PHC tetrahidrofuranda çözüldü ve dönel kaplama yöntemiyle cam altlık üzerine kaplandı. Kaplanan polimerin optik fotoğrafları Şekil 4.7’de görülmektedir. Şekilden polimerin kristallendiği görülebilmektedir.



Şekil 4.7. Dönel kaplama ile cam üzerine kaplanan poli(hidridokarbon)in polarize optik mikroskop fotoğrafı

4.3. PHC'nin TG ve DSC Analizi

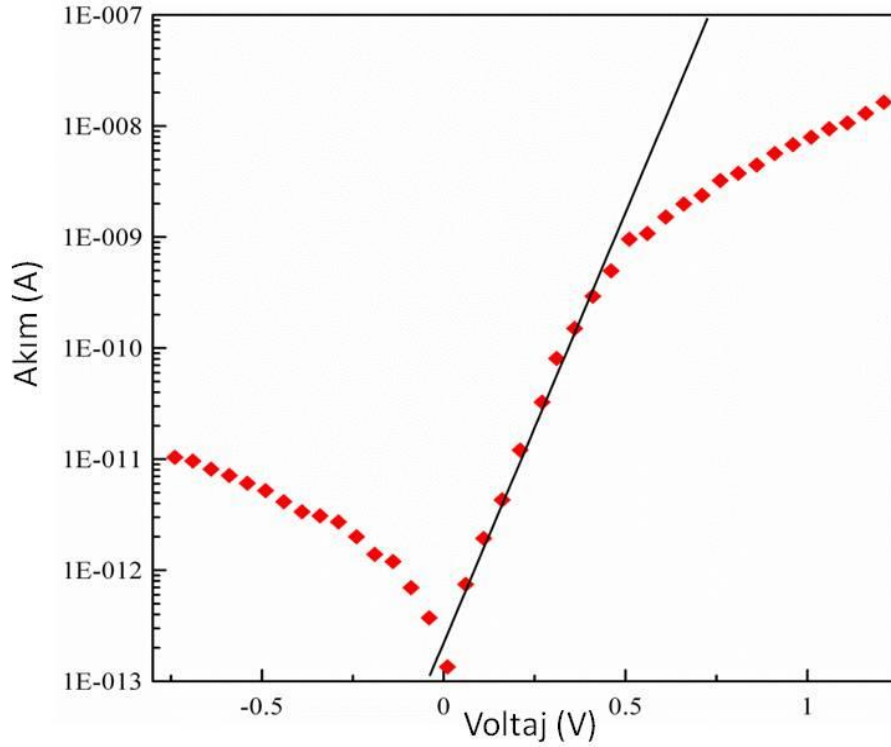
PHC'nin TG (Termogravimetri) ve DSC (Diferansiyel taramalı analiz) grafikleri Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Polimer asal atmosferde ve 10 °C/dk hızla ısıtıldı. TG grafiğinde 100-190 °C aralığında gözlenen küçük kütle kaybı malzemenin ihtiva ettiği nem ve THF'nin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Asıl kütle kaybı 200 °C civarında başlayıp 600 °C'ye kadar devam etmektedir. DSC grafiğinde görülen derin ekzotermik pik polimerde meydana gelen yapısal değişikliklere karşılık gelmektedir. Ancak, unutulmamalıdır ki bozunma sıcaklığı ve dönüşüm sonucu oluşan malzeme gibi dönüşüm özelliklerinin hepsi pirolizin şartlarına, polimerin film ya da toz oluşuna kati derecede bağlıdır (Bianconi ve ark., 2004).



Şekil 4.8. PHC polimerinin TG ve DSC eğrileri.

4.4. PHC'nin MIS Yapılarda Arayüzey Malzemesi Olarak Kullanılması ve Elektriksel Karakterizasyonu

Şekil 4.9 Ag/PHC/*p*-Si MIS Schottky diyotunun oda sıcaklığındaki yarı-logaritmik *I*-*V* grafiğini göstermektedir. Şekilde yapının doğrultucu özelliğe sahip olduğu görülmektedir. Ters beslemede ki akımın gerilime olan zayıf bağılılığı ve düz beslemede ki akımın üstel artışı doğrultucu kontakın karakteristikleridir. Daha yüksek gerilim bölgesine ait akım grafiğinde bir bükülme görülmektedir. Organik aratabaka ve inorganik yarıiletkenin hacimsel dirençleri ile kontak tellerinin dirençleri, ileri besleme bölgesinde baskın olup bu bükülmeye sebep olurlar. Termiyonik emisyon teorisi kullanılarak idealite faktörü (*n*) ve bariyer yüksekliği (*BH*: Φ_b) sırasıyla ileri besleme *I*-*V* grafiğinin doğrusal kısmının eğiminden (Eşitlik 2.16) ve yine doğrusal kısmının akım eksenini kestiği noktadan (Eşitlik 2.17) bulunur (Sze, 1981; Rhoderick ve Williams, 1988;). Ag/PHC/*p*-Si yapısının *BH* ve *n* değerleri sırasıyla 0,94 eV ve 1,93 olarak hesaplanmıştır. Literatüre göre sadece imaj-kuvvet etkisinden hesaplanan idealite faktörü 1,01 ve 1,02' ye yakın olmalıdır (Tung, 1992; Schmitsdorf ve ark., 1997; Monch, 1999). Daha yüksek idealite faktörü değerleri, yapısal kusurlar, arayüzey katkısı ya da spesifik arayüzey yapılarından kaynaklanan arayüzey dipollerini içeren ikincil mekanizmalara atfedilir (Tung, 1992; Schmitsdorf ve ark., 1997; Monch, 1999; Vanalme ve ark, 1999; Çankaya ve Uçar, 2002,). Bundan başka imaj-kuvvet etkisi, rekombinasyon-jenerasyon aratabaka kalınlığı, sızıntı, hacimsel seri direnci veya tünelleme etkileri de 1'den büyük idealite faktörlerine yol açabilir (Renuarez ve ark., 1999; Çakar ve ark., 2002; Gupta ve Singh, 2005; Güllü ve Türüt, 2010). Bu etkiler içinde yarıiletkenin nötral bölgesinin seri direnci *R_s* (deplasyon bölgesi ile omik kontak arasında) önemli bir rol oynar ve Schottky diyodun akım-gerilim (*I*-*V*) karakteristiğinin beklenenden farklı olmasına neden olur (Cowley ve Sze, 1965; Card ve Rhoderick, 1971; Sze, 1981; Tseng ve Hu, 1987; Horvath, 1988; Cova ve Singh 1990; Mui ve ark., 1991).



Şekil 4.9. Ag/PHC/p-Si/ MIS Schottky diyotunun akım-voltaj (I - V) karakteristiği

Ag/PHC/ p -Si diyodu için bulduğumuz 0,94 değeri Ag/ p -Si için bulunan 0,84 değerinden yüksektir (Okutan ve ark., 2005). Bu durum organik PHC aratabakasının inorganik altlığın uzay yük bölgesini etkileyerek etkin bariyer yüksekliğini değiştirmesine atfedilebilir (Roberts ve Evans, 2005; Güllü ve ark., 2010). PHC'nin aratabaka olarak kullanılması ile metalin yarıiletken ile teması önlenir ve ikisi arasında fiziksel bir bariyer oluşur. Her ne kadar organik-inorganik arayüzey reaktif olmasa da organik aratabakanın arayüzey hallerini önemli derecede değiştirdiği daha önce literatürde ifade edilmiştir (Bolognesi ve ark., 2003; Zahn ve ark., 2003; Çakar ve ark., 2004; Kampen ve ark., 2004; Roberts ve Evans, 2005; Çakar ve ark., 2006). Böylelikle bariyer yüksekliğindeki değişim organik tabakanın neden olduğu arayüzey dipolü ile açıklanabilir (Bolognesi ve ark., 2003; Zahn ve ark., 2003; Çakar ve ark., 2004; Kampen ve ark., 2004; Güllü ve ark., 2008).

İleri beslemede akım-voltaj grafiğinin ileri voltaj değerlerindeki bükümü yarıiletken ile denge halinde olan arayüzey hallerinden ayrı olarak seri direncinden de (R_s) kaynaklanır. Cheung ve Cheung' a göre seri dirence sahip bir Schottky diyotun $V > 3kT/q$ için ileri besleme I - V karakteristiği

$$I = I_o \exp \left[\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right] \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilir (Cheung ve Cheung, 1986). Bu eşitlikte IR_s diyodun seri direncinden kaynaklı voltaj düşmesidir. Seri direnç Eşitlik (4.1) kullanılarak

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = \frac{nkT}{q} + IR_s \quad (4.2)$$

fonksiyonuyla belirlenir. Bu eşitlikten $H(I)$ fonksiyonu

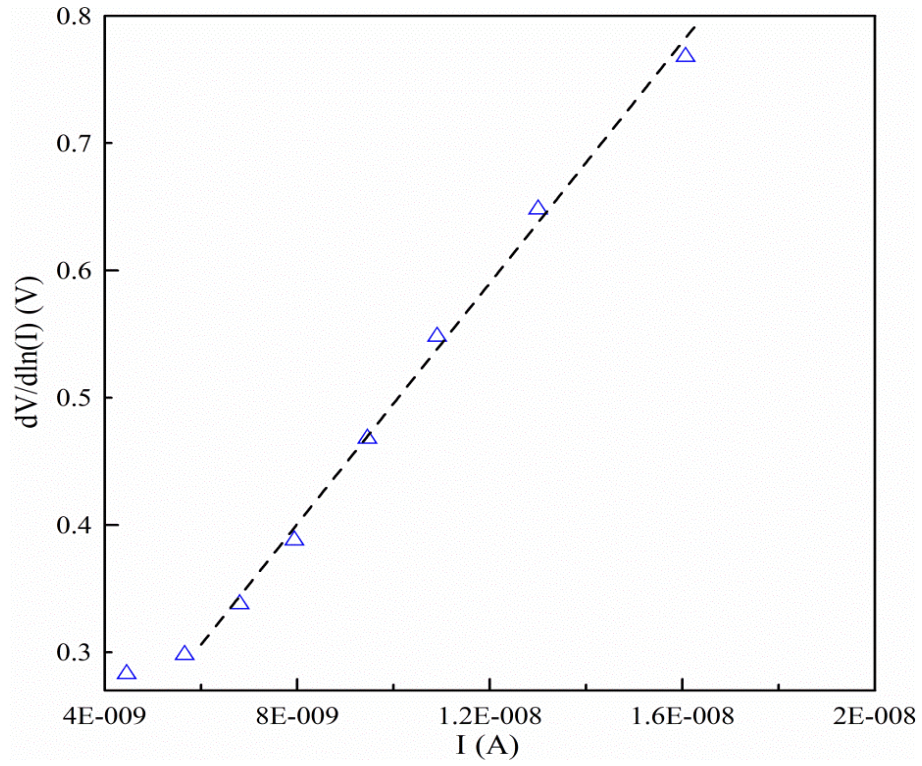
$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) \quad (4.3)$$

ve

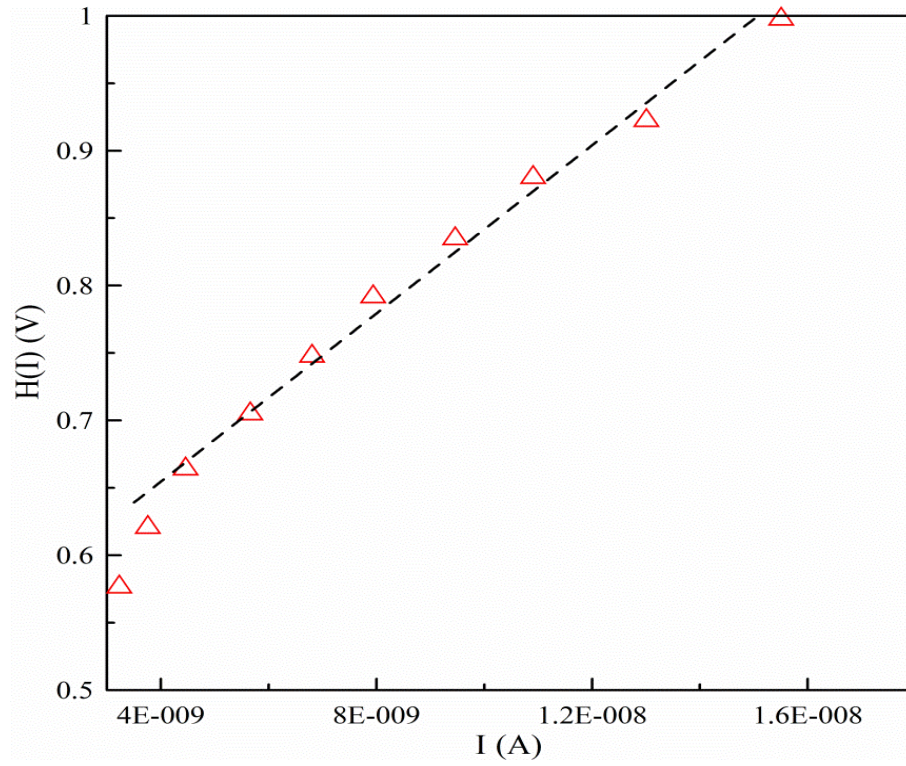
$$H(I) = n\Phi_b - IR_s \quad (4.4)$$

olarak elde edilir. burada Φ_b bariyer yüksekliğidir ve I - V grafiğinin düşük gerilim bölgesinden elde edilir. $dV/d(\ln I)$ 'nın I ya göre değişimi doğrusaldır Şekil (4.10). Bu grafiğin eğimi Eşitlik (4.2)' ye göre IR_s ' yi ve y eksenini kestiği noktada nkT/q 'yu verir. Bariyer yüksekliği de idealite faktörü kullanılarak Eşitlik (4.4)'te verilen $H(I)$ fonksiyonundan bulunur (Şekil 4.11). Bu grafik y -eksenini $n\Phi_b$ noktasında kesen yaklaşık düz bir çizgidir. Bu grafiğin eğimi de Eşitlik (4.4)'ten bir seri direnci daha hesaplamamızı sağlar.

$dV/d(\ln I)$ ve $H(I)$ grafiklerinden Eşitlik (4.2) ve (4.4) kullanılarak hesaplanan seri dirençler sırasıyla 2,55 ve 3,02 k Ω olarak bulunmuştur. İdealite faktörü ve bariyer yükseklik değerleri ise sırasıyla 1,47 ve 0,54 eV olarak hesaplanmıştır. I - V ve *Cheung-Cheung* metodlarından bulunan idealite faktörleri arasındaki fark şu şekilde açıklanır; I - V metodunda sadece arayüzey özellikleri etkin iken, *Cheung-Cheung* metodunda hem arayüzey özellikleri hem de seri direnci etkindir (Aydoğan ve ark., 2009). Diğer taraftan, her iki metottan hesaplanan bariyer yükseklikleri arasındaki fark, bu değerlerin ileri besleme I - V grafiğinin farklı bölgelerinden elde edilmelerine bağlanmıştır. Cheung fonksiyonları $\ln I$ - V grafiğinin doğrusal olmayan kısmına uygulanır. Bu bölge, metal ile yarıiletken arasındaki arayüzey tabakasının kalınlığı, arayüzey durumları ve seri direnç gibi etkilere kaynaklanır. Bu etkilerde BH değerinin farklı çıkmasına neden olur (Çetinkara ve ark., 2003).



Şekil 4.10. Deneysel I - V verilerinden (Şekil 4.9.) elde edilen $dV/d\ln I$ - I grafiği



Şekil 4.11. Deneysel I - V verilerinden (Şekil 4.9.) elde edilen $H(I)$ - I grafiği

Norde ise seri direnci hesaplamak için alternatif bir metod önermiştir (Norde, 1979). Aşağıda ki fonksiyon modifiye edilmiş olup Norde fonksiyonunda tanımlanmıştır.

$$F(V) = \frac{V}{2} - \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{I(V)}{AA^*T^2} \right) \quad (4.5)$$

Burada $I(V)$; I - V grafiğinden bulunan akım, ve $\beta = \frac{q}{kT}$ ifadesinden hesaplanır.

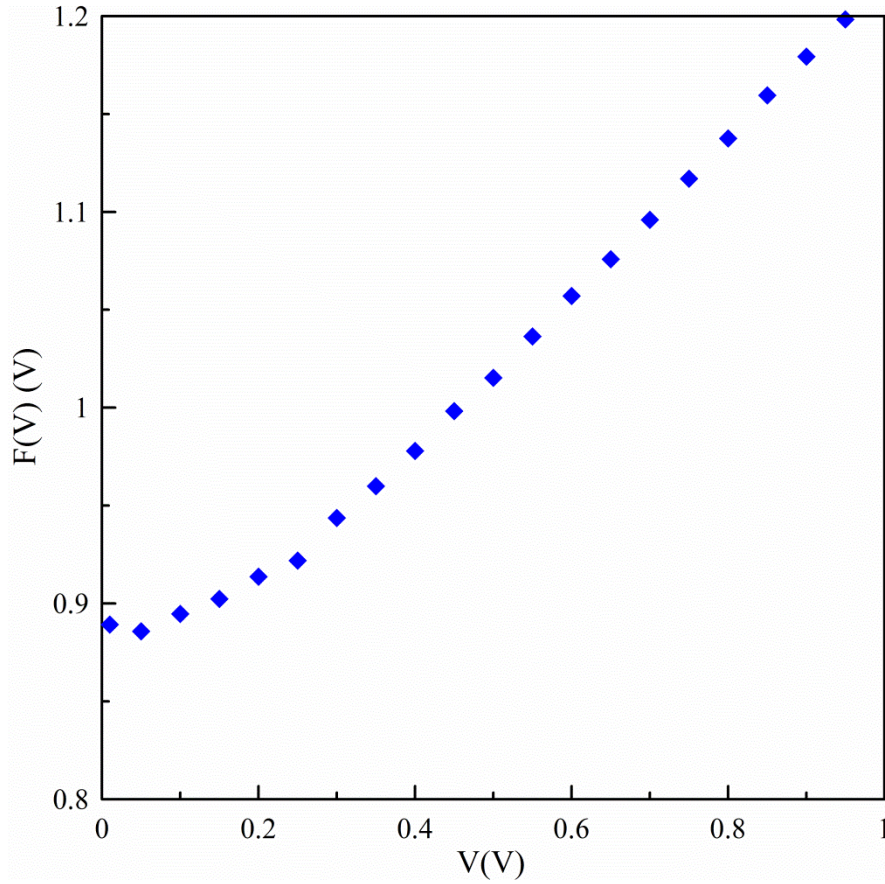
F - V grafiğinin minimumu belirlendiğinde, bariyer yüksekliği

$$\Phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{2} - \frac{kT}{q} \quad (4.6)$$

$$R_s = \frac{kT}{qI} \quad (4.7)$$

eşitliğinden bulunabilir. Bu eşitlikte $F(V_0)$, $F(V)$ 'nin minimum noktası ve V_0 buna karşılık gelen voltajdır.

Şekil 4.9'daki deneysel I - V grafiğinden elde edilen $F(V) - V$ grafiği Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Eşitlik (4.6) ve (4.7)'den bulunan BH ve R_s değerleri sırasıyla 0,88 eV ve 3,78 k Ω 'dur. Cheung-Cheung ve Norde metotlarından farklı seri direnç değerleri bulunmuştur. Cheung fonksiyonları ileri besleme $\ln I - V$ grafiğinin sadece doğrusal olmayan bölgesine uygulanır. Ancak, Norde fonksiyonları ileri besleme $\ln I - V$ grafiğinin hepsine uygulanır. Aynı zamanda seri direncin değeri, daha yüksek idealite faktörü değerleri için daha yüksek olabilir. Yüksek seri direnç değeri, seri direncin akımı sınırlayan bir faktör olduğunu gösterir. Seri direnç etkisi diyot ve R_s direncinin seri kombinasyonu şeklinde modellenir. Bir diyotta meydana gelen voltaj düşüşü, diyot boyunca meydana gelen voltaj düşüşü ile R_s direnci üzerinde meydana gelen voltaj düşüşünün toplamı şeklinde ifade edilir. Çok yüksek seri direnç davranışı daha yüksek ileri beslemede PHC organik filmine yüklerin sızmasından dolayı akımdaki üstel artış hızının azalmasına bağlanabilir. Dahası Norde modeli saf termiyonik emisyon teorisine uymayan yüksek idealite faktörlü doğrultucu eklemler için uygun değildir. Tünelleme olayı ince arayüzey filmlerde gerçekleşebilen bir olay olduğu için, bu süreçte tünelleme olayının akımı kontrol etmeye başladığını kabul edebiliriz. Bu sadece seri direnç değerlerini belirlemede geçerlidir (Güllü ve ark., 2008).



