

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**Zeliha ŞEKER**

**KARBON NİTRÜR İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2016**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON NİTRÜR İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ VE FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Zeliha ŞEKER**

**DOKTORA TEZİ**

**FİZİK ANABİLİMDALI**

Bu Tez / /2016 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....  
Prof. Dr. Ramazan ESEN  
DANIŞMAN

.....  
Prof. Dr. Hamide KAVAK  
ÜYE

.....  
Prof. Dr. Birgül YAZICI  
ÜYE

.....  
Prof. Dr. Ebru ŞENADIM TÜZEMEN Doç. Dr. Hülya METİN GÜBÜR  
ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.  
**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK**  
Enstitü Müdürü

**Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.**  
**Proje no: FDK-2015-4678**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki Hükümlere Tabidir.

**ÖZ**

**DOKTORA TEZİ**

**KARBON NİTRÜR İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ VE FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Zeliha ŞEKER**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Ramazan ESEN  
Yıl: 2016, Sayfa: 103  
Jüri : Prof. Dr. Hamide KAVAK  
: Prof. Dr. Birgül YAZICI  
: Prof. Dr. Ebru ŞENADIM TÜZEMEN  
: Doç. Dr. Hülya METİN GÜBÜR

Bu çalışmada elektron siklotron rezonans kimyasal buhar depolama (ECR-CVD) sistemi kullanılarak oda sıcaklığında (25°C) cam ve silisyum alt tabanlar üzerine amorf karbon nitrür (a-CN<sub>x</sub>) ince filmler sentezlenmiştir. a-CN<sub>x</sub> filmler çeşitli CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> gaz akış oranlarında depolanarak karbonla bağ yapan azot miktarının artırılması hedeflenmiştir. Elde edilen karbon nitrür ince filmlerin optiksel, yapısal, elektriksel ve yüzeysel özellikleri belirlenmiş ve tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** ECR-CVD, a-CN<sub>x</sub>, Karbon, DLC

## ABSTRACT

### PhD THESIS

# PRODUCTION OF CARBON NITRIDE THIN FILMS AND DETERMINATION OF THEIR PHYSICAL PROPERTIES

Zeliha ŞEKER

ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Ramazan ESEN

Year: 2016, Pages:103

Jury : Prof. Dr. Hamide KAVAK

: Prof. Dr. Birgöl YAZICI

: Prof. Dr. Ebru ŞENADIM TÖZEMEN

: Assoc. Prof. Dr. Höllya METİN GÖBÖR

In this study, amorphous carbon nitride (a-CN<sub>x</sub>) thin films were deposited at room temperature (25°C) on glass and silisyum substrates via Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition (ECR-CVD) system. Amorphous carbon nitride thin films have been deposited at various CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> gas flow ratios in order to maximise the carbon-nitrogen bonds. Finally, optical, structural, electrical and morphological properties of these thin films were determined and discussed.

**Keywords:** ECR-CVD, a-CN<sub>x</sub>, Carbon, DLC

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve bana daima yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ramazan ESEN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Hamide KAVAK' a ve Birgül YAZICI' ya yardımlarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca Doktora tez savunma jüri üyelerimden sayın Prof. Dr. Ebru ŞENADIM TÜZEMEN' e ve Doç. Dr. Hülya METİN GÜBÜR' e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaları birlikte yürüttüğümüz, teorik konularda da aklıma takılan soruları rahatlıkla sorabildiğim ve orijinal fikirleriyle çalışmama katkıda bulunan Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet ESEN' e teşekkür ederim.

Deneysel ve tez yazım aşamasında hiçbir yardımı esirgemeyen ve her zaman bana destek olan değerli arkadaşım Dr. Havva ÖZDAMAR' a teşekkürü bir borç bilirim.

Tezim süresince desteklerini esirgemeyen, Plazma Destekli Üretim Laboratuvarındaki grup arkadaşlarım Dr. Necdet Hakan ERDOĞAN, Nazmi SEDEFOĞLU, Birsen KESİK, Merhan KILIÇ, Teoman ÖZDAL ve Taner KUTLU' ya teşekkür ederim.

Böyle yoğun bir çalışma sürecinde beni maddi, manevi destekleyen ve her zaman yanımda olan sevgili annem Müberra ZAIMOĞLU' ya, babam Hüseyin ZAIMOĞLU' ya, abim Halil ZAIMOĞLU' ya ve kardeşim Dr. Hatice ZAIMOĞLU' ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Varlıklarıyla beni güçlü kılan ve sevgileriyle beni motive eden yavrularım canım oğlum Selim ŞEKER' e ve canım kızım Ayşe ŞEKER' e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca gösterdiği her türlü fedakârlık ve desteğiyle beni her zaman teşvik eden sevgili eşim Osman ŞEKER' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>SAYFA</b>
ÖZ .....	I
ABSTRACT .....	II
TEŞEKKÜR .....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ .....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL VE METOD .....	17
3.1. Karbon Bazlı Materyaller .....	17
3.1.1. Amorf Karbon .....	19
3.1.1.1. Polimer Benzeri Amorf Karbon (PLCH) .....	19
3.1.1.2. Elmas Benzeri Karbon (DLCH) .....	20
3.1.1.3. Hidrojenize Tetrahedral Amorf Karbon (ta-C:H) .....	20
3.1.1.4. Grafit Benzeri Amorf Karbonlar (GLCH).....	20
3.1.2. Karbon nitrür .....	22
3.1.2.1.a-C:N .....	22
3.1.2.2. ta-C:N .....	23
3.1.2.3. a-C:H:N .....	23
3.1.2.4. ta-C:H:N .....	24
3.1.3. Karbon kaplamaların kullanım alanları .....	25
3.2. Karbon İnce Film Üretim Teknikleri.....	26
3.2.1. İyon Işını Biriktirme .....	26
3.2.2. Söktürme .....	27
3.2.3. Katodik Vakum Ark .....	27
3.2.4. Atmalı Lazer Depolama .....	28
3.2.5. PECVD (Plazma Destekli Kimyasal Buhar Depolama, Plasma EnhancedChemical Vapor Deposition) Yöntemi.....	29

