

**ELMAS BENZERİ KARBON İNCE FİMLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
DIAMOND-LIKE CARBON THIN FILMS**

TANER ZERRİN

YRD. DOÇ. DR. ÖZLEM DUYAR COŞKUN
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2014

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

16/06/2014

Taner ZERRİN

ÖZET

ELMAS BENZERİ KARBON İNCE FİMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Taner Zerrin

Yüksek Lisans, Fizik Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN

Haziran 2014, 93 sayfa

Elmas benzeri karbon (DLC) ince filmler, reaktif DC magnetron kopartma tekniği kullanılarak cam alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. Optik ve bağ özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesi için filmlerin optik, yapısal ve yüzey karakterizasyonları yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda alttaş sıcaklığı (T_s), argon basıncı (P_{Ar}), reaktif gaz olarak hidrojen kısmi basıncının toplam gaz basıncına oranı $P_{H_2}/(P_{Ar}+P_{H_2})$ ve negatif alttaş besleme gerilimi (V_{nb}) gibi büyütme parametrelerinin değiştirilmesinin, DLC filmlerin özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Cauchy Soğurucu Modeli, Üçlü Harmonik Osilatör Modeli, Tauc-Lorentz Modeli ve Forouhi-Bloomer Modeli olmak üzere, dört ayrı optik model kullanılarak filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümlerine eş zamanlı uyuşum işlemleri uygulanmış, uyuşum işlemleri sonucunda filmlerin dalga boyuna bağlı optik sabitleri ve film kalınlıkları elde edilmiştir.

Farklı çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerin sp^2/sp^3 oranlarının belirlenebilmesi için XPS tekniği ile filmlerin bağ yapıları incelenmiştir. DLC filmlerin optik bant aralıkları (Tauc aralığı), amorf karbondaki sp^2 kümelerinin büyüklüğü ile ilgili olan sp^2/sp^3 oranından ve bu kümelerin düzenlenişinden etkilenmektedir. Film içindeki büyük ve düzenli sp^2 kümeleri, Tauc aralığını daraltarak, filmin elmas benzeri özelliklerini azaltır. Çalışma basıncının artırılması

ile filmlerin sp^2/sp^3 oranı küçülmüş, böylece Tauc aralıkları genişlemiştir. Çalışma basıncının 50 mTorr 'a yükseltilmesi ile elmas benzeri optik özellikleri yüksek olan filmler elde edilmiştir. Buna karşın, çalışma basıncı 2 mTorr gibi nispeten daha düşük olan filmlerde ise, grafit benzeri optik özellikler baskın hale gelmiştir.

Oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler, ısıtılan alttaşlar üzerinde büyütülen filmlere göre, daha fazla elmas benzeri optik özellikler göstermektedir. Alttaş sıcaklığının 100 °C 'nin üzerine yükseltilmesi ile film yapısında grafitleşme başlamış, alttaş sıcaklığı 200 °C ve üzerine yükseltildiğinde ise, büyük grafitik bölgelerinin oluşumu ile filmlerin Tauc aralıkları oldukça daralmıştır.

Film içindeki hidrojen miktarı, filmlerin optik bant aralığını ve elmas benzeri özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Film yapısına katılan hidrojen, sp^2 bölgelerine bağlanarak yapıdaki sp^3 bağ sayısını artırır. Hidrojen kısmi basınç yüzdesinin kritik bir değeri (% 2) için, elmas benzeri özelliklerin iyileştiği görülmüştür. Hidrojen kısmi basınç yüzdesinin % 2' den farklı değerleri için, filmlerin optik bant aralığı daralmış ve elmas benzeri özellikleri zayıflamıştır.

Negatif alttaş besleme geriliminin değiştirilmesi ile, alttaş yüzeyine ulaşan atom/iyonların enerjisi kontrol edilmiştir. V_{nb} ' nin kritik bir değerinde elmas benzeri özelliklerin iyileştiği gözlenmiştir. Negatif besleme geriliminin 40 V 'a artırılması ile, sp^3 bağ sayısı artan filmin, genişleyen Tauc aralığı ile elmas benzeri özellikleri iyileşmiştir. V_{nb} 'nin 75 V' a artırılması, küme büyüklüğünün artmasına ve Tauc aralığının daralmasına, yani film içerisindeki elmas benzeri yapıların azalmasına neden olmuştur.

Tez kapsamında film büyütme parametrelerinin kontrol edilmesi ile, Tauc aralıkları 0.80-2.22 eV aralığında, kırma indisi değerleri ise 1.56-2.40 aralığında değişen amorf karbon filmler hazırlanmıştır.

Büyütme parametrelerinin değiştirilmesi ile amorf karbon filmlerin optik ve yapısal özellikleri modifiye edilebilmektedir. Geniş çaplı ayarlanabilir optik özellikleri ile DLC filmler, çeşitli optik uygulamalarda kullanılmaya aday bir malzeme olarak dikkat çekmektedir.

Anahtar Kelimeler: DC magnetron kopartma, DLC, elmas benzeri karbon ince film, optik karakterizasyon, Tauc aralığı, sp^2/sp^3 oranı, XPS.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF DIAMOND-LIKE CARBON THIN FILMS

Taner Zerrin

Master of Science, Department of Physics Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Özlem DUYAR COŞKUN

July 2014, 93 pages

Diamond like carbon (DLC) thin films were deposited on glass substrates using reactive DC magnetron sputtering technique. The optical, structural and surface characterization of the films were performed to investigate the relationship between optical and bonding properties. In line with the objective, the effects of different deposition parameters such as substrate temperature (T_s), argon pressure (P_{Ar}), the ratio of hydrogen partial pressure to the total gas pressure $P_{H_2}/(P_{H_2}+P_{Ar})$, and negative substrate bias voltage (V_{nb}) on the properties of DLC films were studied in detail. The wavelength dependancy of optical constants and thickness of the films were obtained by simultaneous fitting of the optical transmission and reflection spectra using four different optical models, namely Cauchy Absorbent Model, Three Harmonic Oscillator Model, Tauc-Lorentz Model, and Forouhi-Bloomer Model.

sp^2/sp^3 ratio of the films prepared at different working pressures were analyzed using XPS to investigate their bonding properties. Optical gap (Tauc gap) of DLC films are mainly affected with the sp^2/sp^3 ratio which is related with the orientation and size of the sp^2 clusters in amorphous carbon network. Cluster size gets small as the gap gets wider. With increasing working pressure, sp^2/sp^3 ratio of the films decreases, so Tauc gaps of the films becomes wider. Films with diamond-like optical properties were obtained when the working pressure is increased up to 50

mTorr. In contrast, graphite-like optical properties became evident when the working pressure is relatively low such as 2 mTorr. Films prepared at room temperature exhibit more improved diamond-like optical properties as compared with the films prepared on heated substrates. With the increase of substrate temperature above 100 °C graphitization starts in the film structure, and when it is further increased to 200 °C Tauc gap becomes narrow due to the formation of large graphitic domains in the structure.

Hydrogen also plays an important role in the film structure, affecting the optical gap and diamond-like properties. Hydrogen content in the film saturates the sp^2 bonds, so sp^3 bonding is promoted. The best diamond-like features were obtained for the film prepared at a critical value (% 2) of the percentage of hydrogen partial pressure. When the percentage of hydrogen partial pressure is either lower or higher than this critical value, the optical gaps became narrow and the films had degraded diamond-like properties. Energy of atom/ions reaching to the substrate is controlled by changing the negative substrate bias voltage and films possess good diamond-like properties for a critical value of V_{nb} . With the increase of negative bias voltage up to 40 V, sp^3 bonding is promoted and diamond-like character of the film is increased with a wider Tauc gap. With further increasing the negative bias voltage up to 75 V, Tauc gap of the films decreased with increased cluster size which is the evidence of the deterioration of diamond-like phases in amorphous network.

The films were deposited with Tauc gaps varying in the range of 0.80-2.22 eV and a refractive index value at 550 nm in the range of 1.56-2.40 by controlling the deposition parameters.

It is possible to modify the optical and structural properties of amorphous carbon films by varying the deposition parameters. It seems that DLC films would be a good candidate for a variety of optical applications.

Keywords: DC magnetron sputtering, diamond-like carbon thin film, DLC, optical characterization, Tauc gap, sp^2/sp^3 ratio, XPS.

TEŐEKKÖR

Tez alıőması boyunca her aőamada bilgi ve deneyimi ile bana yol gősteren, yaptıđı katkılarla karőılaőtıđım her tűrlű sorunun özűműnde bana yardımcı olan, sabırla beni her zaman çalıőmaya teővik eden ve bana gűven veren danıőmanım Yrd. Doç. Dr. Őzlem DUYAR COŐKUN 'a, laboratuvar çalıőmalarımda deney sistemi ile ilgili sorunların özűműnde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Mustafa COŐKUN 'a, çalıőmalarım ile ilgili önemli yorum ve deđerlendirmeleri ile katkıda bulunan, bilgi ve tecrűbelerinden yararlandıđım Prof. Dr. Hűseyin Zafer DURUSOY 'a içtenlikle teőőekűr ederim.

Ayrıca deneysel çalıőmalarımda yaptığı yardımlardan ve özverilerinden dolayı ince film hazırlama ve karakterizasyon laboratuvarındaki çalıőma arkadaşlarıma, X-ıőını űlçűmlerinin gerçekleőtirilmesinde ve sonrasında benden yardımlarını esirgemeyen Sűperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu' ndaki hocalarıma ve çalıőanlarına, her konuda bana yardımcı olan çok sevdiğim aileme ve arkadaşlarıma tűm desteklerinden dolayı teőőekűr ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	viii
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Temel Prensipler ve Özellikler	1
1.1.1. Karbon.....	1
1.1.2. Karbonun Hibritleşme Tipleri	2
1.1.2.1. sp^3 Hibritleşmesi.....	2
1.1.2.2. sp^2 Hibritleşmesi.....	3
1.1.2.3. sp Hibritleşmesi	4
1.1.3. Karbonun Allotropları.....	5
1.1.3.1. Grafit.....	5
1.1.3.2. Fullerenler ve Karbon Nanotüpler	6
1.1.3.3. Elmas	7
1.1.4. Amorf Karbon (a-C) ve Hidrojenlenmiş Amorf Karbon (a-C:H)	9
1.1.5. Karbonun Durum Yoğunluğu	13
1.2. DLC Filmlerin Büyüme Mekanizması.....	14
1.3. DLC Film Büyütme Teknikleri	17
1.4. DLC Film Konusundaki Araştırmaların Güncel Durumu ve Gidişatı.....	17
1.5. DLC Filmlerin Kullanıldığı Bazı Uygulamalar	19
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	22
2.1. DC Magnetron Kopartma Sistemi	22
2.2. DLC Filmlerin Hazırlanması.....	23
2.2.1. Alttaşların Hazırlanması	24
2.2.2. Farklı Çalışma Basınçlarında Hazırlanan Filmler	24
2.2.3. Farklı Alttaş Sıcaklıklarında Hazırlanan Filmler	24
2.2.4. Farklı Negatif Alttaş Besleme Gerilimlerinde Hazırlanan Filmler	26

2.2.5. Çalışma Ortamına Farklı Kısmi Basınç Oranlarında Hidrojen Gazı Sızdırılarak Hazırlanan Filmler	26
2.3. DLC Film Karakterizasyon Teknikleri.....	27
2.3.1. UV-VIS-NIR Fotospektroskopisi	27
2.3.1.1. Kullanılan Optik Modeller.....	34
2.3.1.2. Uyuşum İşlemlerinden Elde Edilen Optik Sabitler.....	38
2.3.1.3. DLC Filmlerin Enerji Bant Aralıkları:	44
2.3.2. X-Işını Kırınımı (XRD).....	47
2.3.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	48
2.4. DLC Filmlerin Tauc Aralıkları.....	53
2.5. Deney Parametrelerinin DLC Filmler Üzerindeki Etkileri	55
2.5.1. Çalışma Basıncının DLC Filmler Üzerindeki Etkisi	55
2.5.2. Alttaş Sıcaklığının DLC Filmler Üzerindeki Etkisi.....	60
2.5.3. Negatif Alttaş Besleme Geriliminin DLC Filmler Üzerindeki Etkisi	63
2.5.4. Çalışma Ortamına Sızdırılan Farklı Kısmi Basınç Oranlarındaki Hidrojenin DLC Filmler Üzerindeki Etkisi	66
2.6. DLC Filmlerin Yapılarındaki Düzensizlikler ve Urbach Enerjisi	72
2.6.1. Farklı Çalışma Basınçlarında Hazırlanan DLC Filmlerin Urbach Enerjileri .	73
2.6.2. Farklı Alttaş Sıcaklıklarında Hazırlanan DLC Filmlerin Urbach Enerjileri	75
2.6.3. Farklı Negatif Alttaş Besleme Gerilimlerinde Hazırlanan DLC Filmlerin Urbach Enerjileri	77
2.6.4. Çalışma Ortamına Farklı Kısmi Basınç Oranlarında Hidrojen Gazı Sızdırılarak Hazırlanan DLC filmlerin Urbach Enerjileri	79
3. SONUÇ	80
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 1.1. Elmasın bazı uygulamalar için tercih edilmesinde önemli olan özellikleri.....	8
Çizelge 1.2. Elmas, grafit, C ₆₀ ve polietilenin temel özelliklerinin diğer amorf karbonlarla kıyaslanması [1].....	11
Çizelge 2.1. Farklı çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri	25
Çizelge 2.2. Farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri	25
Çizelge 2.3. Farklı negatif besleme gerilimlerinde hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri	26
Çizelge 2.4. Farklı hidrojen kısmi basınçlarında hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri	27
Çizelge 2.5. Farklı argon basınçlarında oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri	42
Çizelge 2.6. Farklı alttaş sıcaklıklarında, 50 mTorr Ar basıncında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri	43
Çizelge 2.7. Farklı negatif alttaş besleme gerilimlerinde, oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri.....	43
Çizelge 2.8. 50 mTorr Ar basıncında farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri	44
Çizelge 2.9. Farklı Ar basınçlarında oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları.	45
Çizelge 2.10. Farklı alttaş sıcaklıklarında 50 mTorr argon basıncında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları.	46
Çizelge 2.11. Alttaşlara farklı değerlerde negatif besleme gerilimi uygulanarak oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları.	46

Çizelge 2.12. 50 mTorr Ar basıncında farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan T_{auc} aralıkları.	47
Çizelge 2.13. 2 mTorr çalışma basıncında oda sıcaklığında hazırlanan örnek için C 1s spektrumunda bulunan sp^2 -C, sp^3 -C ve C-O pikleri için bağlanma enerjileri, FWHM değerleri, piklerin altında kalan alanlar ve alan oranları	52
Çizelge 2.14. Farklı çalışma basınçlarında, oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için XPS C 1s spektrumlarına uygulanan uyuşum işlemleri sonucunda elde edilen piklerin konumları, piklerin altında kalan alanlar ve filmlerin sp^2/sp^3 oranları	52

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 1.1. Valans numarası dört olan karbon atomu için orbitallerdeki elektron dağılımı.....	1
Şekil 1.2. p orbitallerinin yönelimi	1
Şekil 1.3. Karbonun dört adet değerlik elektronuna sahip olmasını sağlayan alternatif elektronik konfigürasyonu	2
Şekil 1.4. sp^3 hibritleşmesi. Atomik orbitaller birleşir ve herbirinde birer çiftlenmemiş elektron bulunan dört adet sp^3 orbitali oluşur.....	3
Şekil 1.5. sp^3 hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin tetrahedral geometri düzeni.....	3
Şekil 1.6. sp^2 hibritleşmesi. Atomik orbitaller birleşir ve herbirinde birer çiftlenmemiş elektron bulunan üç adet sp^2 orbitali oluşur. 2p orbitallerinden birisi hibritleşme yapmaz.	4
Şekil 1.7. sp^2 hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin trigonal planar geometri düzeni.....	4
Şekil 1.8. sp hibritleşmesi	5
Şekil 1.9. sp hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin düzeni.....	5
Şekil 1.10. Tamamen sp^2 hibritleşme tipinin bulunduğu karbon katmanlarından oluşan grafitin kristal yapısı	6
Şekil 1.11. a) Fulleren ve b) karbon nanotüpün yapıları	6
Şekil 1.12. Elmasın örgü yapısının şematik gösterimi	7
Şekil 1.13. Karbon atomunun hibritleşme tipinin fonksiyonu şeklindeki faz diyagramı [1].....	10
Şekil 1.14. σ ve π durumlarının şematik olarak gösterildiği karbonun durum yoğunluğu [5].....	13
Şekil 1.15. a) Alt-Ekim prosesinin şematik olarak gösterimi ve b) Alt-Ekim modelindeki temel prosesler [1].....	16
Şekil 1.16. 5780 K ve 300 K sıcaklıklarında bulunan siyah cisimlerin yaptığı ışımının normalize gücünün dalgaboyuna bağlı değişimi	20
Şekil 2.1. Kopartma işleminin şematik gösterimi	22
Şekil 2.2. DC Magnetron kopartma sisteminin şematik gösterimi	23

Şekil 2.3. Oda sıcaklığında, farklı Ar basınçlarında cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu	28
Şekil 2.4. Oda sıcaklığında, farklı Ar basınçlarında cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu	28
Şekil 2.5. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu	29
Şekil 2.6. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu	29
Şekil 2.7. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı değerlerde negatif alttaş besleme gerilimlerinde, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu.....	30
Şekil 2.8. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı değerlerde negatif alttaş besleme gerilimlerinde, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu.....	30
Şekil 2.9. $P_{Ar}=50$ mTorr için çalışma ortamına farklı kısmi basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu.....	31
Şekil 2.10. $P_{Ar}=50$ mTorr için çalışma ortamına farklı kısmi basınçlarda hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu.....	31
Şekil 2.11. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri.....	32
Şekil 2.12. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri.....	33
Şekil 2.13. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı negatif alttaş besleme gerilimlerinde, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri	33
Şekil 2.14. $P_{Ar}=50$ mTorr için çalışma ortamına farklı oranlarda hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri	34
Şekil 2.15. Oda sıcaklığında, 2 mTorr çalışma basıncında, cam alttaş üzerinde hazırlanan DLC filmin, p polarize ışık için elde edilen optik geçirgenlik ölçümüne uygulanan FB modelinin uyuşum eğrisi.....	37

Şekil 2.16. Oda sıcaklığında, 2 mTorr çalışma basıncında, cam alttaş üzerinde hazırlanan DLC filmin, p polarize ışık için elde edilen optik yansıtma ölçümüne uygulanan FB modelinin uyuşum eğrisi	37
Şekil 2.17. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri	38
Şekil 2.18. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri	39
Şekil 2.19. Farklı alttaş sıcaklıklarında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri	39
Şekil 2.20. Farklı alttaş sıcaklıklarında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri	40
Şekil 2.21. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde, farklı negatif alttaş besleme gerilimleri uygulanarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri	40
Şekil 2.22. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde, farklı negatif alttaş besleme gerilimleri uygulanarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri	41
Şekil 2.23. 50 mTorr argon basıncında, ortama farklı kısmi basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri	41
Şekil 2.24. 50 mTorr argon basıncında, ortama farklı kısmi basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri	42
Şekil 2.25. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri.....	45
Şekil 2.26. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin XRD desenleri	48
Şekil 2.27. Oda sıcaklığında, 2 mTorr argon basıncında, cam alttaş üzerinde hazırlanan DLC film için farklı sürelerde aşındırma işlemleri uygulandıktan sonra elde edilen XPS genel tarama spektrumları	50
Şekil 2.28. Oda sıcaklığında, 2 mTorr argon basıncında, cam alttaş üzerinde hazırlanan DLC film için 120 saniyelik aşındırma işlemi uygulandıktan sonra elde edilen C 1s yakın tarama spektrumu	51

Şekil 2.29. Amorf bir malzemenin enerjiye bağlı durum yoğunluğunun şematik gösterimi.....	54
Şekil 2.30. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin çalışma basıncına bağlı E_g değerleri ve sp^2/sp^3 oranları	56
Şekil 2.31. a) 2 mTorr, b) 11 mTorr, c) 20 mTorr, d) 50 mTorr argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin enerjiye bağlı $ln\alpha$ grafikleri.....	58
Şekil 2.32. 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin T_{auc} aralıklarının alttaş sıcaklığına bağlı değişimi	61
Şekil 2.33. a) 25 °C, b) 100 °C, c) 200 °C, d) 300 °C alttaş sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin enerjiye bağlı $ln\alpha$ grafikleri.....	62
Şekil 2.34. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin T_{auc} aralıklarının negatif alttaş besleme gerilimi ile değişimi	65
Şekil 2.35. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, farklı negatif alttaş gerilimlerinde, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değerleri	66
Şekil 2.36. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin büyütme oranları	67
Şekil 2.37. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin T_{auc} aralıklarının hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi	69
Şekil 2.38. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin T_{auc} aralığı ve kırma indisi değerlerinin hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi	71
Şekil 2.39. Oda sıcaklığında, 2 mTorr çalışma basıncında, cam alttaş üzerinde hazırlanan DLC film için $f(E)=ln(\alpha(E))$ grafiği.....	74
Şekil 2.40. Oda sıcaklığında, farklı çalışma basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmler için Urbach enerjisinin ve sp^2/sp^3 oranının T_{auc} aralığı ile değişimi	74
Şekil 2.41. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin T_{auc} aralığının ve Urbach enerjisinin alttaş sıcaklığı ile değişimi	77

Şekil 2.42. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin Tauc aralığının ve Urbach enerjisinin negatif alttaş besleme gerilimi ile değişimi.....	78
Şekil 2.43. Oda sıcaklığında, 50 mTorr çalışma basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin Tauc aralığının ve Urbach enerjilerinin negatif besleme gerilimi ile değişimi	80

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

sp^2/sp^3	sp^2 Bağ Sayısının sp^3 Bağ Sayısına Oranı
P_{Ar}	Argon Basıncı
T_s	Alttaş Sıcaklığı
V_{nb}	Negatif Alttaş Besleme Gerilimi
$P_{H_2}/(P_{H_2}+P_{Ar})$	Hidrojen Kısmi Basıncının Toplam Gaz Basıncına Oranı
P	Plazma Gücü
R	Yüzey Direnci
n	Kırma İndisi
k	Sönüm Sabiti
d	Film Kalınlığı
α	Soğurma Sabiti
E_g	Tauc Aralığı
E_0	Urbach Enerjisi

Kısaltmalar

DLC	Elmas Benzeri Karbon
a-C	Amorf Karbon
ta-C	Tetrahedral Amorf Karbon
a-C:H	Hidrojenlenmiş amorf karbon
ta-C:H	Hidrojenlenmiş Tetrahedral Amorf Karbon
a-Si	Amorf Silikon
a-Si:H	Hidrojenlenmiş Amorf Silikon
cps	Saniyedeki Fotoelektron Sayısı
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
THM	Geçirgen Isı Aynası
XRD	X-Işını Kırınımı
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

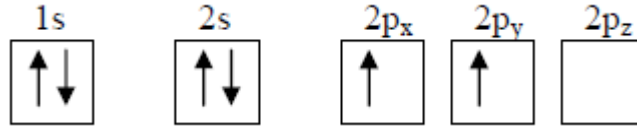
1. GİRİŞ

1.1. Temel Prensipler ve Özellikler

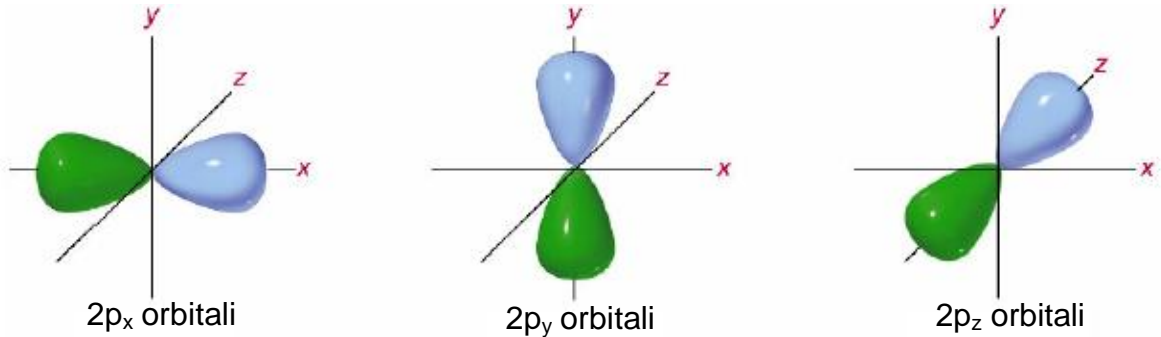
1.1.1. Karbon

Karbon doğada en fazla bulunan elementlerden biridir. Canlı organizmalar için temel element olan karbonun, endüstrideki geniş çaplı kullanım alanı malzeme imalatıdır. Karbonun göze çarpan temel özelliklerinden biri, diğer elementlerle birleşerek kullanılabilir olmasıdır. Karbon ve hidrojen atomlarının zincirler halinde gruplaşarak oluşturdukları hidrokarbon yapılara benzen, halkalar halinde gruplaşarak oluşturdukları hidrokarbon yapılara ise, polimer adı verilir.

Periyodik cetvelin 6A grubunda bulunan karbonun elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Şekil 1.1 karbon atomunun orbitallerindeki elektron dağılımını şematik olarak göstermektedir. Buradaki oklar spin polarizasyonunu göstermektedir. Şekil 1.2 'de gösterilen x, y ve z alt indisleri herbir eksen için p orbitallerinin simetrisini belirtmektedir. S orbitalleri küresel olduklarından eksen ve simetri belirtmeye gerek yoktur.



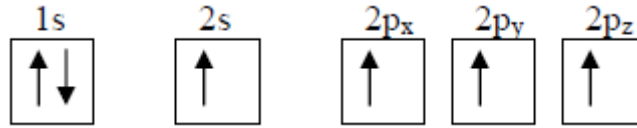
Şekil 1.1. Valans numarası dört olan karbon atomu için orbitallerdeki elektron dağılımı



Şekil 1.2. p orbitallerinin yönelimi

Taban enerji durumunda bulunan karbonun elektronik orbitallerinde dört adet valans elektronu bulunur. Bunların ikisi 2s alt kabuğunda, diğer ikisi 2p alt kabuğundadır. 1s' de bulunan elektronlar çekirdek seviyesindedir ve bağ yapımında kullanılmazlar.

2p orbitalinde çiftlenmemiş iki elektron bulunur. Eğer karbon bu taban durumunda hibritleşirse en fazla iki bağ yapabilir. Karbon atomu enerjisini minimuma indirmek için daha fazla bağ yapacaktır. Bunun için 2s elektronlarından birisini boş olan 2p orbitaline geçirerek uyarılmış duruma geçecek ve bu durumda hibritleşerek dört bağ yapabilecektir. Uyarılmış karbonun konfigürasyonu Şekil 1.3' te gösterilmiştir. Bu konfigürasyona göre karbonun dört tane çiftlenmemiş elektronu vardır ve dolayısıyla dört bağ yapabilir. s ve p orbitallerinin lineer kombinasyonu hibrit orbitallerini oluşturur.

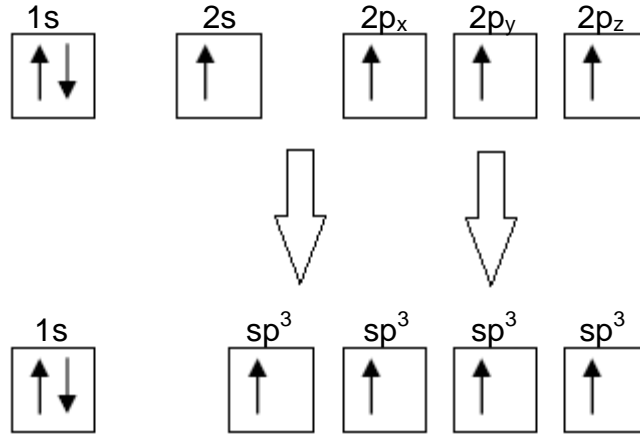


Şekil 1.3. Karbonun dört adet değerlik elektronuna sahip olmasını sağlayan alternatif elektronik konfigürasyonu

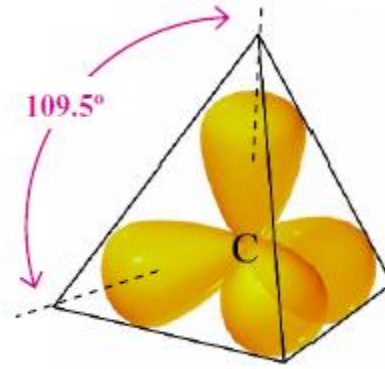
1.1.2. Karbonun Hibritleşme Tipleri

1.1.2.1. sp³ Hibritleşmesi

Uyarılmış durumdaki karbon atomunun elektron konfigürasyonundaki 2s orbitali, 2p orbitalinin üçüyle birleşebilir ve böylece Şekil 1.4' te şematik olarak gösterilmiş olduğu gibi dört adet hibrit orbitali oluşur. Bu şekilde oluşturulan dört adet bağın her biri kuvvetli σ bağıdır. sp³ hibritleşmesi yapmış karbon için elmas örnek verilebilir. Yani elmastaki tüm karbonlar birbirlerine kuvvetli sp³ (σ) bağları ile bağlıdır. Şekil 1.5 'te gösterilmiş olan bu bağlanma şekline tetrahedral geometri denir ve her bağın açısı 109,5 ° 'dir.



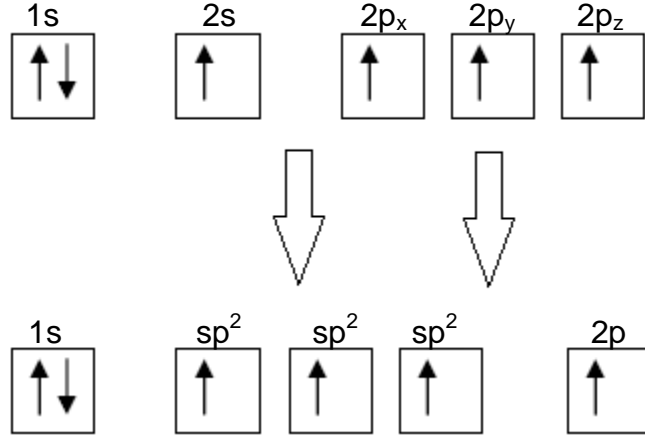
Şekil 1.4. sp^3 hibritleşmesi. Atomik orbitaller birleşir ve herbirinde birer çiftlenmemiş elektron bulunan dört adet sp^3 orbitali oluşur.



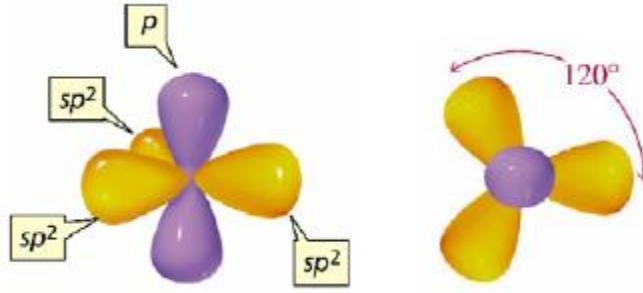
Şekil 1.5. sp^3 hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin tetrahedral geometri düzeni

1.1.2.2. sp^2 Hibritleşmesi

Uyarılmış durumdaki karbon atomunun elektron konfigürasyonundaki 2s orbitali, 2p orbitallerinin ikisiyle birleşir ve böylece üç adet hibrit orbitali oluşur. Bir adet p orbitali hibritleşme yapmadan Şekil 1.6' da şematik olarak gösterilmiş olduğu gibi bağ yapabilir. Karbonun bu şekilde hibritleşmesi ile oluşturulan üç adet sp^2 bağı diğer karbon atomlarıyla kuvvetli σ bağı yaparken, hibritleşme yapmayan 2p orbitali ise zayıf π bağı yapar. sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon için grafit örnek verilebilir. Yani grafitte bulunan tüm karbon atomları birbirlerine üç adet kuvvetli σ bağı ve bir adet zayıf π bağı ile bağlıdır. Şekil 1.7' de gösterilen bu geometriye trigonal planar geometri adı verilir.



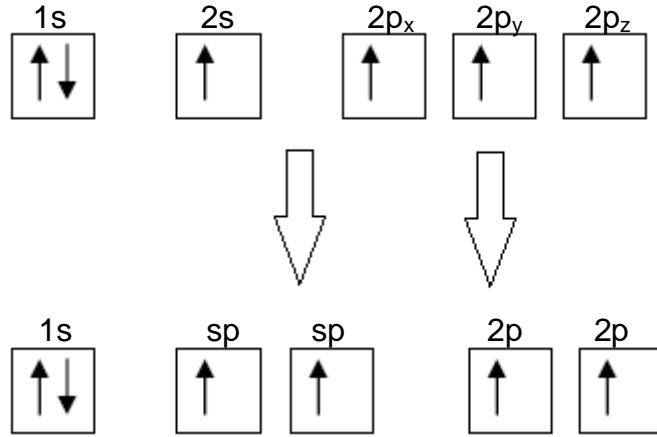
Şekil 1.6. sp^2 hibritleşmesi. Atomik orbitaller birleşir ve herbirinde birer çiftlenmemiş elektron bulunan üç adet sp^2 orbitali oluşur. 2p orbitallerinden birisi hibritleşme yapmaz.



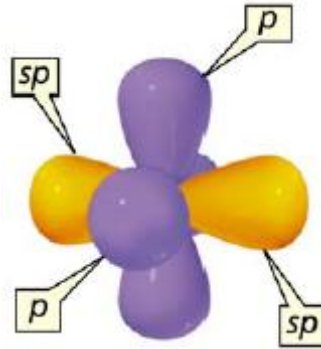
Şekil 1.7. sp^2 hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin trigonal planar geometri düzeni

1.1.2.3. sp Hibritleşmesi

Uyarılmış durumdaki karbon atomunun elektron konfigürasyonundaki 2s orbitali, 2p orbitallerinden yalnızca birisiyle birleşir ve böylece iki adet hibrit orbitali oluşur. iki adet p orbitali hibritleşme yapmadan Şekil 1.8' de şematik olarak gösterilmiş olduğu gibi bağ yapabilir. Karbonun bu şekilde hibritleşmesi ile oluşturulan iki adet sp bağı diğer karbon atomlarıyla kuvvetli σ bağı yaparken, hibritleşme yapmayan 2p orbitalleri ise zayıf π bağı yaparlar. sp hibritleşmesi yapmış karbon için asetilen örnek olarak verilebilir. Şekil 1.9' da sp hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin düzeni gösterilmiştir.



Şekil 1.8. sp hibritleşmesi



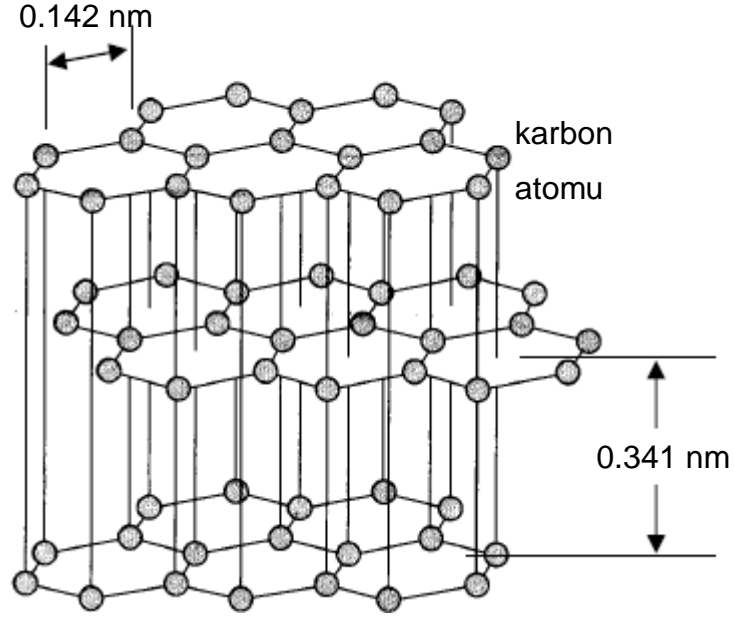
Şekil 1.9. sp hibritleşmesi durumunda karbon atomundaki orbitallerin düzeni

1.1.3. Karbonun Allotropları

1.1.3.1. Grafit

Grafit kararlı trigonal bağlanmış kristal yapıya sahiptir (Şekil 1.10). Karbon atomları üç adet sp^2 orbitalinden kaynaklanan üç adet σ bağı ve p orbitalinden kaynaklanan bir adet π bağı ile bağlanarak grafeni oluşturur. Grafit ise üst üste olan paralel grafen yüzeylerinin birbirlerine zayıf Van der Waals bağları ile bağlanmasından oluşur. Bu zayıf bağların kolay kırılması nedeni ile grafenler birbirleri üzerinde kolayca hareket ederek, grafitin kaygan bir yüzeye sahip olmasını sağlamaktadırlar. Grafitte düzlem içi bağ uzunluğu 0.142 nm iken, düzlemler arası uzaklık 0.341 nm 'dir. Grafit kapalı-hekzagonal kristal yapıya sahiptir. Tamamen sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşan grafit; mekanik olarak yumuşak, optik olarak mat, kimyasal olarak aktif ve elektriksel olarak iyi bir

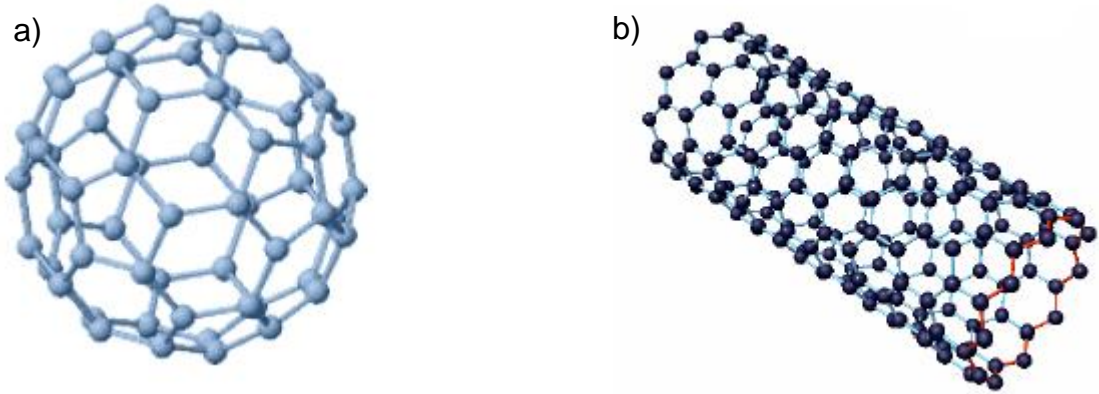
iletkenidir. Grafitin en önemli uygulamaları kurşun kalem uçları, elektrotlar ve katı yağlardır.