Şekil 4.12. Deneysel I - V verilerinden (Şekil 4.9.) elde edilen $F(V)$ - V grafiği

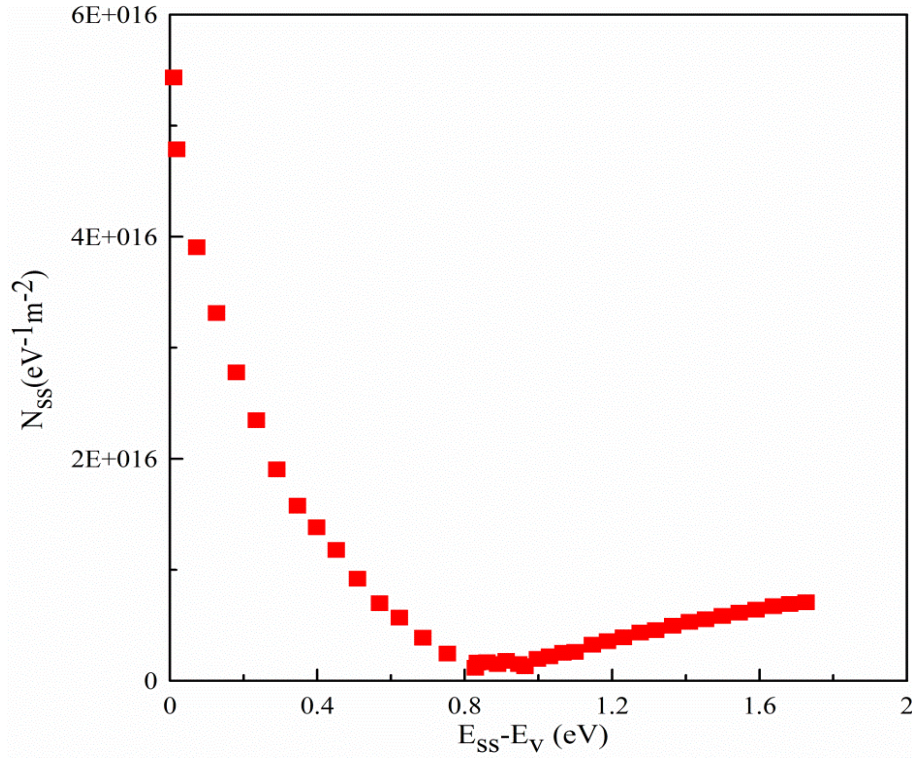
Yarıiletken ile dengede olan arayüzey hallerine sahip bir metal/yarı iletken diyot için idealite faktörü n , Card ve Rhoderick (1971) tarafından önerildiği gibi 1'den daha büyük olur. Bu durumda ara yüzey hal yoğunluğu olan N_{ss} aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$N_{ss} = \frac{1}{q} \left[\frac{\epsilon_i}{\delta} (n(V) - 1) - \frac{\epsilon_s}{w} \right] \quad (4.8)$$

Burada w uzay yük genişliği, ϵ_s yarı iletkenin geçirgenliği, ϵ_i arayüzey tabakanın geçirgenliği, δ organik tabakanın kalınlığı ve $n(V) = \frac{V}{\left(\frac{kT}{q}\right) \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}$ voltaja bağlı idealite faktörüdür. p -tipi yarı iletkenlerde, ara yüzey durumlarının enerjisi olan E_{ss} yarıiletkenin yüzeyindeki değerlik bandı dikkate alındığında

$$E_{ss} - E_v = q\Phi_b - qV \quad (4.9)$$

ile verilir. Burada V deplasman bölgesi boyunca voltaj düşmesi ve Φ_b 'de etkin bariyer yüksekliğidir. Ara yüzey durumlarının enerji dağılımı ya da yoğunluk dağılımı eğrileri ileri besleme I - V grafiğinin deneysel verilerinden belirlenebilir. Voltaja bağlı n ve diğer parametreler Eşitlik (4.8)'de yerine yerleştirildiğinde $(N_{ss}) - (E_{ss} - E_v)$ grafiği Şekil 4.13'te ki gibi elde edilir. Şekilden görüldüğü gibi, N_{ss} besleme ile $(0,83-E_v)$ 'den iletim bandının üst kısmına doğru üstel bir artışa ve $(0,83-E_v)$ 'den değerlik bandının üst kısmına doğru küçük bir artışa sahiptir. Ag/ p -Si eklemine arayüzey özelliklerinin metal ile yarıiletken arasına konulan PHC organik arayüzeyi ile önemli ölçüde değiştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.13. Ag/PHC/ p -Si MIS Schottky diyodunun $N_{ss}-(E_{ss}-E_v)$ grafiği

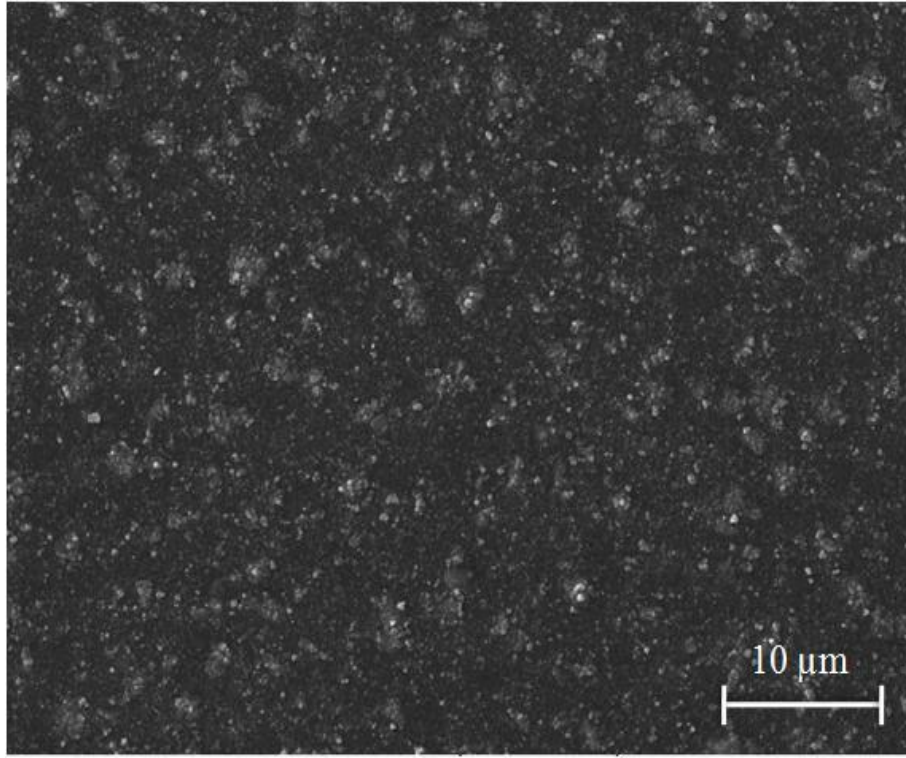
4.5. EBK Filmlerin SEM Fotoğrafları

S1 filmine ait yüzey SEM fotoğrafları Şekil 4.14 ve 4.15'te, S2 filminin yüzey SEM fotoğrafları ise Şekil 4.16-4.20'de görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.21'de S2 filminin kesit görüntüsü de gösterilmiştir. Kesit görüntüsünün rahat alınabilmesi için film epoksi içine

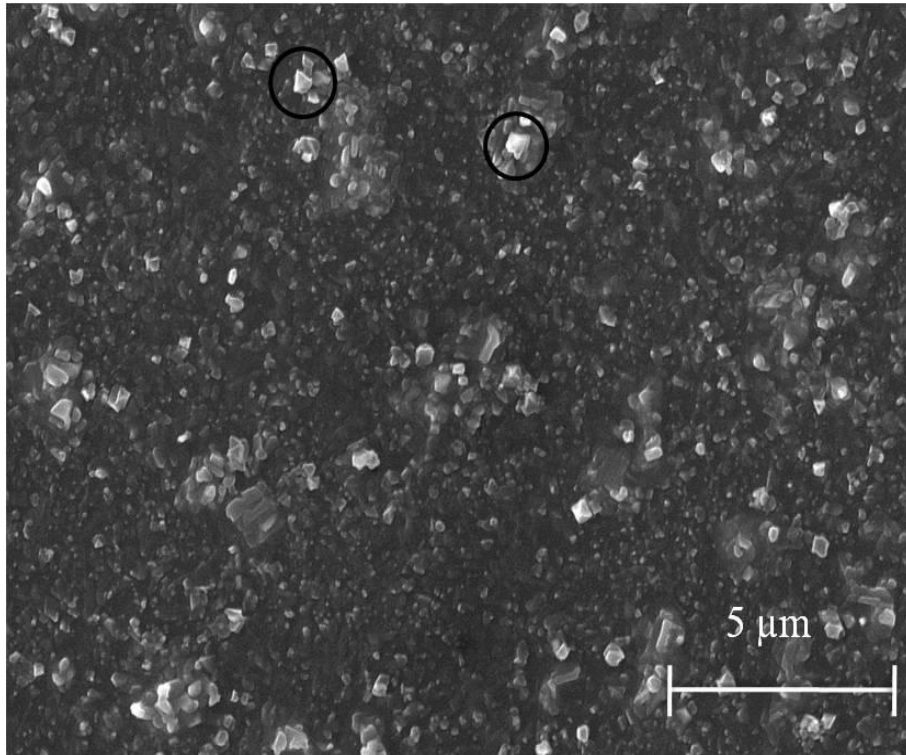
kalıplanmıştır. S3 filminin SEM fotoğraflarında Şekil 4.22 ve 4.23 olarak verilmiştir. Fotoğraflar farklı büyütme ölçeklerinde ve farklı bölgelerden alınarak yüzey yapılarının tam olarak anlaşılması sağlanmıştır.

S1 ve S2 EBK filmlerinin temel olarak sürekli ve pürüzlü olduğu görülmektedir. Özellikle, S2'nin yüzeyinde boyutları 0,5-2 μm aralığında adacıkların dağıldığı gözlenmektedir. Şekil 4.17'de bu adacıkların ikisi daire içinde gösterilmiştir. Ancak, daha düşük sıcaklıkta tavlanan S1 filminde bu adacıklar henüz oluşmamışlardır. Söz konusu adacıkların organik çözücüde çözünen yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirlerinin dönüşümüyle oluştuğu düşünülmektedir. SEM fotoğraflarında göze çarpan önemli bir diğer husus yüzeyde parlak olarak görünen ve demir olarak tanımlanan beyaz nanoparçacıklardır (XRD ve Raman analizlerinden sonra bunların demiroksit nanoparçacıkları oldukları anlaşılmıştır). Bu nanoparçacıkların bazıları Şekil 4.15 ve 4.20'de daire içinde gösterilmişlerdir. Elektroliz sonrası elektrotların gözle rahatlıkla görülecek kadar aşındığı gözlenmiştir. Dolayısıyla söz konusu parçacıkların elektroliz sırasında aşınan elektrotlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. S1 filminde de bu parçacıklar var olup daha yüksek sıcaklıkta tavlanan S2'ye kıyasla yeterince belirginleşmemişlerdir. Bu parçacıkların varlığı elektroliz yöntemi ile ilk defa PHC elde eden araştırmacılar tarafından bildirilmemiş, ilk defa tarafımızdan rapor edilmiştir. Şekil 4.18 ve 4.19 daha yüksek büyütme ölçeklerinde elde edilen fotoğrafları göstermektedir. Şekil 4.19'da ki fotoğraf adacığın olmadığı bir bölgeye odaklanmıştır. Şekil 4.20'de ki fotoğraf adacıklardan biri üzerine odaklanmış olup adacığın net bir fotoğrafını vermektedir. Ayrıca bu adacığın üzerinde görülen demir nanoparçacıklardan biride daire içinde gösterilmiştir.

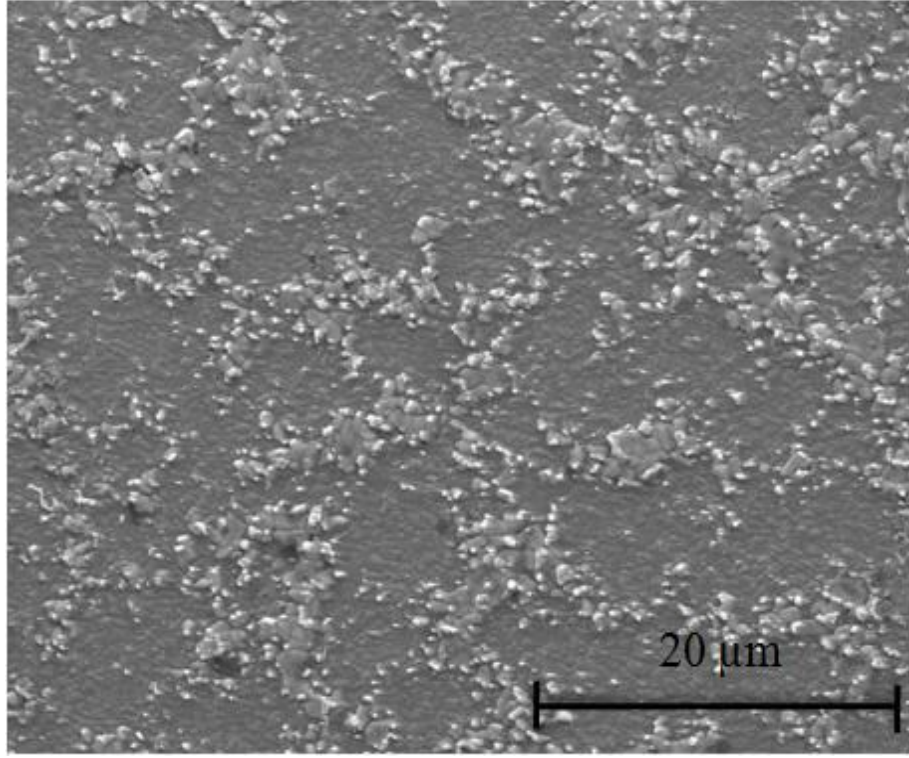
S3 filmine ait SEM fotoğraflarından (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23), bu filmin diğerlerinden farklı olarak daha büyük tanelerden oluştuğu görülmektedir. Bunun sebebi, daha yüksek çapraz bağlanmaya ve moleküler ağırlığa sahip kısmen çözünebilen polimerden elde edilmiş olmasıdır. Literatürde PHC'den elde edilecek EBK malzemenin mikroyapısının polimerin molekül ağırlığına bağlı olarak değiştiği daha öncede bildirilmiştir (Sun ve ark., 1997; Nur ve ark., 2009). Bu filmin yüzeyinde de demiroksit nanoparçacıkları görülmüştür (Şekil 4.23).



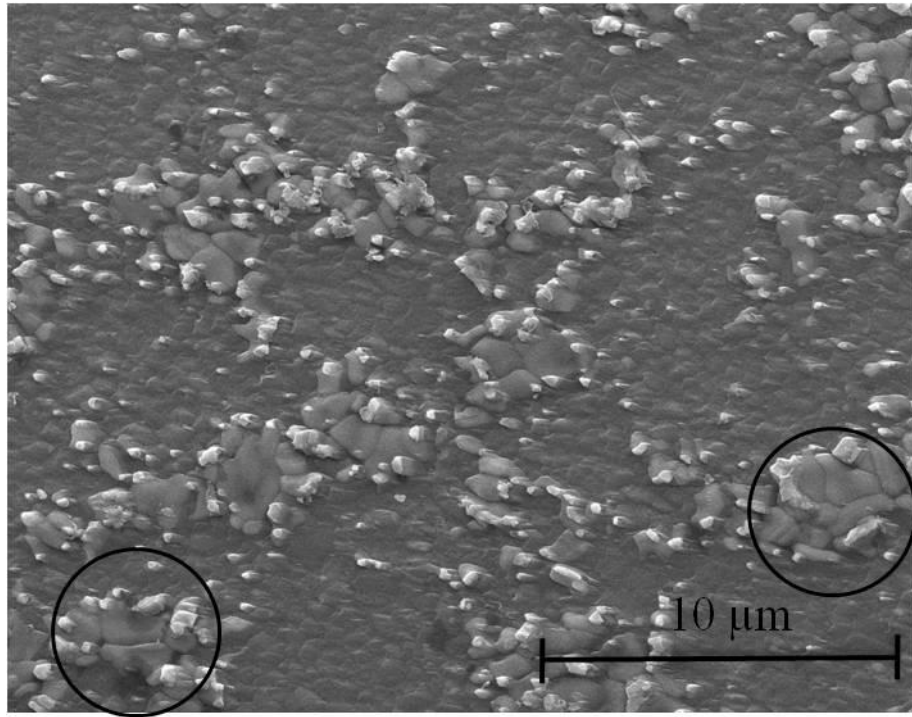
Şekil 4.14. 850 °C’de tavlanan S1 filminin SEM görüntüsü (5000X)



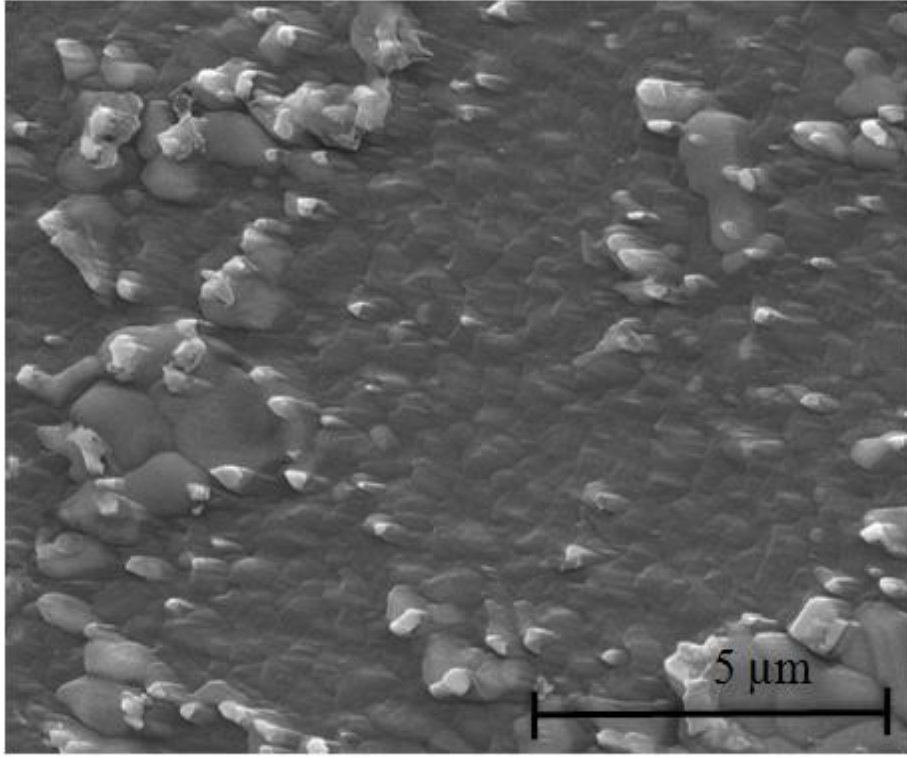
Şekil 4.15. 850 °C’de tavlanan S1 filminin SEM görüntüsü (15000X)



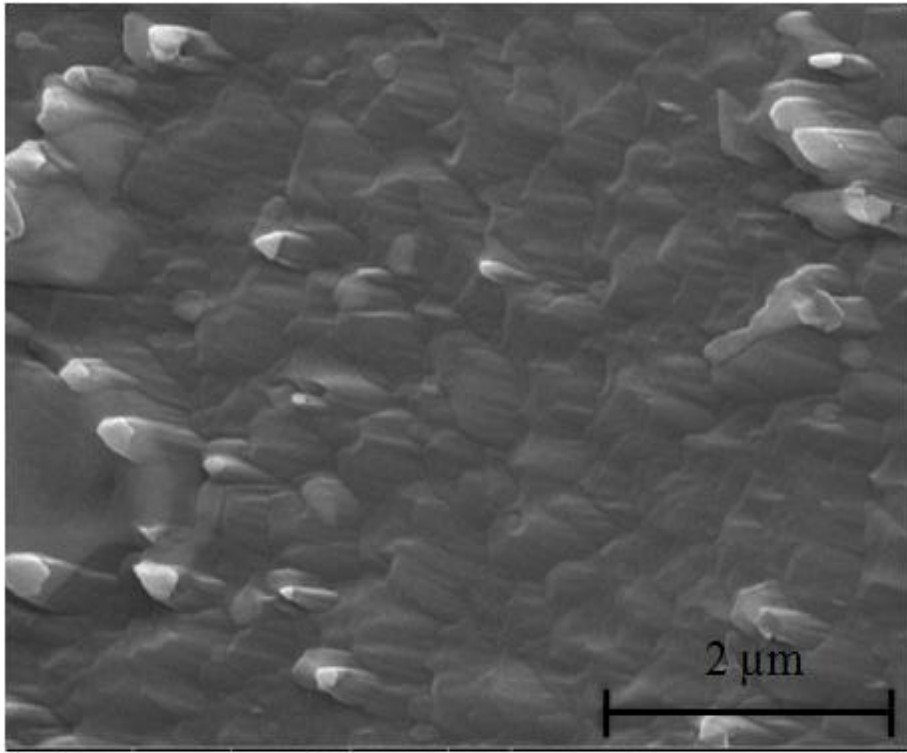
Şekil 4.16. 1050 °C’de tavlanan S2filminin SEM görüntüsü (5000X)