3.2.6. Elektron Siklotron Rezonans Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi .....	30
3.2.7. Karbon Nitrür İnce Film Üretiminde Kullanılan ECR-CVD Sisteminin Yapısı ve Sistemi Oluşturan Elemanlar .....	31
3.2.7.1. Reaksiyon Odacığı .....	32
3.2.7.2. Turbomoleküler Pompa Sistemi .....	33
3.2.7.3. Plazma Kaynağı .....	34
3.2.7.4. Güç Kaynağı .....	35
3.2.7.5. Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi .....	36
3.2.7.6. Soğutma Ünitesi .....	37
3.2.7.7. Metan Ve Azot Tüpleri .....	38
3.2.8. Karbon Nitrür İnce Filmlerin Üretilmesi .....	38
3.3. Film Karakterizasyonu .....	39
3.3.1. XRD Analizi .....	39
3.3.1.1. Düzlemler Arası Uzaklık Hesabı .....	40
3.3.1.2. Tanecik Büyüklüğü Hesabı .....	41
3.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	41
3.3.3. Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi .....	44
3.3.3.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması .....	45
3.3.3.2. Yasak enerji aralığının hesaplanması .....	50
3.3.3.2. Film Kalınlığının Belirlenmesi .....	51
3.3.4. Hall Etkisi .....	52
3.3.5. FT-IR .....	55
3.3.6. Raman Spektroskopisi .....	57
3.3.7. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi .....	59
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	61
4.1. Düşük N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> Gaz Akış Oranında Depolanan Karbon Nitrür İnce Filmlerin Karakterizasyonu .....	63
4.1.1. XRD Sonuçları .....	63
4.1.2. Optik Özellikler .....	64
4.1.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi Sonuçları .....	67
4.1.4. FT-IR Ölçümleri .....	69

4.1.5. Raman Ölçümleri.....	71
4.1.6. XPS Sonuçları .....	75
4.1.7. Elektriksel Ölçümler.....	79
4.2. Yüksek N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> Gaz Akış Oranında Depolanan Karbon Nitrür İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	80
4.2.1. XRD Sonuçları .....	80
4.2.2. Optik Özellikler .....	81
4.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi Sonuçları .....	84
4.2.4. Raman Ölçümleri.....	85
4.1.6. XPS Sonuçları .....	86
4.2.7. Elektriksel Ölçümler.....	88
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	91
KAYNAKLAR .....	95
ÖZGEÇMİŞ .....	103





## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 3.1. Karbon malzemelerin özellikleri (Ahlatçı, 1999).....	21
Çizelge 4.1. Cam alt taban üzerine depolanan karbon nitrür ince filmlerin üretim parametreleri.....	61
Çizelge 4.2. Si (110) alt taban üzerine sentezlenen karbon nitrür ince filmlerin üretim parametreleri.....	62
Çizelge 4.3. Cam alt taban üzerine depolanan karbon nitrür ince filmlerin üretim parametreleri.....	62
Çizelge 4.4. 1,2,3 ve 4 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür filmlerin optik özellikleri.....	67
Çizelge 4.5. A-1, A-2, A-3, A-4 isimli örneklerin Raman ölçümü sonucu bulunan D ve G piki konumları, G piki yarı maksimum genişlikleri ve I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> oranları.....	74
Çizelge 4.6. 1,2,3 ve 4 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür ince filmlerin elektriksel özellikleri.....	80
Çizelge 4.7. 3 sccm CH <sub>4</sub> gaz akış oranına karşılık 8,10,12 ve 14 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür filmlerin optik özellikleri.....	83
Çizelge 4.8. Yüksek N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür ince filmlerin elektriksel özellikleri.....	88



## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 3. 1. Karbonun allotropları: (a) elmas, (b) grafit, (c) fulleren.....	17
Şekil 3.2. $sp^3$ , $sp^2$ , $sp^1$ hibrit bağları (Robertson, 2002) .....	18
Şekil 3.3. Amorf karbonun formlarını gösteren faz diyagramı (Robertson, 2002).....	21
Şekil 3.4. Amorf karbon nitrür filmlerin fazlarını gösteren diyagram a) Hidrojen içermeyen filmler b) Hidrojen içeren filmler (Casiraghi ve ark., 2007) .....	24
Şekil 3.5. Atmalı lazer depolama sisteminin şeması (Özgür ve ark, 2005).....	29
Şekil 3.6. PECVD sisteminin şematik gösterimi (Özkömür, 2008).....	30
Şekil 3.7. ECR-CVD sisteminin şematik gösterimi. ....	32
Şekil 3.8. Reaksiyon odacığı .....	32
Şekil 3.9. Turbomoleküler pompa .....	33
Şekil 3.10. Plazma kaynağı .....	34
Şekil 3.11. Vakum odacığının iç kısmı .....	35
Şekil 3.12. Atom/İyon Hibrid güç kaynağı. ....	35
Şekil 3.13. Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi .....	36
Şekil 3.14. Gaz vanası .....	36
Şekil 3.15. Soğutma sistemi .....	37
Şekil 3.16. Film üretiminde kullanılan $CH_4$ ve $N_2$ tüpleri.....	38
Şekil 3.17. XRD (X Ray Diffraction, X ışınları Kırınımı) cihazı .....	40
Şekil 3.18. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sistemi ve denge çubuğunu şematik görünüşü (Şişman İ, 2006).....	42
Şekil 3.19. Uç-numune yüzeyi arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile değişimi (Oura ve ark., 2003).....	43
Şekil 3.20. AFM cihazı.....	44
Şekil 3.21. Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 2S Spektrometresi .....	45
Şekil 3.22. İnce bir tabakadaki soğurma (Meyer, 1972) .....	47
Şekil 3.23. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi (Pankove, 1971) .....	48

Şekil 3.24. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi. (Mott, 1979) .....	51
Şekil 3.25. Hall ölçüm sistemi.....	53
Şekil 3.26. Hall etkisi .....	54
Şekil 3.27. Moleküler titreşim türleri (Akar, 2011).....	57
Şekil 3.28. Raman saçılmasının molekül enerji diyagramı ile gösterimi (Ersöz, 2010).....	58
Şekil 3.29. Raman spektrofometresinin şematik temsili (Papatheodorou, 2002; Özgülven,2006). .....	59
Şekil 3.30. Temel seviyeden foto elektron yayınının şematik gösterimi( Kleimenov, 2005).....	60
Şekil 3.31. XPS ölçümünün temel elemanları (Kleimenov, 2005). .....	60
Şekil 4.1. 1,2,3 ve 4 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür ince filmlerin XRD desenleri .....	63
Şekil 4.2. 70 W mikrodalga gücünde ve 10 sccm metan gaz akış oranına karşı farklı azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitrür ince filmlerin optik geçirgenlik eğrileri .....	64
Şekil 4.3. Oda sıcaklığında farklı azot gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür filmlerin soğurmanın dalga boyuna göre değişimi.....	65
Şekil 4.4. Oda sıcaklığında farklı azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitrür ince filmlerin $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - Foton enerjisi grafiği .....	66
Şekil 4.5. 1 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü .....	67
Şekil 4.6. 2 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü .....	68
Şekil 4.7. 3 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü .....	68
Şekil 4.8. 4 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında üretilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü .....	69
Şekil 4.9. 1,2,3 ve 4 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranlarında Si (110) alt tabanlar üzerine depolanan karbon nitrür ince filmlerin FT-IR spektrumları.....	70

Şekil 4.10. Cam alt tabanlar üzerine, 1,2,3 ve 4 sccm azot gaz akış oranlarında sentezlenen amorf karbon nitrür filmlerin Raman spektrumları .....	71
Şekil 4.11. 1 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan A-1 örneğine ait Raman D ve G pikleri.....	72
Şekil 4.12. 2 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan A-2 örneğine ait Raman D ve G pikleri.....	73
Şekil 4.13. 3 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında üretilen A-3 örneğine ait Raman D ve G pikleri.....	73
Şekil 4.14. 4 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan A-4 örneğine ait Raman D ve G pikleri.....	74
Şekil 4.15. 1, 2, 3, 4 sccm azot gaz akışıyla depolanan sırasıyla A-1, A-2, A-3, A-4 isimli örneklerin C1s XPS spektrumları. ....	75
Şekil 4.16. 1, 2, 3, 4 sccm gaz akış oranında depolanan sırasıyla A-1, A-2, A-3, A-4 isimli örneklerin N1s XPS spektrumları. ....	76
Şekil 4.17. Azot gaz akış oranındaki değişime karşılık filmlerin N/C oranındaki değişimi gösteren grafik.....	77
Şekil 4.18. 4 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan örneğin C1s XPS spektrasının dekonvole edilmesi .....	77
Şekil 4.19. A-4 isimli filmin Gaussian eğrileriyle fit edilmiş N1s XPS spektrumu.....	78
Şekil 4.20 Değişen azot gaz akış oranına karşılık sp <sup>2</sup> C=N/ sp <sup>3</sup> C-N oranlarındaki değişim.....	79
Şekil 4.21. Yüksek N <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür ince filmlerin XRD desenleri .....	81
Şekil 4.22. 3 sccm metan gaz akış oranına karşı 8, 10, 12, 14 sccm azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitrür ince filmlerin optik geçirgenlik eğrileri .....	82
Şekil 4.23. 3 sccm metan gaz akış oranına karşı 8, 10, 12, 14 sccm azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitrür ince filmlerin soğurma katsayısının foton enerjisine göre değişimi.....	82