Şekil 1.10. Tamamen sp^2 hibritleşme tipinin bulunduğu karbon katmanlarından oluşan grafitin kristal yapısı

1.1.3.2. Fullerenler ve Karbon Nanotüpler

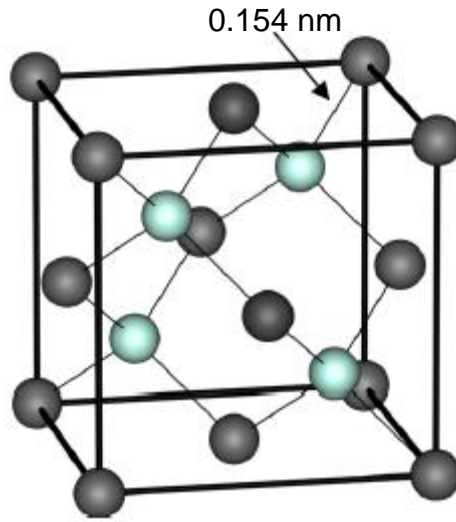
C_{60} olarak bilinen fullerenler, sp^2 hibritleşmesi yapmış olan altmış adet karbon atomunun üç adet σ bağı ve bir adet π bağı ile birbirine bağlandığı küresel örgü yapısına sahiptir (Şekil 1.11.a). Fulleren yapılarının alt kümesi olarak görülen karbon nanotüpler silindirik yapıya sahiptir (Şekil 1.11.b). Karbon nanotüpler bir silindir yüzeyine yerleşmiş grafenlerden oluşmaktadır.



Şekil 1.11. a) Fulleren ve b) karbon nanotüpün yapıları

1.1.3.3. Elmas

Elmas, karbon atomlarının yarı kararlı tetragonal bağlanması ile oluşmuş bir yapıdır ve yalnızca yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlarda sentezlenir. Elmasın birçok olağanüstü fiziksel özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Elmas, tüm malzemeler içinde en yüksek esneklik katsayısı ve ısı iletkenlik değerlerine sahiptir. Elmasın en yüksek sertlik limitini oluşturmasının nedeni, kimyasal bağlarıdır. Elmas, tamamen sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşur. Yani tüm karbon atomları birbirlerine dört adet kuvvetli σ bağı ile bağlanarak elması oluştururlar. Elmasın bağı uzunluğu 0.154 nm 'dir ve kristalografik yapısı, aralarında küp köşegeninin dörtte biri kadar mesafe olan birbiri içine geçmiş iki adet yüzey merkezli kübik örgüden oluşmaktadır (Şekil 1.12). Bu bağlar nedeniyle elmasın sertlik ve atom yoğunluğu, katılar içinde bilinen en yüksek değerlerdedir.



Şekil 1.12. Elmasın örgü yapısının şematik gösterimi

Polimerik karbon yapılar da çok yüksek oranlarda sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon atomu içerebilir. Ancak bu yapılardaki sp^3 hibritleşmelerinin çoğu C-H gruplarından oluştuğu için malzeme yumuşaktır. Elmasın en sık kullanıldığı yerler kesici aletler, aşındırıcı kaplamalar ve ziynet eşyalarıdır. Çizelge 1.1 elmasın tercih edilen özelliğine göre kullanıldığı bazı uygulamaları göstermektedir.

Çizelge 1.1. Elmasın bazı uygulamalar için tercih edilmesinde önemli olan özellikleri

Uygulama	Özellik
Aletler için sert kaplama	Yüksek sertlik
Aşındırıcı tanecik	Yüksek sertlik
Güneş gözlüğü camları	Yüksek sertlik, çizilmeye karşı dayanıklılık, optik geçirgenlik
Sabit disklerde uygulanan kaplamalar	Yüksek sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık
Saat koruyucuları	Yüksek sertlik, çizilmeye karşı dayanıklılık
Medikal alanında protezler ile ilgili uygulamalar	Yüksek sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık
Optik kaplamalar	Yüksek kırma indisi
Kızılaltı lazer pencereleri	Yüksek kızılaltı ışık geçirgenliği
Yarı iletken aygıtlar	Geniş bant aralığı
Isı tanklarında kullanılan yarı iletken aygıtlar	Yüksek termal iletkenlik

Elmas geleneksel yöntemlerle ancak çok yüksek basınç ve sıcaklıklarda hazırlanabilmektedir. Günümüzde ince elmas filmlerin hazırlanabilmesi CVD teknikleriyle mümkündür. Ancak kullanılan tekniklerin endüstriyel üretim için uygun olmaması ve büyütme sırasında kullanılan hidrokarbon gazlar nedeniyle hazırlanan filmlerin hidrojen içermesi tekniğin dezavantajıdır. Hidrojen içermeyen

elmas benzeri karbon filmler ise bu çalışmada da kullanılan kopartma tekniği ile oda sıcaklığında hazırlanabilmektedir. Hidrojen içeren karbon filmler hidrojen içermeyen filmlere göre mekanik olarak daha yumuşaktır. Dolayısıyla elmas benzeri mekanik özelliklerin iyileştirilebilmesi için hidrojen miktarının minimum seviyede tutulması önemlidir.

1.1.4. Amorf Karbon (a-C) ve Hidrojenlenmiş Amorf Karbon (a-C:H)

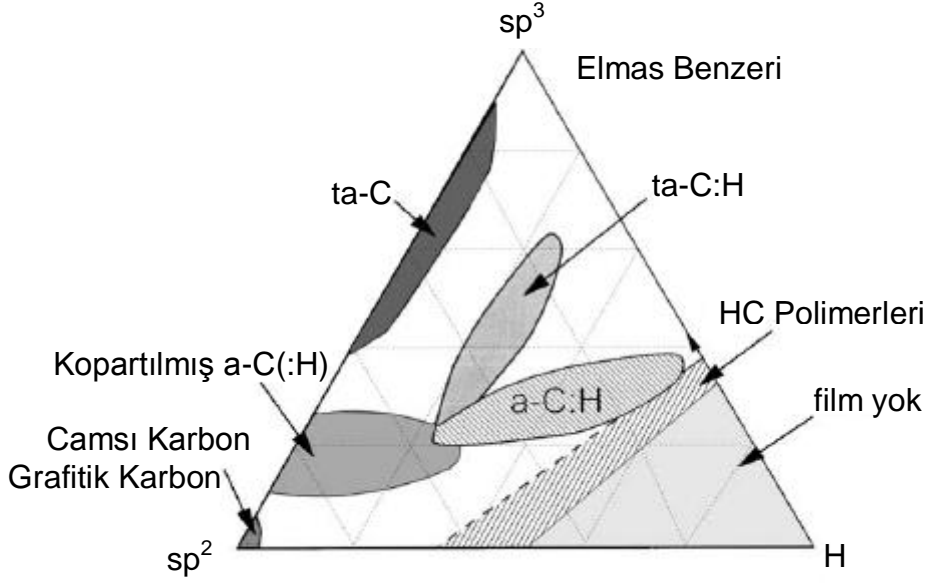
Elmas ve grafitin yanısıra karbon, amorf bir faz da oluşturabilir. Elmas, grafit ve polimerik fazların kontrollü olarak biriktirilmesiyle amorf karbon (a-C) elde edilebilir. Bu aşamada elmas benzeri karbon (DLC) ile amorf karbonun yakın ilişkisinin incelenebilmesi için Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından verilen genel tanımlamalar kullanılacaktır.

Elmas Benzeri Karbon: "Elmas benzeri karbon (DLC) filmler belirli miktarlarda sp^3 hibritleşmesi yapmış karbon atomu içeren ve bir miktar da hidrojen içerebilen **sert, amorf filmlerdir**. Bu filmler, büyütme koşullarına bağlı olarak tamamen amorf olabileceği gibi, elmas kristalitleri de içerebilirler. Bu malzemeler, üç boyutlu tamamen kristalin bir elmas örgüsüne sahip oldukları kanıtlanmadığı sürece elmas olarak adlandırılmazlar."

Amorf Karbon: "Uzun erimde kristal düzenine sahip olmayan karbon malzemelerdir. Kısa mesafeler için düzenden bahsedilebilir ancak, atomların arasındaki mesafelerde ve/veya bağların arasındaki açılarda grafit ve elmas örgülerine göre sapmalar olacaktır."

Elmas benzeri karbon için verilen tanımlamaya göre IUPAC, sert amorf filmler ile elmas benzeri karbon filmleri eşdeğer olarak değerlendirmektedir. Bu tez çalışması kapsamında sert amorf karbon filmlerin sentezlenmesi istendiği için, tezin bu kısmından itibaren amorf karbon yerine elmas benzeri karbon (DLC) ifadesi kullanılacaktır.

DLC filmlerin ağında üç tip hibritleşmenin üçü de farklı oranlarda bulunur. Şekil 1.13' de sp^2 ve sp^3 bağlarının ve hidrojen miktarının fonksiyonu olarak karbonun faz diyagramı gösterilmiştir. Diyagramdan da görüldüğü gibi amorf karbon üç saf fazın karışımından oluşmaktadır.



Şekil 1.13. Karbon atomunun hibritleşme tipinin fonksiyonu şeklindeki faz diyagramı [1]

Diyagramın sol alt köşesinde sp^2 bağlı karbon oranının yüksek olduğu camsı karbon veya grafitik karbon yapılar yer alırken, hemen yukarısında düzensiz grafitik yapılar içeren amorf karbon (kopartma tekniği kullanılarak büyütülmüş a-C(:H)) yer almaktadır. Diyagramın sağ alt köşesinde hidrojenin bol miktarda bulunduğu film oluşturulamayacak bölge ve onun hemen yukarısındaki bölgede ise hidrokarbon polimerleri yer almaktadır.

Elmas benzeri özelliklerin elde edilebilmesi için, sp^3/sp^2 oranının büyük olduğu amorf karbon filmlerin hazırlanması gerekmektedir. Diyagramda görülen kopartma ile hazırlanmış a-C(:H), a-C:H ve ta-C:H bölgelerinde elmas benzeri özellikler etkindir. Amorf karbon filmlerde sp^3/sp^2 hibritleşme oranının çok büyük olduğu durumda sp^3 hibritleşmesi baskın olduğundan, bu filmler tetrahedral amorf karbon (ta-C) olarak adlandırılır [2]. Diyagramın en üst noktasında da saf sp^3 bağı içeren elmas yapı görülmektedir. Üçgenin tepe noktasına doğru gidildikçe yapı içerisindeki sp^3/sp^2 bağı oranı arttığından, elmas benzeri özelliklerde artış gözlenecektir.

Uygulamalar açısından ilgi çekici mekanik özelliklerinin yanında oda sıcaklığında yarıiletken olan DLC filmler önemli optik ve yüzey özelliklerine de sahiptir. Bu özellikler yapıya, yani sp^3/sp^2 oranına ve hidrojen miktarına kuvvetli bir şekilde

bağlıdır. DLC kimyasal ve termal olarak kararlı bir malzeme olarak bilinmektedir. Ancak filmler 400 °C' ye ve daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında önemli miktarlarda hidrojen ve CH_x grubu kaybı görülür. Çizelge 1.2' de amorf veya kristal yapıda olan karbon malzemeler için bazı önemli fiziksel parametreler verilmiştir

Çizelge 1.2. Elmas, grafit, C₆₀ ve polietilenin temel özelliklerinin diğer amorf karbonlarla kıyaslanması [1]

MALZEME	Yoğunluk (g/cm³)	Yasak Enerji Aralığı (eV)	Sertlik (GPa)	sp³ (%)	H (%)
Elmas	3.515	5.5	100	100	0
Grafit	2.267	0	-	0	0
Polietilen	0.92	6.0	0,01	100	67
C₆₀	-	1.6	-	0	0
Camsı Karbon	1.3-1.55	0.01	3	0	0
Buharlaştırılarak Hazırlanmış Karbon	1.9	0.4-0.7	3	0	0
Kopartmayla Hazırlanmış Karbon	2.2	0.5	10	5	0
ta-C	3.1	2.5	80	80-88	0
Sert a-C:H	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20	40	30-40
Yumuşak a-C:H	1.2-1.6	1.7-4	<10	60	40-50
ta-C:H	2.4	2-2.5	50	70	30

Hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) filmler, polimerlerden önemli ölçüde daha sert ve daha yoğun olan, % 10-50 miktarlarında hidrojen içeren karbon malzemelerdir [3,4]. Bu malzemelerin sertlik değerleri en sert metallere bile daha yüksektir. Ancak hidrojenizasyon DLC malzemelere göre sertlik değerleri daha düşüktür. Çünkü hidrojenin DLC yapısına katılmasıyla birlikte karbon ağının sertliği azalır ve böylece yoğunluk ve mekanik direnç nispeten daha düşük değerlerde olur. Karbon ağına hidrojenin eklenmesi optik bant aralığı ve elektriksel direnç gibi film özelliklerini kuvvetli bir şekilde etkilemektedir. Hidrojenlenmiş amorf karbon filmler kimyasal buhar biriktirme teknikleriyle metan veya asetilen gibi hidrokarbonların plazmada ayrıştırılması ile hazırlanabilirler. Fiziksel bir buhar biriktirme tekniği olan kopartma tekniği kullanıldığında ise, neredeyse hiç hidrojen içermeyen DLC filmler hazırlanabileceği gibi, film büyütme sırasında ortama sızdırılan hidrojen gazının miktarı kontrol edilerek hidrojenlenmiş amorf karbon filmler de hazırlanabilir.

DLC filmlerin üstün mekanik özelliklerine ilişkin olarak sertlik ve esneklik modülü değerleri çok yüksek olabilir ve filmdeki sp^3 oranı ile kontrol edilebilir. DLC filmlerin sertlik değerleri 10-40 GPa arasında değişmesine rağmen, filmlerdeki ağ yüzünden 0.5-7 GPa arasında değişen sıkıştırıcı bir iç stres oluşur [5]. Bu yüksek stres hazırlanan DLC filmlerin kalınlıklarına bir sınır getirdiği için önemli bir dezavantajdır. Amorf ağıdaki mikro gerinimlerin toplamı genel bir sıkıştırıcı strese neden olur. Bu stres filmin alttaşı yapışmasını zorlaştıracak gerinimlerin ortaya çıkmasına ve çatlakların oluşmasına neden olacak kadar büyüktür. Genelde 500 nm' den daha kalın olan DLC filmlerin üzerindeki stres o kadar büyüktür ki filmler bütünlüğünü kaybedip alttaştan dökülebilirler. Söz konusu stresi azaltmak için filmler N, Si veya bazı metaller ile katkılanabilmekte ve/veya tavlanmaktadır [6,7]. Ancak bu işlemler genellikle sertlik ve elastik modülü değerlerini düşürürler. Filmdeki stresi düşürmenin bir başka yolu ise, önce alttaş üzerinde tampon bir tabaka (Ti,Cr) oluşturulması ve DLC filmin bu tabaka üzerinde biriktirilmesidir [5].

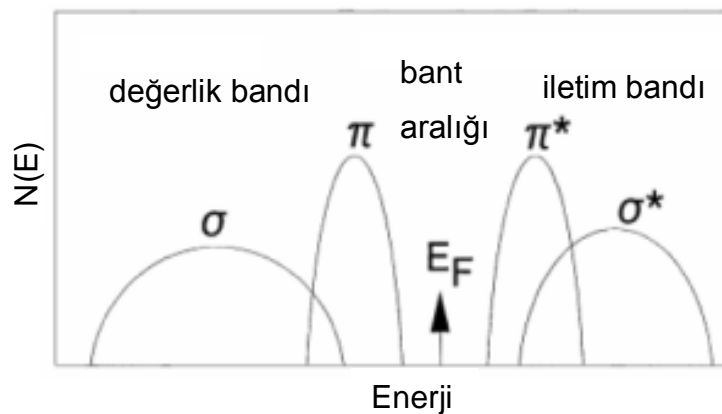
Hidrojen içeren DLC filmlerin sürtünme ve aşınma katsayısı değerleri düşük olduğu için çoğunlukla tribolojik uygulamalarda kullanılır. DLC filmlerin sürtünme katsayısı değerleri 0.05' e kadar azaltılabilmiş, vakumda ölçüldüğünde 0.01' den daha küçük değerler dahi elde edilebilmiştir [8]. Bu nedenle DLC, sıvı yağların kullanımının uygun olmadığı uygulamalarda katı yağ olarak değerli bir malzeme

olarak göze çarpmaktadır. Fiziksel ve kimyasal aşınmaya karşı direncinin iyi olmasının yanında, DLC aynı zamanda hidrofobik bir malzemedir. Film yüzeyine yerleşen C-H grupları, bir su damlası ve film yüzeyi arasındaki temas açısı ile parametrize edilen ıslanabilirliği azaltır. DLC tipik olarak 55-70° arasında değişen bir temas açısına sahiptir. Temas açısı film içerisine Fe veya Al gibi metaller katkılanarak arttırılabilir. Al-DLC filmlerinin temas açılarının 100°' den daha büyük olduğu bilinmektedir [9].

Yüzey pürüzlülüğünün çok düşük olması, DLC filmlerin koruyucu kaplama uygulamalarındaki kullanımı için çok uygundur. DLC tabakaları düz ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Kopartma tekniği ile hazırlanan DLC filmler için AFM ölçümlerinden elde edilen RMS yüzey pürüzlülük değerleri 0.05 nm' den daha küçüktür [10]. Bu gözlem DLC filmlerin tribolojik özelliğinin, istatistiksel ortalama olarak düz bir yüzey kalınlığının yalnızca bir atom boyutu kadar olabileceği şekilde iyileştirilebileceğini göstermektedir.

1.1.5. Karbonun Durum Yoğunluğu

Şekil 1.14' te enerjinin fonksiyonu olarak gösterilen karbonun durum yoğunluğu $N(E)$, yapı içerisinde oluşturulan bağlar ile açıklanabilir. Tüm karbonlarda ve C-H bağlarında bulunan σ bağları, değerlik bandında dolu σ durumlarını, iletim bandında ise boş σ^* durumlarını oluştururlar. Bu durumlar geniş bir σ - σ^* aralığı ile ayrılmıştır. σ durumlarına benzer olarak, sp^2 ve sp bölgelerindeki π bağları, Fermi düzeyinin yakınında yer alan dolu π durumlarını ve boş π^* durumlarını oluştururlar. Buradaki π - π^* aralığı, σ - σ^* aralığına göre çok daha küçüktür.



Şekil 1.14. σ ve π durumlarının şematik olarak gösterildiği karbonun durum yoğunluğu [5]

Durum yoğunluğu konfigürasyonuna göre sp^2 bölgelerinin düzenlenişi, amorf karbonun elektronik özelliklerini ve optik bant aralığının oluşumunu belirleyen, çok kritik bir faktördür. DLC filmlerin optik bant aralığı filmlerdeki sp^2 oranına bağlıdır ve bu oran arttıkça optik bant aralığı küçülür. Optik bant aralığı sp^2 durumlarının kümelenmesine ve yönelimine kuvvetli bir biçimde bağlıdır. Küme modeline [11] göre, sp^2 bölgeleri, mekanik özellikleri kontrol eden sp^3 bağlarından oluşan ağına gömülmüştür. Bu model ile birlikte Huckel yaklaşımı, amorf karbonun elektronik yapısı ve bağlanmalarının basitçe açıklanabilmesine imkan vermektedir. Bu yaklaşıma göre, σ ve π durumları farklı enerjilerde buldukları için ayrı ayrı ele alınırlar. σ ve π bağlarını oluşturan elektronların orbitalleri yönelim olarak birbirlerine ortogonal olduğu için zayıf bir etkileşim içindedirler.

1.2. DLC Filmlerin Büyüme Mekanizması

DLC oluşumu için denge durumundan çok daha farklı koşulların oluşturulması gereklidir ve DLC doğada kendiliğinden bulunmaz. Büyütme koşullarının kontrol edilmesi ile karbon mikroyapılarının kullanım alanları genişletilebilmektedir. Kristal yapıda olmamasına rağmen DLC, elmasa benzer mekanik özellikler gösterir. Bununla birlikte üretim maliyetinin nispeten düşük olması ve kullanılan büyütme tekniklerinin çeşitliliği, bu malzemeyi sayısız uygulamaları nedeniyle teknoloji ve endüstri için ilgi çekici kılmaktadır.

Elmas benzeri özelliklere sahip amorf karbon filmlerin (DLC) elde edilebilmesi için, mekanik özellikleri belirleyici olan C-C sp^3 bağlarının sayısının artırılması gerekir. sp^3 bakımından zengin olan DLC filmlerin üretilebilmesi için, film büyütme işlemi sırasındaki iyon bombardımanı enerjisi önemlidir [2,12]. Yüksek sp^3/sp^2 oranlarına ulaşabilmek için 100 eV civarında C^+ iyon enerjileri gerekmektedir. Önceki yıllarda DLC film büyürken, sp^2 bölgelerine uygulanan tercihli kopartma işlemi sp^3 miktarını artıran temel mekanizma olarak bilinmekteydi [13]. Daha sonra Lifshitz ve çalışma arkadaşları [14], DLC filmlerin büyüme işleminin yüzey-altı olduğunu gözlemlemişlerdir. Söz konusu alt-ekim modeline göre, DLC' nin bir alt-yüzey katmanda kademeli olarak yoğunlaştığı göz önüne alınır. Bu alt-yüzey katman, enerjik iyonların nüfuz etmesi sonucu yarıkararlı sp^3 bölgelerinin oluşması ile ilişkilendirilir. Nüfuz etme eşik enerjisi E_p ' nin yaklaşık değeri eşitlik (1) ile verilir ve yer değiştirme eşik enerjisine (E_d) bağlıdır.

$$E_p \approx E_d - E_B \quad (1)$$

E_d yüzeye gelen iyonun bağlı durumdaki bir atomun yerini değiştirebilmesi ve böylece daimi bir boşluk-arayer çifti yaratması için gerekli olan enerjidir. E_p , karbonun süblimleşme veya tutunma enerjisi olarak da bilinen yüzey bağlanma enerjisine de (E_B) bağlıdır ($E_B \cong 7,4$ eV). Yüzeye gelen nötr ve düşük enerjili iyonlar içeri nüfuz etmezler ve film yüzeyine çarptıkları noktalarda kalabilirler. Böylece dış kısımda sp^2 yönünden zengin bir katman oluşur. Dahası, belli bir enerji sınırını aşarak yüzey altına giren yüksek enerjili iyonların, enerji kaybederek sıcaklık arttırma prosesi ile yüzeydeki daha kararlı sp^2 durumlarına gevşemesi de mümkün olduğundan yüzey popülasyonu artar.

E_p enerjisinden daha büyük bir E enerjisi ile yüzeye gelen iyonlar için nüfuz etme oranı (f), eşitlik (2) ile verilir [1].

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{E-E_p}{E_s}\right) \quad (2)$$

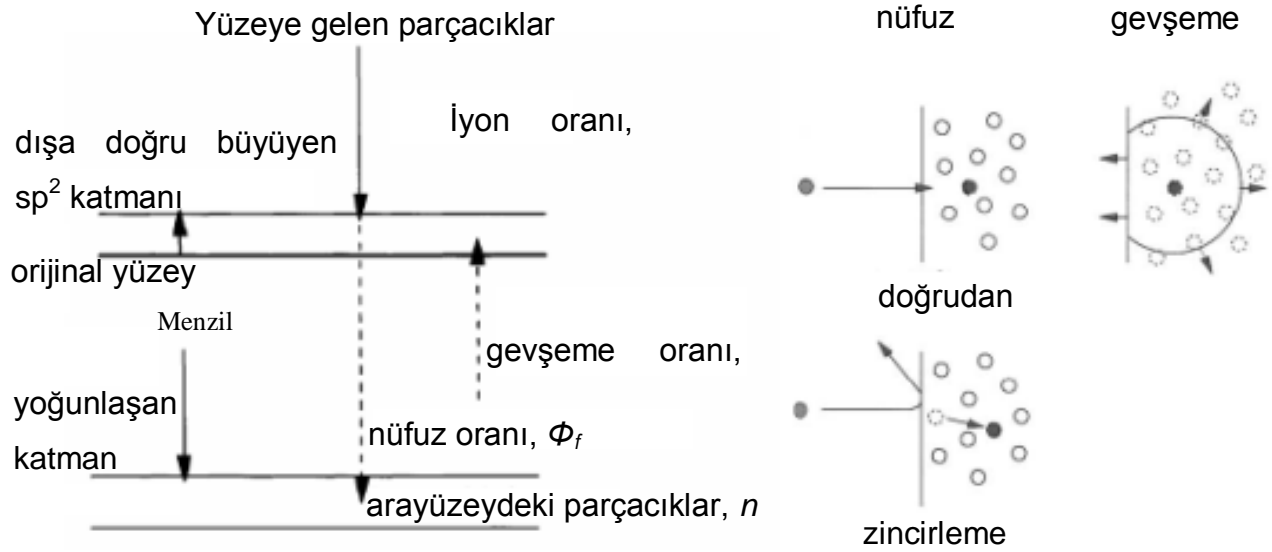
Burada E_s bir sabittir. Verilen nüfuz etme olasılığı göz önüne alındığında, amorf karbon için alt-ekim ile oluşturulan katmanın yoğunluğu, grafitte göre eşitlik (3) 'te verilen oran kadar daha fazla olacaktır.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{f\Phi}{1-f\Phi+\beta} \quad (3)$$

Burada ρ , sp^2 bağlı karbonun yoğunluğu, $\Delta\rho$ sp^2 bağ yoğunluğundaki artış, Φ E_i enerjili iyonların oranı iken, β ise termal artış sürecinin gevşeme katsayısıdır ve eşitlik (4) ile verilir.

$$\beta \approx 0.016 \left(\frac{E_i}{E_0}\right)^{5/3} \quad (4)$$

Burada E_i iyon enerjisi, E_0 ise difüzyon aktivasyon enerjisidir. Şekil 1.15' te bu iki durumlu model için temel süreçler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.15. a) Alt-Ekim prosesinin şematik olarak gösterimi ve b) Alt-Ekim modelindeki temel prosesler [1]

Alt-ekim modeline göre gelen iyonlar, doğrudan veya zincirleme prosesleri ile dolaylı olarak film yüzeyinin içerisine nüfuz edebilirler. Yoğunlaşan bir bölgedeki stresin sıcaklık artışıyla gevşemesi, atomları sp^3 bölgesinden sp^2 bölgelerine doğru iter. Yüzeğe gelen iyonlardan kaynaklanan termal enerji genişleyen bir cephe vasıtasıyla iyonun etrafına yayılır. Bu süreçteki sıcaklık eşitlik (5) ile verilebilir [15]:

$$T(r, t) = \frac{Q}{c(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (5)$$

Burada r etki noktasına olan uzaklık, t etki anından itibaren geçen zaman, D termal yayınlılık (diffusivity), c termal kapasite ve Q ise E_i enerjisi ile yer değiştirmeler sırasında harcanan enerji arasındaki farktır.

Hidrojenlenmiş amorf karbon (a-C:H) filmlerin büyütülmesinde iyon enerjisi kritik bir rol oynamaktadır. a-C:H filmler kopartma tekniği ile ortama hidrojen gazı ilave edilerek veya CVD tekniği ile metan, asetilen gibi hidrokarbon gazlarının plazmada ayrıştırılması ile elde edilebilirler. Bu bağlamda alt-ekim modeli hala geçerlidir. Buradaki tek önemli nokta, yüzeyden içeriye artık karbon ile birlikte hidrokarbon iyonlarının da nüfuz edişidir. DLC üretimi amorf fazın korunması için oda sıcaklığında gerçekleştirilmelidir [5]. Alttaş ısıtma işlemi plazmadan gelip yüzeye

çarpan türlere ekstra enerji sağlayan bir termal mekanizmadır. Alttaş üzerinde biriktirilen atomlar bu termal enerjiyi, denge durumlarına ulaşana kadar yüzey üzerinde yayılarak harcarlar. Karbon için en kararlı durum sp^2 hibritleşme tipi olduğundan, yüksek sıcaklıkta hazırlanan filmlerde düzenli, kristalin grafit yapılar gözlenebilir.

Alttaşa uygulanan besleme geriliminin DLC filmlerin mekanik, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde etkileri olduğu bilinmektedir [16]. İyon enerjisi besleme gerilimi ile sınırlandırıldığı sürece, sp^3 miktarı katot (kopartılan hedef) - alttaş tutucu arasındaki gücün kontrol edilmesiyle değiştirilebilir.

1.3. DLC Film Büyütme Teknikleri

a-C ince filmlerin hazırlanması için çok çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları laboratuvar çalışmaları için yeterli iken, bazıları endüstriyel üretimde tercih edilmektedir. Büyüyen katmanların kirliliklerinin minimum seviyede tutulması istendiği için, tüm büyütme teknikleri düşük temel basınçlar gerektirmektedir. DLC film büyütme için kullanılan farklı metotlar üç karakteristik özelliğe sahiptir [17].

i) Reaktif türlerin kaynağı olarak plazma kullanılır.

ii) Alttaş genellikle oda sıcaklığı civarında tutulur. En azından proses boyunca klasik CVD tekniklerinde olduğu gibi yüksek bir alttaş sıcaklığına ihtiyaç yoktur.

iii) Film büyütme işleminde enerjik parçacıklar (iyonlar ve/veya radikaller) bulunur.

DLC filmlerin hazırlanması için, iyon demeti yardımı ile büyütme, kütle seçici iyon bombardımanı yöntemi, kopartma, katodik ark buharlaştırma, lazerle buharlaştırma ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) gibi büyütme teknikleri kullanılmaktadır.

1.4. DLC Film Konusundaki Araştırmaların Güncel Durumu ve Gidişatı

Oda sıcaklığında hazırlanan amorf karbon filmlerin birçok elmas benzeri özellik gösterdiği ilk olarak 1971 yılında uzay bilimi alanında çalışan iki araştırmacı, Aisenberg ve Chabot tarafından bildirilmiştir [18]. O zamandan beri çeşitli ülkelerde bulunan araştırmacılar tarafından bu malzeme anlaşılmasına çalışılmakta ve gün geçtikçe kullanılabileceği yeni uygulamalar ortaya çıkmaktadır. Elmas benzeri amorf karbon malzemeler, çizilmeye dayanıklı, sert kaplamalar olarak uygulamalarda eskiden beri yaygın olarak kullanılmıştır. Sert amorf karbon (DLC:H, ta-C:H, ta-C) malzemeler ile ilgili yapılmış olan çalışmalar, bu tür filmlerin

anlaşılması ve üretilmesi için gerekli olan bilgilerin kazanılmasını ve pekiştirilmesini sağlamıştır [19].

Günümüzde amorf karbon malzemelerin içinde bulunduğu pazar hızlı bir şekilde büyümekte ve hali hazırda yaklaşık olarak bir milyar dolar değerinde bir endüstriden bahsedilmektedir [20]. Amorf karbon filmlerin kullanılmakta olduğu en yaygın uygulamalardan birisi, manyetik depolama aygıtları için hazırlanan, yüksek fiziksel ve kimyasal aşınma direncine sahip olan koruyucu kaplamalardır [19,20]. Sert amorf karbon filmler (DLC:H, ta-C:H, ta-C), örnek olarak polikarbonat güneş gözlükleri, jilet bıçakları, takım tezgahları ve otomobil parçalarında kullanılmaları için düşük sürtünme gösteren ve çizilmeye karşı dayanıklı olan kaplama uygulamalarında tercih edilmektedirler [19-21]. Yüksek sertlik ve düşük sürtünme özelliklerinin yanında, söz konusu amorf karbon formlarının aynı zamanda sıvı geçirmeyen özellikte oldukları ve kimyasal kararlılık gösterdikleri de bildirilmiştir. Bu özellikleri ile amorf karbon filmler kimyasal aşınmaya ve difüzyona izin vermediği için, yapay kalp vanaları ve eklem implantları gibi biyolojik uygulamaları içeren araştırmalara konu olmuştur [22-25].

Sert amorf karbon malzemeler çok geniş bir uygulama alanına sahip olduğu için, malzemenin mekanik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar, akademiden endüstriye doğru kaymış durumdadır [20]. Günümüzde birçok ülkede, belirli uygulamaların gereksinimlerinin karşılanabilmesi amacıyla sert amorf karbon kaplamaların optimize edilmesi yönündeki çalışmalar endüstriyel kurumlar tarafından yürütülmektedir.

Amorf karbonun üstün mekanik özelliklerinin yanı sıra, kızılaltı bölgedeki optik geçirgenliği, geniş optik bant aralığına sahip olması ve kırma indisinin geniş bir aralıkta (1.4-2.8) kontrol edilebilmesi, malzemeyi optik uygulamalar için de ilgi çekici kılmaktadır [26]. Ayrıca literatürde amorf karbonun mekanik özellikleri ile ilgili detaylı olarak yapılan birçok çalışma mevcut iken malzemenin optik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar daha az ve uygulamaya özgüdür. Malzemenin optik ve yapısal özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesi ve büyütme koşullarına bağlı olarak bu özelliklerin değişiminin incelenmesi yönünde yapılan temel çalışmalarda eksiklikler bulunmaktadır. Amorf karbonun optik kaplama uygulamalarındaki potansiyelinin tamamen anlaşılabilmesi ve kullanılabilmesi için kapsamlı bir temel çalışma gereklidir.

1.5. DLC Filmlerin Kullanıldığı Bazı Uygulamalar

DLC filmlerin tercihen sert ve tribolojik kaplama olarak en sık kullanıldığı alanlardan birisi otomotiv endüstrisidir [27]. DLC, otomotiv endüstrisinde imal edilen parçaların kayganlıklarının önemli olduğu uygulamalarda, özellikle düşük sürtünme ve yüksek aşınma direncine sahip kaplamalar olarak tercih edilmektedir [28]. Otomotiv uygulamalarında motor parçalarındaki sürtünmeden kaynaklanan güç kaybını en az seviyeye indirerek enerji tasarrufu sağlamaktadır. DLC sahip olduğu yüksek sertlik ve aşınma direnci ile, kesici ve aşındırıcı malzeme imalatında da kullanılmaktadır.

DLC filmler optik depolama aygıtlarında, disk ve kaydırıcıyı kafa çarpmalarından koruma amaçlı olarak da kullanılmaktadırlar [29]. Bunun için filmin sahip olması gereken özellikler, düşük aşınma hızı ve kaydın yapıldığı dalgaboyunda katmanın geçirgen olmasıdır. Bunun için stres değerleri düşük ve geniş bir bant aralığına sahip olan sert filmler hazırlanmalıdır. Bu özellikler büyütme koşullarına bağlı olan sp^2/sp^3 oranı ve yapı içerisindeki hidrojen konsantrasyonunun kontrol edilmesiyle sağlanabilmektedir.