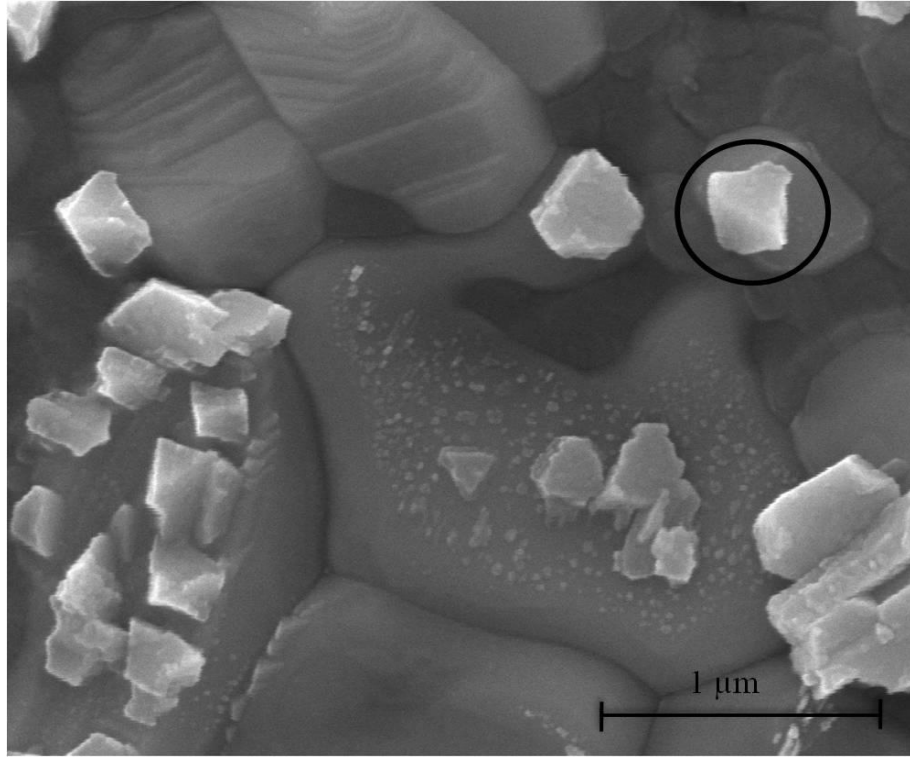
Şekil 4.17. 1050 °C’de tavlanan S2filminin SEM görüntüsü (10000X)



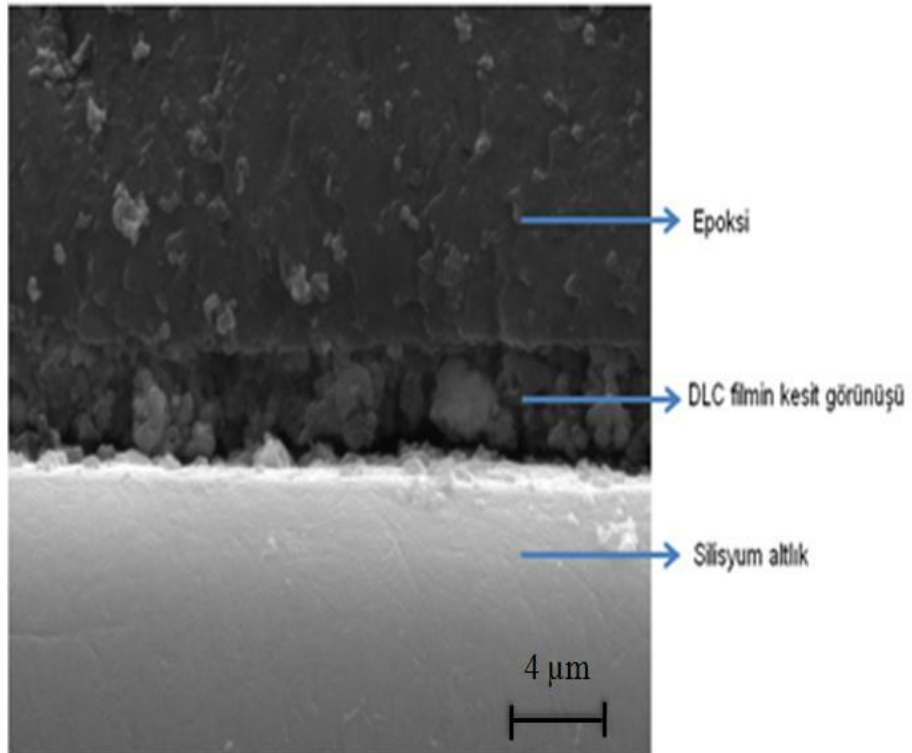
Şekil 4.18. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin SEM görüntüsü (20000X)



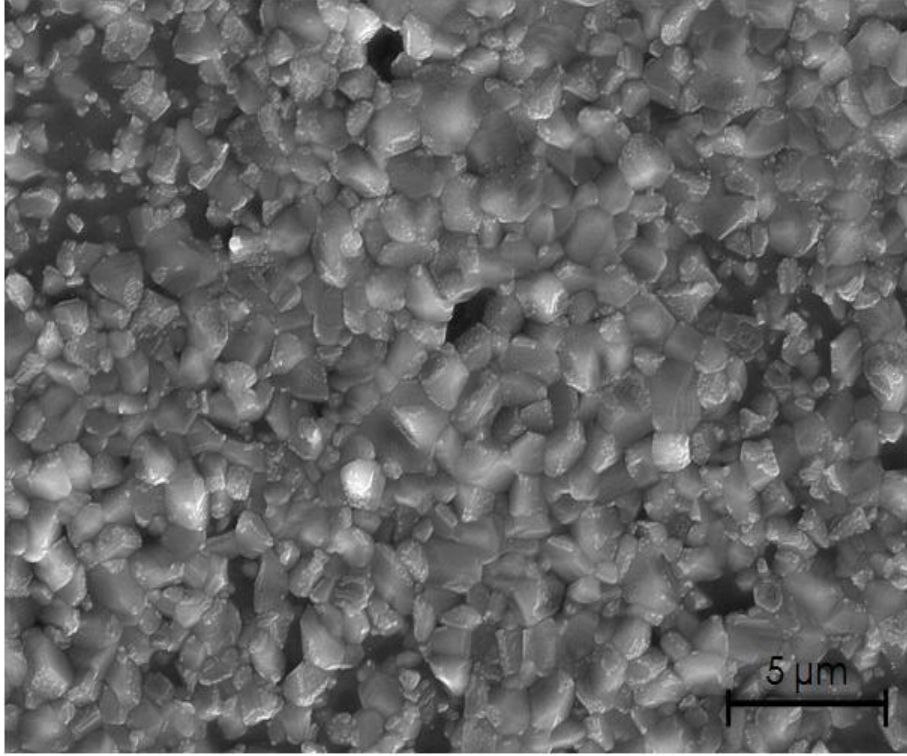
Şekil 4.19. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin SEM görüntüsü (40000X)



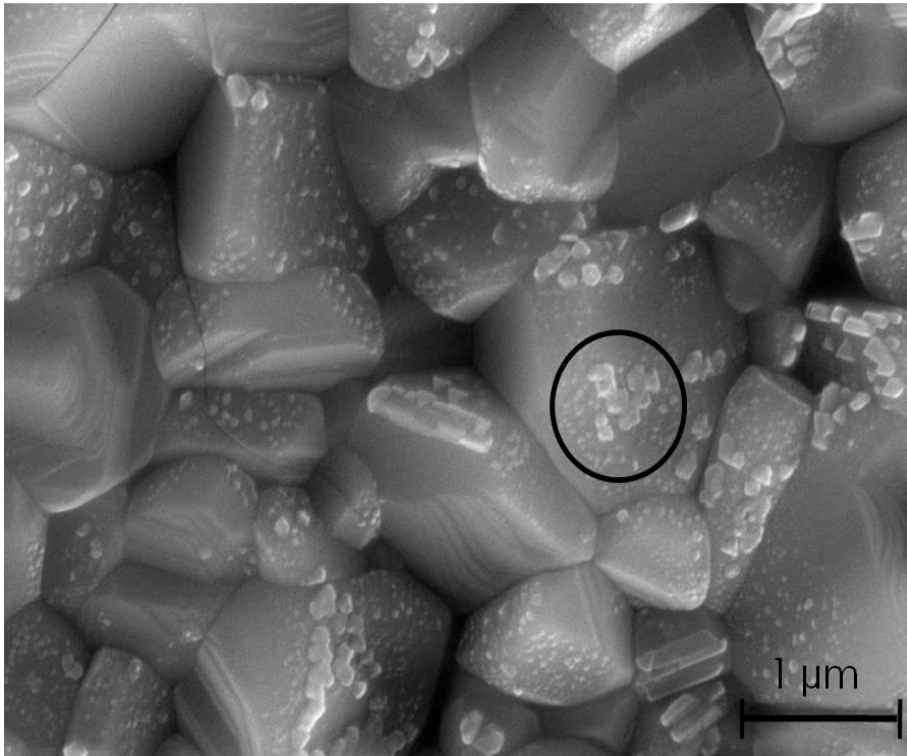
Şekil 4.20. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin SEM görüntüsü (80000X)



Şekil 4.21. 1050 °C’de tavlanan S2 filminin kesit SEM görüntüsü (20000X)



Şekil 4.22. 1050 °C’de tavlanan S3 filminin SEM görüntüsü (10000X)

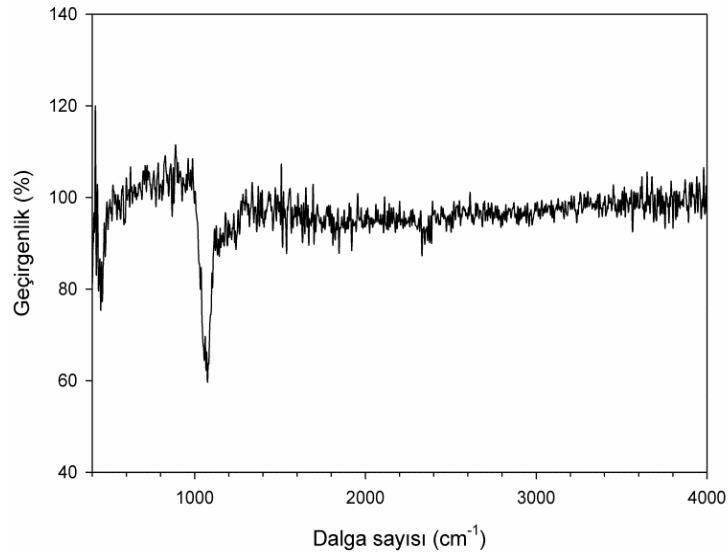


Şekil 4.23. 1050 °C’de tavlanan S3 filminin SEM görüntüsü (50000X)

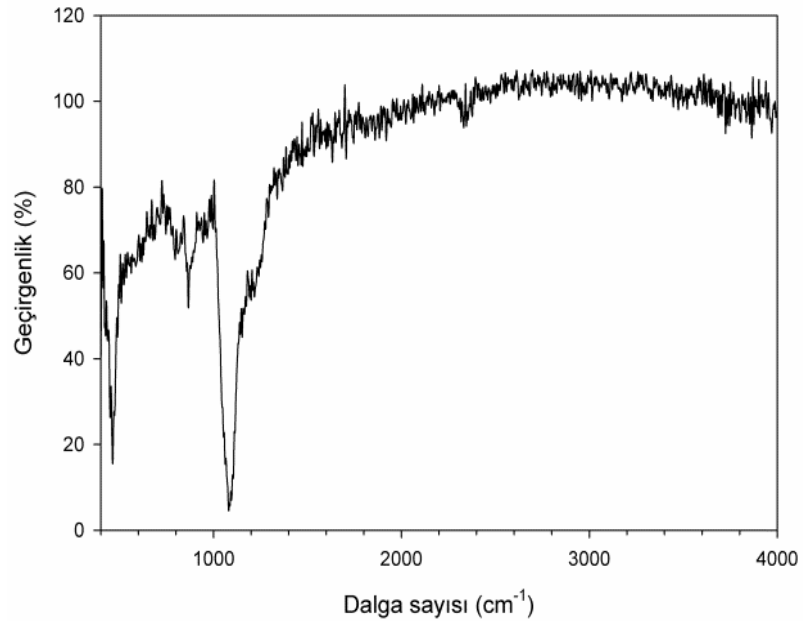
4.6. FTIR Spektroskopisi Analizi

Elmas benzeri karbon yapılar farklı oranlarda sp^2 , sp^3 ve hatta sp karbonlardan oluşurlar ve hidrojen atomları çoğunlukla bu karbon matrisinde yer alırlar. C-H titreşimlerinin yerelliği ve bu bağların frekanslarının C-C bağlarının durumuna olan duyarlılığından dolayı, kızılötesi spektroskopisi elmas-benzeri karbon yapıları karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır. Bu durum özellikle hidrojen içeren elmas-benzeri karbonlar için geçerlidir. Bu yapılarda C-H gerilme pikleri $2750-3300\text{ cm}^{-1}$ aralığında görünür. C=C gerilme ve bükülme pikleri ise $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir.

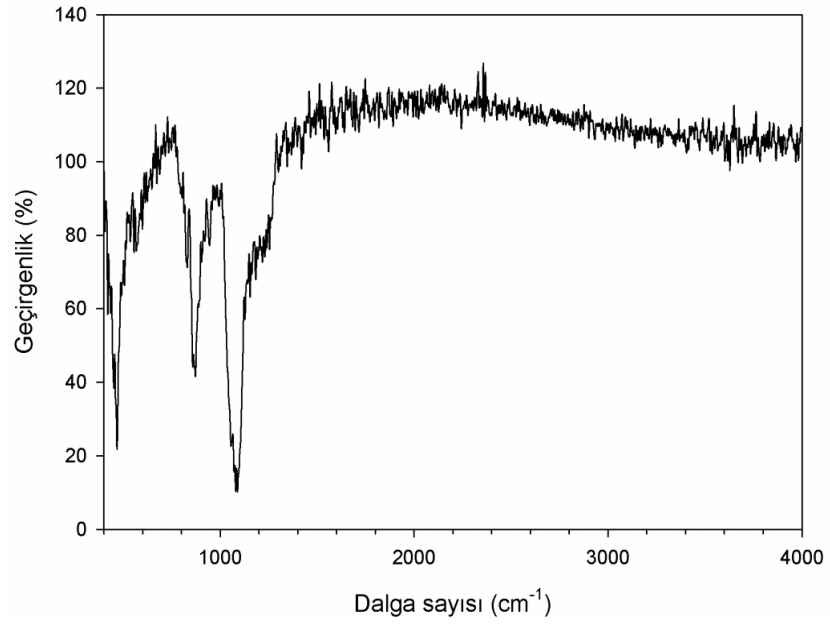
Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26 sırasıyla S1, S2 ve S3 filmlerine ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. S2 ve S3'ün FTIR spektrumunda 1090 cm^{-1} ve 790 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla SiO_2 ve SiC'ye karşılık gelmektedir. S1 filminde ise sadece SiO_2 'ye karşılık gelen 1090 cm^{-1} civarında bir pik görülmüştür. Bu durum daha düşük tavlama sıcaklığında ($850\text{ }^\circ\text{C}$) SiC fazının henüz oluşmadığını ortaya koymaktadır. Diğer yandan, $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında da herhangi bir absorbsiyon piki gözlenmediğinden, filmlerde C-H fazının bulunmadığı anlaşılmaktadır. Elde edilen FTIR spektrumları Bianconi ve ark. (2004) tarafından elde edilen sonuçlar ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.24. Silisyum alttaş üzerine kaplanan S1 filminin FTIR spektrumu



Şekil 4.25. Silisyum alttaş üzerine kaplanan S2 filminin FTIR spektrumu



Şekil 4.26. Silisyum alttaş üzerine kaplanan S3 filminin FTIR spektrumu

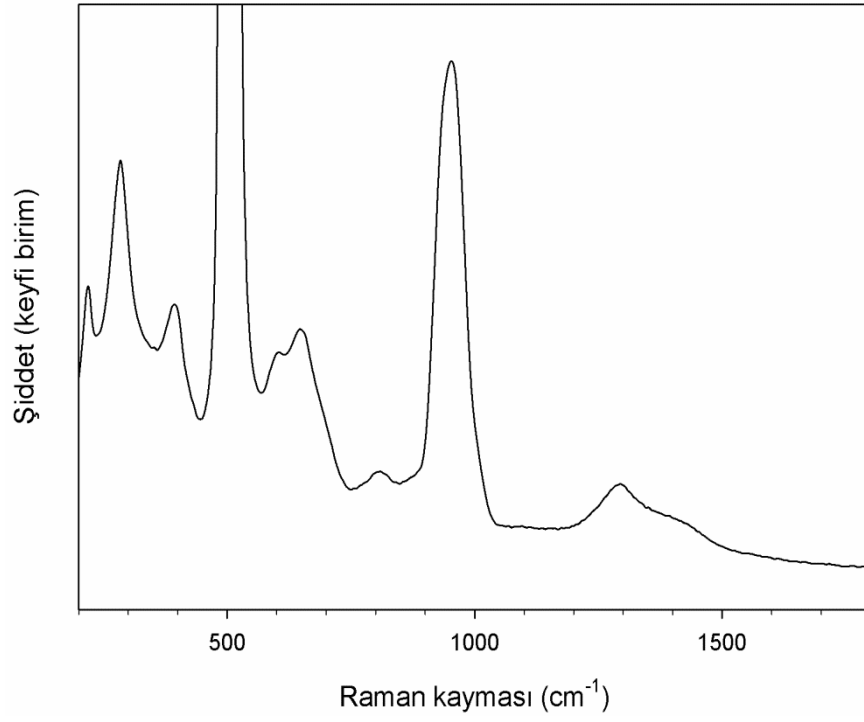
4.7. Raman Spektroskopisi Analizi

Raman spektroskopisi EBK filmlerin bağ yapılarını incelemek için en kullanışlı tekniktir. Bundan başka elmas, grafit ve karbon nanotüplerin karakterizasyonlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Elmas 1332 cm^{-1} 'de bir Raman aktif moda sahip iken, tek kristal grafit 1580 cm^{-1} 'de bir Raman aktif moda sahiptir (G band). Düzensiz grafit ise 1350 cm^{-1} civarında ikinci bir moda sahiptir ki bu band, D bandı olarak isimlendirilir. Çoğu düzensiz karbon malzemeler hakkında olağandışı ancak önemli gerçek şudur ki her ne kadar bu malzemeler grafitik düzene sahip olmasalar da Raman spektrumları daima D ve G bandları tarafından domine edilir (Robertson, 2002).

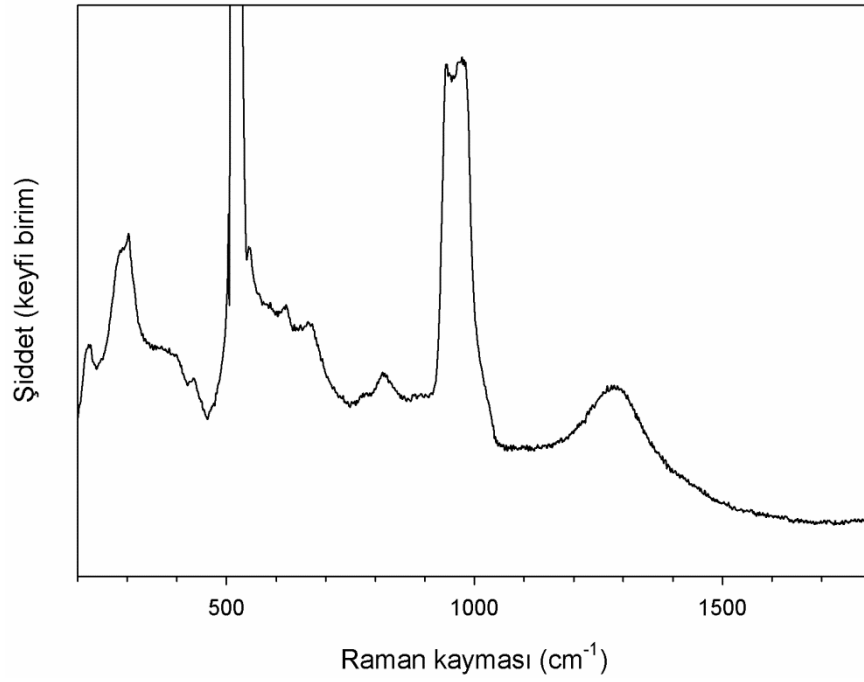
532 nm dalgaboylu monokromatik lazer ile uyarılan S1 ve S2 filmlerinin Raman spektrumları sırasıyla Şekil 4.27 ve 4.28'de gösterilmektedir. S1'e ait Raman spektrumunda yaklaşık 1290 cm^{-1} 'de bir pik ve bunun bitişiğinde omuz şeklinde yaklaşık 1400 cm^{-1} 'de başka bir pik görülmektedir. Benzer bir durum, S2 filmi içinde geçerlidir. Üst üste binen piklerin konumlarının belirlenmesi için spektrumlar filtreleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.29 S1'in $1180\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ aralığında ki spektrumunun filtreleme sonucunu göstermektedir. Bu aralıktaki spektrum 1289 cm^{-1} 'de geniş bir pik ve 1395 cm^{-1} 'de bir diğer pikten oluşmaktadır. S2'nin aynı aralıktaki spektrumunun filtrelenmiş hali ise Şekil 4.30'da verilmiştir. Bu filmde aynı aralıktaki spektrumu 1285 ve 1414 cm^{-1} 'deki iki pikten oluşmuştur. S2'nin Raman spektrumunda 1400 cm^{-1} civarında gözlenen pikin neredeyse kaybolduğu anlaşılmaktadır. Her iki filmde 1285 ve 1289 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sp^3 bağlı karbon piki olarak tanımlanmıştır (Schwan ve ark., 1996; Chen ve ark., 2000; Bianconi ve ark., 2004; Chu ve Li, 2006). Aynı spektrum aralığında 1400 cm^{-1} civarında görülen piklerin ise dönüşümdeki polimerin yapısal değişikliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. (Sun ve ark., 1999).