Şekil 4.24. 3 sccm metan gaz akış oranına karşı 8, 10, 12, 14 sccm azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitrür ince filmlerin $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - Foton enerjisi grafiği .....	83
Şekil 4.25. 8 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü .....	84
Şekil 4.26. 10 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü .....	84
Şekil 4.27. 12 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü .....	84
Şekil 4.28. 14 sccm N <sub>2</sub> gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü .....	85
Şekil 4.29. 3 sccm CH <sub>4</sub> gaz akış oranına karşılık 8, 10, 12 ve 14 sccm azot gaz akış oranlarında 4 saat süreyle depolanan amorf karbon nitrür ince filmlerin Raman spektrumları .....	86
Şekil 4.30. 3 sccm CH <sub>4</sub> gaz akış oranına karşılık 8, 10, 12, 14 sccm olarak değişen azot gaz akış oranıyla depolanan sırasıyla B-1, B-2, B-3, B-4 isimli örneklerin C1s XPS spektrumları.....	86
Şekil 4.31. 3 sccm CH <sub>4</sub> gaz akış oranına karşılık 8, 10, 12, 14 sccm olarak değişen azot gaz akış oranıyla depolanan sırasıyla B-1, B-2, B-3, B-4 isimli örneklerin N1s XPS spektrumları. ....	87
Şekil 4.32. 3 sccm CH <sub>4</sub> gaz akışına karşılık 8, 10, 12, 14 sccm olarak değişen azot gaz akış oranlarında 4 saat süreyle depolanan filmlerin N/C oranındaki değişimi gösteren grafik.....	88

## SİMGELER VE KISALTMALAR

ECR-CVD	: Elektron Siklotron Rezonans Kimyasal Buhar Depolama
a-CN <sub>x</sub>	: Amorf Karbon Nitrür
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	: Karbon Nitrür
DLC	: Elmas Benzeri Karbon
PLCH	: Polimer Benzeri Amorf Karbon
ta-C:H	: Hidrojenize Tetrahedral Amorf Karbon
GLCH	: Grafit Benzeri Amorf Karbonlar
ta-C:H:N	: Azot Katkılı Hidrojenize Tetrahedral Amorf Karbon
GLCH:N	: Azot Katkılı Grafit Benzeri Amorf Karbonlar
PLCH:N	: Azot Katkılı Polimer Benzeri Amorf Karbon
PECVD	: Plazma Destekli : Kimyasal Buhar Depolama,
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektrometresi
XRD	: X-Işın Difraktometresi
FWHM	: Yarı Maksimumdaki Pik Genişliği
XPS	: X-Işın Fotoelektron Spektrometresi
AFM	: Atomic Kuvvet Mikroskobu
NEXAFS	: <i>Yakın Kenar X-ışını Soğurma İnce Yapısı.</i>
DC	: Doğru Akım
UV	: Mor Ötesi
$\alpha$	: Soğurma Katsayısı
$\sigma$	: İletkenlik
V <sub>H</sub>	: Hall Gerilimi
$\mu$	: Mobilite
r	: Özdirenç





## 1. GİRİŞ

Günümüz bilim ve teknolojisinde karbon bazlı materyaller büyük öneme sahiptir. Karbon elmas ve grafit şeklinde kristalize olabilen çok yönlü bir elementtir. Son yıllarda karbon bazlı materyallerle alakalı kimyasal buhar depolamayla elmas eldesi, fulleren, karbon nanotüp ve tek katmanlı grafenin keşfedilmesi gibi önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ayrıca  $sp^2$  ve  $sp^3$  bağlarının karışımından oluşan amorf yapıdaki karbonlarla alakalı da çok önemli gelişmeler meydana gelmiştir. 1953 yılında Schmellenmeier iyonize asetilen atmosferinde tungsten-kobalt alaşımını alt tabanlar üzerine yaptığı kaplamalarla sert karbon film kavramını tanımlayan kişi olmuştur. Daha sonra 1971 yılında Aisenberg ve Chabot adlı bilim adamları oda sıcaklığında iyon demeti depolama tekniğiyle hazırladıkları filmlerle elmas benzeri karbon terimini literatüre kazandırmışlardır. 850-900 °C'de üretilen elmas filmlerin aksine elmas benzeri karbonun oda sıcaklığında depolanabilmesi çok önemli bir avantajdır. Elmas benzeri karbonlar düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik ve aşınma dayanımı, kimyasal inertlik, optik geçirgenlik gibi çok önemli özelliklere sahiptir. Elmas benzeri karbon kaplamalar özellikle otomotiv sektöründe parçaların performansını artırmak amacıyla endüstriyel boyutta geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yüksek pazar payına sahip bir diğer uygulama alanı ise hard disklerde ve manyetik kayıt kafalarında koruyucu tabaka olarak kullanılan elmas benzeri karbon filmlerdir. Ayrıca sürtünmeye dayanıklı aletlerde, motor parçalarında, jilet bıçaklarında aşınma önleyici tabaka olarak ve güneş gözlüklerinde yansıma önleyici tabaka olarak kullanılmaktadır. Yüksek biyouyumluluğu ve toksik bir malzeme olmayışı elmas benzeri karbonların stentler, kalça ve diş implantları gibi vücut içi biyomedikal araçlarda yüzey kaplaması olarak kullanılmasını olanaklı kılmıştır. Sahip oldukları güzel optoelektronik özellikler sayesinde karbon malzemeler güneş pilleri ve mikroeletromekanik sistemlerde de avantaj sağlamaktadır ( Bevilogua ve ark., 2014).