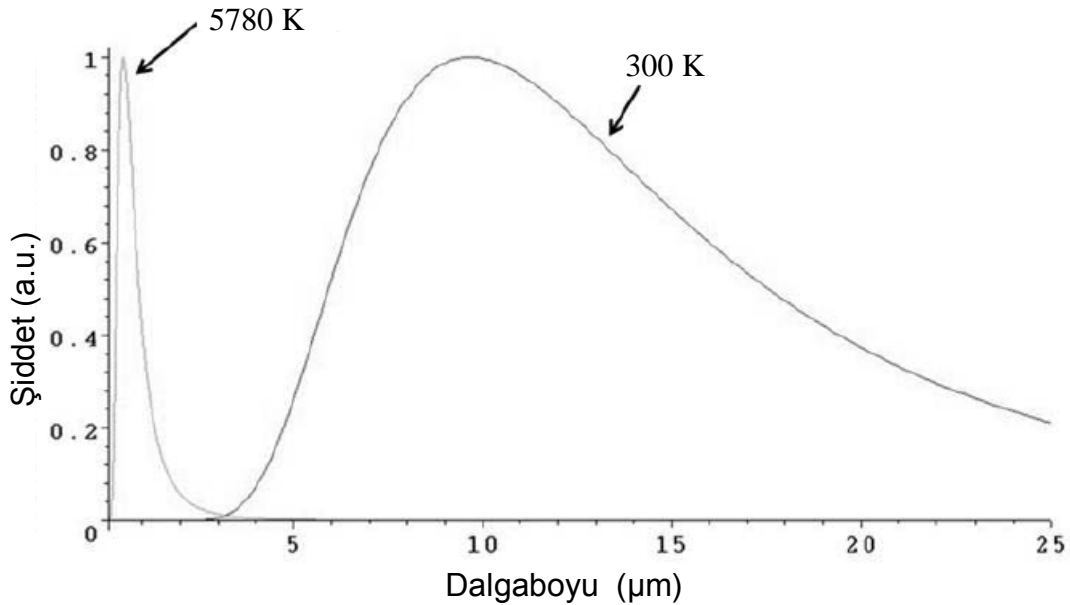
DLC filmler kızılaltı (IR) bölgedeki yüksek geçirgenlikleri ile IR optiğinde yüzey koruyucu uygulamalarda kullanılabilirler [30]. Yapılan son çalışmalar DLC filmlerin yarıiletken özellik göstermesi ve Si bazlı pillere göre maliyetinin daha düşük olması nedeni ile fotovoltaik uygulamalarda avantaj sağlayabileceğini göstermiştir [31].

DLC filmlerin sp^2 ve sp^3 fazlarından kaynaklanan iki durumlu yapısı, filmlerin elektronik anahtarlar ve hafıza uygulamalarında da kullanılabileceği fikrinin ortaya atılmasına neden olmuştur. Ohmik ısıtma ile yalıtkan özellik gösteren elmas benzeri (sp^3) bölgelerin, iletken olan grafit (sp^2) durumlarına dönüştürülmesi ile, DLC 'nin anahtar olarak kullanılması sağlanabilmiştir [32]. Yapılan bazı çalışmalarda sp^3 durumlarından sp^2 durumlarına geri dönüşümün ise ta-C kullanılarak mümkün olduğu gösterilmiştir, ancak filmde bozulmalar ile, aygıtta verim kaybı olması sorunu üzerinde hala çalışılmaktadır [33].

DLC filmler, sahip oldukları üstün tribolojik özellikleri ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle mikroelektromekanik sistemlerde de kullanılmaktadırlar. Bu uygulamalar için elmas benzeri özellikleri yüksek, sp^3 C-C bağ tipi baskın ve dolayısıyla yüzeyleri pürüzsüz ve düzgün olan filmler tercih edilmektedir [5].

DLC, kimyasal olarak kararlı olduğu için biyolojik uygulamalarda genel olarak kan ile temas halinde olan implantlarda, üstün tribolojik özellikleri nedeniyle de aşınmaları azaltma amaçlı vücudun eklem bölgelerinde kullanılmaktadır [5].

Geçirgen ısı aynası (Transparent Heat Mirror - THM) uygulamaları içinde kullanılması düşünülen DLC filmlerin optik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar hala sürdürülmektedir. THM uygulaması güneş ışığını geçiren, ancak orta kızılaltı bölgedeki ışığı yansıtan, optik seçici özelliğe sahip bir kaplamadır. Bu kaplamalar en yaygın olarak evlerde veya ticari binalarda enerji tasarrufu açısından büyük bir avantaj oluşturabilecek düşük yayıcı pencerelerde olmak üzere daha birçok uygulamada kullanılırlar. Düşük yayıcı pencereler kullanıldığında, evlerde ve ticari binalardaki ışımadan kaynaklanan termal enerji kayıplarının büyük oranda önüne geçilmesi ile enerji tüketiminin ciddi miktarlarda azaltılabileceği gösterilmiştir [34,35]. THM kaplama hazırlanırken dikkat edilmesi gereken husus, güneşten yayımlanan ışığın dalgaboyu spektrumunun oda sıcaklığındaki bir cisimden yayımlanan dalgaboyu spektrumundan farklı olmasıdır. Bu farkın nedeni, güneşin yaklaşık 5780 K sıcaklığında siyah cisim ışıması yapan bir kaynak olduğu ele alınırken, oda sıcaklığındaki bir cismin yaklaşık 300 K sıcaklığında siyah cisim ışıması yapan bir kaynak olarak düşünülmesi gerektiğidir. Şekil 1.16 'da güneş ve oda sıcaklığındaki bir cismin yaptığı ışımanın dalgaboyu spektrumları verilmiştir.



Şekil 1.16. 5780 K ve 300 K sıcaklıklarında bulunan siyah cisimlerin yaptığı ışımanın normalize gücünün dalgaboyuna bağlı değişimi

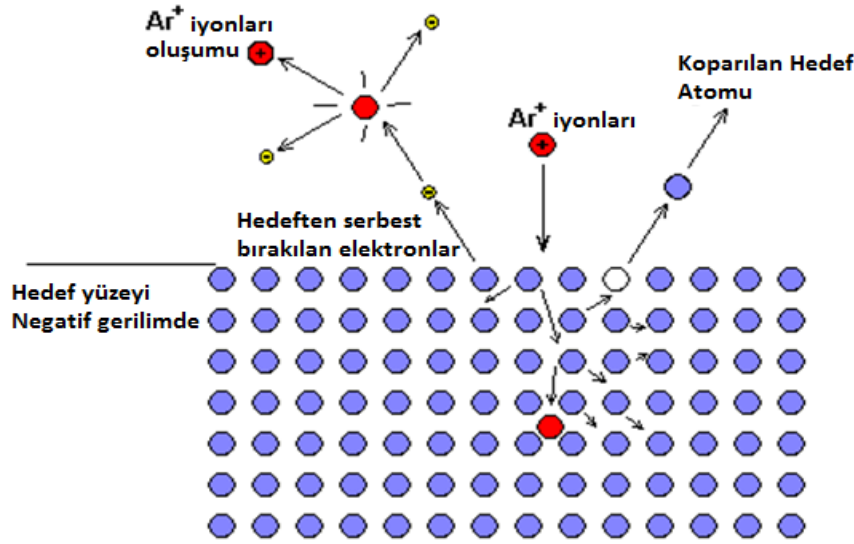
Şekil 1.16 incelendiğinde, güneşin yaptığı ışımadan kaynaklanan spektrumun piki 400-900 nm aralığında iken, 300 K sıcaklığındaki bir cismin yaptığı ışımadan kaynaklanan spektrumun pikinin 5-20 µm aralığına denk geldiği görülmektedir. Bu nedenle, etkin bir THM aygıtı tasarlanabilmesi için kaplamanın 400-900 nm aralığında yüksek geçirgenliğe, 5-20 µm aralığında ise yüksek bir yansıtma sahip olması gerekmektedir. Bunu yapabilmeyen yollarından birisi düşük soğurganlığa ve uygun kırma indisine sahip katmanların arasına ince bir geçiş metal katmanının sandviçlenmesidir. İnce metalik katman orta kızılaltı bölgedeki yüksek yansıtmayı sağlarken, soğurganlığı düşük olan dış katmanlar ise tam yansıtmasız kaplama olarak güneş ışığının geçirilmesini sağlarlar. Düşük soğurganlığa sahip olan dış katmanların sahip olması gereken diğer özellikler, orta kızılaltı bölgedeki ışığa karşı soğurgan olmamaları ve böylece orta kızılaltı bölgenin ince metalik katmandan yansıtılmasına izin vermeleri, ayrıca metalik filmin çizilmesini ve oksitlenmesini önleyebilecek kadar da yüksek bir sertliğe sahip olmalarıdır.

Bant aralığı geniş olan malzemelerin çoğu yukarıda bahsedilen gereksinimleri karşılayamadığı için, THM uygulamalarında tipik olarak farklı malzemelerden oluşan çok katmanlı yapıların kullanılması gerekmektedir. Şimdiye kadar kullanılan beş katmanlı yapılarda üç ayrı malzeme kullanıldığı için, maliyetinin çok yüksek olması ve ayrıca imalatının zor olması üretim süreçlerindeki dezavantajlarıdır [36]. DLC filmlerin THM kaplamalarda kullanımı yönünde motive edici olması, DLC filmin üstün mekanik ve ayarlanabilen optik özelliklerinin eşsiz kombinasyonları nedeniyledir. Bu özellikleri ile DLC filmler, THM uygulamalarında hem tam yansıtmasız kaplama, hem de koruyucu kaplama olarak kullanılabilirler. Ayrıca, DLC filmlerin deney koşullarına bağlı olarak optik özelliklerinin ayarlanması ile görünür ve orta kızılaltı bölgede çok iyi optik geçirgen özellik gösterdiği bilinmektedir [37,38]. Bu özellikleri DLC filmleri şimdiye kadar çok yaygın olarak kullanıldıkları tribolojik uygulamaların yanında, optik uygulamalar için de aday bir malzeme yapmaktadır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. DC Magnetron Kopartma Sistemi

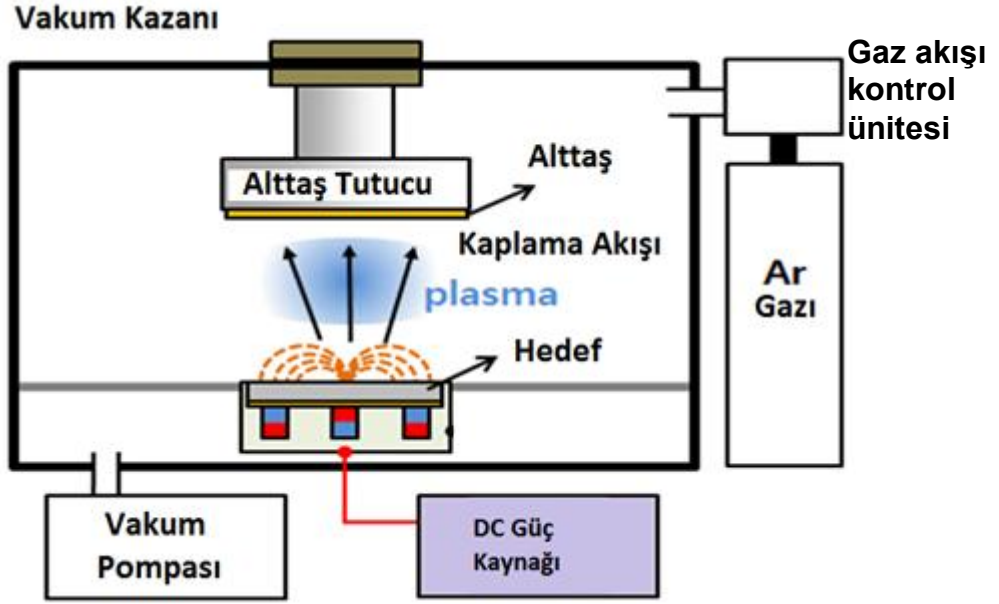
DLC filmlerin hazırlanmasında kullanılan DC magnetron kopartma sisteminde kopartma gazı olarak argon gazı (Ar) kullanılmıştır. Vakum sistemine sızdırılan Ar atomları serbest elektronlarla etkileşime geçerler. Bu etkileşim sonucunda Ar atomları Ar^+ iyonlarına dönüşür. Ar^+ iyonlarını hedef malzemeye çekebilmek için, hedef malzemeye negatif gerilim uygulanır. Böylece Ar^+ iyonları hedef malzemeye çarptırılır. Hedefin enerjik Ar^+ iyonları ile bombardıman edilmesi ve bu sırada gerçekleşen momentum transferleri ile, hedeften atom veya iyonlar saçılır. Bu olay kopartma olarak isimlendirilir (Şekil 2.1). Birkaç çeşit kopartma tekniği mevcuttur.



Şekil 2.1. Kopartma işleminin şematik gösterimi.

Kopartma teknikleri içindeki en basit model DC diyot kopartma tekniğidir. Bu teknik anot ve katot olmak üzere iki adet elektrot içerir. Hedef malzeme katoda, üzerine film kaplanacak olan alttaş ise anoda yerleştirilir ve Ar gazı yardımı ile hedef atom/iyonlarının kopartma işlemi gerçekleştirilir. Hedef malzemenin koparılan atom veya iyonlar alttaş yüzeyinde ince film oluşturmak üzere biriktirilir. Bu sistem metaller için uygundur. Kopartma sistemlerini daha verimli hale getirebilmek için hedef malzemenin altında konumlandırılmış mıknatıslardan faydalanmak mümkündür. Bu yöntem magnetron kopartma yöntemi olarak adlandırılır (Şekil 2.2). Magnetron kopartma yönteminde, mıknatıslar kullanılarak katot yüzeyine yakın bölgede manyetik alan oluşturmak mümkündür. Böylece ortamda bulunan serbest elektronlar manyetik alanda tuzaklanır ve bu bölgede elektron yoğunluğu

artar. Ar ve elektron etkileşimleri bu bölge ile sınırlı kalacağı için daha düşük basınçlarda ve daha yüksek büyütme oranlarında film büyütme gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.2. DC Magnetron kopartma sisteminin şematik gösterimi

2.2. DLC Filmlerin Hazırlanması

DLC filmler, yarıçapı 2.5 cm ve kalınlığı 0.25 cm olan saf grafit (% 99.995) hedeften DC magnetron kopartma tekniği kullanılarak cam alttaşlar üzerinde hazırlanmıştır. Film büyütme süreci başlatılmadan önce vakum kazanı pompalanarak deney için uygun bir basınç seviyesi sağlanmıştır. Kullanılan pompalama sistemi ana hatlarıyla, birbirine seri bağlı bir mekanik pompa, bir yağlı difüzyon pompası ve sıvı azot tuzağından oluşmaktadır. Deneylerde vakum kazanının basıncı önce mekanik pompa kullanılarak difüzyon pompasının çalışma seviyesine getirilmiş (~20 mTorr) ve bu aşamadan sonra difüzyon pompası kullanılarak 2.0×10^{-6} Torr temel basınç seviyesi elde edilmiştir. DLC filmlerin optik, yapısal ve elektriksel özelliklerinin yanında, bağlanma ve yüzey özellikleri de incelenmiştir. Argon basıncı (P_{Ar}), alttaş sıcaklığı (T_s), hidrojen kısmi basıncının toplam gaz basıncına oranı $P_{H_2}/(P_{Ar}+P_{H_2})$, alttaşa uygulanan negatif besleme gerilimi (V_{nb}) gibi deneysel parametrelerin, DLC filmlerin özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Söz konusu parametrelerin film özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi için dört ayrı deney seti şeklinde DLC filmler hazırlanmıştır.

2.2.1. Alttaşların Hazırlanması

Çalışma basıncı, alttaş sıcaklığı ve alttaşlara uygulanan negatif besleme geriliminin etkisinin incelenebilmesi için hazırlanan DLC ince filmler cam alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. Hazırlanan filmlerin kaliteleri ve alttaş üzerine yapışmaları doğrudan alttaş temizliği ile ilgili olduğundan, alttaşlara vakum ortamına girmeden önce bir dizi kimyasal temizlik prosedürü uygulanmıştır. Vakum odasında bulunan tüm parçalar da film büyütme işleminden önce aynı şekilde temizlenmiştir. Alttaşların temizlenmesinde izlenen sıra řu şekildedir:

1. Alttaşlar, deterjanlı su dolu beherle ultrasonik temizleyiciden geçirilerek, varsa yüzeyindeki yağ kalıntılarının temizlenmesi sağlanır.
2. Alttaşlar, saf su doldurulmuş beherle ultrasonik temizleyicide durulanırlar. Alttaşların yüzeyinde deterjan kalıntısı kalmaması için işlem gerekirse 3-4 kez tekrarlanır.
3. Gerekli olduğu durumda alttaşlar, kimyasal aşındırma için asetikasit doldurulmuş beher içerisinde ultrasonik temizleyiciden geçirildikten sonra, tekrar saf su ile ultrasonik temizleyici kullanılarak durulanırlar.
4. Alttaşlar sırasıyla aseton ve alkol kullanılarak ultrasonik temizleyiciden geçirildikten sonra vakum odasına girmeye hazır hale gelmeleri için kurutulurlar.

2.2.2. Farklı Çalışma Basınçlarında Hazırlanan Filmler

Bu deney setindeki örnekler cam alttaşlar üzerinde oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Diğer tüm deney parametreleri sabit iken, kopartma gazı olan argonun basıncı değiştirilerek, argon basıncının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu deney setinin parametreleri izelge 2.1' de verilmiştir.

2.2.3. Farklı Alttaş Sıcaklıklarında Hazırlanan Filmler

Bu deney setindeki örnekler cam alttaşlar üzerinde, 50 mTorr argon basıncında hazırlanmıştır. Diğer tüm deney parametreleri sabit iken, alttaş sıcaklığı 25-300 C arasında değiştirilerek, alttaş sıcaklığının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu deney setinin parametreleri izelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri (y: yüzey direnci $R > 10 \text{ M}\Omega$ olan yalıtkan filmler)

Örnek Adı	T_{alttaş} (°C)	P (W)	V_{nb} (V)	P_(Ar) (mTorr)	Büyütme Oranı (A/s)	R (kΩ)	Süre (dk)
DLC_P1	25	62	0	2	1.2	500	35
DLC_P2	25	60	0	11	1.5	y	30
DLC_P3	25	62	0	20	1.4	y	30
DLC_P4	25	62	0	50	1.6	y	30

Çizelge 2.2. Farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri

Örnek Adı	T_{alttaş} (°C)	P (W)	V_{nb} (V)	P_{Ar} (mTorr)	Büyütme Oranı (A/s)	R (kΩ)	Süre (dk)
DLC_T1	25	62	0	50	1.6	y	30
DLC_T2	100	62	0	50	1.2	y	45
DLC_T3	200	63	0	50	1.4	y	35
DLC_T4	300	62	0	50	1.2	y	45

2.2.4. Farklı Negatif Alttaş Besleme Gerilimlerinde Hazırlanan Filmler

Bu deney setindeki örnekler cam alttaşlar üzerinde 50 mTorr Argon basıncında, oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Diğer tüm deney parametreleri sabit iken, negatif besleme gerilimi 0-75 V arasında değiştirilerek, besleme geriliminin film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu deney setinin parametreleri Çizelge 2.3' te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Farklı negatif besleme gerilimlerinde hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri

Örnek Adı	T _{alttaş} (°C)	P (W)	V _{nb} (V)	P _{Ar} (mTorr)	Büyütme Oranı (A/s)	R (kΩ)	Süre (dk)
DLC_B1	25	63	0	50	0.9	y	60
DLC_B2	25	63	-20	50	1.5	y	42
DLC_B3	25	62	-40	50	1.5	y	43
DLC_B4	25	62	-50	50	1.7	y	40
DLC_B5	25	62	-75	50	1.8	y	42

2.2.5. Çalışma Ortamına Farklı Kısmi Basınc Oranlarında Hidrojen Gazı Sızdırılarak Hazırlanan Filmler

Bu deney setindeki örnekler cam alttaşlar üzerinde, 50 mTorr Argon basıncında, oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Tüm deney parametreleri sabit tutularak, hidrojen kısmi basıncının toplam gaz basıncına oranı $P_{H_2}/(P_{Ar}+P_{H_2})$, % 0-15 aralığında değiştirilmiştir. Argon basıncı 50 mTorr' da tutulurken, ortama sızdırılan hidrojen gazının kısmi basıncı değiştirilerek, vakum kazanına sızdırılan farklı kısmi basınçlardaki hidrojen gazının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu deney setinin parametreleri Çizelge 2.4 'te verilmiştir.

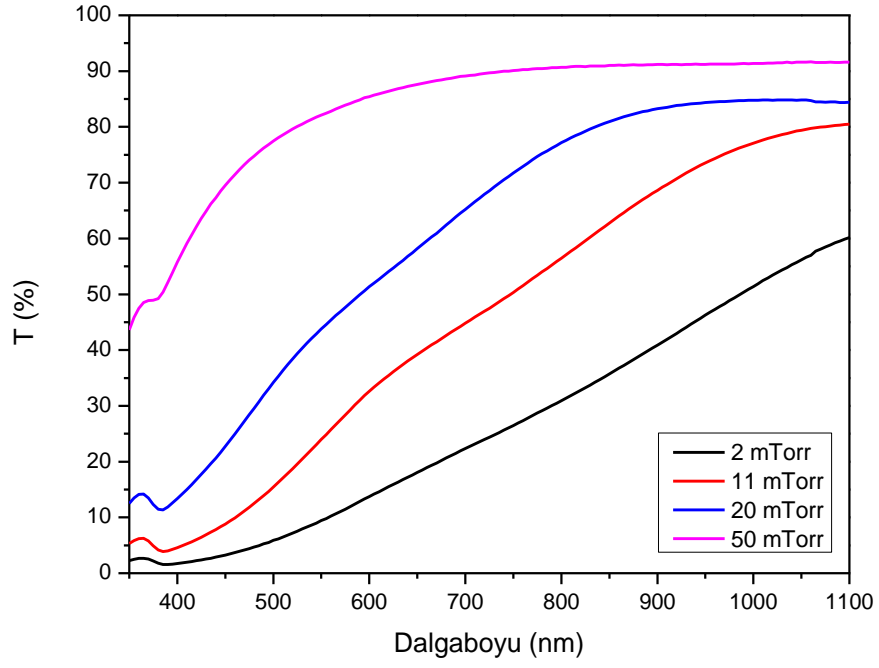
Çizelge 2.4. Farklı hidrojen kısmi basınçlarında hazırlanan DLC filmler için deney parametreleri

Örnek Adı	T _{alttaş} (°C)	P (W)	P _{Ar} (mTorr)	P _{H₂} (mTorr)	P _{H₂} /(P _{Ar} +P _{H₂}) (%)	Büyütme Oranı (A/s)	R (kΩ)	Süre (dk)
DLC_H1	25	63	50	0	0	0.9	y.	60
DLC_H2	25	63	50	1	2	1.5	y.	45
DLC_H3	25	63	50	5	9	1.8	y.	45
DLC_H4	25	62	50	9	15	0.7	y.	45

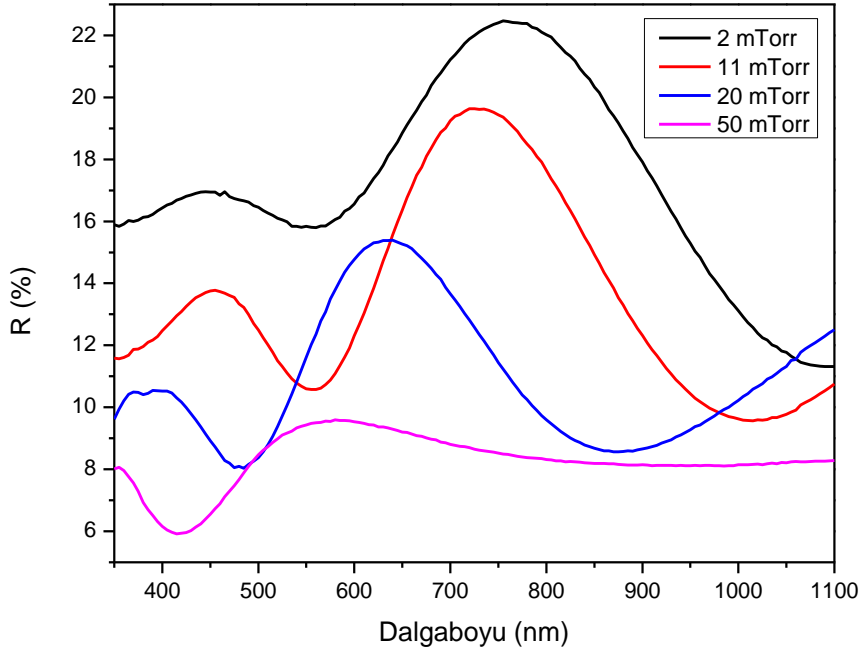
2.3. DLC Film Karakterizasyon Teknikleri

2.3.1. UV-VIS-NIR Fotospektroskopisi

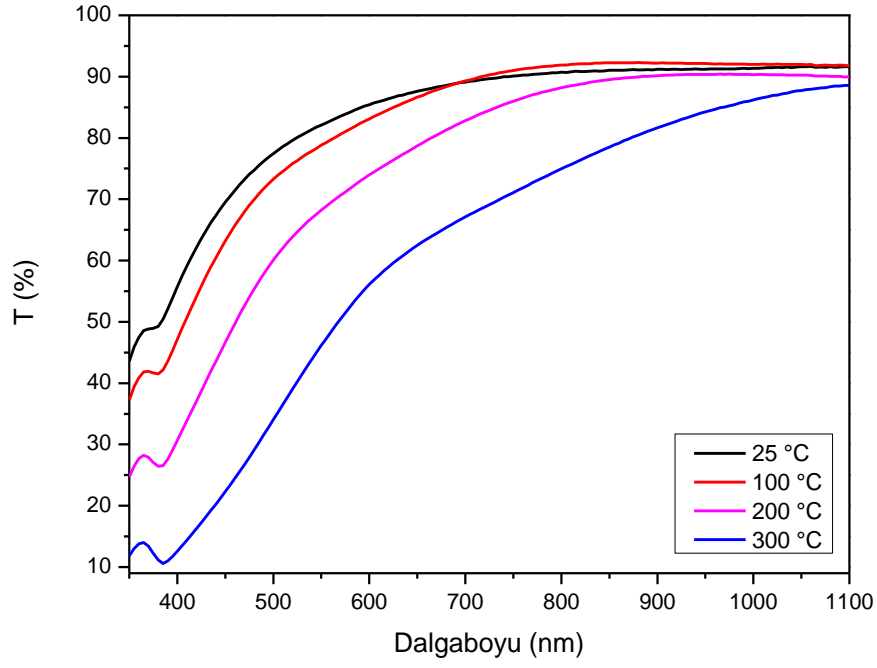
DLC filmlerin optik geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumları 350-1100 nm dalgaboyu aralığında, s ve p polarize ışık için Aquila nkd-8000e marka UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Farklı argon basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları sırası ile Şekil 2.3 ve Şekil 2.4' te; farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları, sırası ile Şekil 2.5 ve Şekil 2.6' da gösterilmiştir. Alttaşlara farklı değerlerde besleme gerilimi uygulanarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları sırası ile Şekil 2.7 ve Şekil 2.8' de; çalışma ortamına farklı kısmi basınçlarda hidrojen gazı sızdırılarak hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları ise, sırası ile Şekil 2.9 ve Şekil 2.10' da gösterilmiştir.



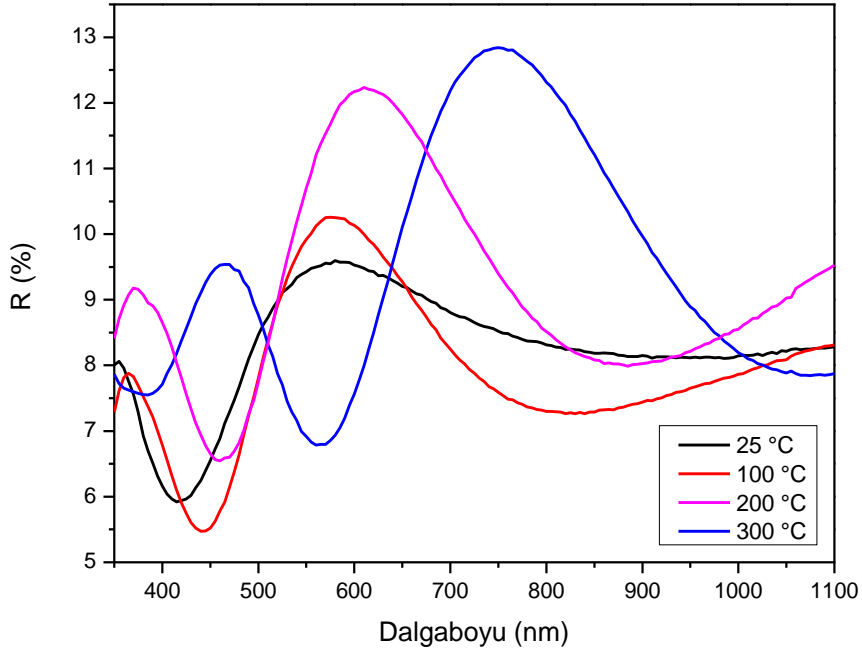
Şekil 2.3. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam altaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu



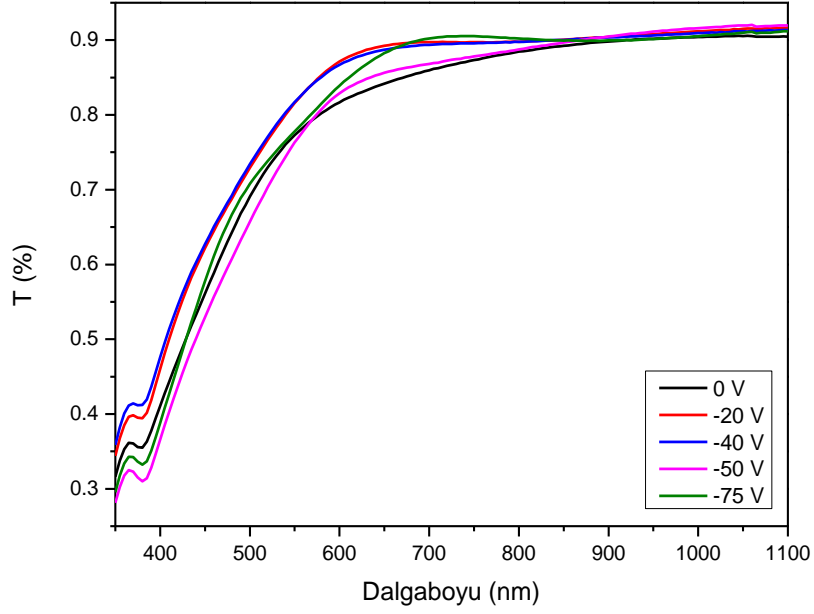
Şekil 2.4. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında cam altaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu



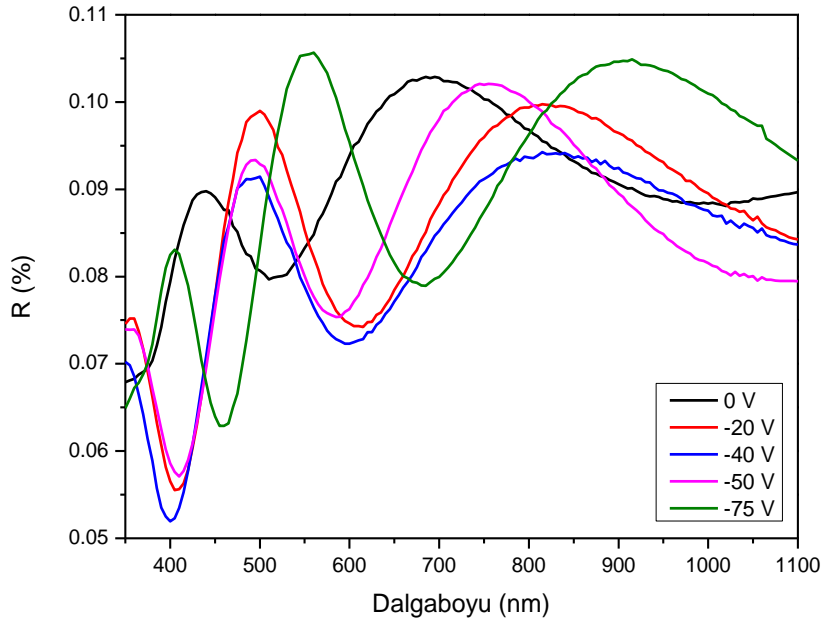
Şekil 2.5. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu



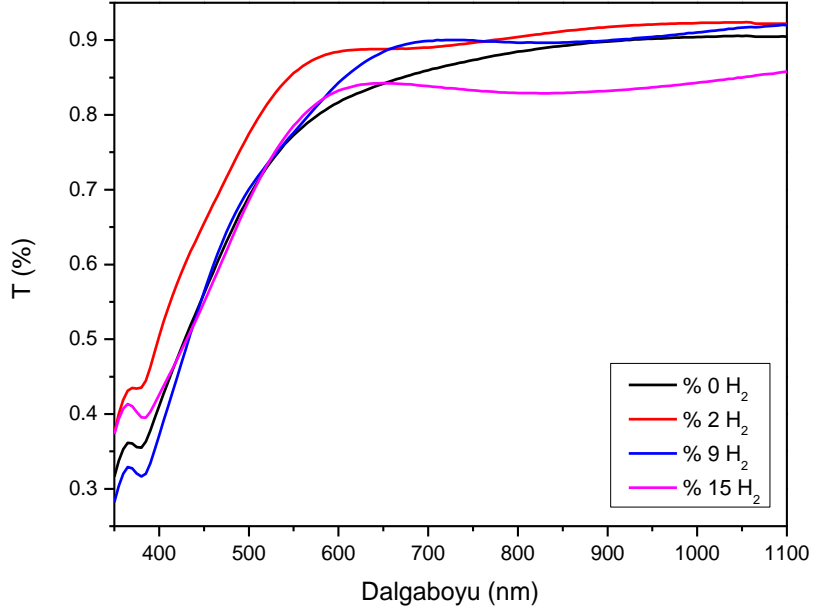
Şekil 2.6. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu



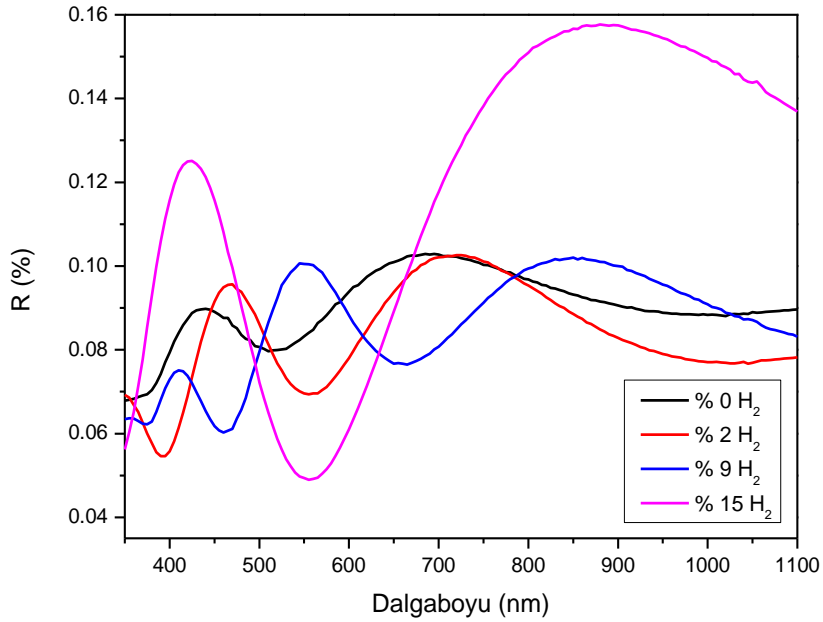
Şekil 2.7. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı negatif altaş besleme gerilimlerinde, oda sıcaklığında, cam altaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu



Şekil 2.8. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı negatif altaş besleme gerilimlerinde, oda sıcaklığında, cam altaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu

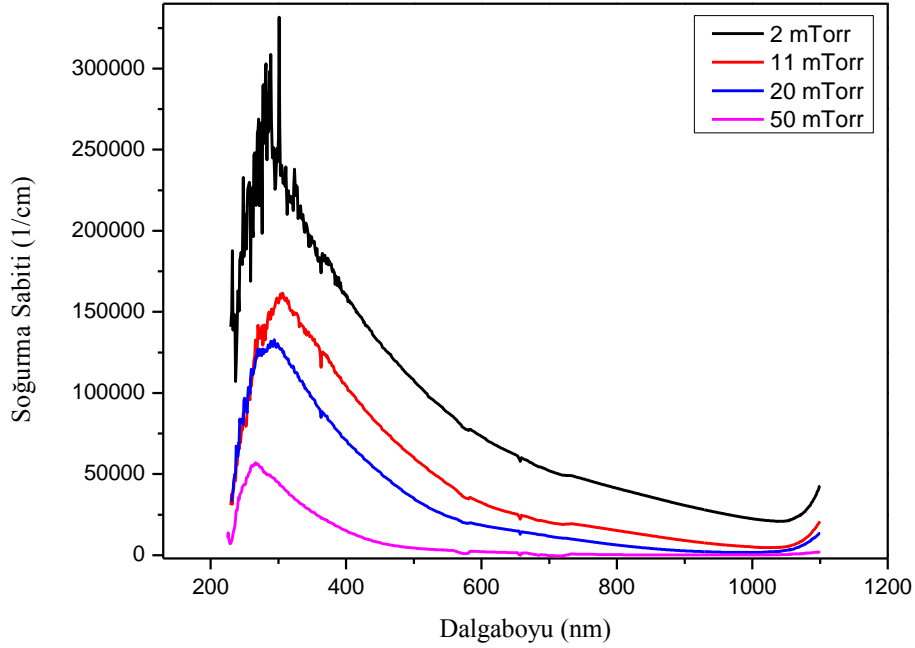


Şekil 2.9. $P_{Ar}=50$ mTorr için çalışma ortamına farklı kısmi basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam altaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlik spektrumu

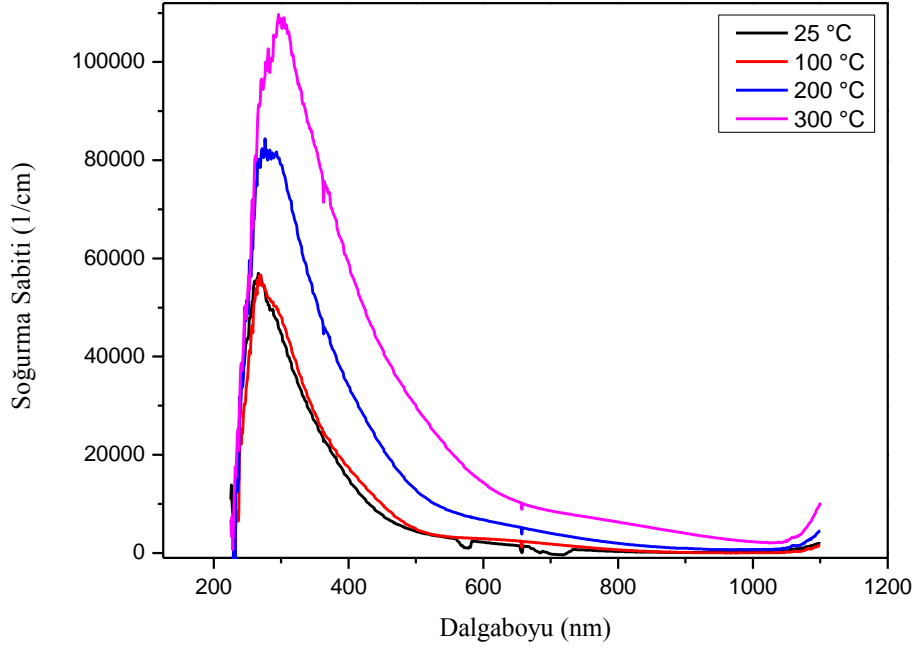


Şekil 2.10. $P_{Ar}=50$ mTorr için çalışma ortamına farklı kısmi basınçlarda hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam altaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin optik yansıtma spektrumu

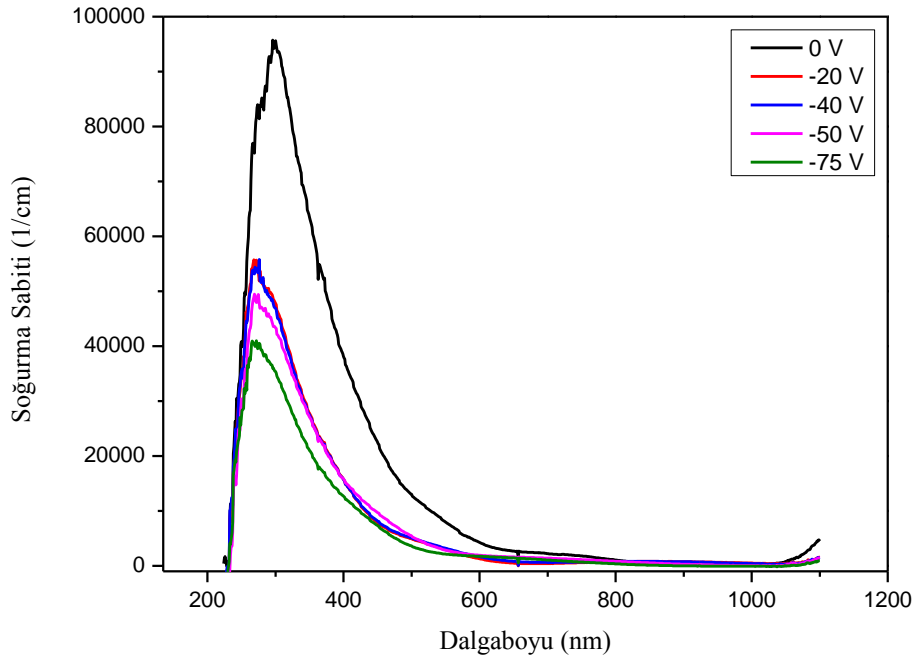
Filmlerin 190-1100 nm dalgaboyu aralığındaki optik soğurganlık spektrumları ise Hitachi-U0080d marka UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Optik soğurganlık ölçümleri kullanılarak filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri elde edilmiştir. Şekil 2.11 'de farklı argon basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri, Şekil 2.12 'de farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri, Şekil 2.13 'te alttaşlara farklı değerlerde negatif besleme gerilimi uygulanarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri, Şekil 2.14 'te ise farklı hidrojen kısmi basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri gösterilmiştir.