Wang ve ark. (1993) elmas örgünün durum yoğunluklarının 1200 cm^{-1} civarında büyük bir pik ile betimlendiğini tahmin etmişlerdir. Beeman ve ark. (1984) tamamen sp^3 bağlı amorf karbon yapısını hesaplayarak asıl Raman pikinin 1265 cm^{-1} 'de gözlendiğini belirtmişlerdir. Prawer ve ark. (1998) 3.5 MeV He ile katkılanan elmasın 1250 cm^{-1} 'de geniş bir Raman piki ve 1120 cm^{-1} 'de bir omuz verdiğini rapor etmişlerdir. Bu araştırmacılar tek kristaldeki durum ile karşılaştırma yaparak, gözlenen spektrumun

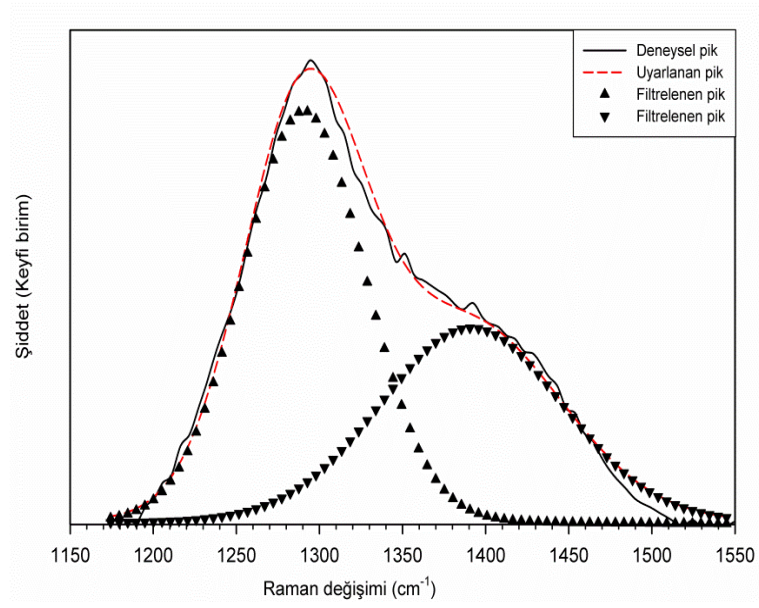
amorf elmasın durum yoğunluğunu temsil ettiğine karar vermişlerdir. MeV-iyon katkılı elmasında benzer Raman saçılması gösterdiği Hun ve ark. (1995) tarafından rapor edilmiştir. Kendi sonuçlarını amorf elmasın (tamamen sp^3 bağlı ve sürekli gelişigüzel yapı) durum yoğunluğu ve nanokristal elmasın Raman spektrumları ile karşılaştıran Chen ve ark. (2000) ta-C film için 1168 cm^{-1} ve 1271 cm^{-1} 'de gözledikleri pikleri sp^3 elmas bağları ile ilişkilendirmişlerdir. Elde ettikleri verilerin amorf elmasın durum yoğunluğu ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Ancak bu verilerin tek başına piklerin hekzagonal elmasa ait olduğunu tasdik edemeyeceğini söylemişlerdir. Bu çalışmada, S2 filminin gerçekleştirilen X-ışınları analizinde hekzagonal karbon pikleri tespit edilmiş, dolayısıyla 1289 ve 1290 cm^{-1} 'deki pikler hekzagonal karbon pikleri ile ilişkilendirilmiştir. S2'nin Raman saçılmasında S1'de gözlenen omuzun kaybolması polimerin dönüşümünün artan sıcaklıkla hemen hemen tamamlandığını göstermektedir. S1'in Raman spektrumunda 960 cm^{-1} 'de görülen pik silisyumun ikincil faz piki olarak tanımlanmıştır. (Shi ve ark., 1997; Chen ve ark., 2000; Ferrari, 2002; Bianconi ve ark., 2004; Liang ve ark., 2012). S2 filminin $950\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piki incelendiğinde ise, söz konusu pikin bir yarımla gösterdiği görülmektedir. Bu pik filtreleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen yeni pikler Şekil 4.31'de gösterilmiştir. Bu piklerden 970 cm^{-1} 'de gözlenen silisyumun ikincil faz pikine, 940 cm^{-1} 'deki ise SiC fazına aittir (Bianconi ve ark., 2004). Böylelikle, artan tavlama sıcaklığı ile SiC fazının oluşumu FTIR ile paralel olarak Raman spektroskopisiyle de ispatlanmış oldu.



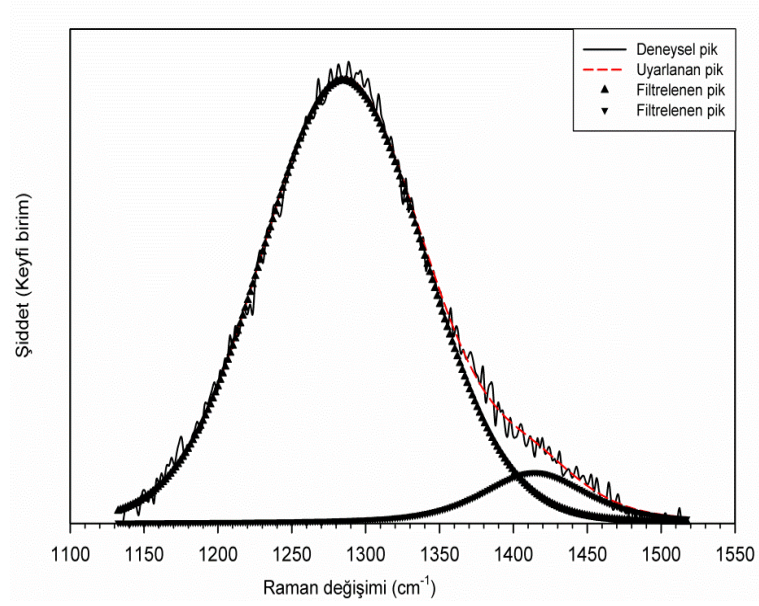
Şekil 4.27. S1 filmine ait Raman spektrumu



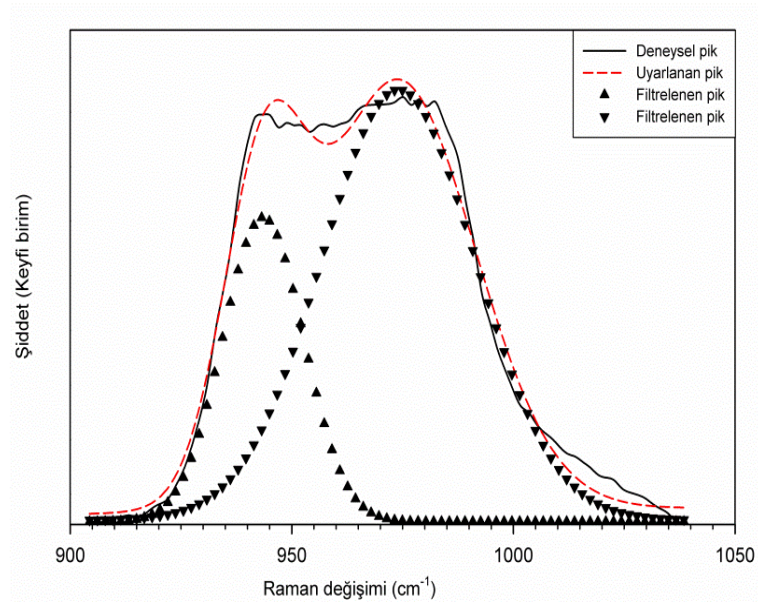
Şekil 4.28. S2 filmine ait Raman spektrumu



Şekil 4.29. S1 filmine ait Raman spektrumunda karbona ait pikin uyarlanması



Şekil 4.30. S2 filmine ait Raman spektrumunda karbona ait pikin uyarlanması

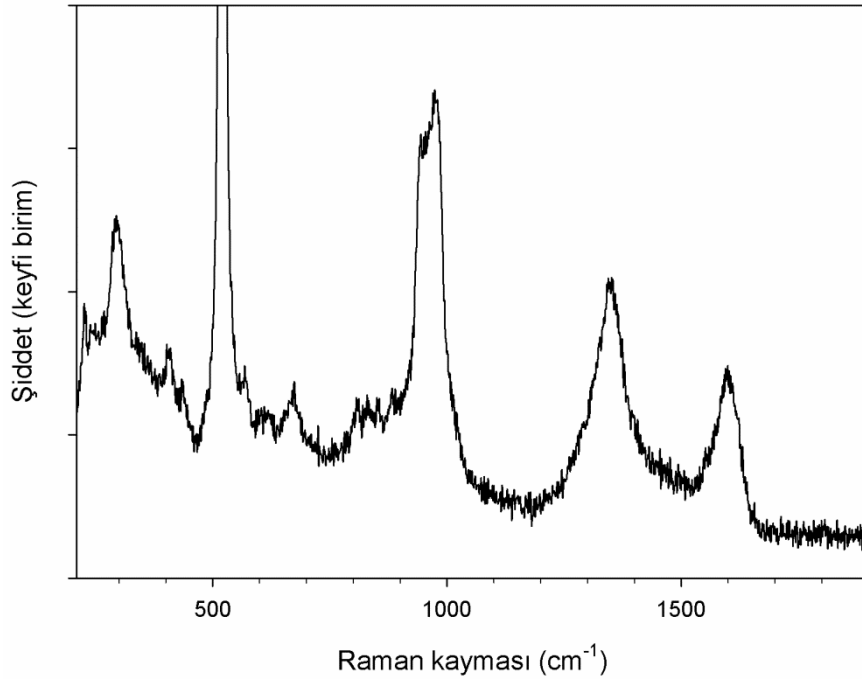


Şekil 4.31. S2 filmine ait Raman spektrumunda silisyum ikincil fazına ait pikin uyarlanması

S3 filmine ait Raman spektrumu Şekil 4.32’de gösterilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde ilk göze çarpan pikler elmas-benzeri karbon malzemelerin karakteristikleri olan D ve G piklerinin varlığıdır. D ve G bandları sırasıyla, 1347 ve 1597 cm^{-1} ’de görülmektedir. Bu bandlar S3 filminin tipik elmas-benzeri karbon yapıda olduğunu göstermektedir.

Her üç filmde de silisyuma ait birincil ve ikincil faz pikleri sırasıyla 521 cm^{-1} ve 980 cm^{-1} civarlarında ortaya çıkmıştır. Yine her üç filmde de 828, 667, 610, 400, 295 ve 220 cm^{-1} civarlarında görünen pikler söz konusudur. Her ne kadar, Nur ve ark. (2009, 2011) benzer bölgelerde Raman pikleri gözlemişlersede sadece 650 cm^{-1} ’deki piki nanokristal elmasa atfedip diğerlerini yorumlamamışlardır. Ancak, daha önceki kesimde SEM fotoğraflarında görülen nano parçacıkların ana fazdan farklı olması, gerekse XPS analizlerinde oksijen, demir ve silisyuma rastlanması bunların farklı yapılar olduğu kanaatini uyandırmıştır. Dahası S2 malzemesi için yapılan XRD analizinde de, fayalite (Fe_2SiO_4) ve magnetite (Fe_3O_4) piklerine rastlanmıştır. Bu sebeple gözlenen bu raman pikleri hakkında literatür araştırması yapılmış ve bunların bu malzemeler açısından karşılıkları bulunmuştur. Buna göre; 828, 400 ve 295 cm^{-1} civarındaki pikler fayalite (Chopelas, 1991), 667 ve 220 cm^{-1} civarındaki pikler ise magnetite ait piklerdir (Lazor, ve Shebanova, 2003). 610 cm^{-1} ’deki küçük pik ise herhangi bir faz ile eşlenememiştir. Burada vurgulanması gereken bir diğer husus, hematit (Fe_2O_3) fazının 1280 cm^{-1}

civarında bir Raman pikine sahip olduğu, ve 1283 ve 1285 cm^{-1} 'de gözlenen piklerinde bu faza ait olabileceğidir. Ancak, gerek SEM fotoğraflarından gözlenen fazların azlığı, gerekse yapılan ve ileriki bölümde verilecek olan XPS analizlerinde demirin azlığı, bize malzemenin tümüyle bu fazlardan oluşamayacağını ve bu piklerin karbona ait olduğunu söylemektedir.



Şekil 4.32. S3 filmine ait Raman spektrumu

4.8. XPS Analizi

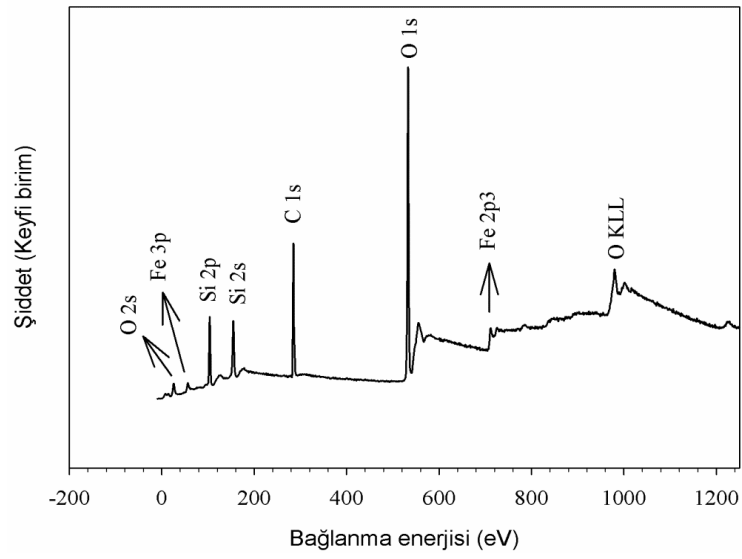
Malzemenin yüzey kimyasal analizi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yapıldı. Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35 sırasıyla S1, S2 ve S3 filmlerinin XPS taramalarını göstermektedir. Spektrumlarda her bir pike karşılık gelen atom orbitalleri belirtilmiştir. XPS analizi film yüzeylerinin karbon, oksijen, silisyum ve demirden oluştuğunu göstermektedir. Her bir filme ait, atomik miktarlar ve piklerin yarı-güç band genişlikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Demir elementinin varlığının SEM ve Raman analizlerinde bahsedildiği üzere elektrolizle aşınan elektrotlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. EBK filmler silisyum altlık üzerine kaplandığından silisyum fazına da rastlanmıştır. Çizelge 4.1'de S1 ve S2 filmlerinde bulunan oksijen miktarının fazla olması dikkat

çekicidir. Daha öncede belirtildiği üzere bu filmler organik çözücünde tümüyle çözünebilen nispeten düşük molekül ağırlıklı polimerden elde edilmişlerdir. Oksijenin yüzeydeki çokluğu bu düşük molekül ağırlıklı polimerin kararsız olup oksijen ile kolayca bağ yapmasına bağlanmaktadır. Organik çözücünde kısmen çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı polimerden elde edilen S3 filminde ise oksijen miktarı % 25 civarındadır. Bu filmlerdeki oksijen miktarı karşılaştırıldığında, bu filmin daha kararlı olduğu ve oksijenle daha az reaksiyona girdiği sonucuna varılabilir. Oksijenin O 1s fotoelektron kinetik enerjilerinin C 1s fotoelektron kinetik enerjilerinden daha düşük olduğu ve O 1s örneklenme derinliğinin C 1s örneklenme derinliğinden daha düşük olduğuda belirtilmelidir. Bu yüzden, O 1s spektrumu biraz daha yüzeyseldir. Ayrıca, oksijenin çok çabuk oksitlenen silisyum ve demir ile yaptığı bileşiklerden (fayalite ve magnetit) gelen katkıların, oksijen miktarının analizlerde yüksek çıkmasına katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

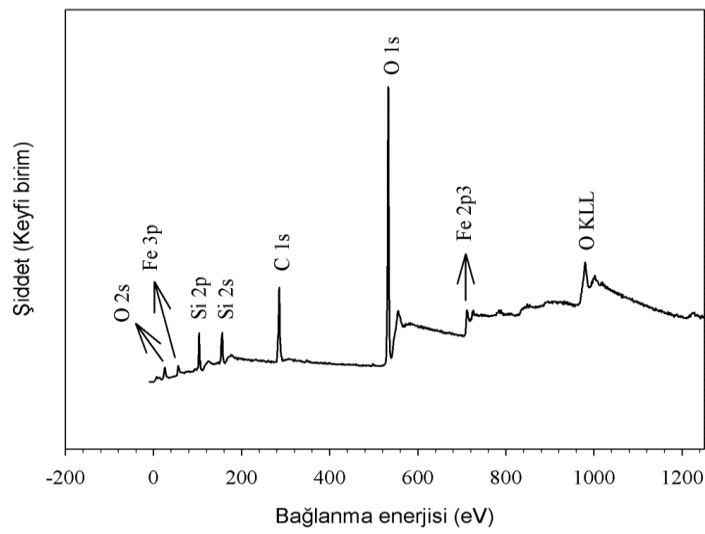
S3 filminin C 1s pikinin detaylı XPS taraması Şekil 4.36'da verilmiştir. Filmin C 1s bağlanma enerjisi 284,5 eV'ta bulunmuştur. EBK filmler sp^2 ve sp^3 konfigürasyonlarındaki karbon bağlarını birlikte içerdiğinden, C 1s pikinin sp^3 ve sp^2 hibritlerine karşılık gelen iki grup fotoelektronlardan oluştuğu düşünülmektedir. Her iki grup fotoelektrondan gelen katkıyı ayırmak için pik filtreleme tekniği uygulandı (Şekil 4.36). C 1s spektrumu her biri 284,3; 284,73 ve 26,0 eV'ta yer alan 3 ayrı pike ayrılmıştır. Bu pikler sırasıyla sp^2 C, sp^3 C and C=O bağlarına atfedilmektedir (Pingsuthiwong, 2004; Yan ve ark., 2005). Piklerin altında kalan alanlardan sp^2/sp^3 oranı 1,3 olarak hesaplanmıştır. Daha öncede bahsedildiği gibi, XPS analizinde örnek yüzeyinin en üst tabakası (yaklaşık 15-40 nm) analiz edilir. Bu yüzden XPS ile hesaplanan $sp^2:sp^3$ oranı yüzeye ait değerleri olup örneğin esas hakkında bilgi vermeyecektir (Filik ve ark., 2003). S1 ve S2 filmlerine ait C 1s piklerinin filtreleme işlemleri hata içerebileceği sebebiyle hesaplanmamıştır. Çünkü yüzeyde oksijen miktarı fazla bulunmuştur.