Çok yoğun çalışılan bir diğer karbon malzeme grubu ise karbon nitrürlerdir. 1989 yılında Liu ve Cohen isimli bilim adamlarının elmasa yakın sertliğe sahip  $\beta$ - $C_3N_4$  fazını tanımlamalarıyla birlikte karbon nitrürler popülerite kazanmaya

başlamıştır. Bu öngörüyü baz alarak dünya genelinde birçok laboratuvar  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sentezlemeye odaklanmışlardır fakat sadece nanokristaller başarılı bir şekilde elde edilebilmiştir. Hipotetik C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bileşiğini elde edebilmek için 4/3 stokiyometrik oranını yakalamak ve aynı zamanda karbonların sp<sup>3</sup> bağlı olmasını sağlamak gerekmektedir. Atomik azotun N<sub>2</sub> olarak birleşme eğiliminden ve azotun karbonu güçlü dağlama özelliğinden ötürü 4/3 stokiyometrik oranının eldesi oldukça zordur. Ayrıca C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bileşiğinin eldesi için üstesinden gelinmesi gereken bir diğer sorun da azotun yapı içerisine girdiğinde karbonları sp<sup>2</sup> bağları yapmaya teşvik etmesidir. Ancak sentezlenen a-CN<sub>x</sub> bileşiklerinin de çok iyi optik, elektriksel, mekanik ve tribolojik özelliklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Karbon nitrürler elmas benzeri karbon filmlere yapı olarak benzerdir. Karbon nitrür filmlerde yapı içerisine azot girmesiyle iç stres azalmakta böylece filmler yüzeye daha iyi tutunmaktadır ayrıca aşınma dayanımlarının da elmas benzeri karbonlardan daha fazla olduğu bilinmektedir. Karbon nitrürler özellikle tribolojik ve elektrokimyasal uygulamalarda yoğun olarak kullanılmaktadır.

Amorf karbonların gösterdiği optiksel, elektriksel ve mekanik özellikler yapı içerisindeki sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> oranları değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Sp<sup>2</sup> kümeleri elektriksel, optik ve tribolojik özelliklerden sorumluyken sp<sup>3</sup> fazı filmlerin mekanik özelliklerini kontrol etmektedir. Amorf karbonların özelliklerini belirlemede anahtar parametreler: sp<sup>3</sup> miktarı, sp<sup>2</sup> fazının kümelenmesi, sp<sup>2</sup> fazının yönelimi, çapraz bağlı nanoyapılar, hidrojen ve azot miktarıdır. Dolayısıyla aynı sp<sup>3</sup> ve hidrojen miktarına sahip fakat sp<sup>2</sup> kümelenmesi ve yönelimi farklı olan filmler farklı özellikler gösterebilmektedir. Elmas benzeri karbon filmlerde yapı içerisine azot girmesi sp<sup>2</sup> kümelerinin miktarını ve büyüklüğünü artırabilmek suretiyle optik enerji bant aralığını azaltabilmektedir böylece filmler optoelektronik uygulamalar için daha avantajlı hale gelmektedir.

Kimyasal buhar depolama, plazma destekli kimyasal buhar depolama, iyon demeti ve fiziksel buhar depolama yöntemleri ana karbon nitrür sentezleme metotlarındandır. Her yöntemin kendine has avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Bu metotlardan biri olan elektron siklotron rezonans kimyasal buhar depolama metoduyla da başarılı bir şekilde karbon nitrür ince filmler sentezlenmektedir. Bu

yöntemde plazma içerisindeki iyonizasyon %90 civarında olduğu için aktif ürünler daha çok üretilir ve bağ oluşumu fazladır. Oluşan azot ürünleri düşük enerjili olduğu için film yüzeyi elektron ve iyon bombardımanından kaynaklanan tahriplere daha az maruz kalır. Depolama basıncı düşük tutularak hidrokarbon kirlenmesinin önüne geçilebilir. Ayrıca düşük çalışma sıcaklığı sayesinde poliamid gibi esnek alt taban kullanımına izin vermesi de bu yöntemin avantajları arasındadır. Bu yöntemde kullanılan öncül gazın film özelliklerini belirlemede çok önemli rolü vardır. Öncül gaz olarak genellikle benzen, asetilen, metan gibi hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Mekanik özelliklerin daha iyi olması için film içerisindeki hidrojen miktarını en aza indirmek gerekmektedir bu nedenle asetilen gibi H/C oranı düşük öncül gazlar tercih edilebilir. Fakat asetileni saf halde bulmak zor olduğundan elektronik özellikleri iyi olan film eldesi için saf halde bulunması kolay olan, film büyüme hızı düşük olan ve hidrojen içeriği fazla olan metan iyi bir tercih olabilir (Robertson, 2002).