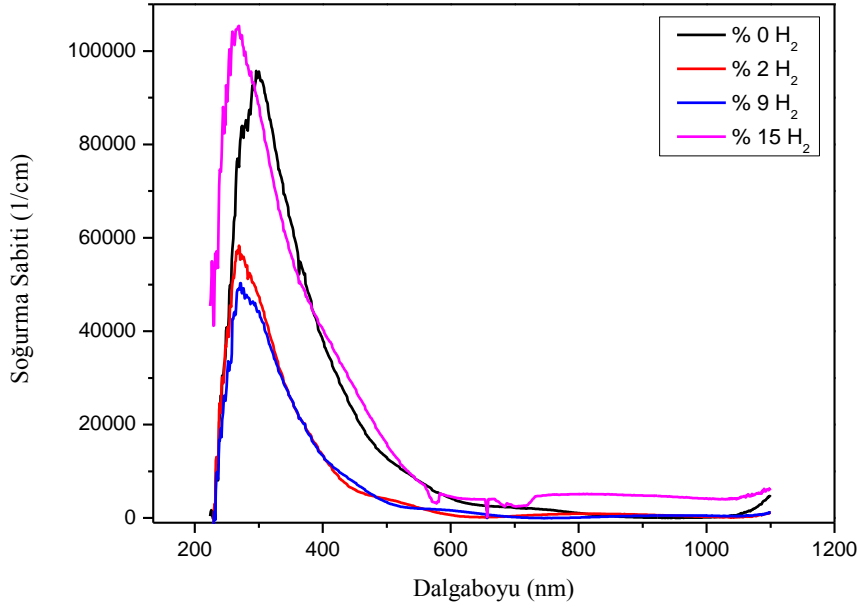
Şekil 2.11. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri



Şekil 2.12. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı alttaş sıcaklıklarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri



Şekil 2.13. $P_{Ar}=50$ mTorr için farklı negatif alttaş besleme gerilimlerinde, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri



Şekil 2.14. $P_{Ar}=50$ mTorr için çalışma ortamına farklı oranlarda hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı soğurma sabitleri

2.3.1.1. Kullanılan Optik Modeller

S ve p polarize ışık için elde edilen optik geçirgenlik ve yansıtma spektrumları uygun optik modeller kullanılarak uyuşum işlemine tabi tutulmuş ve amorf karbon filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi (n) ve sönüm sabiti (k) ile film kalınlıkları (d) belirlenmiştir. Dört ayrı optik model (Cauchy Soğurucu Model, 3 'lü Harmonik Osilatör Modeli, Tauc-Lorentz Modeli, Forouhi-Bloomer Modeli) kullanılarak gerçekleştirilen uyuşum işlemleri sonucunda her bir örnek için optik ölçümleri en iyi modelleyebilen ve standart sapması en az olan modeller seçilmiştir.

1) Cauchy Soğurucu (Cauchy Absorbent - CA) Modeli: CA modeline göre kırma indisinin reel (n) ve sanal (k) kısımları ampirik olarak sırasıyla eşitlik (6) ve (7) ile verilmektedir [39].

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (6)$$

$$k(\lambda) = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4} \quad (7)$$

Burada λ ışığın dalgaboyu, A , B , C , D , E ve F ise parametrik sabitlerdir.

2) Harmonik Osilatör (HO) Modeli: Parametreleri birbirinden farklı üç ayrı harmonik osilatörün dielektrik fonksiyonuna katkısı göz önüne alınmıştır. Bu durumda dielektrik fonksiyon eşitlik (8) ile verilmektedir [39].

$$\varepsilon = \varepsilon_{inf} + \sum_{j=1}^3 \frac{f_j \omega_{0,j}^2}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 + i \gamma_j \omega} \quad (8)$$

Burada ω frekans, ε_{inf} yüksek frekanslardaki dielektrik sabiti, ω_0 j numaralı osilatörün rezonans frekansı, γ_j ve f_j ise sırasıyla j numaralı osilatörün sönüm faktörü ve osilatör kuvveti parametreleridir.

3) Forouhi-Bloomer (FB) Modeli: Optik sabitlerin elde edilmesi için kırma indisinin gerçek ve sanal kısmı sırasıyla eşitlik (9) ve (10) ile verilen bağıntılar [39] kullanılarak modellenmiştir.

$$n(E) = n_{inf} + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad (9)$$

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C} \quad (10)$$

Burada A, B ve C malzemenin elektronik konfigürasyonu ile ilişkili olan uyuşum parametreleridir. E_g enerji bant aralığı, n_{inf} yüksek enerjilerdeki kırma indisi, B_0 ve C_0 sabitleri de A, B, C ve E_g parametrelerine bağlı olan niceliklerdir. Bu modelde $E < E_g$ için $k(E) = 0$ olacak şekilde uyuşum işlemi uygulanmıştır.

4) Tauc-Lorentz (TL) Modeli: TL modelinde dielektrik fonksiyonun sanal kısmı için eşitlik (11) ile verilen Tauc ifadesinden yararlanılır. Burada E fotonun enerjisi, E_g malzemenin enerji bant aralığı, A_T bir sabit ve Θ Heaviside Teta fonksiyonudur. Θ fonksiyonu $\Theta(x < 0) = 0$ ve $\Theta(x \geq 0) = 1$ olarak tanımlanmıştır. Tauc ifadesi amorf yarıiletken malzemeler için yıllardır kullanılmakta olan ampirik bir bağıntıdır. TL modelinde kompleks dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı için eşitlik (11) ile verilen Tauc ifadesi, Lorentz osilatörünün dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı ile çarpılır. Böylece Tauc-Lorentz modelinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı için eşitlik (12) ile verilen yeni bir ampirik bağıntı elde edilir [39].

$$\varepsilon_2(E) = 2n(E)k(E) = A_T \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \Theta(E - E_g) \quad (11)$$

$$\varepsilon_2(E) = \frac{AE_0 \Gamma (E - E_g)^2}{E [(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2]} \Theta(E - E_g) \quad (12)$$

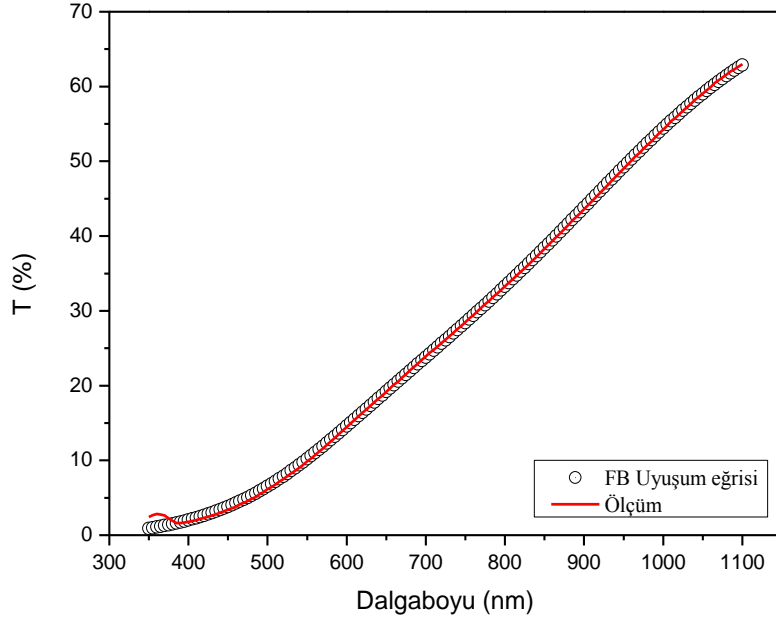
Elde edilen dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı, enerji bant aralığı E_g , ortak durum yoğunluğundaki (joint density of states) pik E_0 , genişleme parametresi Γ ve optik geçiş matris elemanlarını içeren A sabiti olmak üzere 4 parametreden oluşur.

TL modelinde dielektrik fonksiyonunun gerçekte kısmı $\varepsilon_2(E)$ 'nin Kramers-Kronig integrasyonu ile elde edilir ve eşitlik (13) ile verilir. Burada P , integralin Cauchy esas değeridir. $\varepsilon_1(\infty)$ dielektrik fonksiyonun gerçekte kısmının yüksek enerjilerdeki değeridir ve normalde 1 'e eşittir. Ancak ölçümün alındığı enerji aralığının dışındaki bir bölgede önem teşkil edecek optik geçişler mevcut ise $\varepsilon_1(\infty)$ 1 'den büyük değerler alabilir.

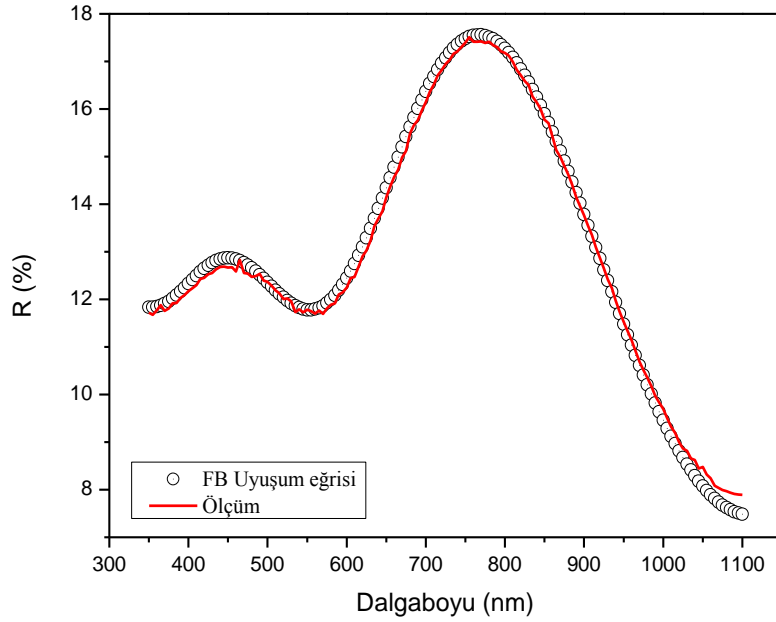
$$\varepsilon_1(E) = n^2(E) - k^2(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (13)$$

Ölçüm sonuçları optik modeller ile uyumu işlemine tabi tutulurken, uyumu parametrelerinin verdiği sonuç ile ölçüm sonuçlarının arasındaki sapmayı en aza indiren, dolayısıyla ölçüm sonuçlarını en iyi modelleyebilen yaklaşımlar seçilmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü Bruggeman Etkin Ortam Teorisi (BEOT) kullanılarak modellenmiştir. Böylece filmlerin yüzeyinin atmosfer ortam ile etkileşiminden kaynaklanan oksit tabakalar da uyumu işlemi yapılırken dikkate alınmıştır. Bu düzeltme ile uyumu işlemi daha başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmiştir.

Uyumu işlemlerine örnek olarak, 2 mTorr çalışma basıncında, oda sıcaklığında cam alttaşı üzerinde hazırlanan DLC filmin, p polarize ışık için elde edilen optik geçirgenlik ve yansıtma ölçümlerine uygulanan FB modelinin uyumu grafikleri sırasıyla Şekil 2.15 ve Şekil 2.16 'da gösterilmiştir.



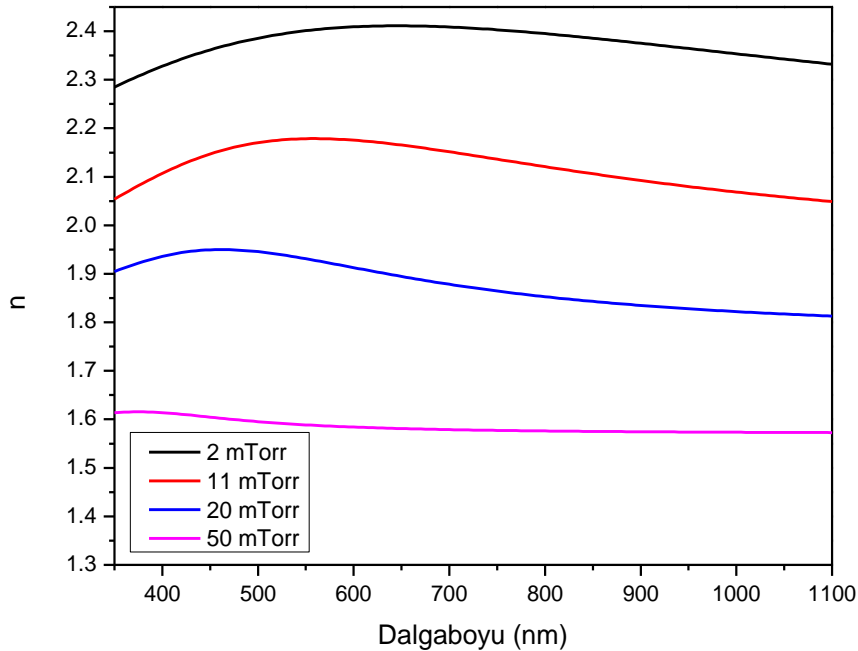
Şekil 2.15. Oda sıcaklığında, 2 mTorr çalışma basıncında, cam alttaş üzerinde hazırlanan DLC filmin, p polarize ışık için elde edilen optik geçirgenlik ölçümüne (—) uygulanan FB modelinin uyuşum eğrisi (○)



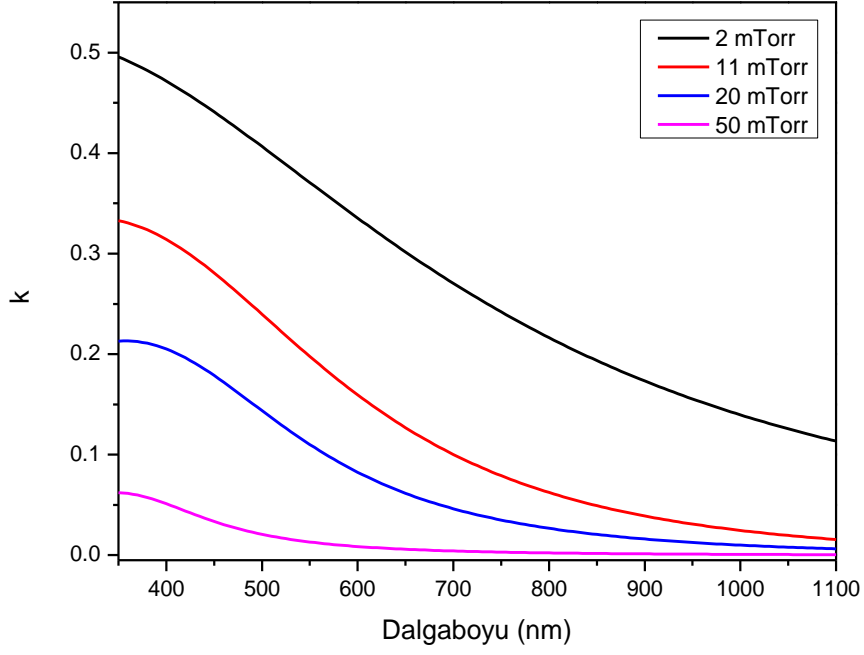
Şekil 2.16. Oda sıcaklığında, 2 mTorr çalışma basıncında, cam alttaş üzerinde hazırlanan DLC filmin, p polarize ışık için elde edilen optik yansıtma ölçümüne (—) uygulanan FB modelinin uyuşum eğrisi (○)

2.3.1.2. Uyuşum İşlemlerinden Elde Edilen Optik Sabitler

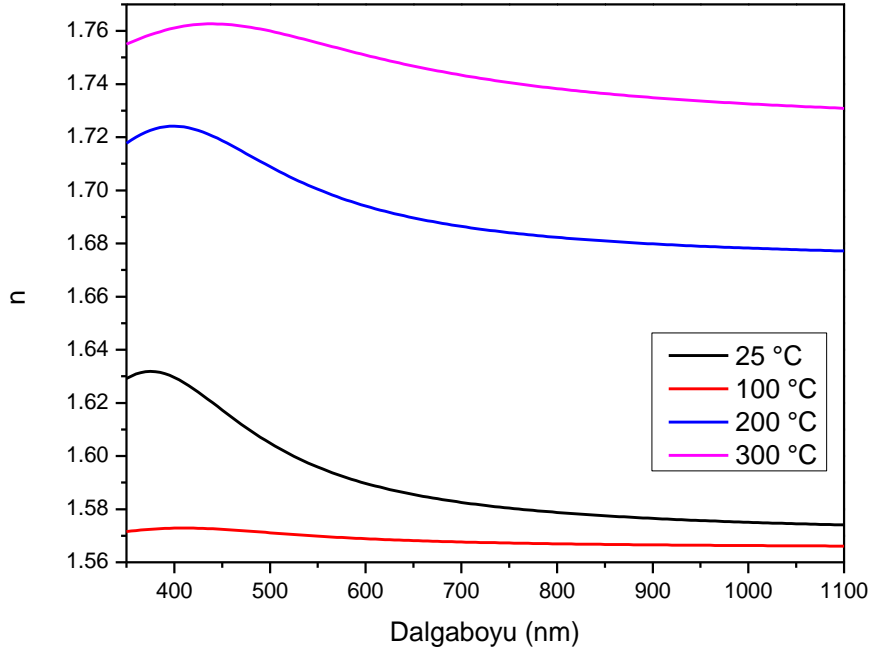
Optik ölçümlerin seçilen uygun optik modellerle uyuşum işlemlerinin sonucunda, hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi (n) ve sönüm sabiti (k) değerleri elde edilmiştir. Farklı çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı n ve k değerleri sırasıyla Şekil 2.17 ve Şekil 2.18' de, farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı n ve k değerleri sırasıyla Şekil 2.19 ve Şekil 2.20' de, alttaşlara farklı değerlerde negatif besleme gerilimi uygulanarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı n ve k değerleri sırasıyla Şekil 2.21 ve Şekil 2.22' de, farklı hidrojen kısmi basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı n ve k değerleri ise Şekil 2.23 ve Şekil 2.24' te gösterilmiştir. Çizelge 2.5, Çizelge 2.6, Çizelge 2.7 ve Çizelge 2.8, sırası ile farklı basınçlarda, farklı alttaş sıcaklıklarında, farklı negatif besleme gerilimlerinde ve farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında hazırlanan DLC filmlerin herbiri için uyuşum işleminde seçilen modeli ve uyuşum işlemi uygulandıktan sonra elde edilen film kalınlığı (d), 550 nm dalgaboyu için kırma indisi ($n_{\lambda=550\text{nm}}$) ve sönüm sabiti ($k_{\lambda=550\text{nm}}$) değerlerini göstermektedir.



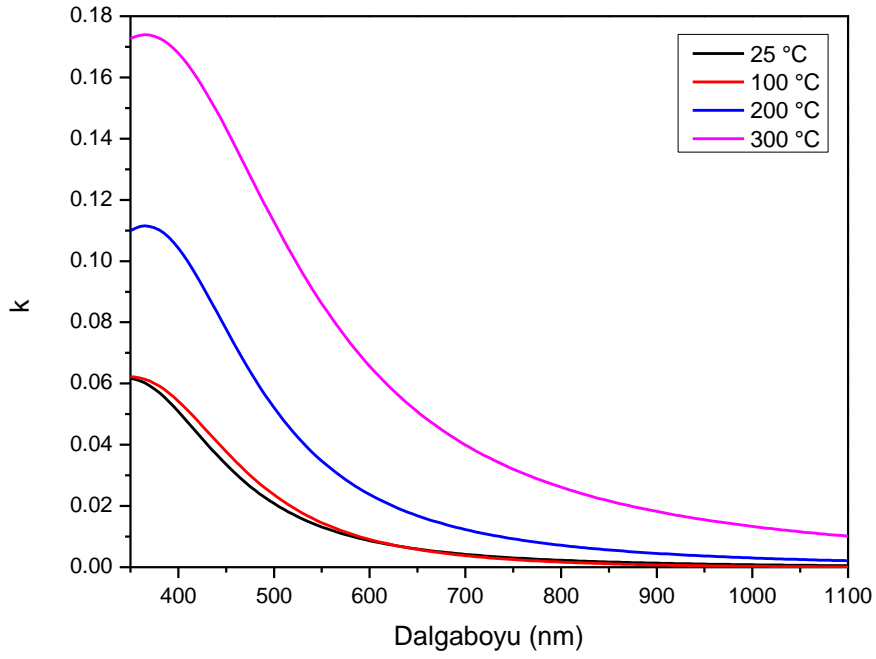
Şekil 2.17. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri



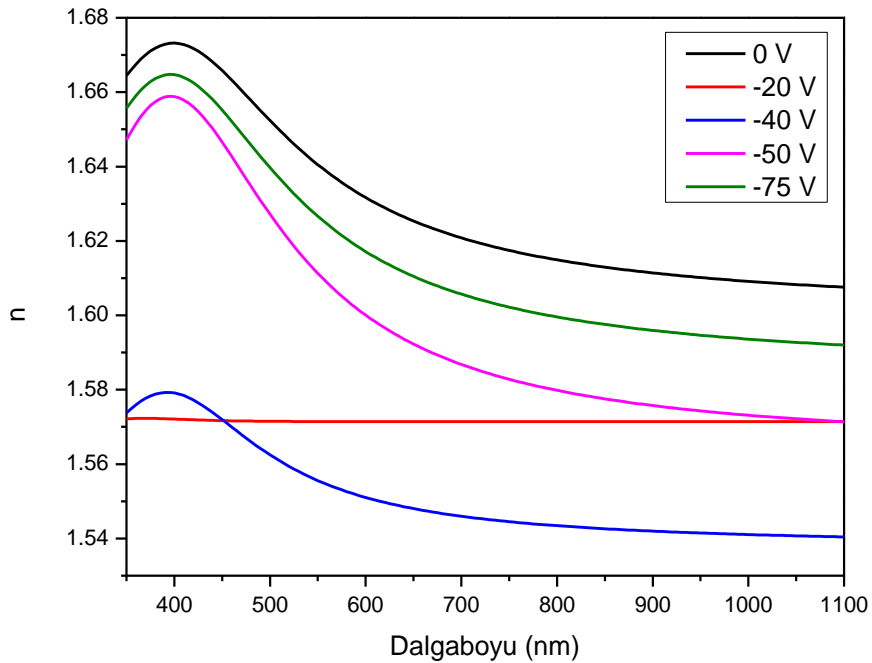
Şekil 2.18. Farklı argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri



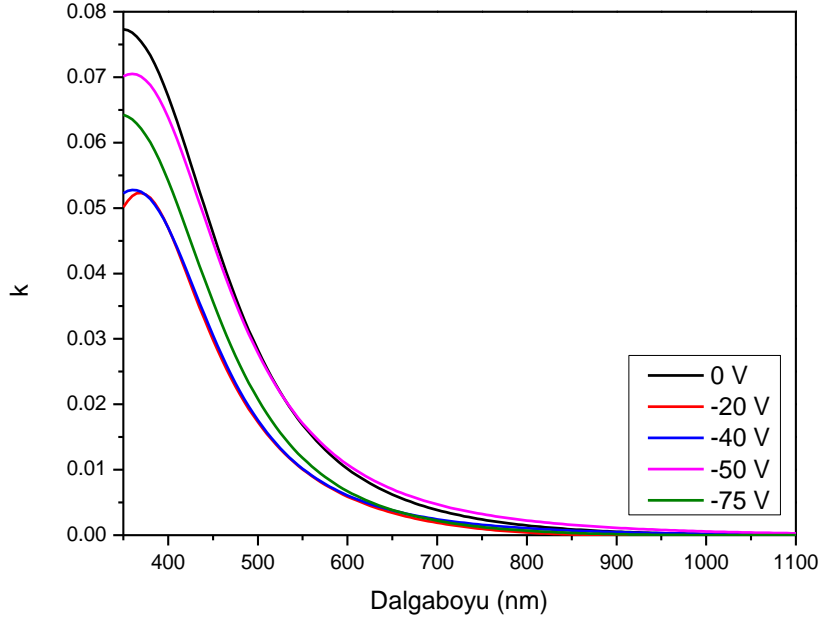
Şekil 2.19. Farklı alttaş sıcaklıklarında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri



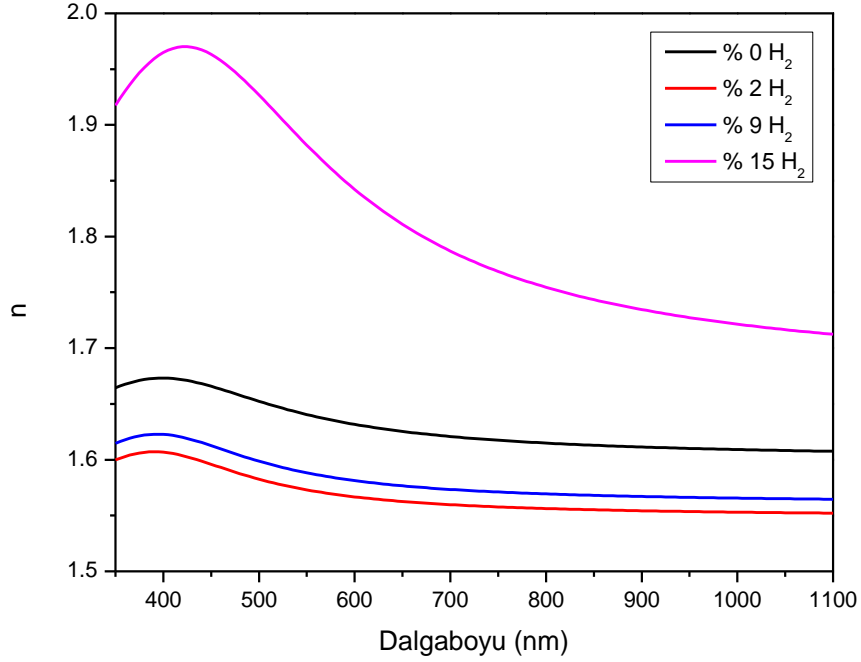
Şekil 2.20. Farklı alttaş sıcaklıklarında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri



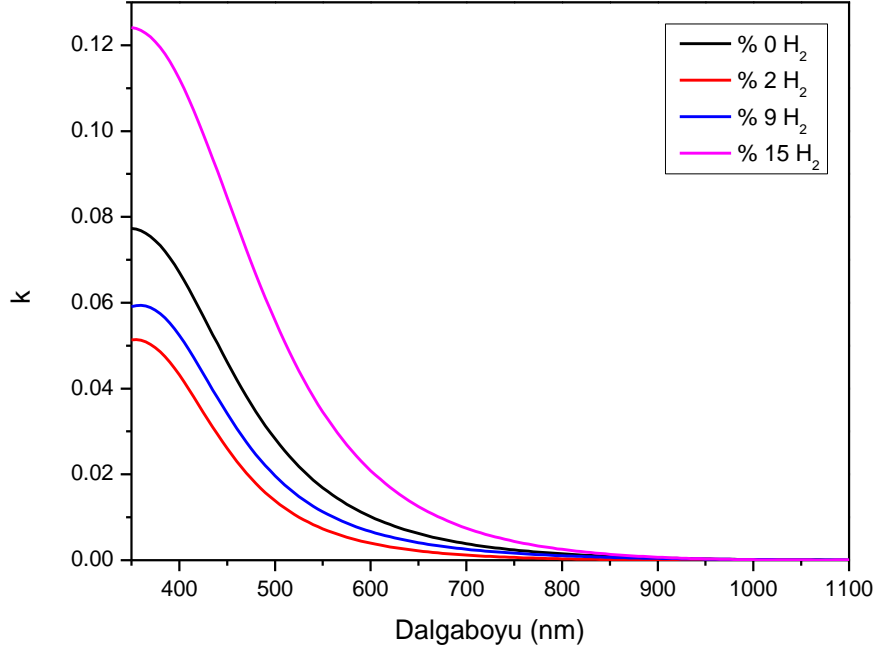
Şekil 2.21. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde, farklı negatif alttaş besleme gerilimleri uygulanarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri



Şekil 2.22. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde, farklı negatif alttaş besleme gerilimleri uygulanarak hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri



Şekil 2.23. 50 mTorr argon basıncında, ortama farklı kısmı basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı kırma indisi değerleri



Şekil 2.24. 50 mTorr argon basıncında, ortama farklı kısmi basınç oranlarında hidrojen gazı sızdırılarak, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin dalgaboyuna bağlı sönüm sabiti değerleri

Çizelge 2.5. Farklı argon basınçlarında oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri

Örnek Adı	P_{Ar} (mTorr)	Optik Model	$n_{(\lambda=550nm)}$	$k_{(\lambda=550nm)}$	d (nm)
DLC_P1	2	FB	2.40	0.371	254.2
DLC_P2	11	FB	2.18	0.198	267.4
DLC_P3	20	FB	1.93	0.110	258.6
DLC_P4	50	FB	1.60	0.013	281.2

Çizelge 2.6. Farklı alttaş sıcaklıklarında 50 mTorr Ar basıncında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri

Örnek Adı	T _{alttaş} (°C)	Optik Model	n _(λ=550nm)	k _(λ=550nm)	d (nm)
DLC_T1	25	FB	1.60	0.013	281.2
DLC_T2	100	FB	1.57	0.015	331.5
DLC_T3	200	FB	1.70	0.035	294.0
DLC_T4	300	FB	1.76	0.086	326.9

Çizelge 2.7. Farklı negatif besleme gerilimleri uygulanarak oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri

Örnek Adı	V _{nb} (V)	Optik Model	n _(λ=550nm)	k _(λ=550nm)	d (nm)
DLC_B1	0	FB	1.64	0.017	337.9
DLC_B2	-20	TL	1.57	0.010	378.1
DLC_B3	-40	FB	1.56	0.010	377.9
DLC_B4	-50	FB	1.61	0.017	407.7
DLC_B5	-75	FB	1.63	0.012	442.0

Çizelge 2.8. 50 mTorr Ar basıncında farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında oda oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için ölçümlerin seçilen optik model ile uyuşum işlemi sonucunda elde edilen optik sabitleri

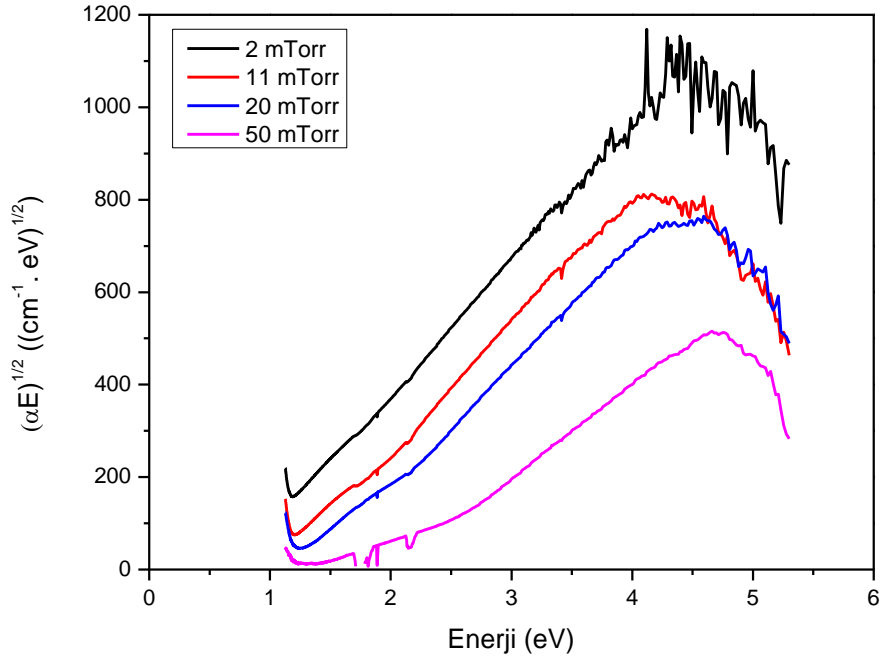
Örnek Adı	$P_{H_2}/(P_{Ar}+P_{H_2})$ (%)	Optik Model	$n_{(\lambda=550nm)}$	$k_{(\lambda=550nm)}$	d (nm)
DLC_H1	0	FB	1.64	0.017	337.9
DLC_H2	2	FB	1.57	0.007	408.0
DLC_H3	9	FB	1.59	0.011	476.1
DLC_H4	15	FB	1.88	0.035	174.3

2.3.1.3. DLC Filmlerin Enerji Bant Aralıkları:

Enerji bant aralığı kristal bir yapıdaki boş ve dolu enerji durumlarının arasında yer alan minimum enerji aralığı olarak tanımlanır ve doğrudan veya dolaylı geçişlerden kaynaklanabilir. Amorf bir yapıda gerçek bir bant aralığı bulunmaz iken optik bant aralığı için daha keyfi bir tanım kullanılmaktadır. Deneysel olarak en yaygın kullanılan tanımlar, optik soğurmanın 10^{-4} cm^{-1} değerine eşit olduğu enerji değeri olarak kabul edilen E_{04} enerji aralığı ve eşitlik (14) kullanılarak elde edilen eğrinin doğrusal kısmının ekstrapole edilmesiyle elde edilen Tauc aralığıdır (E_g) [40,41].

$$\alpha E = B(E - E_g)^2 \quad (14)$$

Filmlerin optik soğurma spektrumları elde edildikten sonra Tauc aralıklarının hesaplanabilmesi için, eşitlik (14) kullanılarak $f(E) = \sqrt{\alpha E}$ grafikleri çizdirilmiştir. Tauc çizimleri olarak da bilinen bu grafikler, örnek olarak farklı basınçlarda hazırlanan DLC filmler için Şekil 2.25' te gösterilmiştir. Grafiklerin doğrusal olduğu bölgelere uyuşum işlemi uygulandıktan sonra elde edilen eğimler ve doğruların $\sqrt{\alpha E}$ eksenini kestiği noktalar kullanılarak filmlerin E_g değerleri belirlenmiştir. Çizelge 2.9, Çizelge 2.10, Çizelge 2.11 ve Çizelge 2.12 'de sırasıyla farklı basınçlarda, farklı alttaş sıcaklıklarında, farklı besleme gerilimlerinde ve farklı hidrojen kısmi basınçlarında hazırlanan DLC filmler için Tauc çizimlerinden hesaplanan E_g değerleri verilmiştir.