Çizelge 4. 1. XPS analizinden elde edilen atomik değerler

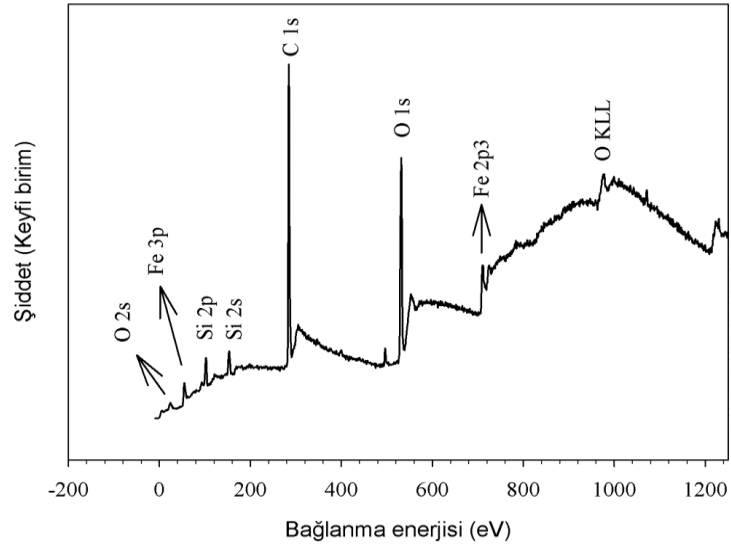
Örnek	Atomik miktarlar (%)			
	C 1s	O 1s	Si 2p	Fe 2p3
S1	27.46	59.5	10.61	2.43
S2	24.69	56.83	14.55	3.93
S3	65.31	25.68	7.3	1.7



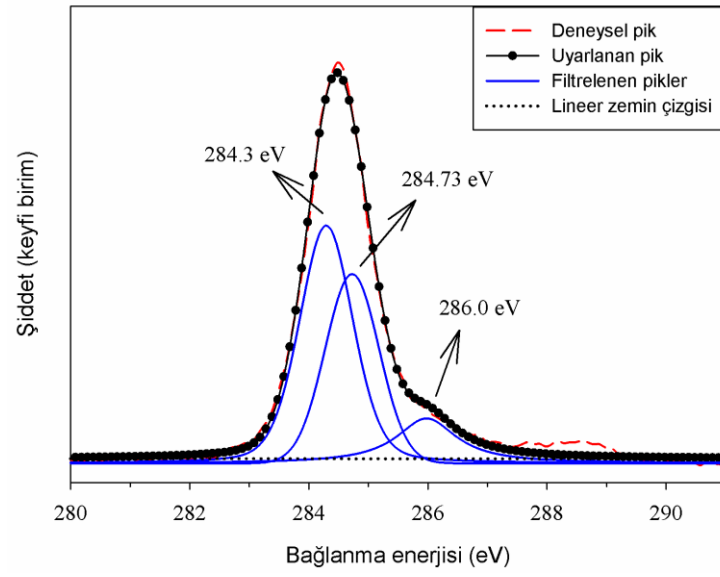
Şekil 4.33. S1 filmine ait XPS spektrumu



Şekil 4.34. S2 filmine ait XPS spektrumu



Şekil 4.35. S3 filmine ait XPS spektrumu



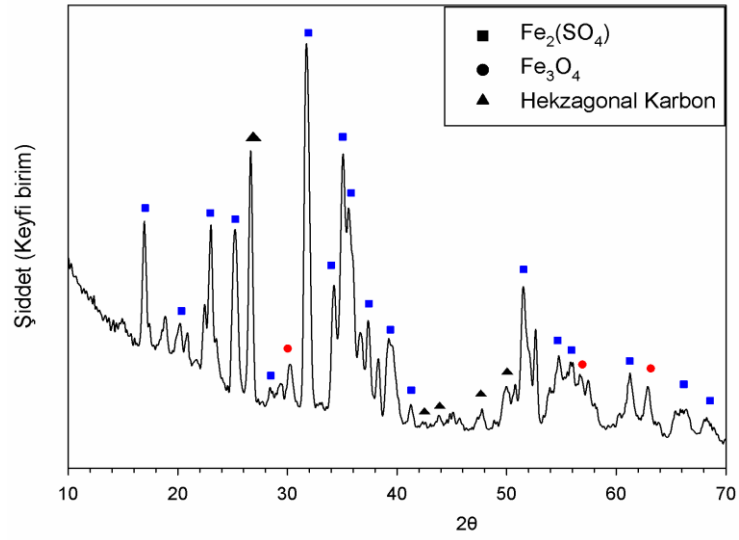
Şekil 4.36. C1s spektrumunun uyarlanması

4.9. XRD Analizi

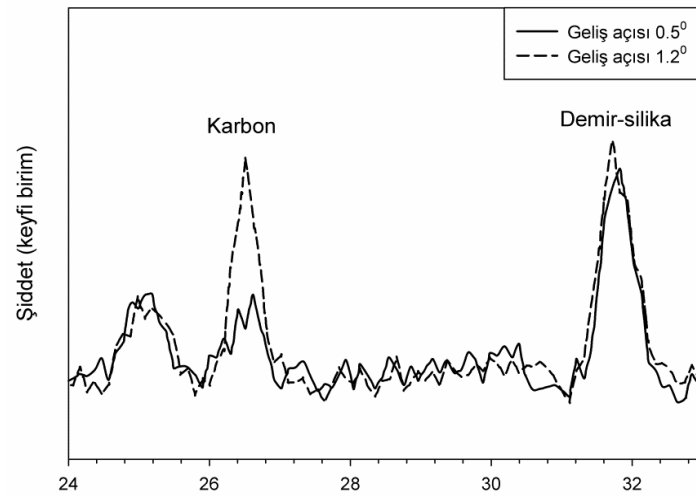
Filmlerin geleneksel toz kırınım XRD desenlerinde, elmas, grafit, hematit ve magnetite ait XRD pikleri gözlenmeyip, sadece altlık olarak kullanılan silisyum tek kristaline ait pikler gözlenmiştir (spektrumlar Ek 1’de verilmiştir). Işınlardan büyük açılarla malzeme yüzeyine geldiği geleneksel X-ışınları analizinde, gelen ışın malzemenin derinliklerine girer. Bu yüzden, ince filmlerin analizi için uygun değildir. Ancak Yatay Gelen X-ışınları Difraksiyonu (Glazing Incidence X-Ray Diffraction: GIXRD) tekniğinde gelme açısı çok küçük olduğundan, ışınlar malzemenin derinlerine girmeyip ancak, 10 nm ve belki daha az derinliklere girebilmektedir. Geliş açısı arttırıldıkça, ışınların yüzeye nüfuz etme derinliği de arttırılabilmektedir.

S2 filminin yatay gelen X-ışınları yöntemiyle yapılan analizinde, çeşitli pikler bulunmuş ve bunlar bazı fazlarla eşleştirilmiştir. Şekil 4.37 S2 örneğine ait XRD desenini göstermektedir. Desende gözlenen pikler fayalite (Fe_2SiO_4), magnetite (Fe_3O_4), ve hekzagonal karbon’a karşılık gelmektedir (ICDD 00-026-1077 nolu dosyaya göre). Bu sonuçlar gerek Raman gerekse XPS analiz sonuçlarını desteklemektedir. Nur ve ark. (2008 ve 2009) çalışmalarında, XRD desenlerinde belirlenemeyen piklerin olduğunu ve bunların muhtemel alümina (Al_2O_3) pikleri olduklarını belirtmişlerdir. Ancak buradan ortaya çıkmaktadır ki, bu pikler için elektrotlardan gelen demiroksit fazlarını da dikkate almaları gerekmektedir.

Yukarıda geliş açısının değiştirilmesiyle X-ışınlarının girme derinliğinin değiştirilebildiğinden bahsedilmişti. Şekil 4.38 iki farklı geliş açısıyla 24° - 33° aralığında alınan GIXRD desenini göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere, geliş açısı yani girme derinliği arttırıldıkça hekzagonal karbon pik şiddetinin de arttığı görülmektedir. Bu da malzeme yüzeyinden daha derinlerde karbon miktarının arttığını göstermektedir. Bu GIXRD analizi Panalytical firmasının (Hollanda) laboratuvarlarında deneme amaçlı olarak sadece bir numune için gerçekleştirilebilmiştir.



Şekil 4.37. S2 örneğinin GIXRD spektrumu

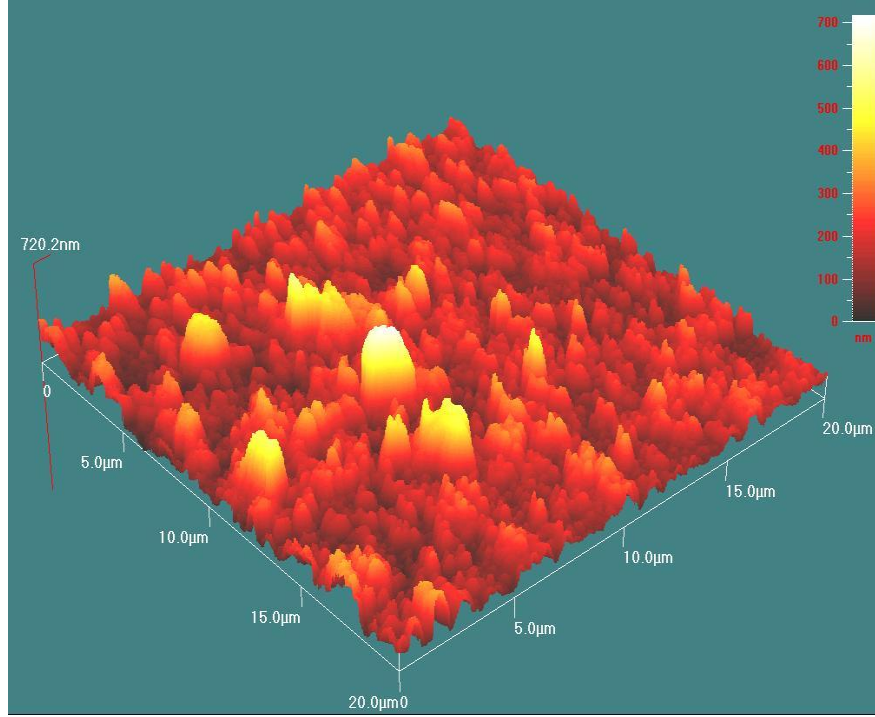


Şekil 4.38. S2 örneğinin farklı ışın geliş açıları için elde edilen GIXRD spektrumu

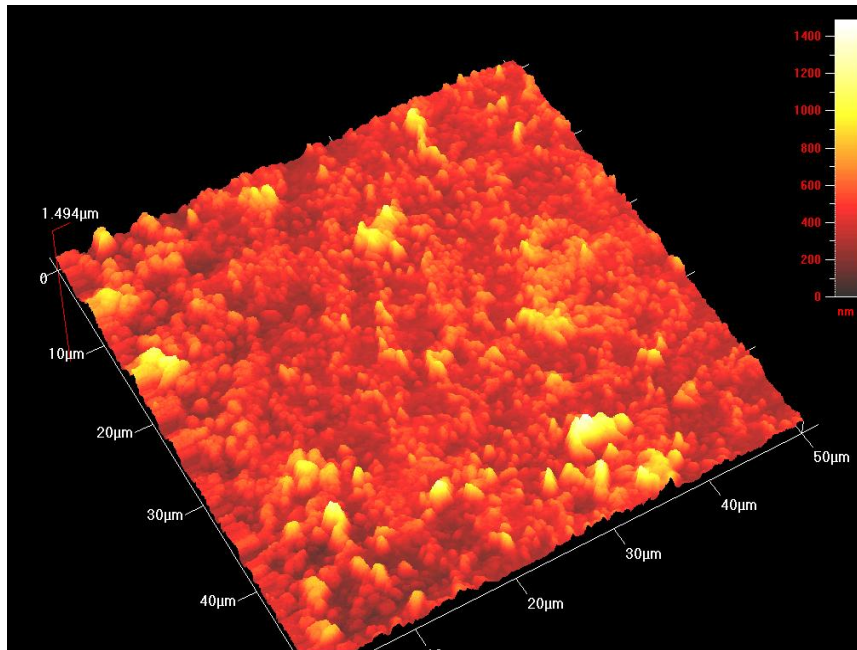
4.10. Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizi

Filmlerin genel topografik görüntüleri ve yüzey pürüzlülük değerlerinin elde edilmesi için AKM analizleri yapıldı. Şekil 4.39, 4.40 ve 4.41 sırasıyla S1, S2 ve S3 filmlerinin yüzey AKM görüntülerini göstermektedir. S1, S2 ve S3 filmleri için R_q değerleri sırasıyla 59,8; 92,5 ve 140 nm olarak bulunmuştur. Bu değerler kimyasal buharlaştırma

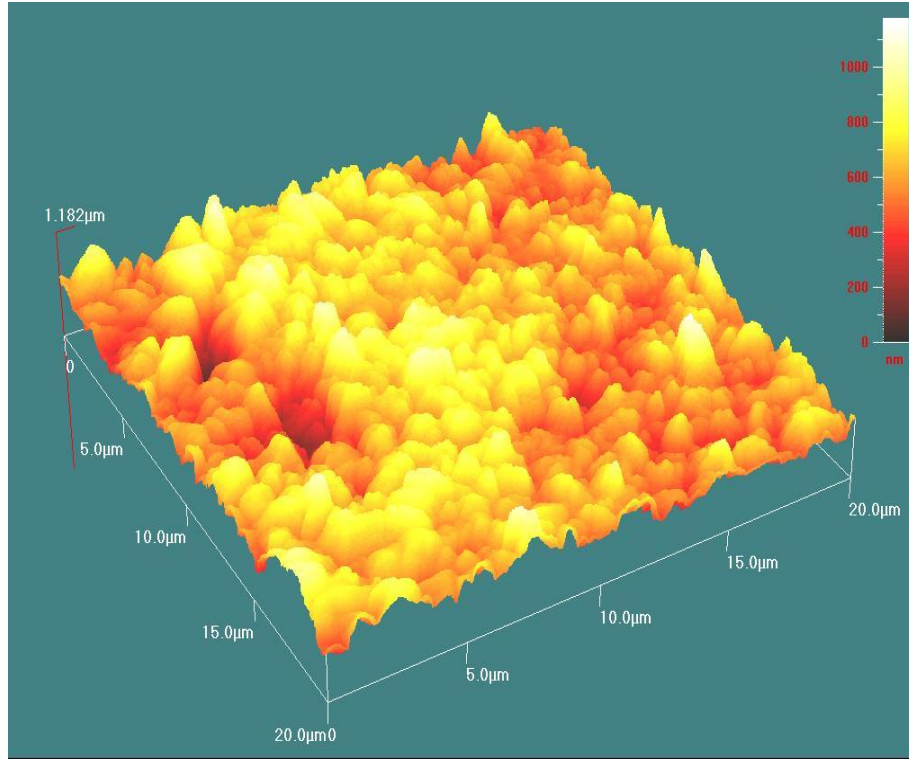
yöntemiyle hazırlanan pek çok filmde daha düzgün ve pürüzsüz olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.39. S1 örneğinin yüzey AKM görüntüsü



Şekil 4.40. S2 örneğinin yüzey AKM görüntüsü



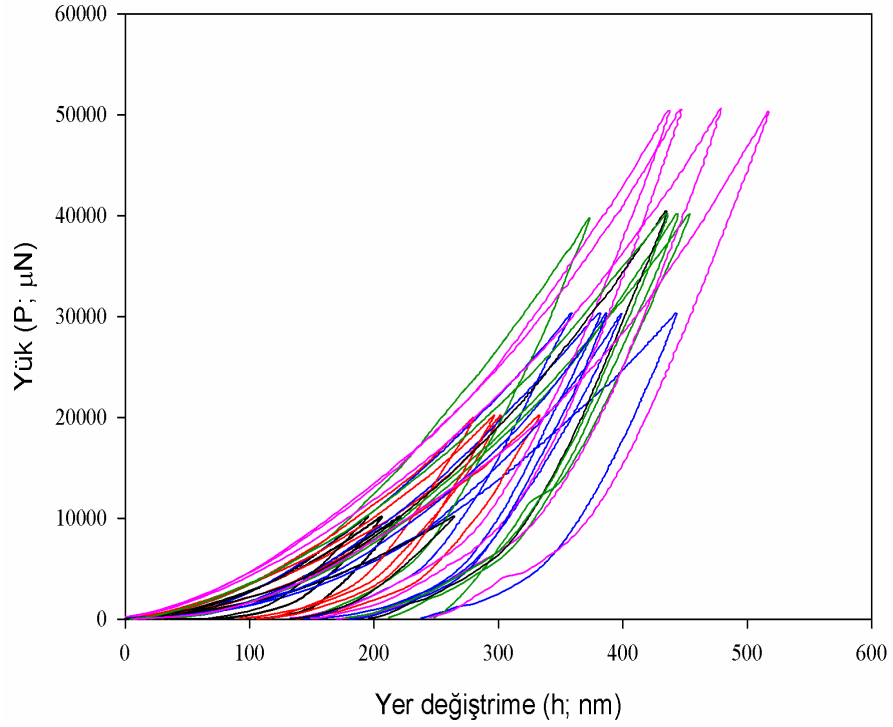
Şekil 4.41. S3 örneğinin yüzey AKM görüntüsü

4.11. Mekanik Analiz

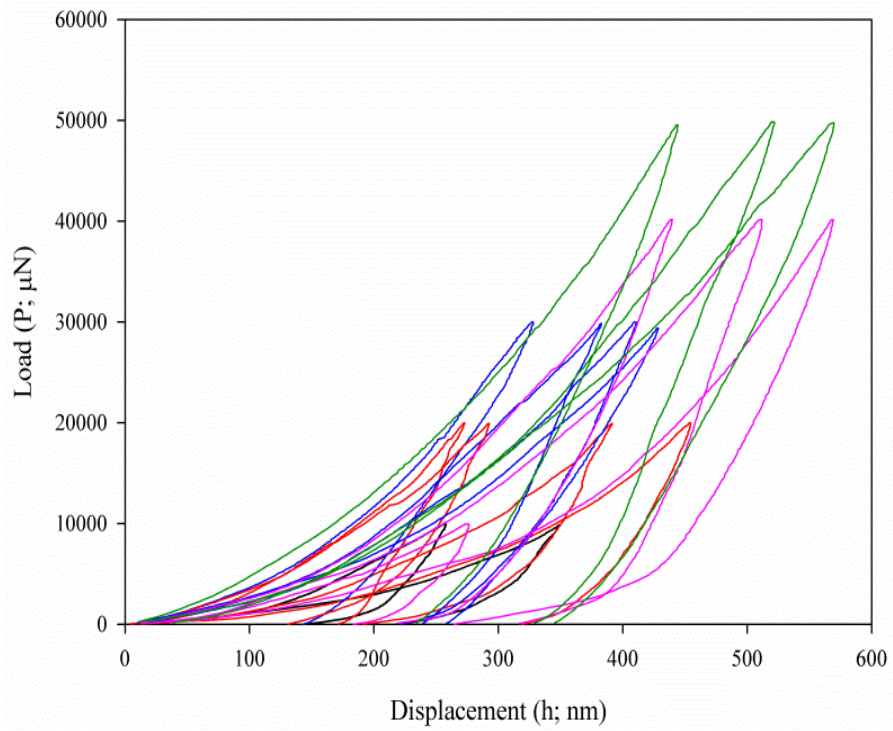
Filmlerin mekanik analizi son zamanlarda oldukça yaygın olarak kullanılan nanoçentme tekniği ile yapıldı. Şekil 4.42, 4.43 ve 4.44 sırasıyla S1, S2 ve S3 filmlerine uygulanan 10, 20, 30, 40 ve 50 mN'luk yükler sonucu elde edilen yük-yer değiştirme eğrilerinin bazılarını göstermektedir. Uygulanan yükün yüzeyde nasıl bir iz oluşturduğunun görülmesi için AKM fotoğrafı çekilmiştir. Şekil 4.45 S2 filmi üzerinde 50 mN'luk yük ile gerçekleştirilen bir çentme deneyi sonucu oluşan izin AKM görüntüsünü göstermektedir.

Yük-yer değiştirme eğrilerinin tek kristal numunelerdeki gibi üst üste binmediği ve bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu dağılımın sebebi SEM ve AKM görüntülerinden de görülebilen yüzey pürüzlülüğü ve demiroksit nanoparçacıklarıdır. Uygulanan maksimum yük kaldırıldıktan sonra EBK filmlerde önemli ölçüde elastik geri toparlanma söz konusudur. Artan yüklerle beraber, hem maksimum derinlik hem de yük

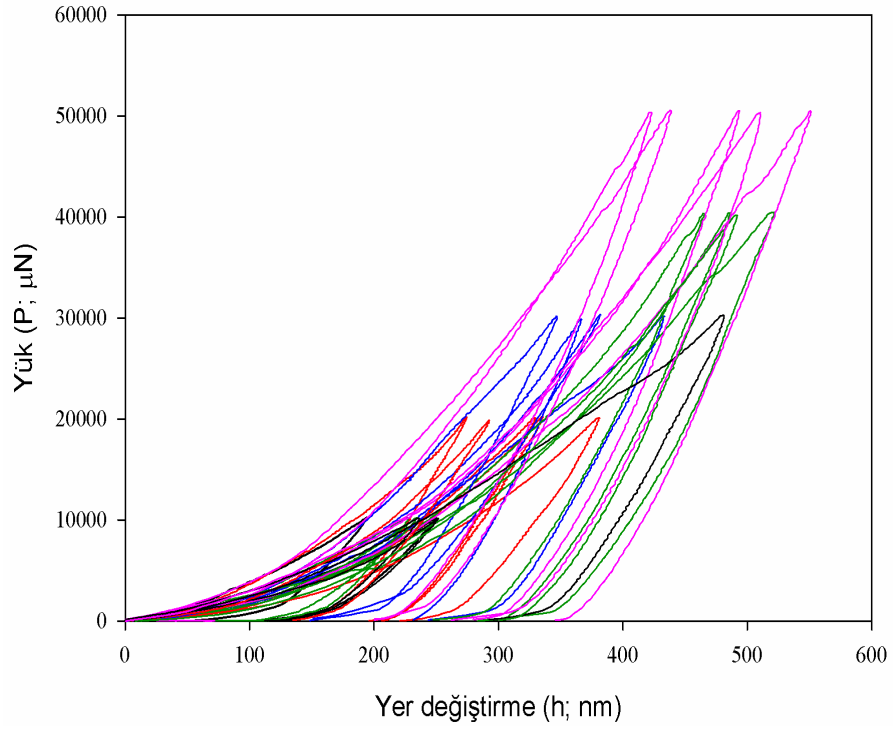
tamamen kaldırıldıktan sonraki artık derinlik artmıştır. Bu davranış daha önce Si (100) kaplı EBK kaplamalarda gözlenen davranışla uyum içerisinde (Haq, 2006).