Bu çalışmada elektron siklotron rezonans kimyasal buhar depolama (ECR-CVD) sistemi kullanılarak oda sıcaklığında cam ve Silisyum alt tabanlar üzerine çeşitli metan ve azot gaz akış oranlarında depolanan amorf karbon nitrür filmler elde edilmiştir. Sentezlenen filmlerin yapısal analizleri sonucunda azotun yapı içerisine girdiği gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin optiksel, elektriksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, a-C:H:N filmler CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gazı kullanılarak radyo frekans plazma destekli kimyasal buhar depolama yöntemiyle üretilmişlerdir. Farklı koşullarda iki film serisi üretilmiş olup birinci seride elmas benzeri yapı elde etmek üzere toplam basınç 1 Pascal olarak belirlenmiş ve -200 Voltluk ön gerilim kullanılmıştır. İkinci seride ise grafitik yapı elde etmek amacıyla toplam basınç 12 Pascal olarak belirlenmiş ve -800 Volt değerinde ön gerilim uygulanmıştır. Her iki durumda da taban basıncı  $2 \times 10^{-6}$  Torr olup, depolama sıcaklıkları 100 °C olarak ayarlanmıştır. Tüm örneklerde farklı miktarlarda N<sub>2</sub> gazı eklenmiş fakat toplam basınç sabit tutulmuştur.

a-C:H:N filmlerin 514.5 nm dalga boyunda gerçekleştirilen Raman ölçümleri sonucunda tipik D ve G piklerini verdikleri gözlenmiştir. Azot katkılanmayla beraber hem elmas benzeri filmlerde hem de grafitik yapıdaki filmlerde yapısal ve yüzeysel düzensizliğin azaldığı gözlenmiş ayrıca sp<sup>2</sup> zincirlerinin halka yapısına dönüşerek sp<sup>2</sup> kümeleşmesini artırdığı saptanmıştır.

-200 Volt ve -800 Volt ön gerilim uygulanarak üretilmiş filmlerin hepsinin Young modülü ve sertlik değerlerinde, azot katkılanması sonucunda meydana gelen sp<sup>2</sup> bağlarındaki artışa bağlı olarak azalma gözlenmiştir. Ayrıca tüm filmlerin termal genişleme katsayılarında azot katkılanmasına bağlı olarak artış olduğu ifade edilmiştir (Champi ve ark, 2012).

Bu çalışmada, CN<sub>x</sub>:H filmler etilen diamin kullanılarak kimyasal buhar depolama yöntemiyle 700-950 °C sıcaklık aralığında silikon alt tabanlar üzerine depolanmışlardır. Sıcaklığın film özelliklere üzerindeki etkisi incelenmiştir. XRD deseninden, 700 °C ve 800 °C sıcaklık değerlerinde üretilen filmlerin amorf yapıda oldukları anlaşılmıştır. 900 °C ve 950 °C' de depolanan filmlerin nano kristal yapıya sahip olduklarına işaret eden 25.6°'de geniş XRD piki gözlenmiştir.

XPS ölçümleri sonucunda sıcaklığın artmasıyla N/C oranının azaldığı fakat N-sp<sup>2</sup> C bağlarının arttığı görülmüş olup, bu durum filmlerin daha grafitik bir yapıya dönüşmesi şeklinde yorumlanmıştır. Raman ölçümleri sonucunda, karbon atomunun kimyasal bağları ve yapısı hakkında önemli bilgiler veren G piki konumu ve

$I_D/I_G$  oranı hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla beraber G pikinin daha yüksek değerlere kaydığı ve  $I_D/I_G$  oranının arttığı görülmüş olup bu durum nano kristal grafit yapısına dönüşüm olarak değerlendirilmiştir. Filmlerin FT-IR spektrumlarında karbon ve azot atomları arasında  $sp^2$  ve  $sp^3$  bağları olduğu doğrulanmıştır.

Örneklerin aşınma direnci sıcaklıktaki artışla beraber artmış olup, 900 °C' de üretilen örnek 950 °C' de üretilen örnekten daha yüksek aşınma direnci değerine sahip oldukları ifade edilmiştir. Ayrıca bu örneklerin daha düşük sıcaklıklarda üretilen örneklerden daha uzun aşınma ömrü ve daha düşük sürtünme katsayısı değerlerine sahip oldukları saptanmıştır. 900 °C ve 950 °C' de üretilen örneklerde nano kristal karbon nitrür oluşumuna bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün daha fazla olduğu görülmüştür.

900 °C' de depolanan filmlerin sürtünme katsayısı ve aşınma direnci film kalınlığına bağlı olarak incelenmiştir. Depolama esnasında gaz karışımı içerisindeki etilen diamin miktarı değiştirilerek 0.5  $\mu m$ , 0.8  $\mu m$ , 1.3  $\mu m$ , 2.2  $\mu m$  ve 5.0  $\mu m$  kalınlık değerlerinde filmler üretilmiştir. Tüm filmlerin yaklaşık olarak aynı sürtünme katsayısı değerine sahip olduğu görülmüştür. Film kalınlığının aşınma ömrü üzerinde çok büyük etkisi olduğu gözlenmiş ve en kalın filmin en uzun aşınma ömrüne sahip olduğu ifade edilmiştir ( Guo ve ark, 2011).

Bu çalışmada, karbon nitrür filmler iyon demeti destekli püskürtme yöntemiyle silisyum alt tabanlar üzerine depolanmışlardır. Film üretimi grafit hedefin N iyonlarıyla söktürülmesi ve buna ek olarak örnek yüzeyinin düşük enerjili N iyonları ile bombardımanı suretiyle gerçekleştirilmiştir. Bombardıman enerjisinin film özellikleri üzerine etkisi incelenmek üzere 100, 200, 300, 400 eV bombardıman enerjilerine sahip N iyonları kullanılmıştır. Bombardıman enerjisindeki artışla beraber fiziksel ve kimyasal geri püskürtüm oluşmuş ve bunun sonucunda depolama oranında azalma söz konusu olmuştur. Ayrıca yüzey pürüzlülüğünde de artış gözlenmiştir.