Şekil 2.25. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmler için enerjiye bağlı Tauc çizimleri

Çizelge 2.9. Farklı Ar basınçlarında oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan Tauc aralıkları.

Örnek	$P_{(AR)}$ (mTorr)	E_g (eV)
DLC_P1	2	0.80
DLC_P2	11	1.18
DLC_P3	20	1.40
DLC_P4	50	2.06

Çizelge 2.10. Farklı alttaş sıcaklıklarında 50 mTorr argon basıncında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan T_{auc} aralıkları.

Örnek	$T_{alttaş}$ (°C)	E_g (eV)
DLC_T1	25	2.06
DLC_T2	100	1.91
DLC_T3	200	1.74
DLC_T4	300	1.39

Çizelge 2.11. Alttaşlara farklı değerlerde negatif besleme gerilimi uygulanarak oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan T_{auc} aralıkları.

Örnek	V_{nb} (V)	E_g (eV)
DLC_B1	0	1.86
DLC_B2	-20	2.09
DLC_B3	-40	2.15
DLC_B4	-50	2.03
DLC_B5	-75	1.85

Çizelge 2.12. 50 mTorr Ar basıncında farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için hesaplanan T_{auc} aralıkları.

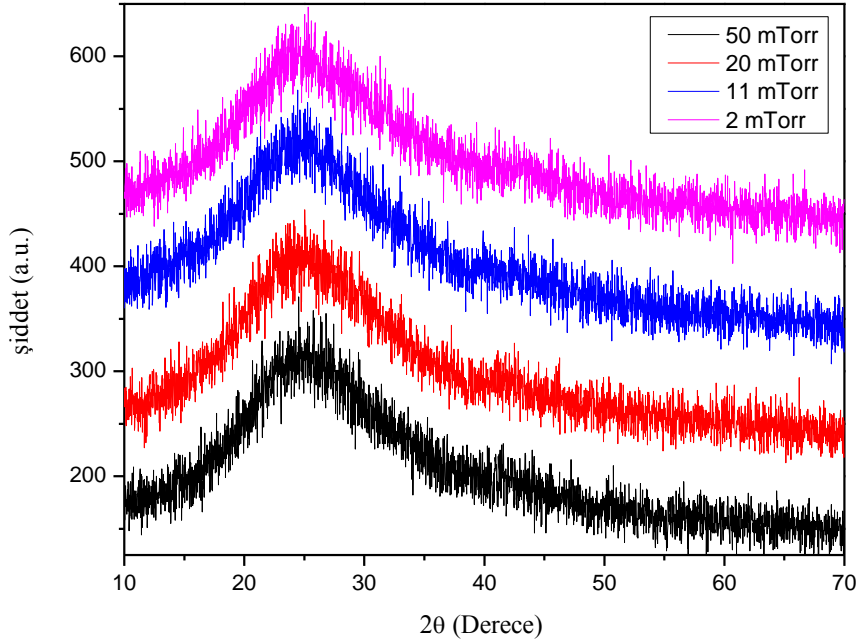
Örnek	$P_{H_2}/(P_{Ar}+P_{H_2})$ (%)	E_g (eV)
DLC_H1	0	1.86
DLC_H2	2	2.22
DLC_H3	9	2.06
DLC_H4	15	1.64

2.3.2. X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD) katı malzemelerin yapısal karakterizasyonlarında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Örneğin yapısındaki kristal düzlemlerinin birbirlerine olan uzaklığı ile aynı mertebelerde olan X-ışınları kristal düzlemlerinden yansıdıktan sonra, bir detektör kullanılarak şiddeti ölçülür. Örneğin yapısına bağlı olarak yalnızca belirli şiddetlerde ve yönlerde kırınım olayı gerçekleşir. Böylece elde edilen spektrum incelenen örneğin karakteristik özelliğini yansıtmaktadır. Örnek amorf bir malzeme ise yapıda düzenli kristal düzlemleri bulunmadığı için ölçüm sonucu elde edilen spektrumda belirgin pikler gözlenmez.

Tez kapsamında hazırlanan filmlerin yapısal karakterizasyonu, SNTG (Süperiletkenlik ve Nanoteknoloji Grubu) Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Dmax X-ışını kırınım tesisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.26' da oda sıcaklığında farklı argon basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin XRD desenleri örnek olarak gösterilmiştir. Farklı çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerin XRD desenleri incelendiğinde de simetrik kristal düzlemlerinden kaynaklanan hiçbir pik görülmemektedir. Bu filmlerin amorf bir yapıda olduğunu göstermektedir. Farklı koşullarda hazırlanan diğer filmlerin XRD desenlerinde de kristal yapıya ait pikler gözlenmemiştir. Dolayısıyla tez kapsamında farklı koşullarda hazırlanan DLC filmlerin hiçbiri düzenli kristal bölgelere sahip değildir. Filmler yapılarında grafit benzeri (sp^2) ve elmas benzeri (sp^3) bölgelerin bir oranını içerirler, bu yüzden filmler amorf yapıdadır. Robertson modelinde [11], DLC filmlerin amorf yapılarının

sp³ ağı içinde gömülü durumda bulunan sp² kümelerinin birbirlerine bağlanmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.



Şekil 2.26. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin XRD desenleri.

2.3.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS tekniğinde, kullanılan kaynağın cinsine göre enerjisi belli olan bir X-ışını demeti örnek üzerine gönderilir. Bunun sonucu fotoelektrik olay meydana gelir ve örnekten kinetik enerjisi (E_k) eşitlik (15) ile verilen elektronlar sökülür.

$$E_k = h\nu - E_B \quad (15)$$

Burada h Planck sabiti, ν yüzeye gelen fotonlarının frekansı, E_B ise her element için karakteristik olan bağlanma enerjisidir. Serbest elektronlar elektrostatik bir enerji çözümleyicisinden geçirilir. Elektrostatik enerji sadece belli enerjideki fotoelektronların dedektöre ulaşabileceği şekilde ayarlanır. Bu şekilde çözümleyicinin enerji değeri belli bir aralık boyunca taranarak, her enerji değeri için dedektöre ulaşan elektronlar sayılır. Çözümleyici enerjisi dedektöre ulaşan fotoelektronların kinetik enerjisine eşittir. Kullanılan X-ışını fotonlarının da enerjisi bilindiği için eşitlik (15) 'ten bağlanma enerjileri hesaplanır. Bundan sonra

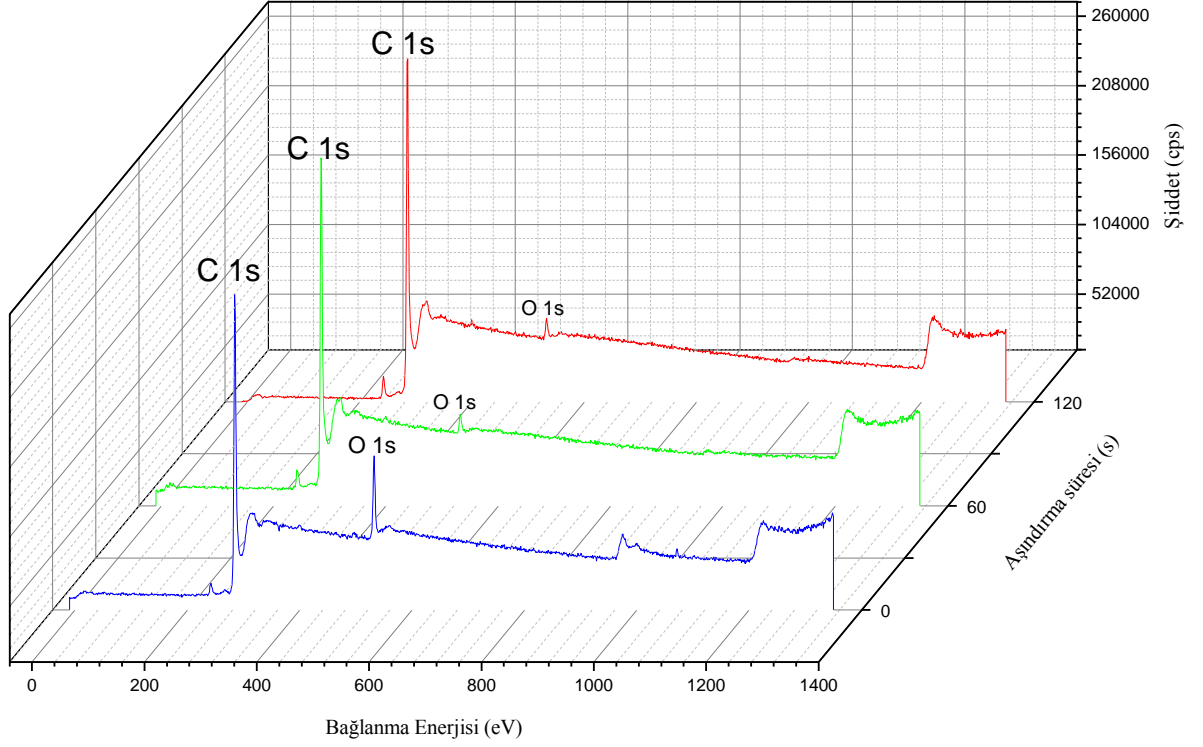
dedektöre birim zamanda ulaşan fotoelektron sayısı, isteğe göre kinetik enerjinin veya bağlanma enerjisinin fonksiyonu olacak şekilde çizdirilerek, örneğin XPS spektrumu oluşturulur. Böylece örnek yüzeyinin kimyasal bileşenleri hakkında bilgi elde edilebilir.

XPS spektrumu, dedektöre ulaşan ve kinetik enerjileri belli olan fotoelektronların sayılması ile oluşan pik şeklindeki çizgi dağılımlarının, bir arka plan ile süperpozisyonu şeklindedir. Arkaplan örneğin daha derin kısımlarından gelen düşük enerjili fotoelektronlar nedeniyle oluşur. Her pikin altında kalan farklı oranlardaki alanlar, stokiyometrik oran ile ilgili bilgi verir. Enerji ekseninde piklerin konumlarında gözlenen kaymalar, incelenen örnekteki elementlerin atomik çevreleri ile ilgilidir.

Bu çalışma kapsamında XPS ölçümleri Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM) bulunan Thermo Scientific™ K-Alpha™ marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. X-ışını kaynağı olarak, Al K α (1486.6 eV) kullanılmıştır. XPS ölçümleri, farklı basınçlarda hazırlanan DLC filmlerin herbiri için öncelikle film yüzeyine aşındırma işlemi uygulanmadan alınmıştır. Daha sonra film yüzeyi 120 saniye boyunca Ar⁺ iyonları ile aşındırılmış ve her 60 saniyede bir ölçüm alınmıştır. Böylece her örnek için aşındırma süreleri 0, 60 ve 120 saniye olmak üzere 3 ayrı ölçüm alınarak film yüzeyinden iç katmanlara doğru bağ yapıları ve film stokiyometrisindeki değişim ile ilgili bilgiler de elde edilmiştir.

Filmlerin XPS ölçümleri alınırken öncelikle genel tarama yapılmış, ardından film yüzeyinde bulunan ve genel taramada en yüksek pik şiddeti veren elementler için enerji aralığı daha küçük adımlarla değiştirilerek daha duyarlı olan yakın taramalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.27 'de 2 mTorr çalışma basıncında oda sıcaklığında hazırlanan DLC film için farklı sürelerde aşındırma işlemleri uygulandıktan sonra elde edilen genel tarama spektrumları gösterilmiştir. Spektrumlarda belirgin olarak karbon ve oksijen elementlerinin çekirdek seviyelerinden gelen fotoelektronlardan kaynaklanan C 1s ve O 1s pikleri gözlenmektedir. Ancak film yüzeyi iyonlarla aşındırıldıktan 60 saniye sonra, O 1s pikinin şiddeti büyük bir oranda azalmıştır. 120 saniyelik aşındırma süresi sonrasında alınan ölçümde ise, O 1s pikinin şiddetinin hemen hemen aynı kaldığı görülmektedir. Filmin yüzeyine 60 saniyelik aşındırma işlemi uygulandıktan sonra, O 1s pikinin şiddetinin birden düşmesi ve aşındırma işlemine devam edildikten sonra pik şiddetinin neredeyse hiç

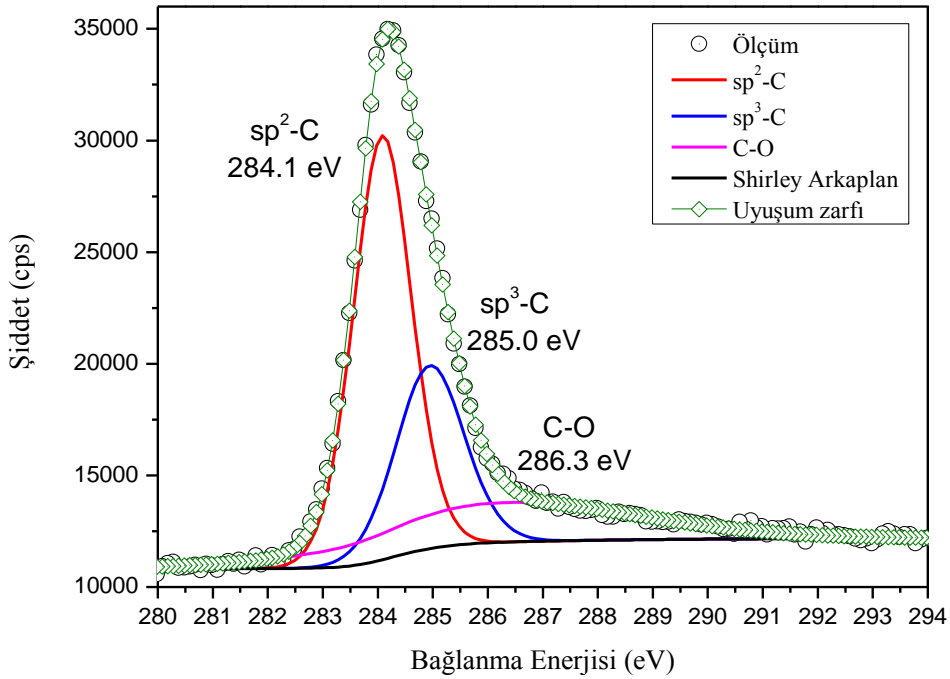
değişmemesi filmlerin yüzeylerinin bir miktar oksit tabaka ile kaplı olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.27. Oda sıcaklığında, 2 mTorr argon basıncında, cam alttaşı üzerinde hazırlanan DLC film için farklı sürelerde aşındırma işlemleri uygulandıktan sonra elde edilen XPS genel tarama spektrumları

DLC filmlerin karbon spektrumları yakın taramalarla tarandığında, C 1s pikinin içinde bulunan ve farklı bağlanma enerjilerine sahip olduğu bilinen bileşenler (sp^2 -C ve sp^3 -C bağları) ayrıştırılabilir ve böylece filmdeki hibritleşme tipleri hakkında bilgi elde edilebilir. C1s pikinin içinde bulunan sp^2 -C ve sp^3 -C piklerinin altında kalan alanlar, filmdeki sp^2/sp^3 oranının hesaplanmasında kullanılmıştır. sp^2 hibritleşme türü yalnızca grafit ile ilgili olduğu için, sp^2/sp^3 oranının elde edilmesi ile filmin elmas benzeri özellikleri ile ilgili bilgi edinebilmek mümkündür. Bu oran büyürken grafit benzeri özellikler baskın hale gelirken, oran küçüldüğünde ise elmas benzeri özellikler baskın hale gelmektedir.

2 mTorr çalışma basıncı altında hazırlanan DLC film için 120 saniye aşındırma işlemi uygulandıktan sonra alınan C 1s yakın tarama spektrumu Şekil 2.28 'de gösterilmiştir. Spektrumdaki C 1s piki 3 bileşene ayrıştırılarak uyuşum işlemi yapılmıştır. C 1s spektrumu %30 Gausyen, %70 Lorentzyen olarak seçilen, üç yeni bileşen pik ile uyuşum işlemine tabi tutulduktan sonra, her bileşen pik için bağlanma enerjileri, yarı yükseklikteki genişlikleri (FWHM) ve piklerin altında kalan alanlar, CASA XPS programı kullanılarak elde edilmiştir. Çizelge 2.13 'te 2 mTorr argon basıncında hazırlanan örnek için C 1s spektrumuna uyuşum işlemi uygulandıktan sonra elde edilen sp^2 -C, sp^3 -C ve C-O piklerinin konumları, FWHM değerleri, piklerin altında kalan alanlar, alan oranları ve alan oranları kullanılarak elde edilen sp^2/sp^3 oranı verilmiştir.



Şekil 2.28. Oda sıcaklığında, 2 mTorr argon basıncında, cam alttaş üzerinde hazırlanan DLC film için 120 saniyelik aşındırma işlemi uygulandıktan sonra elde edilen C 1s yakın tarama spektrumu

Çizelge 2.13. 2 mTorr çalışma basıncında oda sıcaklığında hazırlanan örnek için C 1s spektrumunda bulunan sp^2 -C, sp^3 -C ve C-O pikleri için bağlanma enerjileri, FWHM değerleri, piklerin altında kalan alanlar ve alan oranları

	Bağlanma Enerjisi (eV)	FWHM (eV)	Alan (cps.(eV))	Alan Oranı (%)
sp^2-C	284.1	1.24	25602.3	51.4
sp^3-C	285.0	1.46	12983.6	26.1
C-O	286.3	5.83	11207.0	22.5

Farklı çalışma basınçlarında hazırlanan her bir örnek için, 120 saniyelik aşındırma işlemi uygulandıktan sonra elde edilen C 1s spektrumlarına söz konusu uyuşum işlemleri uygulandıktan sonra, sp^2 -C, sp^3 -C ve C-O piklerinin alanları hesaplanmış ve bu alanlar kullanılarak filmlerin sp^2/sp^3 oranları elde edilmiştir. Çizelge 2.14 'te oda sıcaklığında farklı çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmler için elde edilen sp^2 -C, sp^3 -C ve C-O piklerinin konumları, piklerin altında kalan alanlar ve filmlerin sp^2/sp^3 oranları verilmiştir.

Çizelge 2.14. Farklı çalışma basınçlarında, oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmler için XPS C 1s spektrumlarına uygulanan uyuşum işlemleri sonucunda elde edilen piklerin konumları, piklerin altında kalan alanlar ve filmlerin sp^2/sp^3 oranları

P_{Ar} (mTorr)	Pikin Konumu (eV)			Alan (cps.(eV))			sp^2/sp^3
	sp^2-C	sp^3-C	C-O	sp^2-C	sp^3-C	C-O	
2	284.1	285.0	286.3	25602.3	12983.6	11207.0	1.97
11	284.1	284.8	286.7	21588.8	14851.2	3107.5	1.45
20	283.9	284.6	286.8	18485.3	16565.4	7021.9	1.12
50	283.8	284.4	285.9	8286.5	23289.5	9540.6	0.36

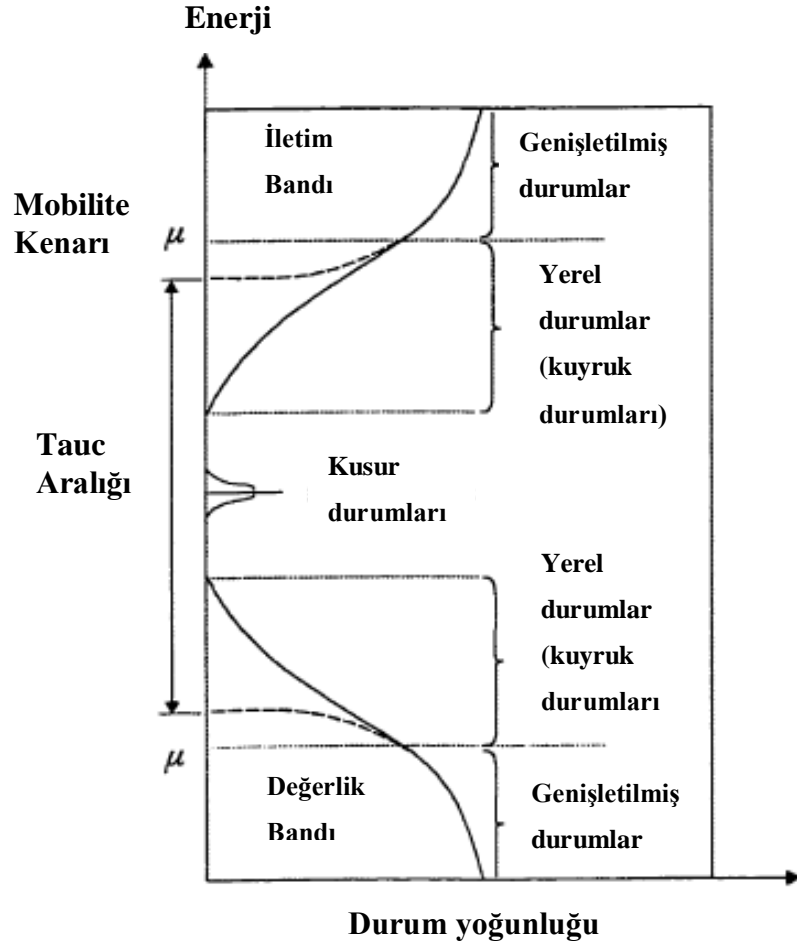
2.4. DLC Filmlerin Tauc Aralıkları

Bölüm 2.3.1 'de Tauc çizimleri ile amorf malzemelerin yalnızca tahmini bir enerji bant aralığının hesaplanabileceği belirtilmişti. Tauc aralığının hesaplanabilmesi için eşitlik (14) ile verilen ifade kullanılırken, amorf yapılardaki genişletilmiş durum yoğunluklarının şeklinin, kristal yapılardaki gibi parabolik olduğu kabul edilerek işlem yapılmaktadır. Şekil 2.29 amorf bir malzemenin enerjiye bağlı durum yoğunluğunu şematik olarak göstermektedir [42,43]. Ekstrapole edilen parabolik enerji bantları Tauc aralığını tanımlamaktadır. Bu yüzden amorf bir malzemenin optik soğurma kenarının karakterizasyonunda kullanılan Tauc aralığı, tamamen malzemenin kendisine özgü bir parametredir. DLC filmlerin enerji bant aralığı yakınındaki elektronik durumların oluşumu, sp^3 bağı içeren diğer malzemelerden farklıdır. Çünkü DLC, hem sp^3 hem de sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarını içermektedir. Küme modeline göre, sp^2 bağı karbonlardan oluşan kümeler, filmdeki sp^3 bağı karbon ağı içerisinde gömülmüş durumdadır [11]. sp^2 bağı karbonların π durumları Fermi seviyesine daha yakın olduğu için, dolu π durumları ve boş π^* durumları sırasıyla değerlik bandını ve iletim bandını oluşturmaktadır. σ durumlarının aralığı ile karşılaştırıldığında, π durumlarının enerji aralığı daha küçük olduğu için bant aralığını etkin bir şekilde belirleyen π durumlarıdır. Parabolik bir şekle sahip olduğu düşünülen genişletilmiş π durumlarının yoğunluğu, farklı büyüklüklerdeki kümelerden kaynaklanmaktadır. Her küme kendi enerji bant aralığına sahiptir [44,45]. Büyük kümelerin bant aralıkları daha küçük, küçük kümelerin bant aralıkları ise daha geniştir [45]. Malzemenin tamamı için enerji bant aralığı, farklı kümelerin yerel bant aralıklarının bir ortalaması şeklinde tanımlanır [44,45]. Bu yüzden Tauc aralığının, ortalama büyüklükte bir kümenin, ortalama bir enerji bant aralığını temsil ettiği düşünülebilir. Ortalama büyüklükteki bu küme, DLC film içerisinde bulunan en uygun büyüklükteki küme olabilir. Ortalama büyüklükteki bu kümeden daha büyük olan kümeler kuyruk durumlarının oluşmasına neden olurken, daha küçük kümeler Tauc aralığının dışındaki durumlara katkıda bulunmaktadırlar [45].

Küme modeline göre, bir kümenin ortalama büyüklüğü, filmdeki sp^2/sp^3 oranı ile belirlenir. Tauc aralığı, ortalama bir küme büyüklüğü ile ilgili bilgi verdiği göre, Tauc aralığı değerleri birbirlerinden farklı olan filmler için bağlanma yapılarında, dolayısıyla sp^2/sp^3 oranında da bu fark kendini göstermelidir. sp^2 küme büyüklüğü

veya sp^2/sp^3 oranı büyüdükçe filmlerin Tauc aralıkları küçülür. Buna karşın sp^2/sp^3 oranı küçük olan filmlerin Tauc aralıkları daha geniştir. Çizelge 2.1 'de verilen buharlaştırma tekniği kullanılarak hazırlanmış ve %100 sp^2 içeren karbon için bant aralığının 0.4-0.7 eV arasında, nispeten küçük bir değerde olması bunu desteklemektedir.

Optik bant aralığı değerleri büyütme koşullarına sıkı bir şekilde bağlı olmakla birlikte, kullanılan büyütme tekniğine aynı ölçüde bağlı değildir [46]. Genel olarak amorf karbon filmlerin optik bant aralığı değerlerinin, alttaşa uygulanan besleme gerilimi, alttaş sıcaklığı, çalışma basıncı gibi büyütme parametrelerinin değişiminden kuvvetli bir şekilde etkilendiği gözlenmiştir. Optik bant aralığının iyon



Şekil 2.29. Amorf bir malzemenin enerjiye bağlı durum yoğunluğunun şematik gösterimi.

enerjisine de sıkı bir şekilde bağı olduğu gözlenmiştir. Deney koşullarının değiştirilmesiyle birlikte iyon enerjisinin de dolaylı olarak bant aralığı üzerinde etkisi olduğu görülmüştür [46]. Büyütme parametreleri filmin yapısal özelliklerini de etkilediği için, bunun sonucu olarak filmin kırma indisi (n) ve sönüm sabiti (k) gibi optik özellikleri de bu parametrelerden etkilenmektedir.

Yüksek enerjili iyonlar film içinde karbonla bağ yapmış olan hidrojenlerin serbest hale gelmesini sağlar ve yerel olarak yeniden bağlanmaların oluşmasına neden olur. Böylece sp^2 fazı, büyük ölçeklerde yeniden diziliş gösterir [47]. Filmlerin optik bant aralığı, film yoğunluğu, sp^2/sp^3 oranı veya film içerisindeki hidrojen miktarı ile ilişkilendirilebilir. E_g değeri, filmdeki hidrojen miktarı arttıkça büyürken, filmdeki sp^2 bağ sayısı veya sp^2 küme büyüklüğü arttıkça küçülür [48].

Literatürdeki amorf karbon filmlerin T_{auc} aralıkları, içerdiği sp^2/sp^3 oranına bağlı olarak 0.5 - 3.5 eV arasında değişmektedir [49]. Tez kapsamında hazırlanan örneklerin T_{auc} aralıklarının deney parametrelerine bağlı olarak 0.80 - 2.22 eV arasındaki değişimi önceki çalışmalarla uyum içindedir .

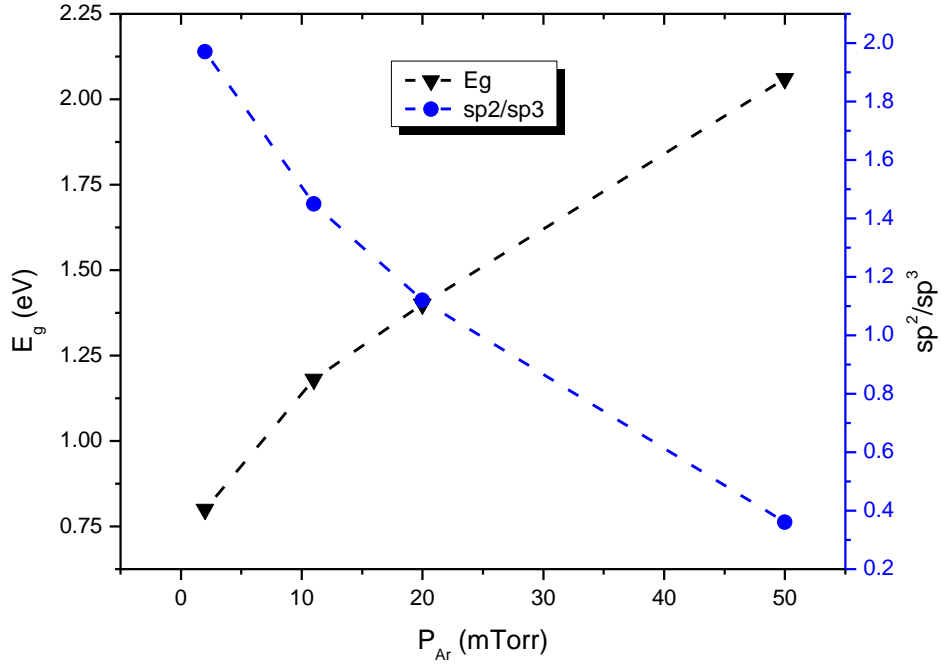
2.5. Deney Parametrelerinin DLC Filmler Üzerindeki Etkileri

2.5.1. Çalışma Basıncının DLC Filmler Üzerindeki Etkisi

Farklı çalışma basınçlarında hazırlanan DLC filmlerin Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 'te sırasıyla verilen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları incelendiğinde, çalışma basıncının artması ile birlikte filmlerin optik geçirgenliğinde artış gözlenmiştir. 2 mTorr çalışma basıncında hazırlanan filmin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliğinin %10 'dan daha küçük olduğu görülmektedir. Çalışma basıncının 50 mTorr 'a artırılması ile 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenlik % 10 'dan %80 'e kadar artmıştır. Düşük basınçlarda opak filmler elde edilirken, daha yüksek basınçlarda geçirgen filmler elde edilmiştir.

Çalışma basıncının yüksek tutulduğu bir ortamda parçacıklar arasındaki çarpışmalar artacağı için, alttaş üzerine gelen atom veya iyonların ortalama serbest yolları azalacak, bunun sonucu olarak çarpışan parçacıklar birbirlerine enerji aktaracak, böylece film yüzeyine ulaşan atom veya iyonların enerjileri de daha düşük olacaktır. Buna karşın çalışma basıncı daha düşük ise hedeften sökülen iyonlar ortamdaki parçacıklarla daha az çarpışma yapacağı için, alttaşa daha yüksek enerjilerle ulaşabileceklerdir.

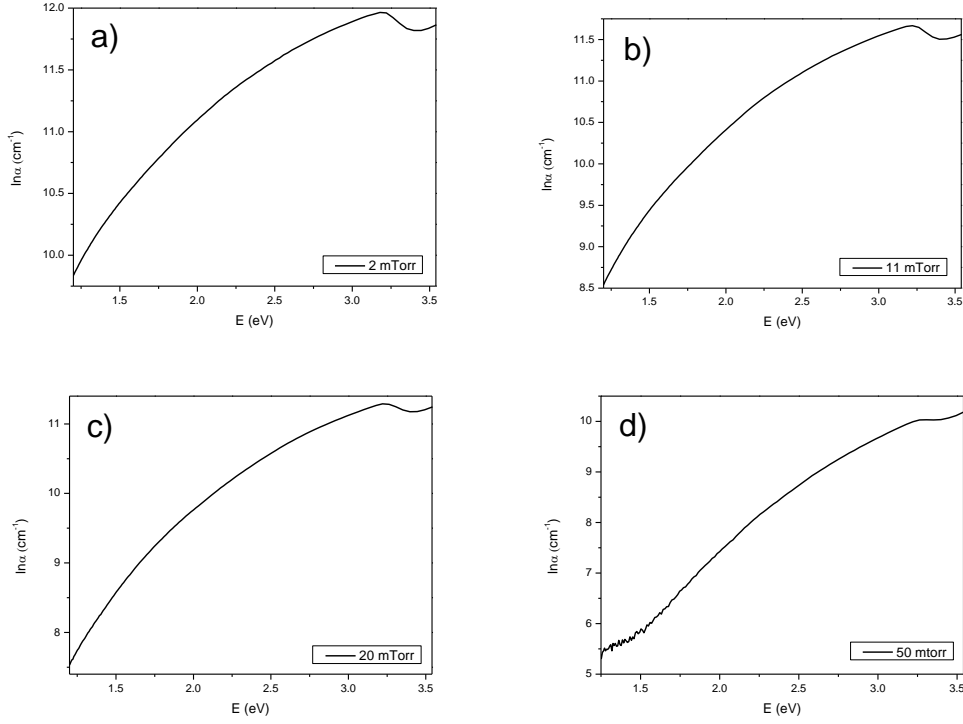
Şekil 2.30 'da oda sıcaklığında, farklı basınçlarda hazırlanan amorf karbon filmlerin Tauc aralıkları ve sp^2/sp^3 oranları gösterilmiştir. Çalışma basıncının artırılması ile, filmlerin Tauc aralığının genişlediği, sp^2/sp^3 oranının ise azaldığı görülmüştür. Filmlerdeki sp^2/sp^3 oranının azalması sp^2 küme büyüklüğünün küçülmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla filmlerdeki sp^2 küme büyüklüğü küçüldükçe, filmlerin bant aralıkları genişlemiştir.