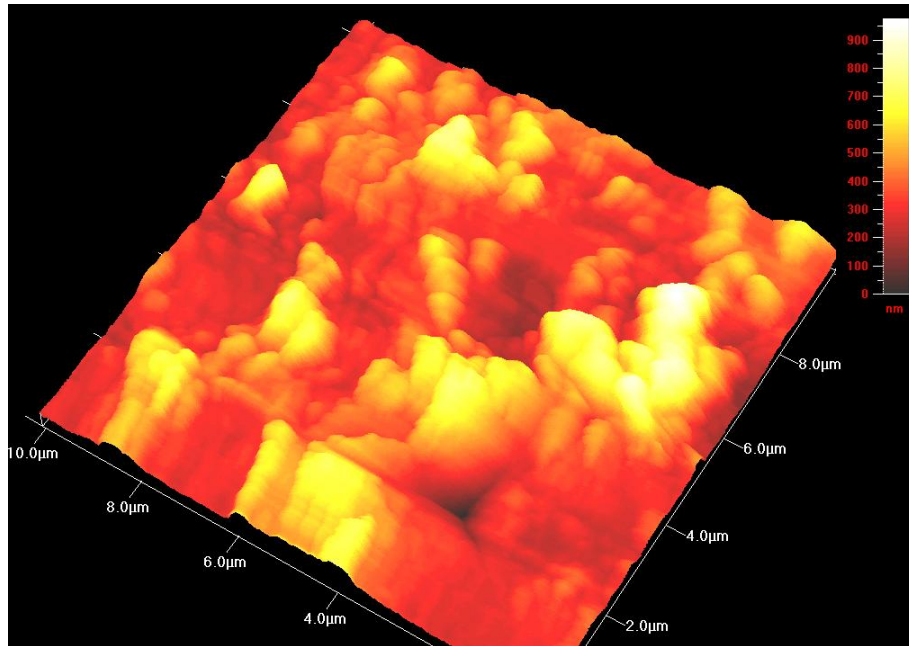
Şekil 4.42. S1 filminin nanoçentme testi ile elde edilen yük-yerdeğiştirme eğrileri



Şekil 4.43. S2 filminin nanoçentme testi ile elde edilen yük-yerdeğiştirme eğrileri



Şekil 4.44. S3 filminin nanoçentme testi ile elde edilen yük-yerdeğiştirme eğrileri



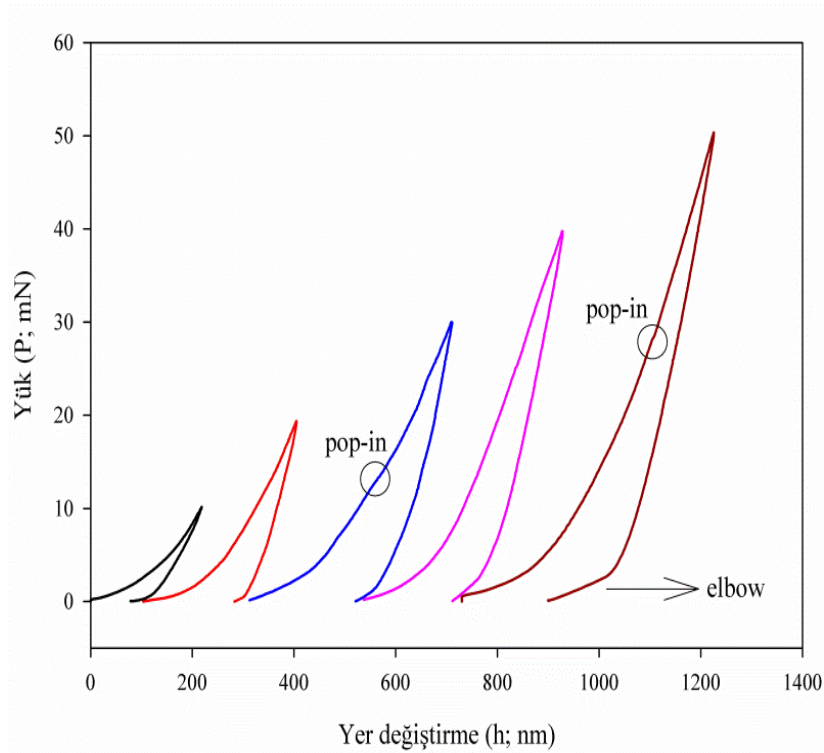
Şekil 4.45. 50 mN'luk yük sonucu oluşan izin AKM görüntüsü

Açıklık için her bir maksimum yükteki tipik yük-yer değiştirme eğrileri farklı başlangıç noktalarıyla Şekil 4.46'da verilmiştir (Bu eğrilerde gözlenen davranışlar bütün eğriler için geçerli olmasa da, genel eğilim ve davranış hakkında bilgi vermektedir). Yük-yer değiştirme eğrilerinin yükleme kısımlarında açık bir şekilde belirlenmesi mümkün olmasada küçük süreksizlikler görülmektedir. Diğer yandan 40 ve 50 mN'luk eğrilerin boşaltma kısımlarında ani bir eğim değişimi söz konusudur. Bu ani eğim değişimi literatürde dirsek (elbow) davranışı olarak isimlendirilmektedir. Yük-yer değiştirme eğrisinin hem yükleme hem de boşaltma kısmında görülen süreksizlikler ise sırasıyla pop-in ve pop-out olarak adlandırılmaktadır.

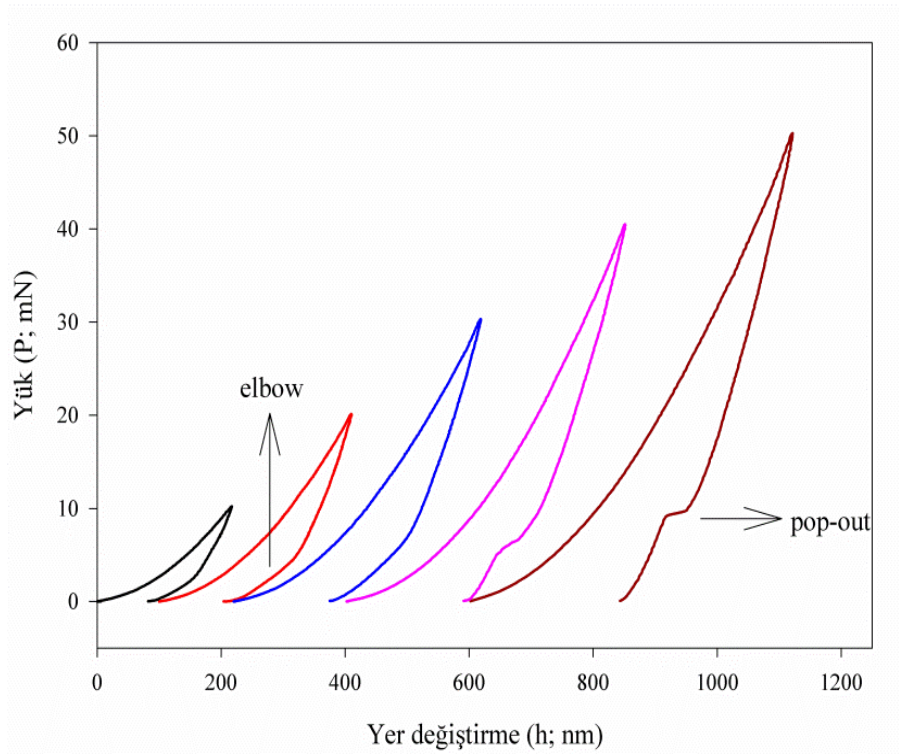
Li ve ark. (1997 ve 1998) silisyum üzerine kaplı EBK kaplamaların yük-yer değiştirme eğrilerinde gözlenen pop-in ve pop-out davranışlarını çentici malzemeye girerken oluşan çatlaklar ve lateral çatlaklarla, Beake ve Lau (2005) ise pop-out davranışını silisyum altlıktaki faz dönüşümüyle ilişkilendirmişlerdir. Hag ve ark. (2006 ve 2008) yükleme eğrisindeki pop-in davranışının kaplamadaki çatlaklardan ziyade altlıktaki kaymaların başlangıcı ile ilintili olduğunu bildirmişlerdir. Bu kaymalarında basınç nedeniyle faz dönüşümüyle takip edildiğini belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar boşaltma eğrisinde de pop-out gözleyip bunun silisyumun faz dönüşümünden kaynaklandığını rapor etmişlerdir (Haq ve ark., 2010a, b).

Silisyum altlıkların EBK kaplamalar için kullanımı çok yaygındır. Kaplanmamış boş silisyum üzerinde yapılan nanoçentme çalışmaları elmas kübik silisyum (Si-I) fazının metalik (Si-II) fazına dönüştüğünü göstermiştir. Dönüşüm sırasında meydana gelen hacim azalmasının yükleme eğrisinde bir kaymaya (pop-in) neden olduğu bildirilmiştir. Boşaltma kısmında, uygulanan yüke ve boşaltma hızına bağlı olarak ya amorf silisyum (a-Si) ya da kristal Si-III ve Si XII fazları oluşur ve boşaltma eğrisinde dirsek ya da pop-out davranışlarına sebep olur (Bradby ve ark., 2000, 2001; Domnich ve Gogotsi, 2002; Zarudi, 2003). Ancak, Si altlık üzerinde bir kaplamanın olması, altlıktaki stress alanını oldukça değiştirecektir. Bu yüzden stres kaynaklı faz değişimleri karakter değiştirebilir (Haq ve ark., 2006). Malzemede gözlenen pop-in ve dirsek davranışlarını açıklamak için aynı deneysel şartlarda kaplanmamış Si altlık üzerinde de nanoçentme deneyleri gerçekleştirdik. Bu deneylerden elde edilen yük-yer değiştirme eğrileri farklı başlangıç noktaları ile Şekil 4.47'de verilmiştir. Yük-yer değiştirme eğrilerinin yükleme kısımlarında pop-in gözlenmemiştir. Bu yüzden malzeme üzerinde yapılan testin

yükleme kısımlarında görülen pop-in davranışının EBK filmin prüzülüğünden ya da çentici kaplama içine batarken, çenticingin hemen altında oluşan kırılmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yük-yer değıştirme eğrilerinin boşaltma kısmı incelendiğinde ise 10, 20 ve 30 mN için dirsek davranış 40 ve 50 mN için pop-out davranış gözlenmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir; kaplanmamış silisyumda lokal olarak çenticingin altında oluşan yüksek basınç malzemenin küçük bir hacminde faz dönüşümü başlatmak için yeterli olmaktadır, halbuki EBK kaplamanın olduğu durumda, EBK kaplama yükü daha geniş bir alana yayarak çenticingin altındaki stresi faz dönüşümü için yeterli olamayacağı bir değere getirir (Haq ve ark., 2007). Şekil 4.47’de dirsek ve pop-out davranışlarının meydana geldiği yük, artan yükle beraber artmaktadır. Bu sonuçlar daha önce literatürde gözlenmiş olan durumlarla aynıdır ve çenticingin altında dönüşen Si-II metalinin artan hacim ve kinetiğinin bir sonucudur (Berasategui ve Page, 2003; Juliano ve ark., 2004; Haq ve ark., 2010a, b).

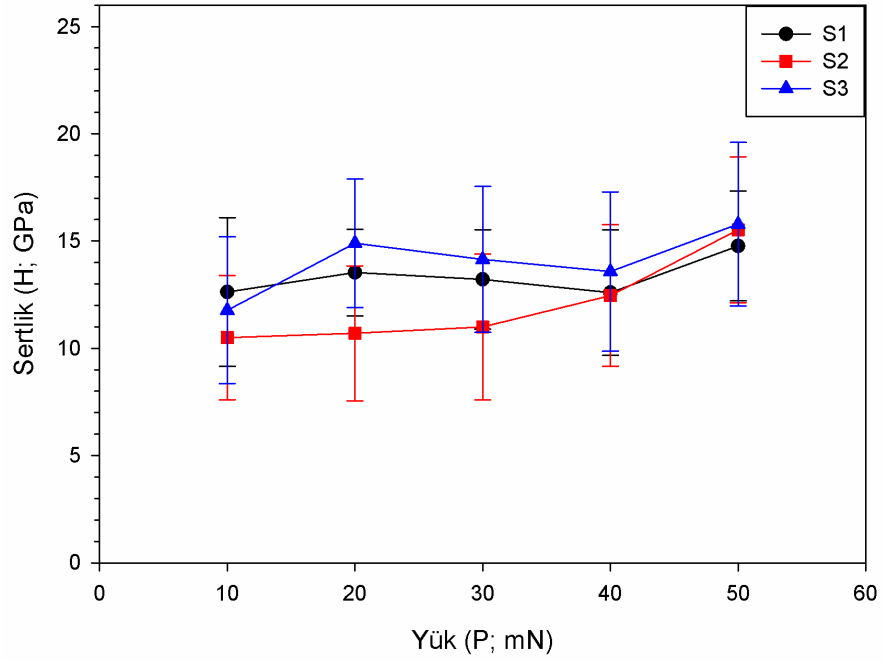


Şekil 4.46. Nanoçentme testi ile elde edilen yük-yerdeğıştirme eğrilerin ötelenmiş hali

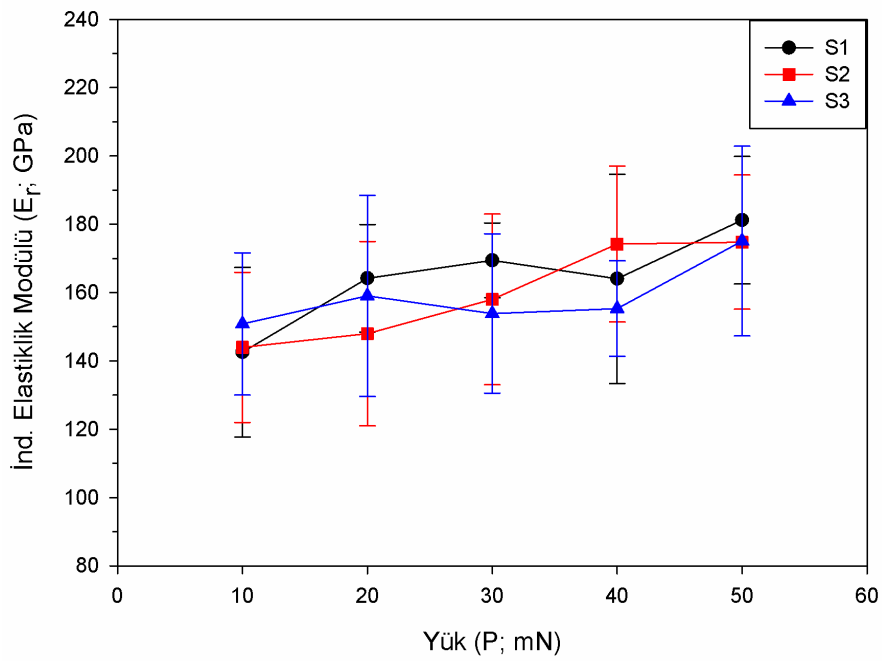


Şekil 4.47. Silisyum altlık üzerine uygulanan her bir maksimum yük için yük-yer değiştirme eğrilerinin artan yükle değişimi

Şekil 4.42, 4.43 ve 4.44’de gösterilen yük-yer değiştirme eğrileri Oliver-Pharr metoduna göre analiz edilerek indirgenmiş elastik modülü (E_r) ve sertlik (H) değerleri her bir maksimum yük için hesaplandı. Elde edilen H ve E_r değerleri uygulanan maksimum yükün bir fonksiyonu olarak Şekil 4.48 ve 4.49’da gösterilmiştir. E_r değerlerinin 140-180 GPa ve H değerlerinin ise 9-15 GPa aralıklarında değiştiği gözlenmektedir. Bu değerler EBK kaplamalarda gözlenen değer aralıklarında yer almaktadır ve bu filmlerin koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Her üç filmde gözlenen yapısal ve morfolojik farklılıklara rağmen sertlik ve elastik modülü değerleri arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Değerler daha çok iç içe girmiş durumdadır. Her bir film için, farklı yük değerlerinde elde edilen değişik değerler, filmlerin pürüzlü ya da magnetit ve fayalit gibi farklı fazlar barındırmasına atfedilmektedir.



Şekil 4.48. Sertliğin uygulanan maksimum yük ile değişim grafiği



Şekil 4.49. İndirgenmiş elastik modülünün uygulanan maksimum yük ile değişim grafiği

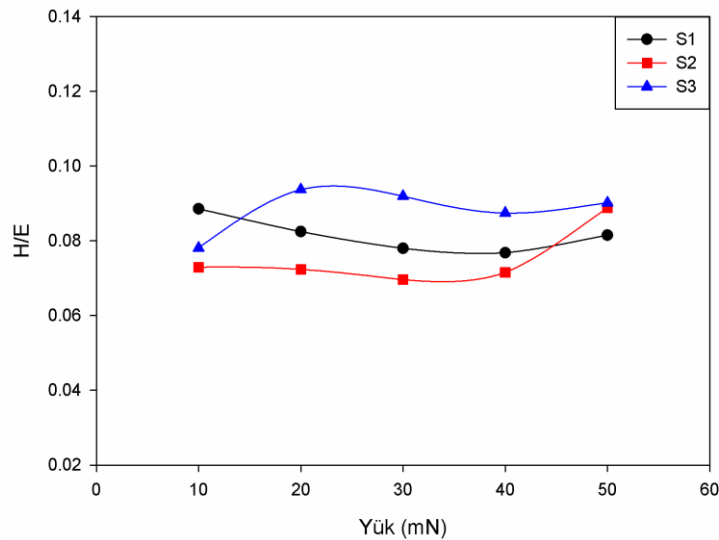
4.12. H/E Oranı

Malzemelerin bazı özelliklerinin test yapılmadan tahmin edilebilmesi hem zaman hem de ekonomik açıdan çok önemlidir. Son zamanlarda aşınma direncinin sertliğin elastik modülüne oranının (H/E) artırılmasıyla optimize edilebildiği rapor edilmiştir. Verilen bir H değerinde E değerinin mümkün olan en küçük seviyede tutulması sürtünme katsayısı μ ve aşınma katsayısı k 'nın en küçük değerde olması anlamına gelir (Neuville ve Matthews, 2007; Musil ve ark., 2010).

Pürüzlü yüzeylerin topografisi aşınma ve sürtünme gibi tribolojik olayları oldukça fazla etkiler. Bu yüzden pürüzlü yüzeylerde triboloji deneyleri yapmak zordur. Yukarıda da bahsedildiği gibi bazı malzeme özelliklerinin test yapılmadan tahmin edilebilmesi bu gibi durumlarda oldukça faydalıdır.

EBK malzemeler 0,08 ile 0,2 aralığında değişen yüksek bir H/E oranına sahip olmaktadır. Karşılaştırma yapmak için ısı muamelesi görmüş çelik için en yüksek H/E oranı 0.04 tür. Diğer yandan Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 ve SiC gibi seramikler ise 0,06 gibi bir orana sahiptirler. Amorf karbon (a:C) malzemeler 0,08-0,1 aralığında bir orana sahipken tetrahedral amorf karbon (a:ta-C) malzemeler 0.1-0.2 gibi bir orana sahiptirler (Donnet ve Erdemir, 2008).

Şekil 4.50 EBK filmin yük- H/E grafiğini göstermektedir. H/E oranı 0,08 civarında olup amorf karbon malzemeler için beklenen aralıktadır. Bu değerden EBK filmin aşınma direncinin yüksek olduğu, yani tribolojik özelliğinin iyi olduğu söylenebilir.



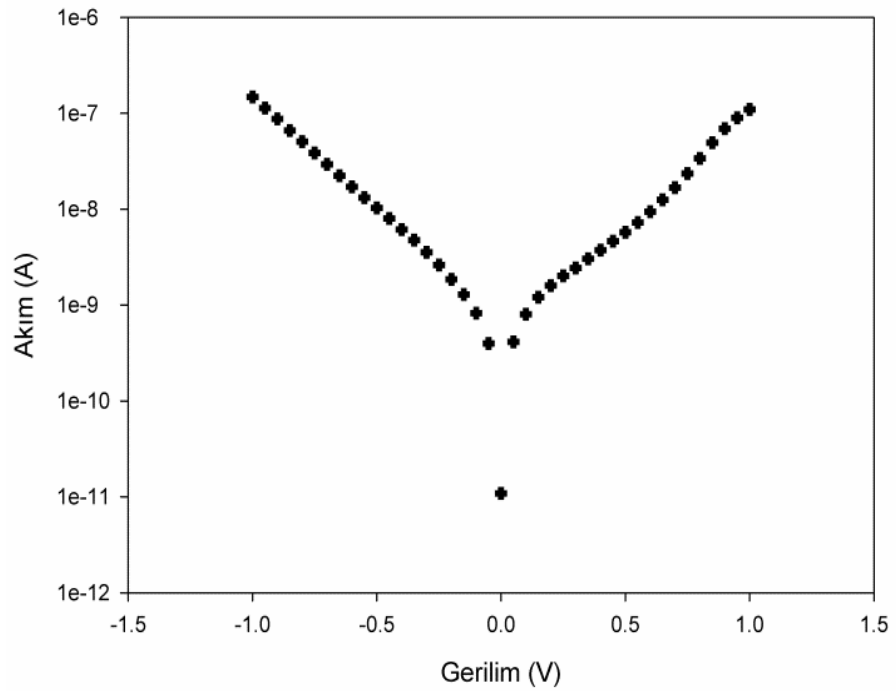
Şekil 4.50. H/E oranının yüke bağlı değişimi

4.13. EBK Filmlerin Elektriksel Karakterizasyonu

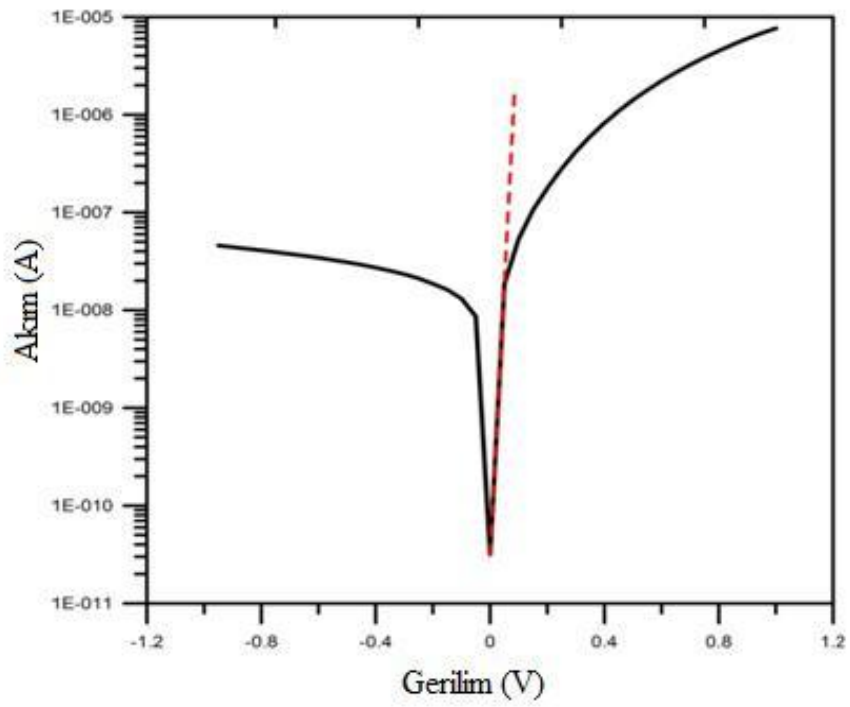
Yüksek sp^3 içerikli EBK malzemeler kristal ya da polikristal elmas gibi mekanik, kimyasal ve elektriksel özelliklere sahiptirler ve pek çok alanda kullanılmaktadırlar (Robertson, 2002; Wang ve ark., 2010). EBK filmlerin elektronik uygulamaları geniş band aralıklarından (1-4 eV) dolayı oldukça ilgi çekmiştir ve EBK yapıların elektronik aygıtlarda kullanımına yönelik pek çok çalışma mevcuttur (Ma ve Liu, 2001; Milne, 2003; Silva ve Carey, 2003; Bhattacharyya ve Silva, 2007; Cheng ve ark., 2007; Wang ve ark., 2010; Dwivedi ve ark., 2011). Bu çalışmalarda EBK filmler ya yalıtkan malzeme olarak ya da katkılama yoluyla iletkenlikleri artırıldıktan sonra yarıiletken malzeme olarak aygıtlarda kullanılmaktadırlar. EBK/metal kontaklar, yarıiletken/ metal kontaklara benzer olarak iki tip davranış gösterirler. Bunların birisi Omik kontak diğeri ise Schottky kontaklıdır.