XPS ölçümleri sonucunda filmlerin N/C ve  $sp^3/sp^2$  oranları hesaplanmış ve 200 eV'a kadar olan bombardıman enerjilerinde bu oranların arttığı daha yüksek bombardıman enerjisi değerlerinde ise bir miktar azaldığı gözlenmiştir. Filmlerin Raman spektrumları kullanılarak  $I_D/I_G$  oranları hesaplanmıştır.  $I_D/I_G$  oranındaki düşüş

$sp^3$  miktarının artışı,  $sp^2$  miktarının ise azalışı şeklinde yorumlanmıştır. 200 eV'un altındaki bombardıman enerjisi değerlerindeki artışın sertliği ve esneklik katsayısını artırdığı gözlenmiş, daha yüksek değerlerde ise anlamlı bir değişiklik saptanmamıştır. Sonuç olarak, düşük enerjili N iyonları bombardımanıyla filme N katkılanmasının  $sp^2$  kümelenmesini azalttığı,  $sp^3$  oranını ise artırdığı için filmin mekanik özelliklerini iyileştirdiği ifade edilmiştir ( Wei ve ark, 2012).

Bu çalışmada, amorf karbon nitrür filmler radyo frekans plazma destekli kimyasal buhar depolama yöntemi ve doğru akım magnetron püskürtme yöntemi birlikte kullanılarak, silisyum alt tabanlar üzerine depolanmışlardır.  $N_2/Ar$  akış oranının film özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.  $N_2/Ar$  akış oranının artışıyla depolama oranında ve N/C oranında artış olduğu, sertlik ve gerilme değerlerinde azalma olduğu rapor edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünde ise önce azalma daha sonra bir miktar artış gözlenmiştir. Örneklerin sürtünmesinin ise  $N_2/Ar$  akış oranıyla çok ilgili olmadığı saptanmıştır (Wang ve ark, 2012).

Bu çalışmada, karbon nitrür ince filmler mikrodalga plazma kimyasal buhar depolama yöntemiyle kuartz alt tabanlar kullanılarak sentezlenmiştir. Filmler farklı basınçlarda hidrojenli ve hidrojenli olarak üretilmişlerdir. Mikrodalga gücü 1.2 kW ve çalışma basınçları 60,70,80,90 ve 100 Torr olarak belirlenmiştir. Gaz akış oranları  $CH_4$  için 1 sccm,  $N_2$  için 100 sccm, hidrojen için 0 sccm ve 10 sccm olarak belirtilmiştir.

XRD desenlerinde 90 Torr'un üzerindeki basınçlarda üretilen ve hidrojen içeren filmlerde daha iyi  $\alpha-C_3N_4$  ve  $\beta-C_3N_4$  yapılarına rastlanmıştır. SEM analizlerinde karbon nitrür filmlerin altıgen rot yapısında olduğu görülmüştür. Düşük çalışma basınçlarında üretilen filmlerin, yüksek çalışma basınçlarında üretilen filmlerden daha küçük tanecikli yapıda olduğu ifade edilmektedir. AFM görüntülerinden hidrojen içeren filmlerin, hidrojen içermeyen filmlere oranla daha pürüzlü bir yüzeye sahip oldukları anlaşılmaktadır. Filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek üzere gerçekleştirilen FT-IR ölçümlerinde örneklerin C-N bağları içerdiği görülmektedir. Ayrıca hidrojenli filmlerin daha sert oldukları ifade edilmektedir (Wu ve ark, 2010).



Bu çalışmada, karbon nitrür filmler Si (1 0 0) ve SiO<sub>2</sub>/Si(1 0 0) alt tabanlar kullanılarak plazma destekli kimyasal buhar depolama yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Karbon ve azot kaynağı olarak sırasıyla CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gazları kullanılmıştır. FT-IR ölçümleriyle filmlerin C=N ve C-N bağlarını içerdiği belirlenmiş ve N<sub>2</sub> miktarındaki artışla örneklerin grafitik yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Tüm filmlerin 300-800 nm dalga boyu aralığında düşük absorpsiyon katsayısına sahip oldukları saptanmıştır. Ayrıca SiO<sub>2</sub> alt taban üzerine depolanan filmlerin daha iyi aşınma dirençleri sayesinde sert maske materyali olarak kullanılabilceği vurgulanmıştır (Kim ve ark, 2010).

Bu çalışmada, reaktif püskürtme yöntemiyle üretilen amorf karbon nitrür filmlerin optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bir film serisinde üretim aşamasında sadece azot gazı kullanılmış diğerinde ise azot ve argon gazları beraber kullanılmıştır. Her iki film serisinin optik soğurmasının hedefe uygulanan gerilimdeki artışla beraber artış gösterdiği ifade edilmiştir. Fotoluminesans pik şiddetinin filmin içerisindeki mikro yapılara bağlı olduğu ifade edilmiş olup, pikin 1.85 eV civarında bulunduğu görülmüş ve pik konumunda bir değişiklik olmadığı belirtilmiştir (Karoui ve ark, 2009).