Şekil 2.30. Oda sıcaklığında, farklı argon basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin çalışma basıncına bağlı E_g değerleri ve sp^2/sp^3 oranları

XPS analizinden de anlaşıldığı gibi, çalışma basıncı düşük olan ortamda hazırlanan örnekler daha büyük sp^2 kümelerine sahiptir. Bu yüzden düşük basınçlarda hazırlanan filmlerin sp^2/sp^3 oranları daha büyüktür. Böylece çalışma basıncının düşürülmesi ile sp^3 bağlarının sp^2 bağlarına dönüştüğü söylenebilir. Bunun sonucu olarak da filmlerin elektriksel direnci azalır. İyon enerjisinin artışı filmin bant aralığını daralttığı için filmin elektriksel direnci, optik bant aralığı ve sp^2/sp^3 oranı arasındaki ilişki aşıkardır. Optik bant aralığı E_g ' nin küçülmesi, filmlerde grafitleşmenin arttığı anlamına gelmektedir [50]. Buna karşın sp^2/sp^3 oranı ne kadar küçük ise, filmin elmas benzeri özelliği o kadar fazladır. Çalışma

basıncının artması ve bunun sonucu olarak sp^2/sp^3 oranının azalması, grafit benzeri yapıların sayı olarak azaldığını, sp^2 kümelerinin küçüldüğünü ve daha düzensiz olarak film içine yayıldığını göstermektedir. Böylece film grafitik yapıdan uzaklaşmış ve bu yüzden filmin görünür bölgedeki optik geçirgenliği artmıştır. Çalışma basıncının artması ile birlikte optik geçirgenliği artan filmlerin Şekil 2.4 'te gösterilmiş olduğu gibi optik yansıtımaların maksimum değerlerinin de düştüğü gözlenmiştir. Düşük çalışma basıncında hazırlanan ve nispeten daha az optik geçirgen olan, grafit benzeri özellikler gösteren filmlerin dış katmanlarındaki sp^2 kümeleri gelen ışığın yüzeyden daha çok saçılmasına neden olmuştur. Film içerisine giren ışığın ise büyük bir bölümü soğurulmuştur. Yüksek basınçlarda hazırlanan filmlerde ise, sp^2 bölgelerinin sayısının azalması ile birlikte kümelerin dizilimlerinin değişmesi, film içindeki sp^2 fazının daha düzensiz hale gelmesine neden olmuştur. sp^2 fazının düzensizleşmesinin nedeni film içinde artan sp^3 -C atomlarıdır. Böylece düzensiz sp^2 fazı içinde birbirine bağlanan daha az sp^2 -C atomu ve daha fazla boşluk bulunduğu için, filmin soğurganlığı azalırken geçirgenliği artmıştır. Ayrıca yüzeydeki sp^2 kümelerinin büyüklüğü azaldığı için filmin yüzeyindeki saçılmalar azalmış, optik yansıtımları da düşmüştür. Bu aşamada filmlerin optik soğurma spektrumlarının ve optik sabitlerinin incelenmesi, farklı çalışma basınçlarında hazırlanan filmlerin optik özellikleri ile ilgili daha aydınlatıcı bilgiler verecektir. Şekil 2.11 'de verilen dalga boyuna bağlı optik soğurma sabitleri incelendiğinde, çalışma basıncı arttıkça filmlerin soğurganlığının belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Soğurma sabitleri kullanılarak elde edilen Tauc çizimlerinde ise, lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde görülen sapmalar çalışma basıncı arttıkça artmıştır. Tauc çizimlerindeki bu sapmalar kuyruk durumlarını ifade ettiği için, basınç yükseldikçe kuyruk durumlarının artması filmdeki sp^2 kümelerinin daha düzensiz hale geldiğini göstermektedir. Filmdeki sp^3 bağ sayısının artması ile birlikte sp^2 kümelerinin düzensizliğinin artması, filmlerin soğurganlığının azalmasına ve geçirgenliğinin artmasına neden olmuştur. Bu da basıncın artması ile birlikte filmlerin elmas benzeri optik özelliklerinin iyileştiğini göstermektedir. Optik soğurma sabiti logaritmik ölçekte gösterildiğinde, filmin optik geçişleri hakkında daha detaylı bilgi elde edilebilir. Şekil 2.31 'de farklı basınçlarda hazırlanan filmler için $\ln\alpha = f(E)$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 2.31. a) 2 mTorr, b) 11 mTorr, c) 20 mTorr, d) 50 mTorr argon basınçlarında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin enerjiye bağlı $\ln \alpha$ grafikleri.

Düşük enerjilerde (1-3 eV) görülen parabolik azalış, Gaussien dağılım gösteren π - π^* durumları arasındaki π - π^* geçişleri ile ilgilidir. Bu geçişler tipik olarak bant aralığı küçük olan filmlerde gözlenmektedir [51]. Çalışma basıncı yüksek ortamda hazırlanan film için logaritmik ölçekteki soğurma sabitinin düşük enerjilerde lineer olarak azalması, soğurmanın üstel bir şekilde azaldığını göstermektedir. Parabolik olmayan bu üstel azalış ise, sigma durumlarının yerleşmiş kuyruklarından kaynaklanan geçişler ile ilgilidir. Bu geçişler ise, tipik olarak bant aralığı daha geniş filmlerde gözlenmektedir [51]. Yani düşük optik bant aralığına sahip olan filmler için, logaritmik soğurma sabitinin parabolik azalışı π - π^* geçişlerinin daha baskın olduğunu gösterirken, geniş optik bant aralığına sahip olan filmler için logaritmik soğurma sabitinin üstel azalışı σ durumlarının bant kuyruklarının baskın olduğunu göstermektedir. Tauc çizimlerinden elde edilen E_g değerleri soğurma sabitinin bu davranışı ile uyum içindedir. Şekil 2.30 'da görüldüğü gibi çalışma basıncı arttıkça filmlerin E_g değerlerinin büyümesinin nedeni budur.

Çalışma basıncının azalması ile birlikte logaritmik soğurma sabitinin enerjiye bağlı değişiminin lineer iken parabolik hale gelmesi, σ durumlarının düşük enerjili optik geçişlere daha az katkıda bulunmasından ve geçişlerin daha çok π - π^* durumları ile ilgili olmasındandır. Bu yüzden basınç azaldıkça π - π^* geçişlerinin artmasının nedeni, daha düzenli sp^2 kümelerinin veya zincirlerin oluşmasıdır. Yüksek basınçta hazırlanan, optik geçirgenliği yüksek ve optik soğurganlığı daha az olan filmde ise, kuyruk durumları maksimum seviyede düzensizlik oluşturur.

Farklı basınçlarda hazırlanan DLC filmlerin optik ölçümlerine uygulanan uyuşum işlemlerinden elde edilen dalgaboyuna bağlı kırma indisi (Şekil 2.17) ve sönüm sabiti (Şekil 2.18) değerleri incelendiğinde, basıncın artmasıyla birlikte incelenen spektral aralıktaki kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca farklı basınçlarda hazırlanan tüm filmler için, ışığın dalgaboyunun 600 nm 'den küçük olduğu bölgede sönüm sabitinin hızla arttığı görülmektedir. Bu değişim filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitlerinin değişimiyle de uyum içindedir. Basınç 2-50 mTorr arasında artarken, filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değerleri 2.40 'tan 1.60 'a kadar düşmüştür. Kırma indisi değerlerinin düşük olması, filmlerin daha düşük yoğunluklu olmalarından kaynaklanmaktadır. Elmas benzeri optik özellikler gösteren ve sp^3 miktarı büyük olan filmlerin kırma indisi değerlerinin daha düşük olması, film içerisinde C-C sp^3 bağları ile birlikte C-H sp^3 bağlarının da bulunduğu işaret etmektedir. Bu tür filmlerin yoğunluk ve kırma indisi değerleri, hidrojen içermeyen DLC filmlere göre daha düşüktür. Bu durumda, opak ve kırma indisi değeri en yüksek (2.40) olan filmin aynı zamanda en az miktarda hidrojen içeren film olduğu söylenebilir. Geleneksel DC magnetron kopartma işlemi ile DLC film büyütülürken, ortama hidrojen sızdırılmasa dahi film içinde ortamın su buharı kontaminasyonundan kaynaklanan bir miktar hidrojen bulunabileceği bildirilmiştir [26]. Bu durumda basıncın artması ile, argon atomları ortamdaki su buharı ile daha çok etkileşerek hidrojenin aktifliğini artırmış olabilir. Böylece basıncın artması ile film içerisindeki hidrojen miktarı artmış, filmin yapısı daha gevşek bir hale gelmiş ve bu yüzden filmin yoğunluk ve kırma indisi değerleri düşmüştür. XPS tekniği kesit alanı çok küçük olan hidrojene duyarlı değildir. Ancak XPS sonuçları film içerisinde oksijenin bulunduğu işaret etmektedir. Film yüzeyine aşındırma işlemi uygulandıktan sonra alınan ölçümlerde de C-O pikinin gözlenmesi, oksijenin sadece film yüzeyindeki oksit tabakada değil film içerisinde

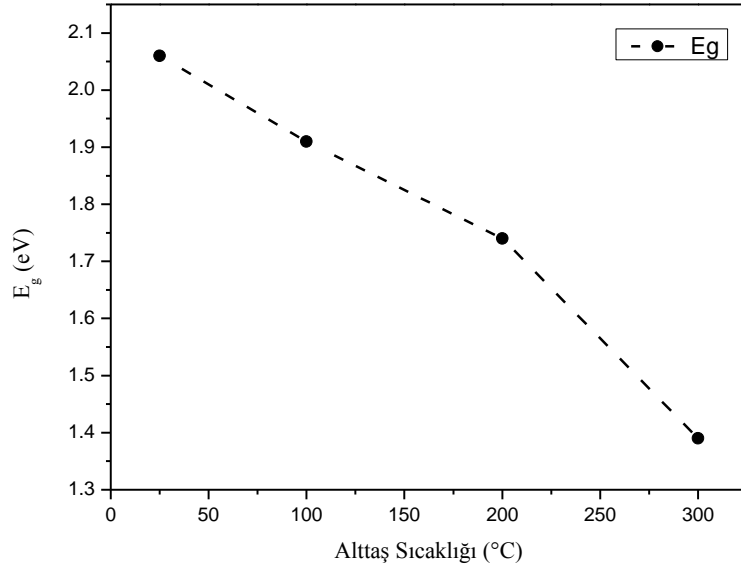
de az miktarda bulunduğunu göstermektedir. İlk aşındırma işleminden sonra C-O pikinin şiddetinin birden düşmesi, ancak daha sonra neredeyse sabit kalması bunu desteklemektedir. Optik ölçümler ve XPS ölçümleri ile elde edilen sonuçlar dolaylı olarak film içerisinde su buharı kontaminasyonundan kaynaklanabilecek hidrojenin varlığına işaret etmektedir.

2.5.2. Alttaş Sıcaklığının DLC Filmler Üzerindeki Etkisi

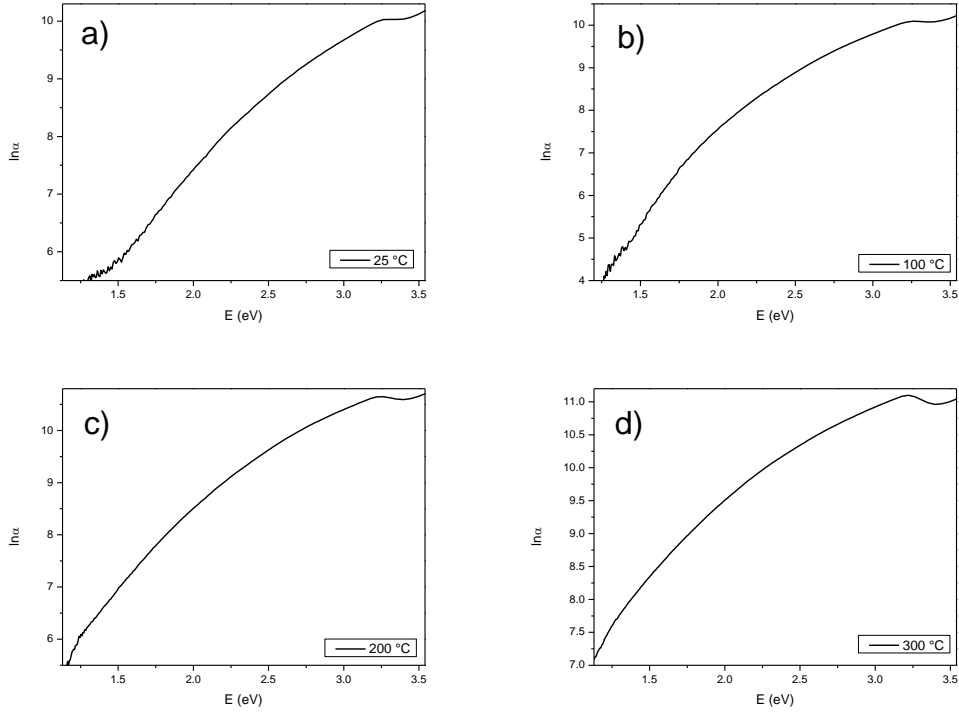
Farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmlerin Şekil 2.5 ve Şekil 2.6 'da sırası ile verilen optik geçirgenlik ve optik yansıtma spektrumları incelendiğinde alttaş sıcaklığının 25-300 °C arasında artırılması ile birlikte filmlerin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliğinin % 80 'den % 45 'e kadar düştüğü gözlenmiştir. Oda sıcaklığında hazırlanan film için 550 nm dalgaboyundaki optik yansıtmanın maksimum değeri %9.5 iken, sıcaklığın 300 °C 'ye artırılması ile birlikte bu değer % 13 'e kadar artmıştır. Alttaş sıcaklığı artıldığında yüzeyde biriken parçacıklara aktarılan termal enerji de artacağı için, yüzeye gelen atomların kinetik enerjileri daha da artacak ve böylece yüzeyde hareket edebileceklerdir. Elmas benzeri özelliklerin elde edilebilmesi için, sp^3 bağ sayısının artırılmasında alttaş sıcaklığı önemli bir rol oynamaktadır. sp^3 bağ oluşumu film yüzeyinin altında ve yarı kararlı bir mekanizma olarak gerçekleştiği için alttaş sıcaklığının sürekli olarak artması filmi oluşturan karbonların daha kararlı olan sp^2 bağlarının oluşumunun artmasına neden olacak ve böylece filmde grafitleşme meydana gelecektir. Alttaş sıcaklığının 80 °C 'nin üzerine çıkarılması ile birlikte filmlerdeki sp^2 kümelerinin büyüklüğünün arttığı ve bu kümelerin daha düzenli hale geldiği gözlenmiş; bununla birlikte sp^2 kümelerinin birbirleriyle yaptığı bağlantı noktalarının da artması ile grafit benzeri bölgelerinin çoğaldığı, C-C sp^3 bağ sayısının ise azaldığı bildirilmiştir [5]. Hazırlanan filmlerin alttaş sıcaklığının 25 °C' den 300 °C 'ye artırılması ile görünür bölgedeki optik geçirgenlik değerlerinde gözlenen % 40 oranındaki düşüş bu bulgularla uyum içindedir. Alttaş sıcaklığının artmasıyla birlikte film yapısındaki grafitleşmenin artması, filmlerin optik geçirgenliğini düşürmüştür. Sıcaklığın artması ile yüzeyde oluşan sp^2 kümelerinin büyüklüğünün artması, yüzeydeki saçılmaları artırmakta, böylece optik yansıtma da artmaktadır.

Şekil 2.32' de 50 mTorr çalışma basıncında hazırlanan DLC filmlerin Tauc aralıklarının alttaş sıcaklığına bağlı değişimi gösterilmiştir. Alttaş sıcaklığının

artması ile filmlerin Tauc aralığının daraldığı görülmektedir. Bunun nedeni artan sıcaklık ile grafitleşmenin artması, yani filmlerdeki sp^2/sp^3 oranının veya sp^2 küme büyüklüğünün artmasıdır. Alttaş sıcaklığının artmasıyla düzenli sp^2 bölgelerinin oluşması, film içerisine giren ışığın daha çok soğurulmasına neden olmuştur. Bu olay sıcaklığın artması ile filmin elmas benzeri özelliklerden uzaklaştığını göstermektedir. Şekil 2.12' de verilen dalga boyuna bağlı olarak optik soğurma sabitlerinin değişimi incelendiğinde, alttaş sıcaklığı arttıkça filmlerin soğurganlığının belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Soğurma sabitleri kullanılarak elde edilen Tauc çizimlerinde ise, lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde görülen sapmalar alttaş sıcaklığı arttıkça azalmıştır. Yani alttaş sıcaklığı arttıkça kuyruk durumlarının azalması, filmdeki sp^2 kümelerinin daha düzenli hale geldiğini göstermektedir. Filmdeki sp^3 bağ sayısının azalması ile daha düzenli sp^2 kümelerinin oluşması, filmlerin soğurganlıklarının artmasına ve optik geçirgenliklerinin azalmasına neden olmuştur. Bu da alttaş sıcaklığının yükseltilmesinin filmleri elmas benzeri optik özelliklerden uzaklaştırdığını göstermektedir. Şekil 2.33 'te farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan filmler için $\ln\alpha = f(E)$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 2.32. 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin Tauc aralıklarının alttaş sıcaklığına bağlı değişimi.



Şekil 2.33. a) 25 °C, b) 100 °C, c) 200 °C, d) 300 °C alttaş sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin enerjiye bağlı $\ln\alpha$ grafikleri.

Alttaş sıcaklığının artması ile logaritmik soğurma sabitinin enerjiye bağlı değişiminin lineer iken parabolik hale gelmesi, σ durumlarının düşük enerjili optik geçişlere daha az katkıda bulunmasından ve geçişlerin daha çok π - π^* durumları ile ilgili olmasındandır. Bu yüzden alttaş sıcaklığı arttıkça daha düzenli sp^2 kümeleri veya zincirleri oluşmuş, bu yüzden π - π^* geçişleri baskın hale gelmiştir. Oda sıcaklığında hazırlanan, optik geçirgenliği yüksek ve optik soğurganlığı düşük olan filmde ise, kuyruk durumları nedeniyle maksimum düzeyde düzensizlik görülmekte, bu da filmin elmas benzeri özelliklerinin daha iyi olduğu anlamına gelmektedir.

Farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan DLC filmlerin optik ölçümlerine uygulanan uyuşum işlemlerinden elde edilen dalgaboyuna bağlı kırma indisi (Şekil 2.19) ve sönüm sabiti (Şekil 2.20) değerleri incelendiğinde, alttaş sıcaklığının artması ile birlikte incelenen spektral aralıktaki kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin de büyüdüğü görülmüştür. Alttaş sıcaklığı 25-300 °C arasında artarken, filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değeri 1.60 'tan 1.76 'ya artmıştır. Kırma indisi ve

sönüm sabiti değerlerinin nispeten büyük olması filmlerin yoğunluğunun daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Elmas benzeri optik özelliklere sahip, sp^3 miktarı daha büyük olan filmlerin kırma indisi değerlerinin daha düşük olması, film içerisinde C-C sp^3 bağları ile birlikte C-H sp^3 bağlarının da bulunduğu işaret etmektedir. Optik olarak en az geçirgen olan ve kırma indisi değeri en yüksek (1.76) olan filmin aynı zamanda en az miktarda hidrojen içeren film olduğu söylenebilir. Bu durumda alttaş sıcaklığının artması ile film içerisinde daha enerjik olan karbon atomları birbirine bağlanacağı için hidrojenin film içerisinden atılması sağlanmış olabilir. Böylece alttaş sıcaklığının artması ile birlikte film içerisindeki hidrojen miktarı azalmış, film daha kompakt bir hale gelmiş ve bu yüzden filmin yoğunluk ve kırma indisi değerleri artmıştır.

2.5.3. Negatif Alttaş Besleme Geriliminin DLC Filmler Üzerindeki Etkisi

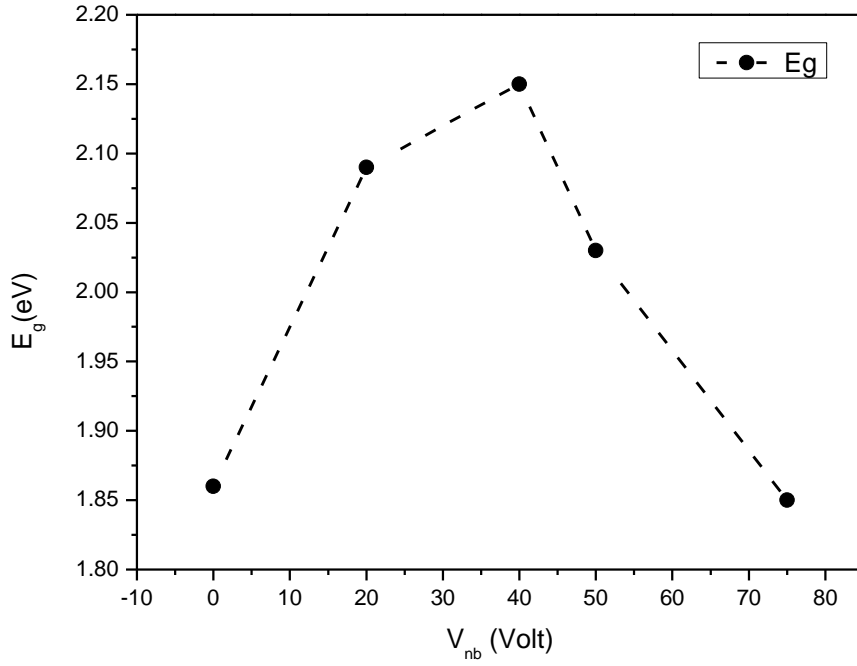
Alttaşlara farklı değerlerde negatif besleme gerilimi uygulanarak hazırlanan DLC filmlerin Şekil 2.7 'de verilen optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde negatif besleme geriliminin (V_{nb}) 0-40 V arasında artırılması ile filmlerin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliğinin % 82 'den % 88 'e kadar yükseldiği gözlenmiş, V_{nb} 40-75 V arasında daha da artırıldığında ise optik geçirgenlik değerleri yaklaşık % 84 değerine düşmüştür. Filmlerin Şekil 2.8 'de verilen optik yansıtma spektrumları incelendiğinde, V_{nb} 0-40 V arasında artırıldığında % 10 civarındaki maksimum yansıtma değerlerinde küçük miktarda bir azalma gözlenirken, V_{nb} 40-75 V arasında artırıldığında ise maksimum yansıtma değerleri % 10 'un biraz üzerine çıkmıştır.

Negatif besleme gerilimi uygulanmadığı durumda, plazmada kontaminasyondan kaynaklı hidrojen, karbonla etkileşerek film yapısına katılabilir. Bunun haricinde bir miktar hidrojen de bağ yapmamış bir şekilde H_2 molekülü olarak film içerisinde hapsolabilir. Böylece oluşan film mekanik olarak daha yumuşak ve optik olarak daha geçirgen bir özellik gösterir. V_{nb} uygulandığında alttaş yüzeyine gelen iyonların enerjileri artacağı için filmdeki C-C sp^3 bağ oluşumu artabileceği gibi, film yüzeyine enerjik iyonlar tarafından yapılan bombardıman ile bağ yapmamış olan hidrojen molekülleri filmde termal etkilerle atılabilir. Bu da film yoğunluğunun artması anlamına gelir. V_{nb} 'nin artması C-C sp^3 bağlarının sayısını artırmayacağı gibi, C-H sp^3 bağ sayısını azaltabilir. Çünkü gelen enerjik iyonların yüzeye yaptığı bombardıman nedeniyle C-H bağları kırılabilir, bu da filmde bağların yeniden

düzenlenmesi ile birlikte C-C sp^3 veya C-C sp^2 bağlarının oluşmasına neden olabilir.

Alttaşırlara farklı negatif besleme gerilimleri uygulanarak hazırlanan filmler için V_{nb} 0-40 V arasında artırıldığında görürünür ve yakın IR bölgedeki optik geçirgenlik değerlerinin yaklaşık % 8 oranında artması, filmlerdeki sp^2 küme büyüklüğünün azaldığına işaret etmektedir. Bu durum film içerisindeki C-C sp^3 veya C-H sp^3 bağ sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Ancak V_{nb} değeri 40-75 V arasında daha da yükseltildiğinde, filmlerin optik geçirgenlikleri tekrar azalmaya başlamıştır. Optik geçirgenlik değerlerinin bu aralıktaki azalması filmin daha fazla hidrojen kaybetmesi ile C-C sp^2 bağ sayısının artması olarak açıklanabilir. Filmlerin optik yansıtma spektrumlarındaki maksimum yansıtma değerlerinin V_{nb} değeri 0, 50 ve 75 V olan örnekler için en büyük değerler olduğu göz önüne alındığında, bu filmlerin yüzeylerinde daha büyük sp^2 kümeleri olabileceği çıkarımı yapılabilir. En küçük yansıtma değerleri V_{nb} 'nin 20 ve 40 V olduğu durumda elde edilmiştir. Bu aşamada sp^2 küme büyüklükleri ile ilgili bilgi elde edebilmek için filmlerin Tauc aralıklarının incelenmesi gerekir. Böylece optik geçirgenlik ve yansıtma sonuçları daha doğru değerlendirilebilir.

Filmlerin Şekil 2.13 'te verilen optik soğurma spektrumları incelendiğinde, V_{nb} 'nin 0 V olduğu durumda gözlenen soğurma spektrumunda, düşük dalgalarda diğer örneklere göre çok daha şiddetli soğurmalar görülmüştür. Şekil 2.34 'te 50 mTorr çalışma basıncında ve oda sıcaklığında hazırlanan DLC filmlerin Tauc aralığının negatif besleme gerilimine bağlı değişimi gösterilmiştir. V_{nb} 'nin 0 - 40 V arasında yükseltilmesi ile Tauc aralığının genişleyerek en büyük değerine ulaştığı, V_{nb} 'nin daha da yükseltilmesi ile Tauc aralığının daralarak en küçük değerine düştüğü görülmektedir. Tauc aralığının değişimlerinden 40 V 'luk negatif besleme gerilimi uygulanarak hazırlanan örneğin maksimum miktarda sp^3 C atomu içerdiği çıkarımı yapılabilir. Bu durumda V_{nb} 40 V 'tan itibaren yükseltilmeye devam edildiğinde filmin Tauc aralığı daraldığına göre, C-C sp^3 veya C-H sp^3 bağ sayısında bir azalma olmalıdır. Bu çıkarımlar daha önce optik geçirgenlik ve yansıtma sonuçları ile elde edilen bilgilerle de uyum içindedir.

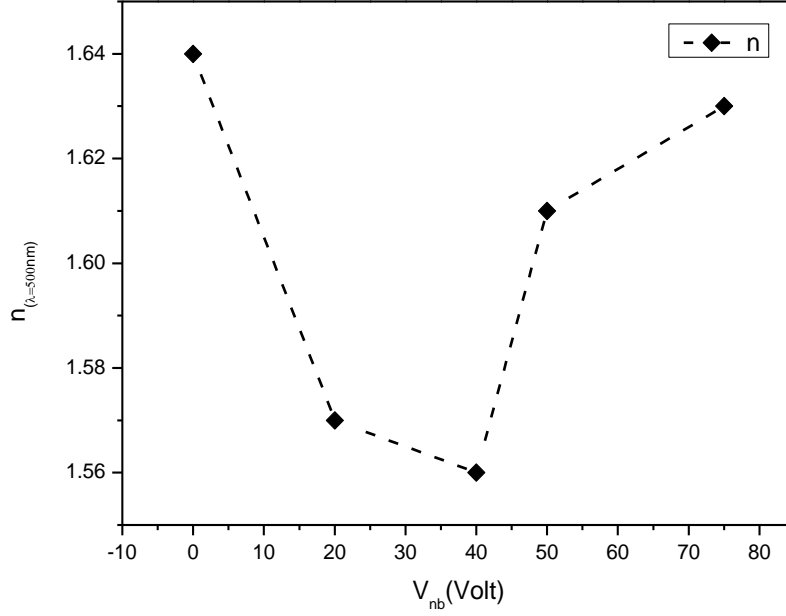


Şekil 2.34. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin Tauc aralıklarının negatif alttaş besleme gerilimi ile değişimi

Alttaşlara farklı değerlerde negatif besleme gerilimi uygulanarak hazırlanan DLC filmlerin optik ölçümlerine uygulanan uyuşum işlemlerinden elde edilen dalgaboyuna bağlı kırma indisi (Şekil 2.21) ve sönüm sabiti (Şekil 2.22) değerleri incelendiğinde, negatif besleme geriliminin 0-40 V arasında yükseltilmesi ile incelenen spektral aralıktaki kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin küçüldüğü görülmüştür. V_{nb}'nin 40-75 V arasında daha da yükseltilmesi ile kırma indisi değerleri tekrar artmaya başlamıştır.

Şekil 2.34 farklı negatif alttaş besleme gerilimlerinde hazırlanan filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indislerini göstermektedir. V_{nb} 0-40 V arasında artarken, filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değerleri 1.64 'ten 1.56 'ya kadar azalmış, V_{nb} 40-75 V arasında daha da artırıldığında ise, filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değerleri 1.56 'dan 1.63 'e yükselmiştir. Kırma indisi değerlerinin daha büyük olması, filmlerin C-C sp² veya C-C sp³ bağ sayısının fazla olması, böylece yoğunluğunun daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.35' te V_{nb} 40 V' tan daha yüksek olduğu durumda kırma indisinin küçülmesi, film yapısındaki C-H sp³ bağlarının azaldığını göstermektedir. Besleme

geriliminin bu aralıktaki değişiminde Tauc aralıklarının daralması da bu çıkarım ile uyum içindedir.



Şekil 2.35. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, farklı negatif alttaş gerilimlerinde, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değerleri

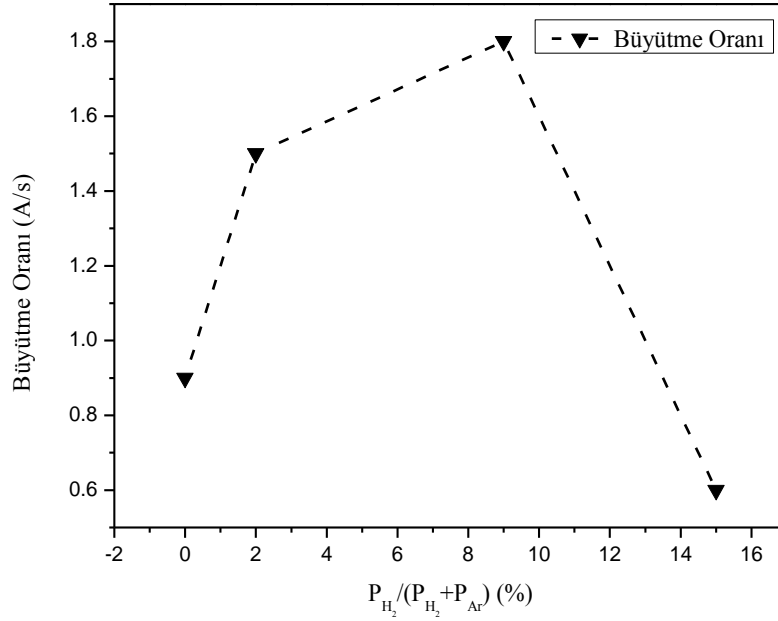
2.5.4. Çalışma Ortamına Sızdırılan Farklı Kısmi Basınç Oranlarındaki Hidrojenin DLC Filmler Üzerindeki Etkisi

Vakum ortamına farklı kısmi basınçlarda hidrojen gazı sızdırılarak 50 mTorr argon basıncında, oda sıcaklığında, cam alttaşlar üzerinde büyütülen DLC filmlerin Şekil 2.9 'da verilen optik geçirgenlik spektrumları incelendiğinde, hidrojen kısmi basıncının % 0 'dan % 2 'ye artırılması ile filmlerin görünür bölge ve yakın IR bölgedeki optik geçirgenliklerinin maksimum değerlerinin % 80 'den % 90 'a yükseldiği gözlenmiştir. Hidrojen kısmi basıncının artışı % 2 'den % 15 'e kadar devam ettiğinde ise, optik geçirgenlik değerleri tekrar %80 'lere düşmüştür. Optik geçirgenliği en yüksek olan film, büyütme işlemi sırasında hidrojen kısmi basınç oranının %2 olarak ayarlandığı örnek iken, hidrojen kısmi basınç oranının en yüksek (% 15) olduğu koşulda hazırlanan örnek için geçirgenlik değerlerinin minimum seviyeye düştüğü gözlenmiştir. Örneklerin Şekil 2.10 'da verilen optik yansıtma spektrumlarında görüldüğu gibi, hidrojen kısmi basınç oranının %0, %2

ve %9 olduğu koşullarda hazırlanan örnekler için yansıtmanın maksimum olduğu değerler % 10 civarlarında iken, hidrojen kısmi basınç oranının % 15 olduğu örnek için yansıtma değerleri %16 'ya kadar artmıştır.

Çalışma ortamına hidrojen sızdırılarak hazırlanan amorf karbon filmlerin büyütme oranını belirleyen en önemli faktör, plazmada bulunan atom ve iyonların film yüzeyinde birikmesi ile ortamdaki iyon bombardımanı nedeni ile oluşan aşındırma etkisi arasındaki dengedir [52]. Hazırlanan örneklerde hidrojen kısmi basıncının %0 'dan %9 'a kadar artması ile, filmlerin büyütme oranının 0.9 A/s' den 1.8 A/s' ye kadar yükseldiği gözlenmiş iken, hidrojen kısmi basıncının daha da artması ile (% 15) büyütme oranı 0.7 A/s' ye düşmüştür. Şekil 2.36 büyütme oranının hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimini göstermektedir.

Hidrojen kısmi basınç oranı %9 'a kadar artırıldığında, film yüzeyine plazmada oluşan karbon ve hidrojen iyonları tarafından uygulanan aşındırma etkisi henüz kendini göstermemiş, hidrojen kısmi basıncının bu aralıktaki artışında baskın olarak plazmadaki atom ve iyonların film yüzeyinde birikmesi ile büyütme oranı artmıştır. Hidrojen kısmi basınç oranı %9 'dan %15 'e artırıldığında ise plazmada oluşan H^+ ve C^+ iyonlarının aşındırma etkisi baskın hale gelmiş, aynı zamanda

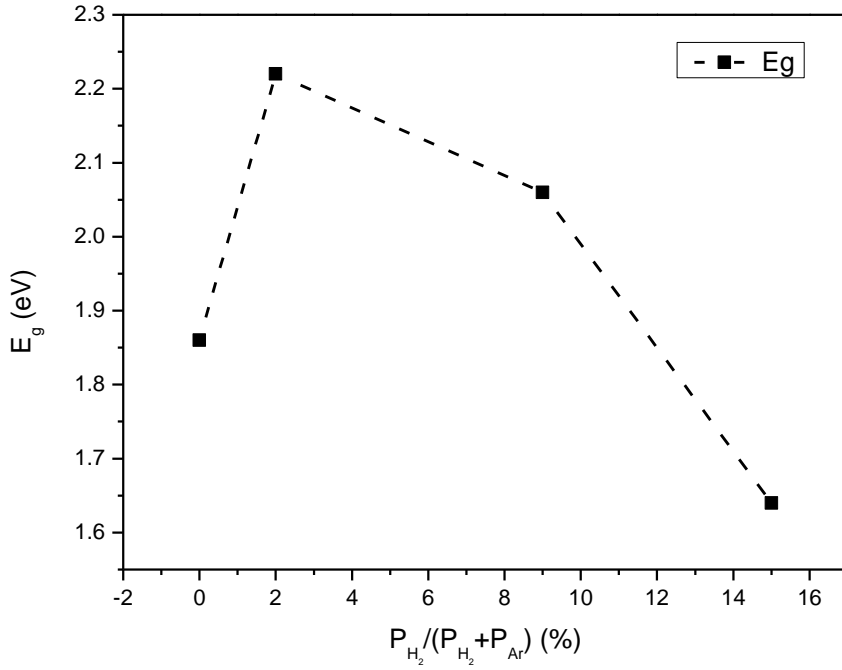


Şekil 2.36. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin büyütme oranları

plazmadaki karbon miktarı da azaldığı için alttaşa ulaşan karbon akışı da azalmıştır. Bu yüzden hidrojen kısmi basıncının % 9 'dan daha büyük bir değere yükseltilmesi ile büyütme oranı önemli bir miktarda düşmüştür.

Filmin yapısına katılan hidrojen miktarı arttıkça, C-H sp^3 bağ sayısı da artacağı için, içerdiği hidrojen miktarı fazla olan filmlerin elmas benzeri optik özellikleri de daha iyi olacaktır. Ancak daha önce yapılan çalışmalarda hidrojen kısmi basınç oranının veya hidrojen akışının sürekli olarak artırılması ile film içerisindeki hidrojen miktarında sürekli bir artış gözlenmemiş, onun yerine kısmi basıncın veya akış hızının kritik bir değeri geçmesinden itibaren film içerisindeki hidrojen miktarının azaldığı ve filmin elmas benzeri özelliklerden uzaklaştığı bildirilmiştir [52]. Bunun nedeni hidrojen kısmi basıncının belli bir değerin üzerine yükseltilmesi ile plazmada oluşan H^+ iyon sayısının artması, ve bu iyonların C-H bağı yapmış olan hidrojenleri sökerek H_2 moleküllerini oluşturmasıdır. Oluşan H_2 molekülleri genelde film yapısına katılmazlar ve pompalanarak ortamdan uzaklaştırılırlar, ancak bazen bu moleküllerin film içinde hapsolarak yapıya katıldığı da bildirilmiştir [52]. Hidrojen atomik H olarak yapıdan hiçbir zaman atılamaz ve her zaman H_2 molekülü şeklinde yapıdan uzaklaştırılır [52]. Bu nedenle C-H bağları kırıldığında, yapıdaki atomlar yeniden birleşerek hidrojenin H_2 molekülü şeklinde, difüzyon ile yapıdan atılmasını sağlarlar. İçerdiği hidrojen miktarı fazla olan filmler nispeten daha geçirgen ve düşük yoğunluklu olurlar. Hidrojen kısmi basınç oranının % 2 olduğu koşulda hazırlanan örnek için geçirgenlik değerlerinin maksimum seviyede olması, film içerisindeki hidrojen miktarının optimum seviyede olduğunu göstermektedir. Robertson 'ın küme modeline [11] göre film içerisindeki hidrojen miktarının artması ile film içindeki sp^3 bağ sayısı da artar. Bunun nedeni sadece daha fazla hidrojenin C-H sp^3 bağı yapması değil, aynı zamanda hidrojenin bağ yapmamış sp^2 -C atomlarına bağlanarak oluşabilecek C-C sp^2 bağ sayısını da azaltmasıdır.

Hazırlanan DLC filmlerde enerji bant aralığı sp^2/sp^3 oranı ile belirlendiği için, film içindeki hidrojen miktarı filmlerin bant aralığını etkileyen önemli bir faktördür. Film yapısına katılan hidrojen, karbona bağlanarak sp^2 bölgelerinin sayısını azaltır ve C-H sp^3 sayısını artırır. Bu yüzden film yapısına katılan hidrojen, dolaylı olarak sp^2/sp^3 oranının küçülmesine ve böylece bant aralığının genişlemesine neden olur.