Şekil 4.51 ve 4.52 ve 4.53 metal ile yarıiletken arasına S1, S2 ve S3 filmlerinin arayüzey olarak kullanıldığı MIS yapılarının yarı-logaritmik I - V karakteristiklerini göstermektedir. S1 filminin arayüzey olarak kullanıldığı MIS yapıda omik davranış gözlenirken, S2 ve S3 filmlerinin kullanıldığı MIS yapıda doğrultucu davranış gözlenmiştir.

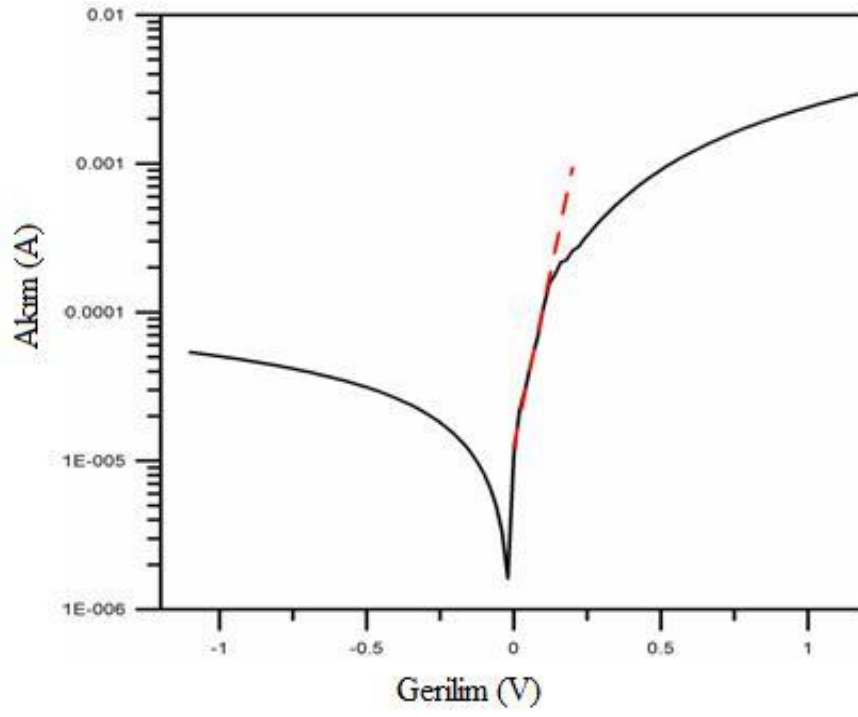
S2 ve S3 MIS yapılarının yarı-logaritmik I - V karakteristiğinden görüldüğü üzere, bu yapılar doğrultucu özelliğe sahiptir ve doğrultma oranları 10^2 civarındadır. Yüksek akım bölgesinin akım eğrisinde görülen eğrilik, kontak telleri veya organik yarıiletken/yalıtkan ve inorganik yarı iletkenin hacimsel dirençlerinin ileri besleme bölgesinde baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Termiyonik emisyon teorisi kullanılarak idealite faktörü (n) ve bariyer yüksekliği (Φ_b) değerleri S2 için sırasıyla 1,73 ve 0,77 eV olarak hesaplanırken, S3 için 2,1 ve 0,45 eV olarak hesaplanmıştır. Düşük bariyer yüksekliği silisyum altlık ile karbonun yüksek sıcaklıkta SiC oluşturmasına atfedilebilir.



Şekil 4.51. S1 filmine ait I - V grafiği



Şekil 4.52. S2 filmine ait I - V grafiği



Şekil 4.53. S3 filmine ait I - V grafiği

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada elektrokimyasal yöntemle sentezlenen poli(hidridokarbin) polimerinden elmas-benzeri karbon filmlerin elde edilmesi ve bu filmlerin yapısal, fiziksel ve mekanik karakterizasyonlarının yapılması hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda aşağıdaki önemli sonuçlara ulaşılmıştır;

- Poli(hidrokarbin) laboratuvarımızda başarı ile üretilmiştir. Yapılan FTIR ve NMR analizleri bunu doğrulamıştır.
- Poli(hidridokarbin) polimeri metal/aratabaka/yarıiletken Schottky diyotlarda aratabaka olarak kullanılmış ve polimerin metal/yarıiletken diyodun bariyer yüksekliğini değiştirdiği bulunmuştur. Ag/PHC/p-Si yapısının BH ve n değerleri sırasıyla 0,94 eV ve 1,93 olarak hesaplanmıştır. Ag/PHC/p-Si için bulunan BH değeri geleneksel Ag/p-Si değerinden daha büyüktür. Bu durum PHC aratabakasının Si yarıiletkeninin uzay yük bölgesini etkilemesine atfedilmiştir.
- PHC'nin bu özelliği polikarbinlerin diğer üyeleri poli(metilkarbin) ve poli(fenilkarbin) gibi polimerlerinde Schottky diyotlarda aratabaka özelliklerinin araştırılabileceğini ortaya koymuştur.
- Polimer iki farklı sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulmuş ve elde edilen elmas-benzeri karbon yapıların tavlama sıcaklığına göre farklı morfolojik ve yapısal karakteristikler gösterdiği gözlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu analizlerinde filmlerin sürekli, kompakt ve pürüzlü oldukları anlaşılmıştır.
- Daha yüksek molekül ağırlıklı polimerden elde edilen film, diğer iki filmden yapısal ve morfolojik olarak farklılık göstermiştir. Bu filmde tane oluşumları açıkça belirginleşmiştir. Ayrıca, Raman analizlerinden bu filmin diğerlerinden daha çok sp^2 bağı içerdiği anlaşılmıştır.
- Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde, yüzeyde demiroksit nanoparçacıkları gözlenmiştir. Bu nanoparçacıkların elektroliz sırasında aşınan elektrotlardan çözeltiye karışan Fe 'den kaynaklandığı anlaşılmıştır. Nitekim elektrolizden sonra elektrotların aşındıkları gözle açıkça görülebilmektedir. Elmas-benzeri karbon filmde bu nanoparçacıkların varlığı, elektrokimyasal sentez yöntemini ilk defa bulan araştırmacılar tarafından rapor edilmemiştir. Dahası bu

araştırmacılar, X-ışınları analizinde gözledikleri pek çok elmas harici pikleri tanımlayamamışlardır. Çalışmamız neticesinde, tanımlayamadıkları piklerin kuvvetle muhtemel demiroksit pikleri olduğu düşünülmektedir.

- Filmlerin FTIR spektroskopisinden, filmlerin hidrojen içermediği anlaşılmıştır.
- Filmlerin mekanik özellikleri araştırılmış ve sertlikleri 10-15 GPa aralığında, elastik modülleri ise 140-180 GPa aralığında bulunmuştur. Bulunan bu değerler elmas-benzeri karbon yapılar için literatürde bulunan değerlerle uyum içerisindedir. Her üç filmin sertlik ve elastik modülü değerleri arasında belirgin bir fark olmayıp değerler birbirine yakındır. Farklı maksimum yüklerde elde edilen değişik değerler, filmlerin pürüzlülüğüne ve filmlerin içinde farklı fazların bulunmasına bağlanmıştır.
- Filmlerin tribolojik özellikleri hakkında bilgi edinmek için filmlerin H/E oranları hesaplanmış ve bu değerlerden filmlerin aşınma ve çizilmeye karşı dayanıklı oldukları belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, poli(hidridridakarbin) polimeri elektrokimyasal yöntemle üretilmiş, polimerin elektriksel özellikleri incelenmiş ve Schottky diyotlarda arayüzey malzemesi olarak kullanılabileceği ilk defa gösterilmiştir. Bu polimerden piroliz ile EBK filmler elde edilerek, yapısal ve mekanik özellikleri ilk defa incelenmiştir. Yine ilk defa bu filmlerde demiroksit parçacıklarının varlığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, yeni çalışmaların yapılabilceğini de ortaya koymuştur. İleriki çalışmalar da elektrolizle aşınan elektrotlardan polimere karışan nanoparçacıkların ayrılması için polimerin saflaştırma çalışmaları yapılmalıdır.

Çalışmalar polimer saflaştırıldıktan sonra, EBK film elde edilmesi ve karakterizasyonu şeklinde devam etmelidir. Poli(metilkarbin) gibi polikarbinlerin diğer üyelerinden EBK film elde etme ve yapısal ve mekanik karakterizasyon çalışmaları yapılabilir. Ayrıca bu malzemelerin korozyon direncide araştırılmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Abay, B., Çankaya, G., Guder, H.S., Efeoğlu, H., ve Yogurtcu, Y.K., 2003. Barrier characteristics of Cd/p-GaTe Schottky diodes based on I–V–T measurements. *Semiconductor Science and Technology*, 18, 75–81.
- Akkılıç, K., Türüt, A., Çankaya, G., Kılıçoğlu, T., 2003. Correlation between barrier heights and ideality factors of Cd/n-Si and Cd/p-Si Schottky barrier diodes. *Solid State Communications*, 125, 551.
- Alaçakır, A., Tan, E., Aladlı, F., Pervan, O., Güven, O., 1995. Investigation of morphological effects of gamma irradiation on secondary coating surface of optical fibers by atomic force microscopy. *Radiation Physics and Chemistry*, 46, 1295–1298.
- Asmussen, J., Reinhard, D.K., 2002. Introduction. *Diamond Films Handbook.*, Basel : Marcel Dekker, 1-7 p, New York.
- Aydın, A., 2001. Investigation of Fractal Dimension on Atomic Force Microscopic Images. (Master's thesis), Middle East Technical University. Department of Physics, Ankara.
- Aydoğan, Ş., Sağlam, M., Türüt, A., 2005. Current–voltage and capacitance–voltage characteristics of polypyrrole/p-InP structure. *Vacuum*, 77, 269.
- Aydoğan, Ş., Sağlam, M., Türüt, A., Onganer, Y., 2009. Series resistance determination of Au/Polypyrrole/p-Si/Al structure by current–voltage measurements at low temperatures. *Materials Science and Engineering C*, 29, 1486–1490.
- Beake, B.D., Lau, S.P., 2005. Nanotribological and nanomechanical properties of 5–80 nm tetrahedral amorphous carbon films on silicon. *Diamond and Related Materials*, 14, 1535.
- Beeman, D., Silverman, J., Lynds, R., ve Anderson, M. R., 1984. Modeling studies of amorphous carbon. *Physics Review B*, 30, 870 .
- Berasategui, E.G., Page, T.F., 2003. The contact response of thin SiC-coated silicon systems-characterisation by nanoindentation. *Surface and Coatings Technology*, 163–164, 491.
- Bhattacharyya, S. ve Silva, S. R. P., 2007 . Demonstration of an amorphous carbon tunnel diode. *Applied Physics Letters*, 90, 082105 .

- Bianconi, P.A., Joray, S.J., Aldrich, B.L., Sumranjit, J., Duffy, D.J., Long, D.P., Lazorcik, J.L., Raboin, L., Kearns, J.K., Smulligan, S.L. ve Babyak, J.M., 2004. Diamond and diamond-like carbon from a preceramic polymer. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (10), 31.
- Bolognesi A., Di Carlo A., Lugli P., Kampen T., Zahn D.R.T., 2003. Experimental investigation and simulation of hybrid organic/inorganic Schottky diodes. *Journal of Physics Condensed Matter.*, 15, 2719.
- Bourauel, C., Fries, T., Drescher, D., Plietsch, R., 1998. Surface roughness of orthodontic wires via atomic force microscopy, laser specular reflectance and profilometry. *European Journal Orthodontics*, 20, 79–92.
- Bradby, J.E., Williams, J.S., Wong-Leung, J., Swain, M.V., Munroe, P., 2001. Mechanical deformation in silicon by micro-indentation. *Journal of Materials Research*, 16, 1500.
- Bradby, J.E., Williams, J.S., Wong-Leung, J., Swain, M.V. ve Munroe, P., 2000. Transmission electron microscopy observation of deformation microstructure under spherical indentation in silicon. *Applied Physics Letters*, 77, 3749.
- Campbell, I.H., Rubin, S., Zawodzinski, T.A., Kress, J.D., Martin, R.L., Smith, D.L., Barashkov, N.N., Ferraris, J.P., 1996. Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers *Physics Review B*, 54, 14321.
- Card. J. C., ve Rhoderick, E. H., 1971. Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes. *Journal of Physics D*, 4, 1589.
- Chen, Z.Y., Zhao, J.P., Yano, T., Ooie, T., Yoneda, M. ve Sakakibara, J., 2000. Observation of sp³ bonding in tetrahedral amorphous carbon using visible Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 88, 2305.
- Cheng, X., Zhang, M., Chen, X., Chen, C., 2007. Fabrication and performance of optoelectronic devices with metal/diamond-like carbon Schottky contact. *Solid-State Electronics*, 51, 423–427.
- Cheung S.K., ve Cheung N.W., 1986. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49, 85.
- Chopelas, A., 1991. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *American Mineralogist*, 76, 1101-1109.
- Chu, P. K., Li, L., 2006. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. *Materials Chemistry and Physics*, 96, 253–277.
- Cova, P., ve Singh, A., 1990. Temperature dependence of I-V and C-V characteristics of Ni/n-CdF₂ Schottky barrier type diodes. *Solid-State Electronics*, 33, 11.

- Cowley, C.M. ve Sze, S.M., 1965. Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. *Journal of Applied Physics*, 36, 3212.
- Czichos, H., 1978. Tribology, a systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear. Amsterdam : Elsevier Scientific Publishing Company.
- Çakar, M., Onganer, Y., Türüt, A., 2002. The nonpolymeric organic compound (pyronine-B)/p-type silicon/Sn contact barrier devices,. *Synthetic Metals*, 126, 213–218.
- Çakar, M., Temirci, C., Türüt, A., 2004. The Schottky barrier height of the rectifying Cu/pyronine-B/p-Si, Au/pyronine-B/p-Si, Sn/pyronine-B/p-Si and Al/pyronine-B/p-Si contacts. *Synthetic Metals*, 142, 177-180.
- Çakar, M., Yıldırım, N., Karataş, Ş., Temirci, C. ve Türüt, A., 2006. Current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Sn/rhodamine-101/n-Si and Sn/rhodamine-101/p-Si Schottky barrier diodes . *Journal of Applied Physics*, 100, 074505 .
- Çankaya G., Uçar, N., 2002. Forward Bias Capacitance-Voltage Characteristics and Interface State Density of Au/n-GaAs Schottky Diodes under Hydrostatic Pressure. *Physica Scripta*, 65, 454-458.
- Çankaya, G. ve Uçar, N., 2002 . Forward Bias Capacitance-Voltage Characteristics and Interface State Density of Au/n-GaAs Schottky Diodes under Hydrostatic Pressure. *Physica Scripta*, 65, 454-458.
- Çetinkara, H.A., Türüt, A., Zengin, D.M., Erel, Ş., 2003. The energy distribution of the interface state density of Pb/p-Si Schottky contacts exposed to clean room air. *Applied Surface Science*, 207 (1–4), 190-199.
- Çiftçi, A., 2009. Diazonyum Tuzu İndirgenmesi ile Hazırlanan Yüzeylerin Elipsometrik ve Elektrokimyasal Metotlarla İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Demirel, F., Yüksel, G., Muhtarogulları, M., Çekiç, C., 2005. Effect of topical flourides and citric acid on heat-pressed all-ceramic material. *The International Journal of Periodontics and Restorative Dentistry*, 25, 277–81.
- Dluzniewski, M., Staryga, E., Bak, G.W., 2001. dc Conductivity of Metal/EBK/Si/Metal Heterostructures. *IEEE Translation on Dielectrics and Electrical Insulation*, 8, 418-421.
- Doğan, M., 2005. Kimyada nanoteknoloji devri. *Kimya Teknoloji Dergisi*, 57, 8. bölüm.

- Domnich, V., Gogotsi, Y., 2002. Phase Transformations in Silicon Under Contact Loading. *Reviews on Advanced Materials Science*, 3, 1.
- Donnet, C. ve Erdemir, A., 2008. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*. New York : Springer, 1-5. New York, USA.
- Dwivedi, N., Kumar, S., Malik, H.K., Govind, Rauthan, C.M.S., Panwar, O.S., 2011. Correlation of sp³ and sp² fraction of carbon with electrical, optical and nano-mechanical properties of argon-diluted diamond-like carbon films. *Applied Surface Science*, 257, 6804–6810 .
- El-Nahass, M.M., Abd-El-Rahman, K.F., Farag, A.A.M., Darwish, A.A.A., 2005. Photovoltaic properties of NiPc/p-Si (organic/inorganic) heterojunctions. *Organic Electronics*, 6, 129.
- Ferrari, A.C., 2002. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 11, 1053-1061.
- Field, J.E., 1979. *The Properties of Diamond*. Academic Press, 50-325 p, London, UK.
- Filik, J., May, P.W., Pearce, S.R.J., Wild, R.K., Hallam, K.R., 2003. XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials*, 12, 974–978.
- Folwaczny, M., Mehl, A., Haffner, C., Hickel, R., 1998. Polishing and coating of dental ceramic materials with 308 nm XeCl excimer laser radiation. *Dental Materials*, 14, 186–93.
- Fontaine, J., Donnet, C., ve Erdemir, A., (2007). *Fundamentals of the Tribology of EBK Coatings*, Editörler: Donnet, C. ve Erdemir, A., *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*. s.l. : Springer US, 139-154.
- Gray, J.E. ve Luan, B., 2002. Protective coatingson magnesium and its alloys-a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 336, 88-113.
- Gupta, R.K., Singh, R.A., 2005. Preparation and characterization of polymer composites of polyaniline with poly (vinyl chloride) and polystyrene. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2022–2028,.
- Güllü, O., Aydoğan, Ş., Biber, M., Türüt, A., 2008. Fabrication and electrical properties of Al/phenolsulfonphthalein/n-Si/AuSb Structure. *Vacuum*, 82, 1264–1268.
- Güllü, O., Aydoğan, Ş., Türüt, A., 2008. Fabrication and electrical characteristics of Schottky diode based on organic material. *Microelectronic Engineering*, 85, 1647–1651.
- Güllü, O., Türüt, A., 2010. Electrical analysis of organic dye-based MIS Schottky contacts. *Microelectronic Engineering*, 87, 2482–2487.

- Güven, O., Alaçakır, A., Tan, E., 1997. An atomic force microscopic study of the surfaces of polyethylene and polycarbonate films irradiated with gamma rays. *Radiation Physics and Chemistry*, 50, 165–170.
- Hainsworth, S.V. ve Uhure, N.J., 2007. Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications. *International Materials Reviews*, 52, 153.
- Haq, A. J., Munroe, P., Hoffman, M., Martin, P. and Bendavid, A., 2008. Berkovich
- Haq, A. J., Munroe, P.R., Hoffman, M., Martin, P.J., Bendavid A., 2006. Nanoindentation-induced deformation behaviour of diamond-like carbon coatings on silicon substrates. *Thin Solid Films*, 515, 1000.
- Haq, A. J., Munroe, P.R., Hoffman, M., Martin, P.J., Bendavid A., 2010. Effect of coating thickness on the deformation behaviour of diamond-like carbon–silicon system. *Thin Solid Films*, 518, 2021–2028.
- Haq, A. J., Munroe, P.R., Hoffman, M., Martin, P.J., Bendavid A., 2010. Nanoindentation-induced deformation behaviour of tetrahedral amorphous carbon coating deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Diamond & Related Materials*, 19, 1423–1430 .
- Haq, A. J., Munroe, P.R., Hoffman, M., Martin, P.J., Bendavid A., 2007. Deformation behaviour of EBK coatings on (111) silicon substrates. *Thin Solid Films*, 516, 267–271.
- Henderson, A.E., Fitzgerald, A.G., Rickerby, D.S., Storey, B.E., Electron spectroscopy and electron microscopy of a-C:H films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 52, 475-483.
- Horvath, Zs., 1988. Evaluation of the interface state energy distribution from Schottky I-V characteristics. *Journal of Applied Physics*, 63, 976.
- Huang, S.M., Sun, Z., An, C.W., Lu, Y.F. ve Hong, M.H., 2001. Electron field emission from polymer films treated by a pulsed ultraviolet laser. *Journal Applied Physics*, 90 (5), 2601–2605.
- Hunn, J.D., Withrow, S.P., White, C.W. ve Hembree, Jr. D. M., 1995. Raman scattering from MeV-ion implanted diamond. *Physics Review B*, 52, 8106 .
- İmer G, A., 2010 . Si Nanocrystals in SiC Matrix and Infrared Spectroscopy of Nanocrystals in a Dielectric Matrix . Master's Thesis , The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Ankara.
- Juliano, T., Domnich, V. ve Gogotsi, Y., 2004. Examining pressure-induced phase transformations in silicon by spherical indentation and Raman spectroscopy: A statistical study. *Journal of Materials Research*, 19, 3099-3108.