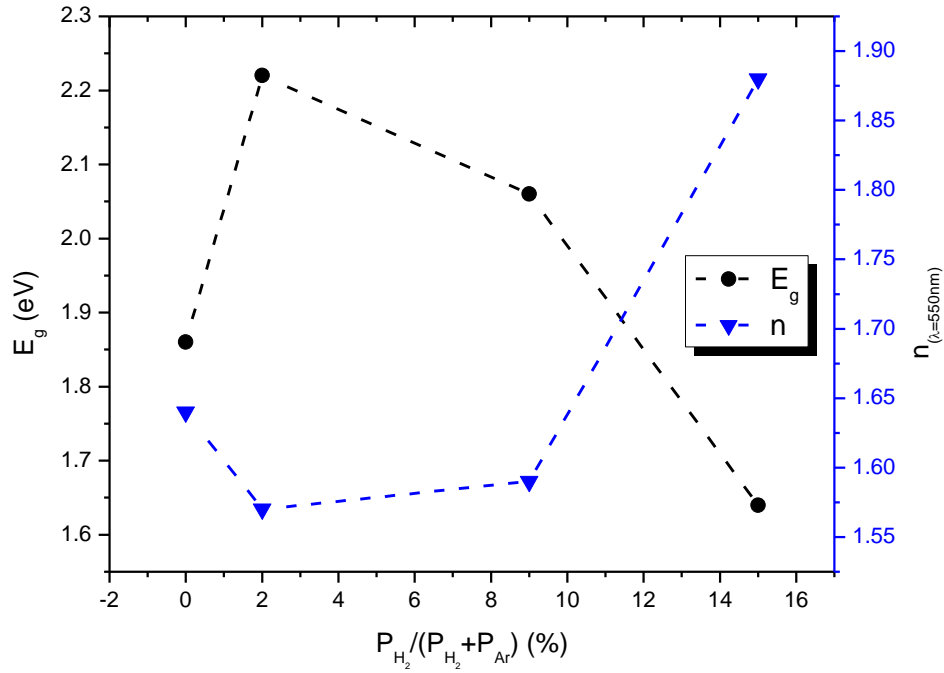
Şekil 2.37. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin Tauc aralıklarının hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi

Şekil 2.37' de gösterilen, hidrojenlenmiş amorf karbon filmlerin Tauc aralıklarının, film büyütme işlemi sırasındaki hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi incelendiğinde, Tauc aralığı en geniş olan filmin %2 hidrojen kısmi basınç oranında hazırlandığı görülmektedir. Bu filmin incelenen spektral aralıkta en geçirgen film olması, Tauc aralığı ile elde edilen bilgilerle de uyum içindedir. Ortamdaki hidrojen kısmi basınç oranı % 2 olduğunda, yapıya en fazla miktarda hidrojen katıldığı için, optik geçirgenliği en yüksek ve sp^3 bağ sayısı en fazla olan filmin elde edildiği söylenebilir. Hidrojen kısmi basıncı % 9 ' a yükseltildiğinde ise filmin Tauc aralığının daraldığı görülmüştür. Aynı örnek için optik geçirgenlik spektrumu incelendiğinde, geçirgenliğin de düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda hidrojen kısmi basıncı % 9 'a artırıldığında bir miktar hidrojenin film yapısından H_2 molekülleri şeklinde uzaklaştırılması söz konusu olabilir. Hidrojen kısmi basınç oranı daha da artırılarak % 15 'e ulaştığında ise, optik geçirgenlik değerlerinde ciddi miktarda bir azalma gözlenmiş ve bununla birlikte filmin Tauc aralığı daha da daralmıştır. Yani hidrojen kısmi basıncının % 9 'dan % 15 'e kadar artması ile filmde H_2 molekülleri şeklinde uzaklaştırılan hidrojen miktarı da artmıştır. Hidrojen

kısmi basınç oranının % 2-15 arasında artırılması ile filmlerin optik geçirgenliklerinin düşmesi ve Tauc aralıklarının daralması film içerisindeki hidrojen miktarının azaldığını, buna bağlı olarak C-C sp^2 bağ sayısının arttığını ve grafit benzeri yapıların daha fazla olduğunu göstermektedir.

Şekil 2.14 'te verilen dalga boyuna bağlı optik soğurma sabitleri incelendiğinde, hidrojen kısmi basınç oranı % 0 'dan % 2 'ye artırıldığında, filmlerin soğurganlığının belirgin bir şekilde azaldığı gözlenmiş, hidrojen kısmi basınç oranı %15 'e kadar artırıldığında ise filmlerin soğurganlığı büyük oranda artmıştır. Soğurma sabitleri kullanılarak elde edilen Tauc çizimlerinde ise, lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde görülen sapmaların hidrojen kısmi basınç oranının % 2 olduğu örnek için maksimum olduğu gözlenmiş, hidrojen kısmi basınç oranı artırılarak % 15 'e ulaştığı aralıkta ise, Tauc çizimlerindeki lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde görülen sapmalar azalarak minimuma ulaşmıştır. Yani hidrojen kısmi basıncı % 2 olduğunda, film içerisinde en fazla miktarda hidrojen bulunduran örnekte kuyruk durumlarının artması nedeni ile filmdeki sp^2 kümeleri daha düzensiz hale gelmiş ve örneğin Tauc aralığı genişlemiştir. Hidrojen kısmi basıncı % 2 'den % 15 'e doğru artırıldığında ise, Tauc çizimlerindeki lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde görülen sapmalar azalarak minimuma ulaşmıştır. Yani hidrojen kısmi basıncı % 15 olduğunda, film içerisinde en az miktarda hidrojen bulunduran örnek için kuyruk durumlarının azalması ile filmdeki sp^2 kümeleri daha düzenli hale gelmiş, örneğin Tauc aralığı daralmıştır. Hidrojen kısmi basınç oranı % 15 olan örnek için optik yansıtma spektrumundaki maksimum yansıtma değerinin, diğer örneklerle göre daha yüksek (% 16) olması, filmin içerdiği minimum miktardaki hidrojen nedeni ile sp^2 bölgelerinin sayısının nispeten daha fazla olması ve gelen ışığın yüzeyde oluşabilecek daha büyük sp^2 kümelerinden saçılması ile açıklanabilir. Optik geçirgenlik, yansıtma ve soğurma spektrumlarından elde edilen bilgiler ışığında, ortama sızdırılan hidrojen gazının kısmi basıncının kritik bir değeri için (%2), film içindeki hidrojen miktarının maksimum seviyede olduğu, hidrojen kısmi basınç oranı daha da arttığında film içindeki hidrojen miktarının azaldığı söylenebilir. İçerdiği hidrojen miktarı daha fazla olan filmlerin sp^2 küme büyüklükleri (veya sp^2/sp^3 oranları) daha küçük olacağı için, optik geçirgenlik değerlerinin daha yüksek ve Tauc aralıklarının daha geniş olması, elde edilen sonuçlar ve yapılan çıkarımlar ile uyum içindedir.

Hidrojen kısmi basınç oranları farklı olan ortamlarda hazırlanan DLC filmlerin optik ölçümlerine uygulanan uyuşum işlemlerinden elde edilen dalgaboyuna bağlı kırma indisi (Şekil 2.23) ve sönüm sabiti (Şekil 2.24) değerleri incelendiğinde, hidrojen kısmi basınç oranı % 2 olan ortamda hazırlanan örnek için kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin incelenen spektral aralıkta minimum değerlerde olduğu görülmektedir. Hidrojen kısmi basınç oranı % 0 'dan % 2 'ye artırıldığında filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değeri 1.64 'ten 1.57 'ye düşmüştür. Hidrojen kısmi basınç oranı % 2 'den % 15 'e artırıldığında ise, kırma indisi değerinin 1.57' den 1.88' e kadar yükseldiği görülmüştür. Filmlerin Tauc aralıklarının ve 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değerlerinin ortamdaki hidrojenin kısmi basınç oranı ile değişimi Şekil 2.38 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.38. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan filmlerin Tauc aralığı ve kırma indisi değerlerinin hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi.

Kırma indisi değerlerinin nispeten büyük olmaları filmlerin yoğunluğunun daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Hidrojen kısmi basınç oranı % 2 olan koşulda hazırlanmış örneğin en düşük kırma indisi değerine sahip olması, bu örneğin en fazla miktarda hidrojen içerdiğine işaret etmekte ve daha önceki

çıkarımları desteklemektedir. Şekil 2.38 'de hidrojen kısmi basınç oranı % 2 'den daha büyük değerlere doğru arttıkça, filmlerin kırma indisinin de yükseldiği görülmektedir. $P_{H_2}/(P_{H_2}+P_{Ar})$ oranının % 15 ile en fazla olduğu ortamda hazırlanan örneğin kırma indisi de en büyük değerdedir. Kırma indisinin daha büyük olması, filmin daha az hidrojen içermesi nedeniyle daha yoğun olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda daha önceki sonuçlar da göz önüne alınarak, optik olarak en az geçirgen olan ve 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değeri en yüksek (1.88) olan filmin aynı zamanda en az miktarda hidrojen içeren film olduğu söylenebilir. Şekil 2.38 'de görüldüğü gibi filmlerin kırma indisi ve Tauc aralığının hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi bu sonuçları desteklemektedir. Film içindeki hidrojen miktarı arttığında C-H sp^3 bağ sayısının artması ile daha düşük yoğunluklu, gevşek bağlı, böylece kırma indisi daha düşük ve C-C sp^2 bağ sayısı daha az olduğu için Tauc aralığı daha geniş olan filmler elde edilirken; film içindeki hidrojen miktarı azaldığında ise C-H sp^3 bağ sayısının azalması ile daha yoğun ve sıkı bağlı, kırma indisi daha yüksek ve C-C sp^2 bağ sayısı daha fazla olduğu için Tauc aralığı daha dar olan filmler elde edilir.

2.6. DLC Filmlerin Yapılarındaki Düzensizlikler ve Urbach Enerjisi

DLC filmlerin soğurma kenarının incelenmesinde, DLC filmlerin Tauc aralıklarının (E_g) hesaplanmasında kullanılan Tauc çizimleri dışında, Urbach enerjisinin belirlenmesi alternatif bir yöntem olarak kullanılmaktadır [46]. Urbach enerjisi (E_0), amorf yapılardaki elektronik düzensizliğin standart bir ölçüsü olarak ele alınmaktadır. Optik soğurma kenarı üstel bir fonksiyon ile her zaman tam bir uyuşum içinde olmasa dahi, E_0 değerinin belirlenmesi, benzer yapıların kıyaslanmaları açısından önemli bir yöntemdir [46].

Enerji bant aralığı içinde bulunan kusur durumlarından kaynaklanan optik soğurmalar amorf malzemelerin kullanıldığı uygulamalar açısından ayrı bir önem teşkil eder. Amorf karbon ve hidrojenlendirilmiş amorf karbon malzemeler için düzensizlik ölçütü amorf Si gibi malzemelere göre daha karmaşıktır. Çünkü Fermi seviyesi etrafındaki durumların tanımlanmasında belirleyici olan çiftlenmemiş elektronlardan gelen katkıların ve yapısal düzensizliklerin (tüm a-C, a-C:H, a-Si ve a-Si:H malzemelerin yapılarında gözlenen bağ açıları ve bağ uzunluklarında meydana gelen bozulmalar gibi) dışında, sp^2 zincirlerinin ve kümelerinin dağılımları ile ilgili olan topolojik düzensizlik de söz konusudur [53]. Tüm bu

kusurlar optik soğurma spektrumunun oluşumunda katkıda bulunurlar. Ayrıca, Urbach enerjisi yapı içerisindeki sp^2 kümelerinin düzenlenişinin bir ölçüsü olduğu için, DLC gibi içinde iki çeşit faz bulunduran yapılardaki homojen olmayan düzensizlikler ile ilgili bilgi verebilmektedir [53]. Elmas benzeri mekanik özellikleri en iyi derecede olan amorf karbon yapıların sahip olduğu homojen düzensizlikler maksimum seviyeye ulaşır [46]. Böyle yapılarda yoğunluk, C-C bağlanmaları, mekanik özellikler ve stres en yüksek değerlerdedir. Film içindeki hidrojen miktarı arttıkça, yapıdaki homojen düzensizlik de azalır. Buna karşın, amorf karbon yapıdaki homojen olmayan düzensizlikler optik bant aralığı ile birlikte artmaya başlar. Yani filmin optik bant aralığı genişlerken, sp^2 kümelerinin büyüklüğü azalır. Bant aralığı geniş yapılarda sp^2 küçük kümeler halindedir, ancak yapı içerisindeki dizilişleri geniş menzillidir [48].

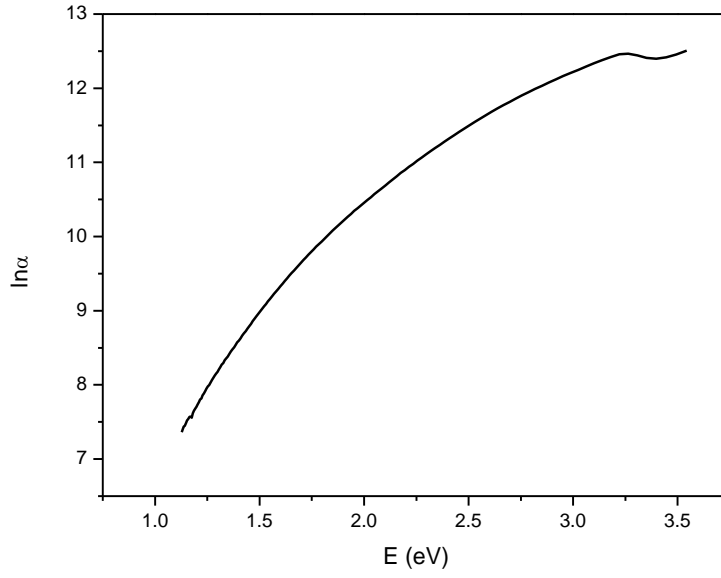
Amorf malzemelerde kuyruk durumlarının bulunduğu bölgede, optik soğurmanın foton enerjisine üstel olarak bağlı değişimi Urbach eşitliği ile verilir (Eşitlik 16).

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E-E'}{E_0}\right) \quad (16)$$

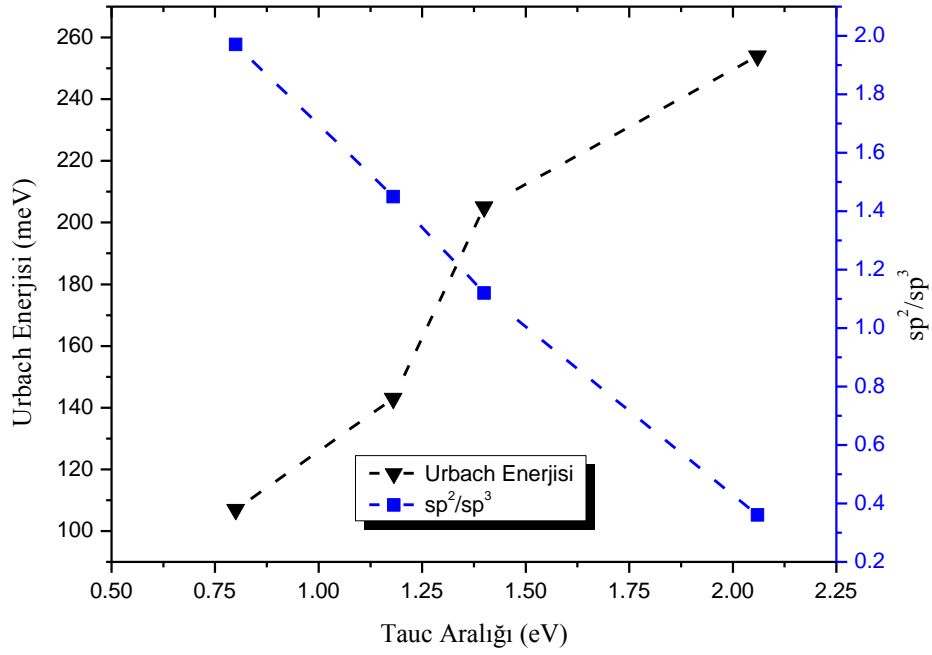
Burada E_0 , yerleşik kuyruk durumlarının genişliğini tanımlayan Urbach parametresi, α_0 ve E' ise deneysel olarak belirlenen parametrelerdir [42,54]. Amorf karbon filmlerde π bağlı kümelerin Fermi enerjisi etrafındaki simetrik enerji durumları nedeniyle, iletim ve değerlik bantlarının genişlikleri aynı olarak kabul edilir [55]. Böylece E_0 , iletim veya değerlik bantlarından herhangi birini temsil etmektedir. Urbach parametresi, E_0 , eşitlik (16) 'ya göre $f(E) = \ln(\alpha(E))$ grafiği çizilerek belirlenebilir.

2.6.1. Farklı Çalışma Basınçlarında Hazırlanan DLC Filmlerin Urbach Enerjileri

Oda sıcaklığında, 2 mTorr çalışma basıncında hazırlanmış film için, Urbach enerjisinin belirlenmesinde kullanılan grafik şekil 2.39' da örnek olarak gösterilmiştir. Eşitlik 16 'ya göre, soğurma sabitinin 10^4 cm^{-1} 'den küçük olduğu, yani malzemenin optik bant aralığının içindeki bölgede grafiğin lineer kısmı kullanılarak hesaplanan eğimin tersi E_0 parametresini verir. Şekil 2.40 'ta farklı çalışma basınçlarında oda sıcaklığında hazırlanan örneklerin Urbach parametrelerinin ve sp^2/sp^3 oranlarının Tauc aralığı ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.39. Oda sıcaklığında, 2 mTorr çalışma basıncında, cam alttaş üzerinde hazırlanan DLC film için $f(E) = \ln(\alpha(E))$ grafiği



Şekil 2.40. Oda sıcaklığında, farklı çalışma basınçlarında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmler için Urbach enerjisinin ve sp^2/sp^3 oranının Tauc aralığı ile değişimi

Optik soğurma spektrumunun Urbach eşitliği ile uyum içinde olan üstel fonksiyon şeklindeki davranışı amorf yapıların tipik bir özelliği olmakla birlikte, kuyruk durumlarının oluşmasının nedeni yapıdaki düzensizliklerdir. Yapısında farklı büyüklüklerde sp^2 kümeleri (π durumları) bulunan DLC için, kuyruk durumlarının kaynağı, alışlagelmiş σ -bağlı amorf yapılardakinden çok daha karmaşıktır. Bir DLC filmin bant aralığı, filmdeki farklı büyüklüklerde olan kümelerin her birinin bant aralıklarının bir ortalaması olduğuna göre, daha küçük bant aralığına sahip ve ortalamadan büyük olan kümeler kuyruk durumlarına katkıda bulunabilir. Böylece DLC filmdeki kuyruk durumlarının nedeninin, hem yapıdaki düzensizlik, hem de küme büyüklüklerinin dağılımı olduğu söylenebilir.

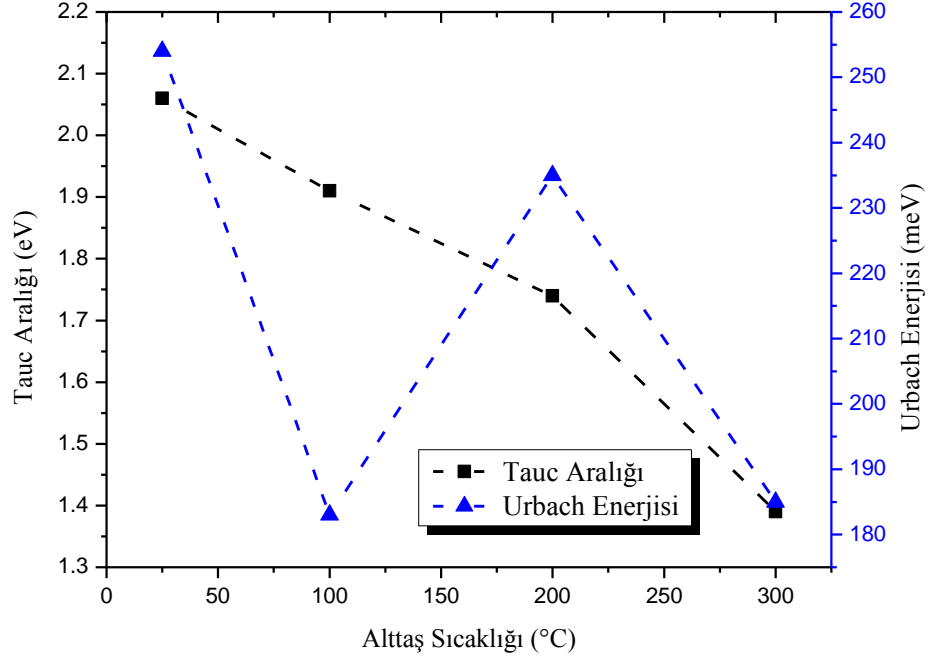
Şekil 2.40 'ta görüldüğü gibi çalışma basıncı arttıkça sp^2/sp^3 oranının azalması ile bant aralıkları genişleyen filmlerin Urbach enerjileri artmaktadır. Yani film elmas benzeri özellik kazanırken sp^2 küme büyüklükleri küçüldüğü için, kümelerin film içerisindeki dağılımları daha düzensiz ve geniş menzilli olmakta, böylece sp^2 C-C bağı yaparak trigonal düzlemler oluşturan karbon atomlarının düzeninin bozulmasına yol açmaktadır. Bu yüzden filmdeki sp^2/sp^3 oranının küçülmesi ile Tauc aralığının genişlemesi ve Urbach parametresinin artması, sp^2 kümelerinin yeniden dizilimi nedeniyle yapıda oluşan düzensizliklerin artması ve küme büyüklüklerinin menzillerinin genişlemesi olarak yorumlanabilir.

2.6.2. Farklı Alttaş Sıcaklıklarında Hazırlanan DLC Filmlerin Urbach Enerjileri

Şekil 2.41 'de 50 mTorr çalışma basıncında ve farklı alttaş sıcaklıklarında hazırlanan örneklerin Urbach enerjilerinin ve Tauc aralıklarının değişimleri gösterilmiştir. Oda sıcaklığında hazırlanan örnek için alttaşa gelen parçacıkların kinetik enerjileri nedeni ile alttaş sıcaklığının 50 °C 'ye kadar yükseldiği gözlenmiştir. Oda sıcaklığında hazırlanan ve alttaş sıcaklığı 50 °C 'ye kadar yükselen bu örneğin, alttaşlar ısıtılarak hazırlanan diğer örnekler ile karşılaştırıldığında en geniş Tauc aralığına sahip olduğu görülmektedir. Alttaş sıcaklığının 25-300 °C aralığında artırılması ile birlikte Tauc aralığının daraldığı gözlenmiştir. Şekil 2.41' de görüldüğü gibi alttaş sıcaklığı özellikle 200 °C 'den 300 °C 'ye çıkarıldığında, Tauc aralığı ciddi bir şekilde (1.74' ten 1.39 'a) daralmıştır. Alttaş sıcaklığının artması ile yüzeye gelen karbon atom veya iyonlarının film yüzeyinde daha kolay hareket edebilecek olmaları ve böylece en kararlı bağ durumu olan sp^2 C-C bağı yapmalarının daha olası olduğu göz önüne alınırsa,

alttaş sıcaklığının artması filmin grafit benzeri yapılar oluşturarak büyümesine neden olacaktır. Deneysel olarak sp^3 C-C bağ oluşumunun desteklenmesi için, alttaş sıcaklığının en fazla 80-100 °C değerleri arasında tutulmasının gerekli olduğu gözlenmiştir [5]. Şekil 2.41 incelendiğinde, alttaş sıcaklığının 100 °C 'ye yükselmesi ile Tauc aralığında bir miktar (0.15 eV) daralma gözlenmiştir. Filmin optik özelliklerinde ise, küçük farklılıklar gözlenmiştir. Örneğin 100 °C alttaş sıcaklığında hazırlanan bu filmin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenlik değeri, oda sıcaklığında hazırlanan örneğe göre % 3 daha azdır ve her ikisi de hala geçirgen özellik göstermektedir. Bu gözlemler filmin yapısında çok büyük değişiklikler olmadığını işaret etmektedir. Şekil 2.41 'de verilen Urbach enerjisinin alttaş sıcaklığı ile değişimi incelendiğinde, alttaş sıcaklığı 100 °C olduğunda Urbach enerjisinde 71 meV büyüklüğünde bir azalma görülmüştür. Örneğin bu aralıktaki optik geçirgenlik ve Tauc aralığı değerinin çok fazla değişmediği göz önünde bulundurulursa, filmdeki düzensizliğin azalmasının nedeni olarak yapıda oluşabilecek büyük ölçekli bir grafitleşmeden söz edilemez. 100 °C 'lik alttaş sıcaklığının sp^3 C-C bağlarının sp^2 C-C bağlarına dönüşmesini gerçekleştirilmeyecek kadar yüksek bir sıcaklık olmaması nedeniyle; Urbach enerjisinin azalmasının nedeni yalnızca sp^2 C-C bağlarının kazanılan termal enerji ile yeniden düzenlenişi ve daha düzenli bölgeler oluşturması olarak yorumlanabilir. Alttaş sıcaklığının 200 °C 'ye yükseltilmesi ile Tauc aralığı 0.17 eV daha daralmış, sp^2 bölgelerinin sayısı da artmaya başlamıştır. sp^3 ağı içinde oluşan yeni sp^2 bölgeleri nedeniyle filmde grafitleşme başlamış ve bozulan sp^3 ağı ile birlikte oluşan yeni sp^2 kümeleri yapıda düzensizlikler oluşturduğu için Urbach enerjisinin de yükseldiği gözlenmiştir. Bu durumda filmin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliği %79 'dan %68 'e düşmüştür. Alttaş sıcaklığı 300 °C 'ye yükseltildiğinde ise, filmin Tauc aralığının daraldığı, Urbach enerjisinin de ciddi miktarlarda küçüldüğü görülmektedir. Filmin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenliği % 46 'ya düşerken, örnek artık elmas benzeri özelliklerden daha uzak, soğurgan özellikte ve geçirgen olmayan koyu renkli bir görünüme sahiptir. Böylece alttaş sıcaklığı 300 °C 'ye yükseldiğinde, filmde büyük bir oranda sp^3 bağlarının sp^2 bağlarına dönüştüğü söylenebilir. Tauc aralığının 1.74 eV 'tan 1.39 eV değerine düşmesi de bu durumu desteklemektedir. Urbach enerjisindeki küçülmenin nedeni ise, sp^3 C-C bağ sayısının minimum seviyeye düşmesi ve oluşan yeni sp^2 kümelerinin yüksek sıcaklık ile birlikte yeniden düzenlenerek

trigonal düzlemlerin oluşumunu sağlaması, böylece yapıdaki düzensizliklerin de büyük oranda azalmasıdır.

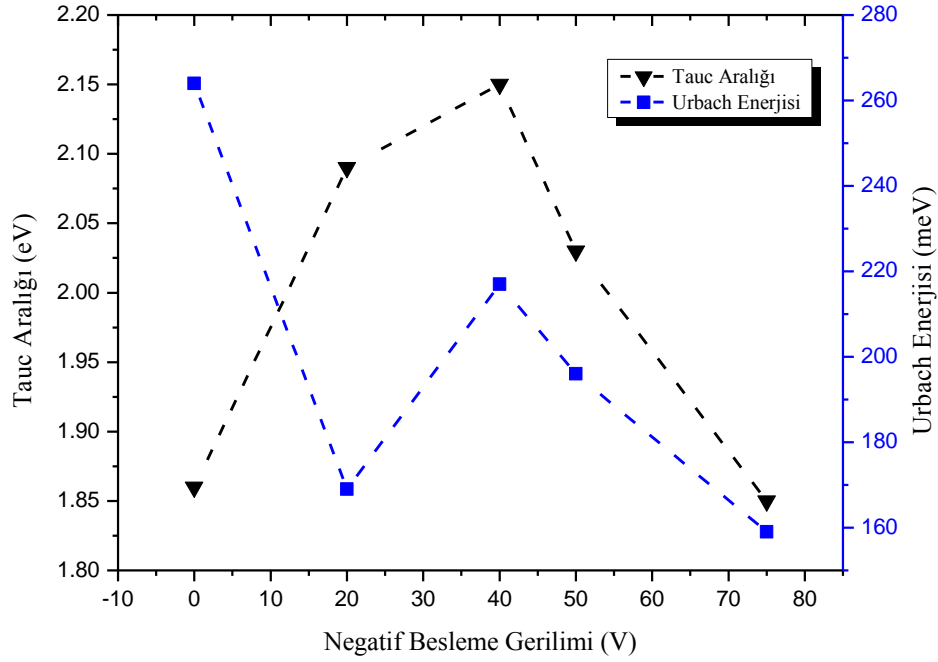


Şekil 2.41. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin Tauc aralığının ve Urbach enerjisinin alttaş sıcaklığı ile değişimi.

2.6.3. Farklı Negatif Alttaş Besleme Gerilimlerinde Hazırlanan DLC Filmlerin Urbach Enerjileri

Şekil 2.42' de 50 mTorr çalışma basıncında, farklı negatif alttaş besleme gerilimlerinde hazırlanan örneklerin Urbach enerjilerinin ve Tauc aralıklarının değişimleri verilmiştir. V_{nb} 'nin 0 V 'tan 20 V 'a artırılması ile Tauc aralığında 0.23 eV büyüklüğünde bir genişleme gözlenmiştir. Uygulanan 20 V 'luk negatif besleme gerilimi ile 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenlik değeri % 5 oranında artmıştır. Bu durum film yapısındaki sp^3 C-C veya sp^3 C-H bağ sayısının arttığını göstermektedir. Ancak Urbach enerjisinin bu aralıktaki azalması, film yapısındaki düzensizliklerden kaynaklanan durumların sayısında bir azalma olduğunu işaret ettiği için, film yapısına hidrojen eklenmesi bu durumda çok etkin olmamalıdır. Çünkü yapıya katılan C-H sp^3 bağları, kuyruk durumlarının yoğunluğunu artırarak Urbach enerjisinin artmasına neden olur. Bu yüzden V_{nb} 'nin 0 V 'tan 20 V 'a

artması ile yapıda büyük oranda sp^3 C-C oluşumu desteklenmiştir. V_{nb} 40 V' a artırıldığında ise Tauc aralığının daha da genişlediği ve negatif besleme geriliminin 0-75 V aralığındaki en büyük değerine ulaştığı gözlenmiştir. V_{nb} 40 V olduğunda optik geçirgenlik değerlerinde neredeyse hiçbir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 2.42. Oda sıcaklığında, 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin Tauc aralığının ve Urbach enerjisinin negatif alttaş besleme gerilimi ile değişimi.

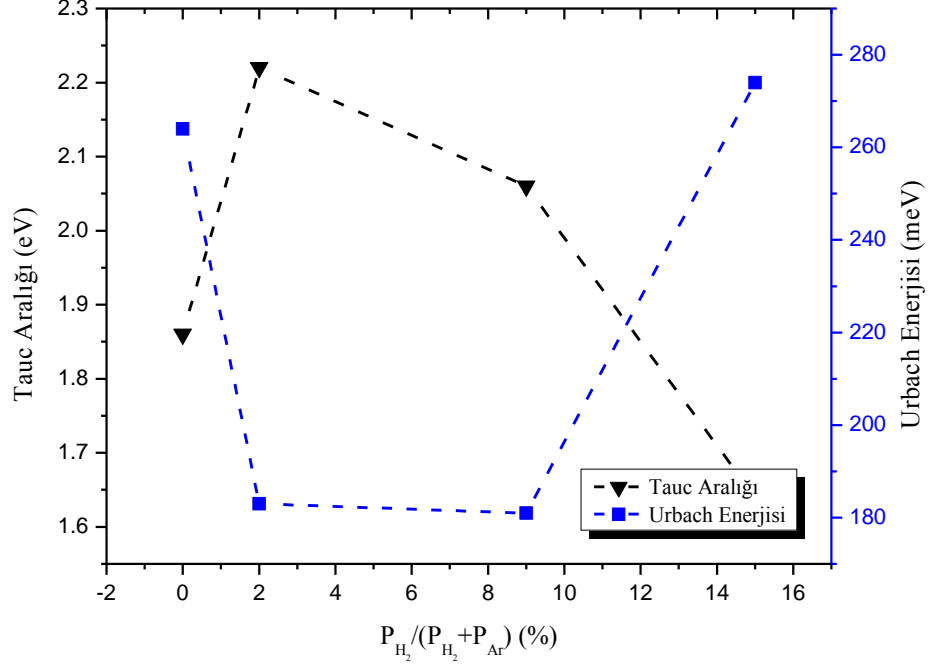
Bu durumda Tauc aralığının genişlemesinin nedeni, artan iyon enerjisi ile birlikte film yapısında oluşan sp^3 C-C bağlarının, sp^2 kümelerinin sayısından çok düzenlenişini etkilemesidir. Film içerisinde daha dağınık ve geniş menzilli olarak yer alan sp^2 bölgelerinin yeni düzenlenimi nedeniyle filmin Tauc aralığı genişlemiştir. Negatif alttaş beslemesinin bu aralıktaki değişimi ile Urbach enerjisinde görülen artış da bunu desteklemektedir. V_{nb} 'nin 40 V-75 V aralığında artırılması ile birlikte Tauc aralığının daraldığı, Urbach enerjisinin de küçüldüğü gözlenmiştir. Bu aralıkta film yüzeyine daha yüksek enerjilerle gelen iyonlar film yüzeyine aktardıkları kinetik enerji ile oluşan termal etkiler nedeniyle sp^3 C-C oluşumunu azaltarak, sp^2 bölgelerinin sayısının artmasına neden olmuştur. Yoğunlaşan sp^2 bölgelerinin yapı içerisindeki bağlantıları artarak daha yoğun ve

optik geçirgenliği daha düşük filmler elde edilmiştir. Bu aralıktaki Urbach enerjisinin küçülmesinin nedeni, Tauc aralıklarının daralması ile yapıda sp^2 bölgelerinden kaynaklanan düzensizliklerin azalmasıdır.

2.6.4. Çalışma Ortamına Farklı Kısmi Basınç Oranlarında Hidrojen Gazı Sızdırılarak Hazırlanan DLC filmlerin Urbach Enerjileri

Şekil 2.43 'te 50 mTorr çalışma basıncında, farklı hidrojen kısmi basınç oranlarında hazırlanan örneklerin Urbach enerjilerinin ve Tauc aralıklarının değişimleri gösterilmiştir. $P_{H_2}/(P_{H_2}+P_{Ar})$ oranının % 0 'dan % 2 'ye artırılması ile Tauc aralığının 0.36 eV gibi büyük bir miktarda arttığı gözlenmiştir. Aynı zamanda ortama sızdırılan hidrojen ile birlikte filmin 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenlik değeri % 9 oranında artmış, böylece daha geçirgen bir film elde edilmiştir. Hidrojenin yapıya katılması ile birlikte filmde bağ yapmamış olan karbon atomu sayısı azalmış, C-H sp^3 bağ sayısı artmış ve elmas benzeri optik özellikleri yüksek bir film elde edilmiştir. Yapıya az miktarda hidrojenin katılması ile Urbach enerjisinin azalması sp^2 bölgelerinin sayısının azalması ile düzenli sp^3 bölgelerinin oluştuğunu göstermektedir. Hidrojen kısmi basınç oranının % 2 'den % 9 'a artırılması ile Tauc aralığının ve 550 nm dalgaboyundaki optik geçirgenlik değerinin bir miktar (0.16 eV) küçüldüğü gözlenmiştir. Ortamdaki hidrojen miktarı fazla olduğunda, film yapısındaki C-H bağlarının argon veya karbon iyonları ile kırılması sonucunda yeniden birleşen hidrojen atomlarının H_2 molekülü şeklinde yapıdan uzaklaştırılması muhtemeldir. Bu yüzden hidrojen kaybeden filmde sp^2 C-C bağ sayısı arttığı için, örneğin Tauc aralığı daralmış ve optik geçirgenliği düşmüştür. Hidrojenin yapıyı terketmesi ile daha büyük yoğunluğa ve kırma indisine sahip bir film elde edilmiş, artan sp^2 bölgelerinin bağlantı noktaları artmıştır. Ancak Urbach enerjisinin neredeyse hiç değişmemesi filmde etkin bir şekilde yeniden sp^2 bölgelerinin oluştuğuna işaret etmemektedir. Ortamdaki hidrojenin kısmi basınç oranı daha da artırılarak % 9 'dan % 15 'e ulaştığında, filmin Tauc aralığı daralmaya devam ederken, örneğin optik geçirgenliği de bir miktar daha düşmüştür. Böylece, ortamdaki hidrojen miktarının artmaya devam etmesi ile film yüzeyindeki aşındırma etkisi artmış, film yapısına daha az miktarda hidrojen katılmıştır. Hidrojen konsantrasyonu azalan filmde C-C bağ sayısı arttığı için kırma indisi en yüksek film elde edilmiştir. Urbach enerjisinin büyümesi, filmde hem C-C sp^3 hem de C-C sp^2 bağ sayısının ve buna bağlı olarak da düzensizliğin arttığını göstermektedir. Ancak filmin geçirgenliğinin düşmesi ve soğurganlığının

artması filmde oluşan C-C bağ tipinin daha çok sp^2 hibritleşme türüne sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.43. Oda sıcaklığında, 50 mTorr çalışma basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanan DLC filmlerin Tauc aralığının ve Urbach enerjilerinin hidrojen kısmi basınç oranı ile değişimi.

3. SONUÇ

Tez çalışması kapsamında DC magnetron kopartma tekniği kullanılarak cam alttaşlar üzerinde büyütülen DLC filmlerin optik ve yapısal karakterizasyonları yapılarak filmlerin optik özellikleri ile bağlanma ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda alttaş sıcaklığı (T_s), kopartma gazı olan argon basıncı (P_{Ar}), reaktif gaz olan hidrojen kısmi basıncının toplam gaz basıncına oranı $P_{H_2}/(P_{Ar}+P_{H_2})$, alttaşa uygulanan negatif besleme gerilimi (V_{nb}) gibi büyütme koşullarının değiştirilmesinin, DLC filmlerin özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. P_{Ar} , T_s , $P_{H_2}/(P_{Ar}+P_{H_2})$ ve V_{nb} ' nin, film özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi için dört ayrı deney seti şeklinde DLC filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin optik geçirgenlik (T) ve yansıtma (R) spektrumları 350-1100 nm dalgaboyu aralığında, s ve p polarize ışık için Aquila nkd-8000e marka UV-

VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Filmlerin 190-1100 nm dalgaboyu aralığındaki optik soğurganlık spektrumları Hitachi-U0080d marka UV-VIS-NIR spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Optik soğurganlık ölçümleri kullanılarak filmlerin dalgaboyuna bağlı optik soğurma sabitleri elde edilmiştir. Söz konusu optik soğurma spektrumları kullanılarak çizilen Tauc eğrileri yardımı ile hazırlanan filmlerin Tauc aralıkları hesaplanmıştır. Dört ayrı optik model (Cauchy Soğurucu Modeli, Üçlü Harmonik Osilatör Modeli, Tauc-Lorentz Modeli, Forouhi-Bloomer Modeli) kullanılarak gerçekleştirilen uyuşum işlemleri sonucunda herbir örnek için optik ölçümleri en iyi modelleyebilen ve standart sapması en küçük olan modeller seçilmiştir. Optik ölçümlerin seçilen uygun optik modellerle uyuşum işlemlerinin sonucunda, hazırlanan DLC filmlerin kalınlıkları (d), dalgaboyuna bağlı kırma indisi (n) ve sönüm sabiti (k) değerleri elde edilmiştir.

Argon basıncının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için, DLC filmler oda sıcaklığında cam alttaşlar üzerinde hazırlanmıştır. Tüm deney parametreleri sabit tutularak, kopartma gazı olan argonun basıncı değiştirilmiştir. Çalışma basıncının artması ile birlikte filmlerin optik geçirgenliklerinde artış gözlenmiştir. Düşük basınçlarda opak ve soğurgan filmler elde edilirken, daha yüksek basınçlarda geçirgen özellik gösteren filmler elde edilmiştir. Çalışma basıncının yüksek tutulması ile ortamda bulunan parçacıklar arasındaki çarpışmalar artmış, alttaş üzerine gelen atom veya iyonların ortalama serbest yolları azalmış, bunun sonucu olarak çarpışan parçacıklar birbirlerine enerji aktardığı için film yüzeyine ulaşan atom veya iyonların enerjileri daha düşük olmuştur. Buna karşın çalışma basıncı azaldıkça, hedeften sökülen iyonlar ortamdaki parçacıklarla daha az çarpışma yaptığı için, alttaşa daha yüksek enerjilerle ulaşabilmişlerdir. XPS analizi ile film yapısındaki bağlanma özellikleri incelenmiş ve filmlerin sp^2/sp^3 oranları belirlenmiştir. Çalışma basıncının artırılması ile, filmlerin Tauc aralığının genişlediği, yapı içindeki sp^2/sp^3 oranının ise azaldığı görülmüştür. Filmlerdeki sp^2/sp^3 oranının azalması, sp^2 küme büyüklüklerinin küçülmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla filmlerdeki sp^2 küme büyüklüğü küçüldükçe örneklerin optik bant aralığı genişlemiştir. Basıncın düşük olduğu bir ortamda hazırlanan filmlerin optik bant aralığının daha dar olması, filmin elmas benzeri özelliklerden uzak, grafit benzeri bir özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Yapı içerisindeki sp^2/sp^3 oranı ne kadar küçük ise, filmin elmas benzeri özellikleri o

kadar fazladır. Çalışma basıncının yükseltilmesi ve bunun sonucu olarak sp^2/sp^3 oranının küçülmesi, grafit benzeri yapıların sayı olarak azaldığını, sp^2 kümelerinin küçüldüğünü ve daha düzensiz olarak film içine yayıldığını göstermektedir. Film böylece grafitik yapıdan uzaklaşmış ve görünür bölgedeki optik geçirgenliği artmıştır. Çalışma basıncı yükseldikçe filmlerin soğurganlığının belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. Soğurma sabitleri kullanılarak elde edilen Tauc çizimlerinde ise, lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde görülen sapmalar çalışma basıncı yükseldikçe artmıştır. Tauc çizimlerindeki bu sapmalar, enerji bant aralığı içine yayılan kuyruk durumlarını ifade ettiği için, basınç yükseldikçe kuyruk durumlarının artması, filmdeki sp^2 kümelerinin daha düzensiz hale geldiğini göstermektedir. Filmdeki sp^3 bağ sayısının artması ile sp^2 kümelerinin düzensizliğinin artması, filmlerin optik soğurganlığının azalmasına, dolayısı ile optik geçirgenliğinin de yükselmesine neden olmuştur. Böylece basıncın artması ile filmlerin elmas benzeri optik özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Çalışma basıncı arttıkça sp^2/sp^3 oranı küçülen ve enerji bant aralıkları genişleyen filmlerin Urbach enerjileri de büyümüştür. Filmdeki sp^2/sp^3 oranının küçülmesi ile Tauc aralığının genişlemesi ve Urbach enerjisinin büyümesi, sp^2 kümelerinin yeniden dizilimi nedeniyle yapıda oluşan düzensizliklerin artması ve küme büyüklüklerinin menzillerinin genişlemesi olarak yorumlanabilir. Çalışma basıncının artması ile incelenen spektral aralıktaki kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin küçüldüğü görülmüştür. Basınç 2-50 mTorr aralığında yükseltilirken, filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değeri 2.40 'tan 1.60 'a kadar düşmüştür. Kırma indisi değerleri küçük olan örnekler düşük yoğunluklu ve daha fazla optik geçirgen olan amorf karbon filmlerdir. Elmas benzeri optik özellikler gösteren ve sp^3 miktarı büyük olan filmlerin kırma indisi değerlerinin daha düşük olması, film içerisinde C-C sp^3 bağları ile birlikte, C-H sp^3 bağlarının da bulunduğu işaret etmektedir. Opak ve kırma indisi değeri en yüksek (2.40) olan filmin aynı zamanda en az miktarda hidrojen içeren film olduğu söylenebilir. Basıncın artması ile argon atomları çalışma bölgesindeki su buharı kontaminasyonu ile daha çok etkileşerek, hidrojenin aktifliğini artırmış olabilir. Argon basıncının artması ile film içerisindeki hidrojen miktarı artmış, filmin yapısı daha gevşek bir hale gelmiş ve bu yüzden filmin yoğunluk ve kırma indisi değerleri düşmüştür. XPS ölçümleri film yüzeyinde bir miktar oksijenin bulunduğunu da göstermektedir. Film yüzeyine aşındırma işlemi uygulandıktan sonra alınan ölçümlerde de C-O pikinin gözlenmesi, oksijenin

sadece film yüzeyindeki oksit tabakada değil film içerisinde de az miktarda bulunduğunu göstermektedir. Ancak aşındırma işlemleri uygulandıktan sonra alınan ölçümlerde oksijenden kaynaklanan pik, çok daha düşük şiddetli olarak gözlenmiştir. Bu da oksitlenmenin daha çok filmin en dış yüzeyinin atmosfer ortam ile temasından kaynaklandığını göstermektedir. Optik ölçümler ve XPS ölçümleri ile elde edilen sonuçlar dolaylı olarak film içerisinde su buharı kontaminasyonundan kaynaklanabilecek hidrojenin varlığına işaret etmektedir.

Alttaş sıcaklığının film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için, DLC filmler 50 mTorr argon basıncında, cam alttaşlar üzerinde hazırlanmıştır. Tüm deney parametreleri sabit tutularak, alttaş sıcaklığı 25-300 °C arasında değiştirilmiştir. Alttaş sıcaklığının 300 °C 'ye yükseltilmesi ile meydana gelen grafitleşmeden dolayı filmlerin optik geçirgenliklerinin % 40 oranında azaldığı gözlenmiştir. Alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile yüzeyde oluşan sp^2 kümelerinin büyüklüğünün artması yüzeydeki saçılmaları artırarak, optik yansıtma değerlerini artırmıştır. Alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile filmlerin Tauc aralığının daraldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni yükselen sıcaklık ile grafitleşmenin artması, yani filmlerdeki sp^2/sp^3 oranının veya sp^2 küme büyüklüklerinin artmasıdır. Yükselen alttaş sıcaklığı ile yapı içerisinde düzenli sp^2 bölgelerinin oluşması, film içerisine giren ışığın daha çok soğurulmasına neden olmuştur. Bu durum alttaş sıcaklığının yükselmesi ile filmin elmas benzeri özelliklerden uzaklaştığını göstermektedir. Soğurma sabitleri kullanılarak elde edilen Tauc çizimlerinde lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde görülen sapmalar, alttaş sıcaklığı yükseldikçe azalmıştır. Alttaş sıcaklığı yükseldikçe kuyruk durumlarının azalması filmdeki sp^2 kümelerinin daha düzenli hale geldiğini göstermektedir. Filmdeki sp^3 bağ sayısının azalması ile daha düzenli sp^2 kümelerinin oluşması, filmin optik soğurganlığının artmasına ve optik geçirgenliğinin azalmasına neden olmuştur. Bu da alttaş sıcaklığının yükseltilmesi ile filmlerin elmas benzeri optik özelliklerden uzaklaştığını göstermektedir.

Alttaş sıcaklığı 100 °C 'ye yükseltildiğinde film yapısında çok büyük değişiklikler görülmemiş, Urbach enerjisinde bir miktar küçülme olduğu hesaplanmıştır. Örneğin bu aralıktaki optik geçirgenlik ve Tauc aralığı değerinin çok fazla değişmediği göz önünde bulundurulursa, filmdeki düzensizliğin azalmasının nedeni olarak, yapıda oluşabilecek büyük ölçekli bir grafitleşmeden söz edilemez. 100 °C 'lik alttaş sıcaklığının sp^3 C-C bağlarının, sp^2 C-C bağlarına dönüşmesini

gerçekleştiremeyecek kadar yüksek bir sıcaklık olmaması nedeniyle, Urbach enerjisinin küçülmesinin nedeni, yalnızca sp^2 C-C bağlarının kazanılan termal enerji ile yeniden düzenlenişi ve daha düzenli bölgeler oluşturması olarak yorumlanabilir. Alttaş sıcaklığının $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmesi ile, sp^3 ağı içinde oluşan yeni sp^2 bölgeleri nedeniyle filmde grafitleşme başlamış ve bozulan sp^3 ağı ile oluşan yeni sp^2 kümeleri yapıda düzensizlikler oluşturduğu için, Urbach enerjisinin de arttığı gözlenmiştir. Alttaş sıcaklığı daha da artırılarak $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye getirildiğinde ise, filmin Tauc aralığının daraldığı, Urbach enerjisinin de ciddi miktarlarda küçüldüğü görülmüştür. Bu sıcaklıkta hazırlanan örnek artık elmas benzeri özelliklerden daha uzak, soğurgan özellikte ve geçirgen olmayan, koyu kahverengi renkli bir görünüme sahiptir. Alttaş sıcaklığı $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseldiğinde, filmde büyük bir oranda sp^3 bağlarının sp^2 bağlarına dönüştüğü söylenebilir. Bu aralıkta Urbach enerjisinin küçülmesinin nedeni ise, sp^3 C-C bağ sayısının minimum seviyeye düşmesi ve oluşan yeni sp^2 kümelerinin yüksek sıcaklık ile birlikte yeniden düzenlenerek trigonal düzlemlerin oluşumunu sağlaması, böylece yapıdaki düzensizliklerin de büyük oranda azalmasıdır.

Alttaş sıcaklığının artması ile incelenen spektral aralıktaki kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin de büyüdüğü gözlenmiştir. Alttaş sıcaklığı $25\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında yükseltilirken, filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değeri 1.60 'tan 1.76 'ya yükselmiştir. Kırma indisi değerlerinin daha büyük olmaları filmlerin yoğunluğunun daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Alttaş sıcaklığının artması ile film daha yoğun bir hale gelmiş ve filmin kırma indisi değerleri artmıştır.

Alttaşlara uygulanan negatif besleme geriliminin film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için, DLC filmler 50 mTorr argon basıncında ve oda sıcaklığında cam alttaşlar üzerinde hazırlanmıştır. Tüm deney parametreleri sabit tutularak, negatif besleme gerilimi $0\text{-}75\text{ V}$ arasında değiştirilmiştir. V_{nb} 'nin $0\text{-}40\text{ V}$ arasında artırılması ile hazırlanan DLC filmlerin optik geçirgenlikleri önce artmış, V_{nb} $40\text{-}75\text{ V}$ arasında daha da artırıldığında ise, örneklerin optik geçirgenlikleri düşmüştür. Optik geçirgenliğin artışı filmlerdeki sp^2 küme büyüklüğünün azaldığına işaret etmektedir. Bu durum film içerisindeki C-C sp^3 veya C-H sp^3 bağ sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. $40\text{-}75\text{ V}$ arasında artırılan alttaş negatif besleme gerilimi ile filmlerin optik geçirgenliklerinin azalması, filmin daha fazla hidrojen kaybetmesi sonucunda C-C sp^2 bağ sayısının artması olarak açıklanabilir. V_{nb} 'nin

0-40 V arasında artırılması ile Tauc aralığının genişleyerek en büyük değerine ulaştığı, V_{nb} 'nin daha da artırılması ile Tauc aralığının daralarak en küçük değeri aldığı görülmüştür. Tauc aralığının değişimlerinden 40 V 'luk negatif besleme gerilimi uygulanarak hazırlanan örneğin maksimum miktarda sp^3 C-C bağı içerdiği çıkarımı yapılabilir. V_{nb} değeri 40 V 'tan daha büyük değerlere artırıldığında filmin Tauc aralığı daralmış, yani C-C sp^3 veya C-H sp^3 bağı sayısında bir azalma olmuştur. Negatif besleme gerilimi 0-40 V arasında artarken, filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değeri 1.64 'ten 1.56 'ya kadar düşmüş, V_{nb} 40-75 V arasında daha da artırıldığında ise filmlerin 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değeri 1.56 'dan 1.63 'e yükselmiştir. V_{nb} değeri 40 V 'dan daha büyük olduğunda hazırlanan filmlerin kırma indisinin küçülmesi ve Tauc aralığının daralması, film yapısındaki C-H sp^3 bağı sayısının azaldığını göstermektedir.

Negatif besleme geriliminin 0 V 'dan 20 V 'a artırılması, filmlerin Tauc aralığını genişletmiştir. Ancak Urbach enerjisinin küçülmesi, film yapısındaki düzensizliklerden kaynaklanan durumların sayısında bir azalma olduğunu işaret ettiği için, film yapısına hidrojen eklenmesi bu durumda çok etkin olmamalıdır. Bu yüzden V_{nb} 'nin 0 V 'tan 20 V 'a artması ile yapıda büyük oranda sp^3 C-C oluşumu desteklenmiştir. V_{nb} değeri 40 V 'a artırıldığında, Tauc aralığının daha da genişlediği ve örneklerin optik geçirgenliğinin neredeyse hiç değişmediği gözlenmiştir. Bu durumda V_{nb} ile birlikte artan iyon enerjisi, film yapısında daha fazla sp^3 C-C bağı oluşturmuş ve sp^2 kümelerinin sayısından çok düzenlenişini etkilemiştir. Film içerisinde daha dağınık ve geniş menzilli olarak yer alan sp^2 bölgelerinin yeni düzenlenimi nedeniyle filmin Tauc aralığı genişlemiştir. V_{nb} değerinin 40 V-75 V aralığında artırılması ile Tauc aralığının daraldığı, Urbach enerjisinin de küçüldüğü gözlenmiştir. Bu aralıkta film yüzeyine daha yüksek enerjilerle gelen iyonlar film yüzeyine aktardıkları kinetik enerji ile oluşan termal etkiler nedeniyle sp^3 C-C oluşumunu azaltarak, sp^2 bölgelerinin sayısının artmasına neden olmuştur. Yoğunlaşan sp^2 bölgelerinin yapı içerisindeki bağlantılarının artması ile daha yoğun, sıkı paketli ve optik geçirgenliği daha düşük olan filmler elde edilmiştir. Bu aralıkta Urbach enerjisinin küçülmesinin nedeni de Tauc aralıklarının daralması ile yapıdaki sp^2 bölgelerinden kaynaklanan düzensizliklerin azalmasıdır.

Ortama sızdırılan hidrojen kısmi basıncının toplam gaz basıncına oranının değişiminin film özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi için, DLC filmler 50 mTorr argon basıncında ve oda sıcaklığında cam alttaşlar üzerinde hazırlanmıştır. Tüm deney parametreleri sabit tutularak, hidrojen kısmi basıncının toplam gaz basıncına oranı $P_{H_2}/(P_{Ar}+P_{H_2})$, % 0-15 aralığında değiştirilmiştir. Hidrojen kısmi basınç oranının % 2 olduğu koşulda hazırlanan örneğin optik geçirgenliğinin optimum seviyede olması ve T_{auc} aralığının en büyük değerini alması, film içerisindeki hidrojen miktarının optimum olduğunu göstermektedir. Ortamdaki hidrojen kısmi basınç oranı % 2 olduğunda, yapıya en fazla miktarda hidrojen katıldığı için optik geçirgenliği en yüksek ve sp^3 bağ sayısı en fazla olan filmin % 2 'lik hidrojen kısmi basınç oranında elde edildiği sonucuna varılmıştır. Hidrojen kısmi basıncı % 9 ' a artırıldığında filmin T_{auc} aralığının daraldığı ve örneğin optik geçirgenliğinin düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda hidrojen kısmi basıncı % 9 'a artırıldığında bir miktar hidrojenin film yapısından H_2 molekülleri şeklinde uzaklaştırılması söz konusu olmuş olabilir. Hidrojen kısmi basınç oranı daha da artırılarak % 15 'e ulaştığında ise, filmin optik geçirgenliğinde ciddi miktarda bir düşüş gözlenmiş ve örneklerin T_{auc} aralığı daha da daralmıştır. Yani hidrojen kısmi basıncının % 9 'dan % 15 'e kadar artması ile, filmde H_2 molekülleri şeklinde uzaklaştırılan hidrojen miktarı da artmıştır. Hidrojen kısmi basınç oranının % 2 ile %15 arasında arttığı aralıkta, filmlerin optik geçirgenliklerinin düşmesi ve T_{auc} aralıklarının daralması, film içerisindeki hidrojen miktarının azaldığını, buna bağlı olarak C-C sp^2 bağ sayısının arttığını ve film içerisinde grafit benzeri yapıların oluşmaya başladığını işaret etmektedir. Hidrojen kısmi basınç oranı % 0 'dan % 2 'ye artırıldığında filmlerin soğurganlığı belirgin bir şekilde azalırken, hidrojen kısmi basınç oranı %15 'e kadar artırıldığında ise filmlerin optik soğurganlığı belirgin şekilde artmıştır. T_{auc} çizimlerdeki lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde gözlenen sapmalar incelendiğinde, hidrojen kısmi basıncı % 2 olduğunda kuyruk durumlarının sayısının artması nedeniyle filmdeki sp^2 kümeleri daha düzensiz hale gelmiş ve T_{auc} aralığı genişlemiştir. Hidrojen kısmi basıncı % 2 'den % 15 'e doğru artırıldığında ise, T_{auc} çizimlerdeki lineer bölgenin düşük enerji değerlerinde görülen sapmalar azalarak minimuma ulaşmıştır. Büyütme işlemi sırasındaki hidrojen kısmi basıncının % 15 olduğu koşullarda hazırlanan film, içerisinde en az miktarda hidrojen bulunduran örnek için kuyruk durumlarının azalması ile birlikte filmdeki sp^2 kümeleri daha düzenli hale gelmiş, T_{auc} aralığı

daralmıştır. Optik geçirgenlik, yansıtma ve soğurma spektrumlarından elde edilen bilgiler ışığında ortama sızdırılan hidrojen gazının kısmi basınç oranının kritik bir değeri için (%2) film içindeki hidrojen miktarının maksimum seviyede olduğu, büyütme işlemi sırasındaki hidrojen kısmi basınç oranı daha da artırıldığında film içindeki hidrojen miktarının azaldığı söylenebilir. İçerdiği hidrojen miktarı daha fazla olan filmlerin sp^2 küme büyüklükleri (veya sp^2/sp^3 oranları) daha küçük olduğu için, optik geçirgenlikleri daha yüksek ve Tauc aralıkları daha geniştir. Hidrojenin kısmi basınç oranı % 0 'dan % 2 'ye artırıldığında, yapıya katılan hidrojen ile birlikte filmde bağ yapmamış olan karbon atomu sayısı azalmış, C-H sp^3 bağ sayısı artmış ve elmas benzeri optik özellikleri baskın bir film elde edilmiştir. Yapıya az miktarda hidrojenin katılması ile Urbach enerjisinin azalması, sp^2 bölgelerinin sayısının azalması ile düzenli sp^3 bölgelerinin oluştuğunu göstermektedir. Hidrojen kısmi basınç oranı % 2 'den % 9 'a artırıldığında ortamdaki hidrojen miktarı daha fazla olduğundan, yeniden birleşen hidrojen atomlarının H_2 molekülü şeklinde yapıdan uzaklaştırılmaları gerçekleşmiş olabilir. Bu yüzden hidrojen kaybeden filmde sp^2 C-C bağ sayısı arttığı için, Tauc aralığı daralmış ve filmin optik geçirgenliği düşmüştür. Elmas benzeri özelliklerden uzaklaşan filmlerde sp^2 kümelerinin büyüklüğü artmaktadır.

Filmlerin kırma indisi ve sönüm sabiti değerleri incelendiğinde, hidrojen kısmi basınç oranı % 2 olan ortamda hazırlanan örnek için kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin incelenen spektral aralıkta minimum değerlerde olduğu görülmektedir. Hidrojen kısmi basınç oranı % 2 'den % 15 'e artırıldığında ise, kırma indisi ve sönüm sabiti değerlerinin yükseldiği görülmüştür. Kırma indisi değerlerinin nispeten büyük olmaları, filmlerin yoğunluğunun daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Hidrojen kısmi basınç oranı % 2 olan ortamda hazırlanmış örneğin en düşük kırma indisi değerine sahip olması, bu örneğin en fazla miktarda hidrojen içerdiği yorumunu desteklemektedir. $P_{H_2}/(P_{H_2}+P_{Ar})$ oranının % 15 ile en fazla olduğu ortamda hazırlanan örneğin kırma indisi de en büyük değerdedir. Bu durumda optik olarak en az geçirgen olan ve 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değeri en yüksek (1.88) olan filmin aynı zamanda en az miktarda hidrojen içeren film olduğu söylenebilir. Film içindeki hidrojen miktarı arttığında C-H sp^3 bağ sayısının artması ile film daha az yoğun, gevşek bağlı, böylece kırma indisi daha düşük ve C-C sp^2 bağ sayısı daha azaldığı için Tauc aralığı genişlemiştir; buna

karşın film içindeki hidrojen miktarı azaldığında C-H sp^3 bağ sayısının azalması ile film daha yoğun, daha sıkı paketli, böylece kırma indisi daha yüksek ve C-C sp^2 bağ sayısı daha fazla olduğu için Tauc aralığı daralmıştır.

Tez kapsamında DC magnetron kopartma sisteminde çalışma basıncı, alttaş sıcaklığı, hidrojen kısmi basıncının toplam gaz basıncına oranı ve negatif alttaş besleme gerilimi gibi film büyütme parametrelerinin DLC filmlerin optik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elmas benzeri özellikleri yüksek olan karbon filmlerin elde edilebilmesi amacı ile film büyütme koşulları değiştirilmiş ve filmlerin bu koşullara bağlı olarak değişen optik ve yapısal özellikleri arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Hazırlanan DLC filmlerin optik özelliklerinin kontrol edilmesinde en önemli faktör, malzemenin enerji bant aralığını belirleyici olan sp^2/sp^3 oranıdır. Büyütme parametrelerinin kontrolü ile çalışma ortamındaki atom/iyonların enerjisi, film yüzeyindeki termal enerji ve film yapısındaki hidrojen miktarı değiştirilmiş ve filmlerin sp^2/sp^3 oranlarında gözlenen değişimler, optik özellikler ile ilişkilendirilmiştir. Büyütme parametrelerinin değiştirilmesi ile DLC filmlerin optik özelliklerinin geniş bir değer aralığında değiştiği gözlenmiştir. Hazırlanan filmlerin yapısal özelliklerine bağlı olarak, örneklerin optik bant aralıklarının 0.80-2.22 eV aralığında, 550 nm dalgaboyundaki kırma indisi değerlerinin ise 1.56-2.40 arasında kontrol edilmesi sağlanmıştır. Böylece tez kapsamında hazırlanmış olan amorf karbon filmlerin çok farklı optik uygulamalar içerisinde kullanılabileceği öngörülmektedir. Elmas benzeri özellikleri iyileştirilmiş amorf karbon filmlerin özellikle, optik kaplamalar içerisinde yüzey koruyucu katman olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Robertson J., Diamond-like amorphous carbon, *Material Science And Engineering R.*, 37, 129-281 **2002**.
- [2] McKenzie D.R., Tetrahedral bonding in amorphous carbon, *Reports On Progress In Physics*, 59, 1611, **1996**.
- [3] Lifshitz Y., Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties, *Diamond And Related Materials*, 3, 388, **1996**.
- [4] Lifshitz Y., Kasi S.R., Rabalais J.W., Carbon (sp³) film growth from mass selected ion beams: Parametric investigations and subplantation model, *Materials Science Forum*, 52, 237, **1990**.
- [5] Roca C.C., *Thin Film Structures of Diamond-like Carbon Prepared by Pulsed Plasma Techniques*, Doctoral Thesis, University of Barcelona, Department of Applied Physics and Optics, Barcelona, **2005**.
- [6] Zhang P., Tay B.K., Sun C.Q., Lau S.P., Microstructure and mechanical properties of nanocomposite amorphous carbon films, *Journal Of Vacuum Science And Technology A*, 20, 1390-1394, **2002**.
- [7] Chen L.Y., Hong F.C.N., Diamond-like carbon nanocomposite films, *Applied Physical Letters*, 82, 3526-3528, **2003**.
- [8] Voevodin A.A., Phelps A.W., Zabinski J.S., Donley M.S., Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon, *Diamond And Related Materials*, 5, 1264-1269, **1996**.
- [9] Chen J.S., Lau S.P., Sun Z., Chen G.Y., Li Y.J., Tay B.K., Chai J.W., Metal-containing amorphous carbon films for hydrophobic application, *Thin Solid Films*, 398-399, 110-115, **2001**.
- [10] Peng X.L., Barber Z.H., Clyne T.W., Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques, *Surface And Coatings Technology*, 138, 23-32, **2001**.
- [11] Robertson J., Amorphous carbon, *Journal Of Advanced Physics*, 35, 317-374, **1986**.
- [12] Pharr G.M., Callahan D.L., McAdams S.D., Tsui T.Y., Anders S., Anders A., Ager III J.W., Brown I.G., Bhatia C.S., Silva S.R.P., Robertson J., Hardness, elastic modulus, and structure of very hard carbon films produced by cathodic-arc deposition with substrate pulse biasing, *Applied Physics Letters*, 68, 779-781, **1996**.
- [13] Spencer E.G., Schmidt P.H., Joy D.C., Sansalone F.J., Ion-beam-deposited polycrystalline diamondlike films, *Applied Physics Letters*, 29, 118-120, **1976**.
- [14] Lifshitz Y., Kasi S.R., Rabalais J.W., Eckstein W., Subplantation model for film growth from hyperthermal species, *Physical Review B*, 41, 10468-10480, **1990**.
- [15] Seitz F., Koehler J.S., *Solid State Physics*, Vol. 2, (eds: Seitz F., Turnbull D.), Academic Press, New York, **1956**.

- [16] Staryga E., Bak G.W., Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films, *Diamond And Related Materials*, 14, 23-34, **2005**.
- [17] Silva S.R.P., *Properties of Amorphous Carbon*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, **2003**.
- [18] Aisenberg S., Chabot R., Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon, *Journal Of Applied Physics*, 42, 7, **1971**.
- [19] Grill A., Diamond-like carbon: state of the art, *Diamond And Related Materials*, 8, 428-434, **1999**.
- [20] Chhowala. a-C applications: overview and market potential. [book auth.] Silva S.R.P.. *Properties Of Amorphous Carbon*. London : INSPEC, **2003**.
- [21] Kimock F.M., Knapp, B.J., Commercial applications of ion beam deposited diamond-like carbon (DLC) coatings, *Surface And Coatings Technology*, 56, 3, **1993**.
- [22] McLaughlin. Medical applications of a-C. [book auth.] Silva S.R.P. *Properties of Amorphous Carbon*. London : INSPEC, **2003**.
- [23] Yang Y., Franzén, S., Olin, C., In vivo interaction of blood with materials for use in prosthetic heart valves, *Cells And Materials*, 6, 4, **1996**.
- [24] McLaughlin J.A., et al., Properties of diamond like carbon thin film coatings on stainless steel medical guidewires, *Diamond And Related Materials*, 5, 3-5, **1996**.
- [25] Du, C., Su X. W., Zhu X. D., Morphological behaviour of osteoblasts on diamond-like carbon coating and amorphous C-N film in organ culture, *Biomaterials*, 19, 7-9, **1998**.
- [26] Mahtani P., *Optical and Structural Characterization of Amorphous Carbon Films*, Master Thesis, Department of Electrical and Computer Engineering, University of Toronto, Toronto, **2010**.
- [27] Hauert R., An overview on the tribological behaviour of diamond-like carbon in technical and medical applications, *Tribology International*, 37, 991-1003, **2004**.
- [28] Grischke M., Herb R., Massler O., Karner J., Eberle H., High vacuum based deposition of carbon-based films for industrial applications, *44th Annual Technical Conference Proceedings*, 407, **2001**.
- [29] Bhushan B., Chemical, mechanical and tribological characterization of ultra-thin and hard amorphous carbon coatings as thin as 3.5 nm: recent developments, *Diamond And Related Materials*, 8, 1985-2015, **1999**.
- [30] Rusli, Yoon S.F., Huang Q.F., in: Silva S.R.P. (ed.), *Properties of Amorphous Carbon*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, **2003**.
- [31] Krishna K.M., Umeno M., Nukaya Y., Soga T., Jimbo T., Photovoltaic and spectral photoresponse characteristics of n-C/p-C solar cell on a p-silicon substrate, *Applied Physics Letters*, 77, 1472-1474, **2000**.

- [32] Liu S., Lamp D., Gangopadhyay, Sreenivas G., Ang S.S., Naseem H.A., A new metal-to-metal antifuse with amorphous carbon, *IEEE Electron Device Letters*, 19, 317-319, **1998**.
- [33] Gerstner E.G., McKenzie D.R., Nonvolatile memory effects in nitrogen doped tetrahedral amorphous carbon thin films, *Journal Of Applied Physics*, 84, 5647-5651, **1998**.
- [34] Larsson U., Moshfegh B., Sandberg M., Thermal analysis of super insulated windows (numerical and experimental investigations), *Energy and Buildings*, 29, 2, **1999**.
- [35] Sullivan R., Beck F., Arasteh D., Selkowitz W., Energy performance of evacuated glazings in residential buildings, *ASHRAE Transactions*, 102, 2, **1996**.
- [36] Martin-Palma, R.J., Vazquez L., Martinez-Duart J.M., Malats-Riera, Silver-based low-emissivity coatings for architectural windows: Optical and structural properties, *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 53, 55, **1997**.
- [37] Clarke G.A., Xie Y., Eldridge J.E., Parsons R.R., The infrared properties of magnetron-sputtered diamond-like thin-film, *Thin Solid Films*, 280, 130-135, **1996**.
- [38] Chiba K., Takahashi T., Kageyama T., Oda H., Low-emissivity coating of amorphous diamond-like carbon/Ag alloy multilayer on glass, *Applied Surface Science*, 246, 48-51, **2005**.
- [39] Canillasa A., Poloa M.C., And´ujara J.L., Sanchoa J., Boscha S., Robertson J., Milneb W.I., Spectroscopic ellipsometric study of tetrahedral amorphous carbon films: optical properties and modelling, *Diamond And Related Materials*, 10, 1132-1136, **2001**.
- [40] Angus J.C., Koidl P., Domitz S., *Plasma deposited thin films*, CRC, Boca Raton, 89, **1986**.
- [41] Cody G.D., Tiedje T., Abeles B., Brooks B., Goldstein Y., Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon, *Physical Review Letters*, 47, 1480, **1981**.
- [42] Street R.A., *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge University Press, Cambridge, **1991**.
- [43] Joannopoulous J.D., Lucovsky G., *The physics of hydrogenated amorphous silicon*, Springer Verlag, Berlin, **1984**.
- [44] Liu S., Gangopadhyay S., Sreenivas G., Ang S.S., Naseem H.A., Photoluminescence studies of hydrogenated amorphous carbon and its alloys, *Journal Of Applied Physics*, 82, 4508, **1997**.
- [45] Robertson J. O'Reilly E.P., Amorphous Hydrogenated Carbon Films, *Proceedings of the E-MRS Meeting*, 17, 259, **1987**.
- [46] Yan L.W., *Nanostructuring Tetrahedral Carbon Films*, Master Thesis, Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, **2004**.

- [47] Khan R. U. A, Anguita J. V., Silva S. R. P., Ion-implantation into amorphous hydrogenated carbon films, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 276, 201, **2000**.
- [48] Koidl P., Wild C., Locher R., Sah R.E., Amorphous hydrogenated carbon films and related materials: plasma deposition and film properties, *NATO ASI Series. B Physics*, 266, 89, **1991**.
- [49] Baptista D.L., Zawislak F.C., Hard and sp²-rich amorphous carbon structure formed by ion beam irradiation of fullerene, a-C and polymeric a-C:H films, *Diamond And Related Materials*, 13, 1791-1801, **2004**
- [50] Conway N.M.J., Milne W.I., Robertson J., Electronic properties and doping of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon films, *Diamond And Related Materials*, 7, 477, **1998**.
- [51] Teo K.B.K., Ferrari A.C., Fanchini G, Rodil S.E., Yuan J., Tsai J.T.H, Laurenti E., Tagliaferro A., Robertson J., Milne W.I., Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon, *Diamond And Related Materials*, 11, 1086–1090, **2002**.
- [52] Deng X.R., Leng Y.X., Dong X., Sun H., Huang N., Effect of hydrogen flow on the properties of hydrogenated amorphous carbon films fabricated by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition, *Surface And Coatings Technology*, 206, 1007-1010, **2011**.
- [53] Mathioudakis C., Kopidakis G., Patsalas P., Kelires P.C., Disorder and optical properties of amorphous carbon, *Diamond And Related Materials*, 16, 1788–1792, **2007**.
- [54] Tanaka K., *Glow discharge hydrogenated amorphous silicon*, KTK Scientific Publishers, Tokyo, **1989**.
- [55] Robertson J., Gap states in diamond-like amorphous carbon, *Philosophical Magazine B*, 76, 335, **1997**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Taner Zerrin
Doğum Yeri : Samsun
Medeni Hali : Bekar
E-posta : tanerzerrin@hacettepe.edu.tr
Adresi : Akyüz Sokak No:44/1 Küçükesat Çankaya/ANKARA

Eğitim

Lise : Bafra Anadolu Lisesi 06/2004
Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği 06/2011
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği 06/2014
Doktora :

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, YDS 86/100

İş deneyimi

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, XRF Analiz Birimi, Fizik Mühendisi,
07/2009-09/2009
Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü,
Araştırma görevlisi, 11/2011 - devam ediyor

Deneyim Alanları

Katıhal fiziği, Kaplama Teknolojileri, İnce film teknolojisi, Optik Özellikler, Yapı-
Özellik ilişkisi, Malzeme Karakterizasyonu

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

Sözlü sunum : Çalışma Basıncının DC Magnetron Kopartma Tekniği ile Hazırlanan
Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi, Yoğun
Madde Fiziği Kongresi, Bilkent Üniversitesi, Ankara, 20/12/2013