- Juliano, T., Domnich, V. ve Gogotsi, Y., 2004. Examining pressure-induced phase transformations in silicon by spherical indentation and Raman spectroscopy: A statistical study. *Journal of Materials Research*, 19, 3099.
- Kahraman, M., 2007. Bakterilerin Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Spektrumlarını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kampen T.U., Schuller, A., Zahn, D.R.T., Biel, B., Ortega, J., Perez, R., Flores, F., 2004, *Appl. Surf. Sci.* 234, 1-4.
- Karataş, Ş., 2005. Comparison of electrical parameters of Zn/p-Si and Sn/p-Si Schottky barrier diodes. *Solid State Communications*, 135, 500–504.
- Kern, W., 1993. *Handbook of Semiconductor Cleaning Procedure.*, Noyes Publications, New York.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., 1998. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, 850, Ankara.
- Kobashi, K., 2005. *Diamond Films; Chemical Vapor Deposition for Oriented and Heteroepitaxial Growth*. Elsevier, 336, Büyük Britanya.
- Li, X., Bhushan, B., 1998. Measurement of fracture toughness of ultra-thin amorphous carbon films. *Thin Solid Films*, 315, 214.
- Li, X., Diao, D., Bhushan, B., 1997. Fracture mechanisms of thin amorphous carbon films in nanoindentation. *Acta Materialia*, 45, 4453.
- Liang, H., Deliana, L., Xian, C., Li, Y., Yuqing, Z., 2012. The deposition of a thick tetrahedral amorphous carbon film by argon ion bombardment. *Applied Surface Science*, 258, 4794–4800.
- Liu, H., ve Dandy, D. S., 1995. *General Introduction, Diamond Chemical Vapor Deposition Nucleation and Early Growth Stages*. Liu, H., ve Dandy, D. S., Colorado State University, Noyes Publications, 1-7, New Jersey. Canada.
- Ma, Z.Q., Liu, B.X., 2001. Boron-doped diamond-like amorphous carbon as photovoltaic films in solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 69, 339-344.
- Martin, P.M., 2010. *Deposition Technologies: An Overview*. *Handbook of Deposition Technologies For Films and Coatings*. s.l. : Elsevier Inc, 1-31 s.
- Mattox, D.M., 1998. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control.*: Noyes Publications, 945 p, New Jersey, USA.

- Michler, J., Blank, E., 2001. Analysis of coating fracture and substrate plasticity induced by spherical indentors: diamond and diamond-like carbon layers on steel substrates. *Thin Solid Films*, 381, 119.
- Migahed, M.D., Fahmy, T., Ishra, M., Barakat, A., 2004. Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films. *Polymer Testing*, 23, 361.
- Milne, W.I., 2003. Electronic devices from diamond-like carbon. *Semiconductor Science and Technology*, 18, 81.
- Mironov, V. L., 2004. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of Sciences Institute of Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod.
- Monch, W., 1999. Barrier heights of real Schottky contacts explained by metal-induced gap states and lateral inhomogeneities. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17 (4), 1867.
- Mui, D., Strike, S., ve Morkoc, H., 1991. On the barrier lowering and ideality factor of ideal Al/GaAs Schottky diodes. *Solid State Electronics*, 34, 1077.
- Nemanich, R. J., Glass, J. T., Lucovsky, G., ve Shroder, R. E., 1988. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 6, 1783 .
- Nitti, M.A., Cicala, G., Brescia, R., Romeo, A., Guion, J.B., Pera, G., Capozzi, V., 2011. Mechanical properties of MWPECVD diamond coatings on Si substrate via nanoindentation . *Diamond and Related Materials*, 20, 221–226 .
- Norde, H., 1979. A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of Applied Physics*, 50, 5052.
- Nur, Y., Cengiz, H.M., Pitcher, M.W., Toppare, L.K., 2009. Electrochemical polymerization of hexachloroethane to form poly(hydridocarbyne): a pre-ceramic polymer for diamond production. *Journal of Materials Science*, 44, 2774–2779 .
- Nur, Y., Duygulu, Ş., Pitcher, M.W., Toppare, L., 2011. The Electrochemical Synthesis of Poly(methylcarbyne) for Diamond Film Coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 3626-3632.
- Nur, Y., Pitcher, M.W., Seyyidoğlu, S., Toppare, L., 2008. Facile Synthesis of Poly(hydridocarbyne): A Precursor to Diamond and Diamond-like Ceramics. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* , 45, 358–363.

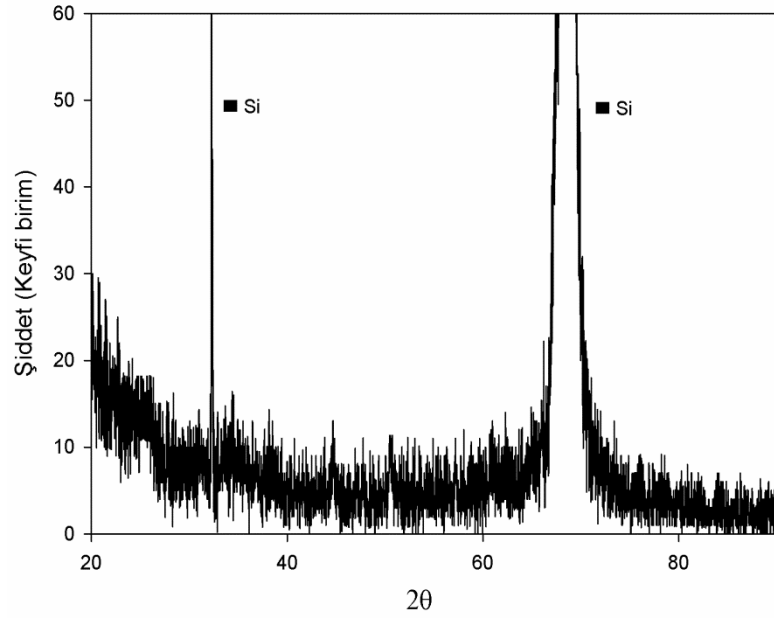
- Okutan, M., Başaran, E., Yakuphanoglu, F., 2005. Electronic and interface state density distribution properties of Ag/p-Si Schottky diode. *Applied Surface Science*, 252, 1966-1973.
- Oliver, W. C., Pharr, G. M., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7 (6), 1564–1583.
- Osman, Ş., 2006. β -Sn Tek Kristallerinin Bazı Mekaniksel Özellikleri ile Kristal Yönelimi Arasındaki İlişki. (Doktora Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi. Fizik bölümü, Isparta.
- Perkowitz, S., 1993. *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, Academic Press, 159 p, London.
- Pierson, H.O., 1993. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publications, New Jersey.
- Pingsuthiwong, C., 2004. Investigation of the Structure and Properties of Diamond-Like Carbon Films Deposited Electrochemically at Low Temperatures. (Ph.D. Diss.), University of North Texas.
- Prawer, S.K., Nugent, W. ve Jamieson, D.N., 1998. The Raman spectrum of amorphous diamond. *Diamond and Related Materials*, 7, 106 .
- R.F. Schmitsdorf, T.U. Kampen, W. Monch., 1997. Explanation of the linear correlation between barrier heights and ideality factors of real metal-semiconductor contacts by laterally nonuniform Schottky barriers. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 15 (4), 1221.
- Renuarez, J.C., Garice-Sanchez, R.J., Ortiz-Conde, A., 1999. Procedure for determining diode parameters at very low forward voltage, *Solid State Electron*, 43, 2129–2133.
- Rhoderick, E.H., Williams, R.H., 1988. *Metal–Semiconductor Contacts*. Clarendon Press, 1 p, New York, USA.
- Roberts, A.R.V., Evans, D.A., 2005 . Modification of GaAs Schottky diodes by thin organic interlayers. *Applied Physics Letters*, 86, 072105.
- Robertson, J., 2002. Diamond-like carbon. *Materials Science and Engineering Reports*, 37, 129-281.

- Scheffler, M., Bordia, R., Travitzky, N., Greil, P., 2005. Development of a rapid crosslinking preceramic polymer system . *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 175–180.
- Schottky contacts on passivated GaAs(1 0 0) surfaces: barrier height and reactivity. *Applied Surface Science*, 234 (1–4), 341.
- Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., Silva, S.R.P., 1996. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 8 (1), 440-447.
- Seyferth, Dietmar. 1992. *Preceramic Polymers: Past, Present And Future*. S.L. : Office Of Naval Research Technical Report No. 37, 1992.
- Sharma, R., Barhai, P.K., Kumari, N., 2008. Corrosion resistant behaviour of EBK films. *Thin Solid Films*, 516, 5397–5403.
- Shebanova, O. N., ve Lazor, P., 2003. Raman spectroscopic study of magnetite (Fe₃O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174, 424–430.
- Silikas, N., Watts, D.C., England, K.E.R., Jandt, K.D., 1999. Surface finestructure of treated dentine investigated with tapping mode atomic force microscopy (TMAKM). *Journal of Dentistry*, 27, 137–144.
- Silva, S.R.P., Carey, J.D., 2003. Enhancing the electrical conduction in amorphous carbon and prospects for device applications. *Diamond and Related Materials*, 12, 151.
- Sinici, H., 2006. Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Tekniğiyle Yapılan Kaplamaların AZ91 MAGnezyum Alaşımının Korozyon Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi. Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.
- Sneddon, I.N., 1965. The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq' problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Science Engineering*, 3, 47-57.
- Sönmezoğlu, S., Şenkul, S., Taş, R., Çankaya, G., Can, M., 2010. Electrical and interface state density properties of polyaniline–poly-3-methyl thiophene blend/p-Si Schottky barrier diode. *Solid State Sciences*, 12, 706-711.
- Saryga, E., Bak, G.W., 2005. Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films. *Diamond and Related Materials*, 14, 23–34.

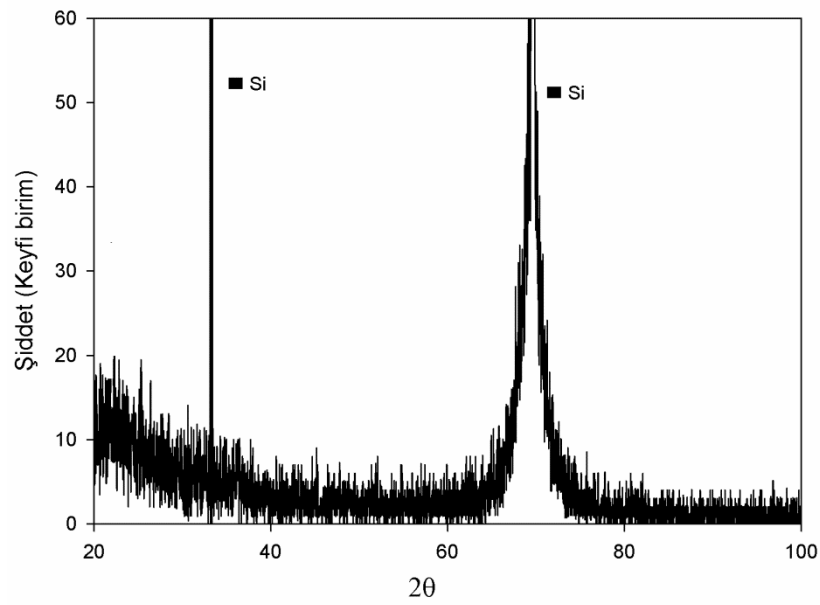
- Sun, Z., Shi, X., Tay, B.K., Flynn, D., Wang, X., Zheng, Z., Sun, Y., 1997. Morphological features of diamond films grown on diamond-like carbon films synthesized from polymer by chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 173, 402-407.
- Sun, Z., Shi, X., Wang, X., Sun, Y., 1999. Structure and properties of hard carbon films depending on heat treatment temperatures via polymer precursor. *Diamond and Related Materials*, 8, 1107–1113.
- Sun, Z., Sun, Y., Wilson, S.R., 2000. An amorphous hydrocarbon diamond-like polymer as a precursor for diamond growth. *Thin Solid Films*, 377-378, 203-207.
- Sze, S.M., 1981. *Physics of Semiconductor Devices*. New York : Second ed. Wiley Publication.
- Sze, S.M., Kwok, K. Ng. *Physics of semiconductor devices.*, John Wiley & Sons, Inc., 815 p, New Jersey.
- Şahin O., 2006. β -Sn Tek Kristallerinin Bazı Mekaniksel Özellikleri İle Kristal Yönelimi Arasındaki İlişki. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Fizik Anabilim Dalı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Teixeria, E.C.N., Thompson, J.I., Piascik, J.R., Thompson, J.Y., 2005. In vitro toothbrush-dentifrice abrasion of two restorative composites. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 17, 172–182.
- Tholt, B., Miranda-Júnior, W.G., Prioli, R., Thompson, J., Oda, M., 2006. Surface roughness in ceramics with different finishing techniques using atomic force microscope and profilometer. *Operative Dentistry*, 31, 442–449.
- Tokmanoğlu, K. ve Türküz C., 2000. Kesici takım sanayine yönelik ince sert seramik kaplamaların önemi ve uygulama sonuçları. *Yüzey İşlemleri Dergisi*. 2000, s 300-304.
- Tseng, H.H., ve Wu, C.Y., 1987. A simple interfacial-layer model for the nonideal I-V and C-V characteristics of the Schottky-barrier diode. *Solid-State Electronics*, 30, 383.
- Tung, R.T., 1992 . Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. *Physical Review B*, 45 (23), 13509.
- Uzun, H., Fındık, F., Salman, S., 2008. *Malzeme Biliminin Temelleri.*, Değişim Yayınları, 288 s, Sakarya.

- Vanalme, G.M., Goubert, L., Van Meirhaeghe, R.L., Cardon, F., Van Daele, P., 1999. A ballistic electron emission microscopy study of barrier height inhomogeneities introduced in Au/III-V semiconductor Schottky barrier contacts by chemical pretreatments. *Semiconductor Science and Technology*, 14, 871.
- Visscher, G.T. ve Bianconi, P.A., 1994. Synthesis and characterization of polycarbynes, a new class of carbon-based network polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 1805–1811.
- Visscher, G.T., Nesting, D.C., Badding, J.V. and Bianconi, P.A., 1993. Poly(phenylcarbyne): A Polymer Precursor to Diamond-Like Carbon. *Science*, 260, 1496-1499.
- W. Yarbrough, R. Rey, M. Geis, and G. Johnson A. Badzian. *Diamond and Related Materials*. Materials Resource Society, Pittsburgh, PA, 1988, extended abstract Vol. EA-15, p. 33.
- Wang, C. Z., Ho, K. M., 1993. Structure, dynamics, and electronic properties of diamond like amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 71, 1184 .
- Wang, F.M., Chen, M.W., Lai, Q.B., 2010. Metallic contacts to nitrogen and boron doped diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*, 518, 3332–3336 .
- Werner, H. ve Rau, U., 1994. *Springer Series in Electronics and Photonics*, Ed: Luy, J.F. and Russer, P. Berlin : Springer.
- Xu, S., Flynn, D., Tay, B.K., Praver, S., Nugent, K.W., Silva, S.R.P., Lifshitz, Y. ve Milne, W.I., 1997. Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp³ fraction deposited. *Philosophical Magazine Part B*, 76, (3), 351-361.
- Yan, X.B., Xu, T., Chen, G., Liu, H.W., Yang, S.R., 2004. Effect of deposition voltage on the microstructure of electrochemically deposited hydrogenated amorphous carbon films. *Carbon*, 42, 3103-3108.
- Yan, X.B., Xu, T., Chen, G., Wang, X.B., Liu, H.W., Yang, S.R., 2005. Preparation and characterization of amorphous hydrogenated carbon films containing Au nanoparticles from heat-treatment of polymer precursors. *Applied Physics A*, 81, 197–203.
- Yılmaz, K., 2007. Tekrarlanan Fırınlama işlemleri Uygulanan Farklı Yapıdaki Dental Seramiklerde Değişik Parlatma Yöntemlerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisinin Atomik Kuvvet Mikroskobu ve Profilometre ile Değerlendirilmesi. (Doktora Tezi), Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü/Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, Ankara.

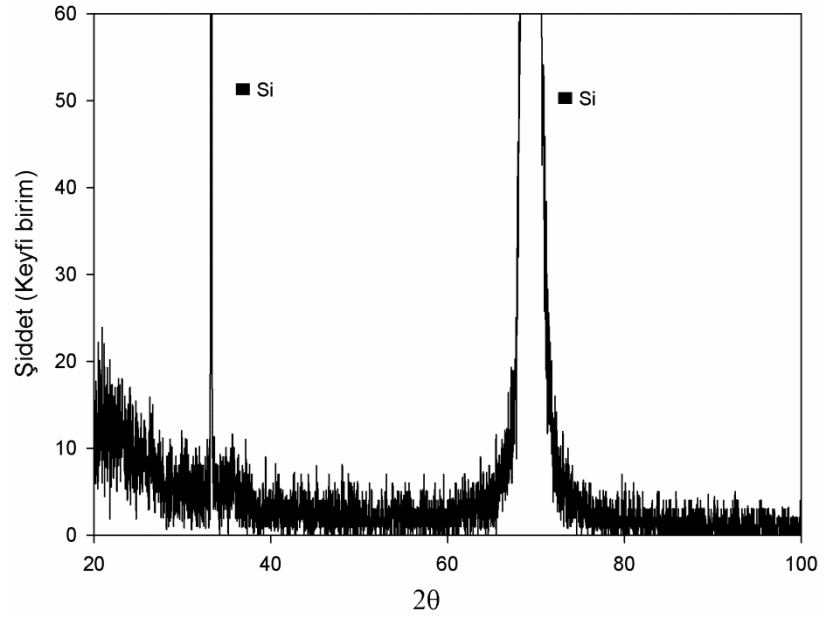
- Zahn D.R.T., Kampen T.U., Mendez, H., 2003. Transport gap of organic semiconductors in organic modified Schottky contacts. *Applied Surface Science*, 212–213, 423.
- Zarudi, I., Zhang, L.C., Swain, M.V., 2003. Microstructure evolution in monocrystalline silicon in cyclic microindentations. *Journal of Materials Research*, 18, 758.
- Zhang, J., Huang, L., Yu, L., Zhang, P., 2008. Synthesis and tribological behaviors of diamond-like carbon films by electrodeposition from solution of acetonitrile and water. *Applied Surface Science*, 254, 3896-3901.
- Zhang, S., Ali, N., 2007. *Nanocomposite Thin Films And Coatings: Processing, Properties And Performance*. Imperial College Press, 167-168 p, London.

EKLER**Ek 1: Filmlere ait toz kırınım XRD desenleri**

Şekil 7.1. S1 filmine ait toz kırınım XRD deseni



Şekil 7.2. S2 filmine ait toz kırınım XRD deseni



Şekil 7.3. S3 filmine ait toz kırınım XRD deseni

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Necati BAŞMAN

Doğum Tarihi ve Yeri: 20.11.1980, Antakya

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dil: İngilizce

Telefon: 505 703 4870

e-mail: nbasman@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	Eylül, 2006
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	Haziran, 2003
Lise	Antakya Merkez 23 Temmuz Lisesi	Haziran, 1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2012	Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fizik Bölümü	Araştırma Görevlisi

Doktora Tez KonusuYayınları

1. Electrical characterization of a pre-ceramic polymer modified Ag/poly(hydridocarbyne)/p-Si Schottky barrier diode. **Necati BAŞMAN**, Orhan UZUN, Songül FİAT, Cemil ALKAN, Güven ÇANKAYA. J Mater Sci: Mater. Electron. 23 (2012) 2282–2288

Doktora Tez Konusu Dışındaki Yayınlar

1. Depth sensing indentation analysis of electrochemically synthesized polythiophene. Orhan UZUN, **Necati BAŞMAN**, Cemil Alkan, Uğur KÖLEMEN, Fikret YILMAZ. Materials Chemistry and Physics 124 (2010) 196–202
2. Investigation of mechanical and creep properties of polypyrrole by depth-sensing Indentation. Orhan UZUN, **Necati BAŞMAN** Cemil ALKAN, Uğur KÖLEMEN, Fikret YILMAZ Polymer Bulletin 66 (2011) 649–660

3. Sb effect on micro structural and mechanical properties of rapidly solidified Al–12Si Alloy. Orhan UZUN, Fikret YILMAZ, Uğur KÖLEMEN, **Necati BAŞMAN**
Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 21–26