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlardaki metanol üre çözeltileri kullanılarak poli kristal karbon nitrür filmler hazırlanmışlardır. Depolama süresi 10 saat olup, uygulanan voltaj değeri 800 Volttur. Belli bir seviyeye kadar azot içeriği artışının filmlerin amorf yapıdan polikristal  $\alpha$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapısına dönüşümünü desteklediği görülmüştür. Filmlerin optik geçirgenlik analizleri sonucunda dolaylı izinli geçişler için bant aralığı değerinin azot miktarındaki artışla beraber artarken, fonon enerjisi değerinin ise azaldığı ifade edilmiştir. Ayrıca filmlerin kırılma indisi değerlerinde azot miktarındaki artışla beraber bir düşüş gözlenmiştir (El Kader ve ark, 2012).

Bu çalışmada, karbon nitrür filmler elektron siklotron rezonans plazma kimyasal buhar depolama tekniğiyle kristal silikon alt tabanlar üzerine farklı sıcaklıklarda depolanmışlardır. Çalışma basıncını 0.01 Pa değerinde tutmak üzere mikrodalga gücü 100 W değerinde sabitlenmiştir. 77, 300, 673 ve 900 K sıcaklık değerlerinde örnekler üretilmiştir. Sıcaklığın film yapısı üzerinde büyük etkiye sahip

olduğu görülmüştür. Sıcaklıktaki artışla beraber azot oranında ciddi bir azalma gözlenmiştir ve yüksek sıcaklıkta hazırlanan filmlerde azotun  $sp^2$  bağlı karbon atomunun yerini aldığı ifade edilmiştir. 673 ve 900 K sıcaklık değerlerinde depolanan filmlerin daha yoğun bir yapıya dönüştüğü ve hidrojen içermediği saptanmıştır (Bouchet-Fabre ve ark, 2009).

Bu çalışmada, mikrodalga yüzey dalga kimyasal buhar depolama metodu aracılığıyla azot içeren elmas benzeri karbon filmler hazırlanmıştır. Silikon ve kuartz alt tabanlar tercih edilmiştir. Plazma kaynağı olarak etil alkol kamfor çözeltisi ve azot kullanılmıştır. Depolama esnasında Ar gaz akış oranının artırılmasıyla optik bant aralığının azaldığı rapor edilmiştir. XPS ölçümleriyle filmlerin azot içerdiği doğrulanmıştır. Filmlerin pürüzsüz yüzeylere sahip oldukları tespit edilmiştir. Filmlerin fotovoltaj özellikleri incelenmiş %  $3.4 \times 10^{-4}$  verimlilik elde edilmiştir. Fotovoltaj hücrenin dönüşüm verimliliğinin düşük olmasına rağmen sonuçların karbon bazlı güneş pilleri adına umut verici olduğu ifade edilmiştir (Adhikari ve ark, 2005).

Bu çalışmada, içi boş karbon nitrür mikroküreler elektrokaplama tekniği aracılığıyla sentezlenmişlerdir. Mikrokürelerin, 5-30 nm büyüklüğünde birçok nano parçacıktan oluştuğu ifade edilmiştir. Kürelerin kalınlıklarının 800 nm-1  $\mu$ m aralığında değiştiği ve kabuk kalınlığının 80-250 nm civarında olduğu rapor edilmiştir. Elektrokaplama yöntemiyle nano yapıları karbon nitrür üretiminin kolay ve verimli olduğu ve atmosferik ortamda, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebileceği ifade edilmiştir. Oyuk karbon nitrür kürelerin gelecekte yağlama, kataliz, ilaç taşıma alanlarında kullanılabileceği vurgulanmıştır (Bai ve ark, 2010).

Bu çalışmada, radyo frekans magnetron püskürtme yöntemi kullanılarak nano yapıları karbon nitrür filmler sentezlenmiştir. Film üretiminde gücü 50-225 W aralığında değişen farklı radyo frekans değerleri kullanıldığı belirtilmiştir. Ar/N<sub>2</sub> gaz akışı 1:1 oranında sabit tutulmak suretiyle çalışma basıncı  $5 \times 10^{-2}$  mbar değerinde sabitlenmiştir. Radyo frekans gücünün film özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Radyo frekans gücündeki artışın N/C oranını %14.36'dan %22.31'e çıkardığı tespit edilmiştir. Ayrıca  $sp^3$  C-N bağ sayısında artış,  $sp^2$  C=N bağlarında ise düşüş gözlenmiştir. Filmlerin sertliğinin 3.12 GPa değerinden 13.12 GPa değerine

yükselmesi  $sp^3$  bağ miktarındaki artışa bağlanmıştır. Radyo frekans gücündeki artışın tanecik büyüklüğü ve yüzey pürüzlülüğünü azalttığı rapor edilmiştir. Plazma odacığındaki kimyasal reaksiyonlar esnasında daha yüksek rf güç değerleri kullanılmasının daha çok azot atomunun iyonlaşmasını sağlayarak C-N bağlarının sayısında artışa yol açtığı vurgulanmıştır ( Banerjee ve ark, 2010).

Bu çalışmada, karbon nitrür ince filmler radyo frekans kimyasal buhar depolama yöntemi aracılığıyla c-Si alt tabanlar üzerine depolanmışlardır. Öncül gaz olarak 25 sccm  $CH_4$ , 100 sccm  $N_2$ , 125 sccm  $H_2$  kullanılmıştır. Sistem sıcaklığı 100 °C'de, basınç ise 1.35 Torr değerinde sabitlenmiştir. Radyo frekans gücünün film özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla 60, 70, 80, 90 ve 100 W güç değerleri kullanılarak filmler üretilmiştir. 80 W değerine kadar film depolama oranında artış olduğu daha sonra ise doyuma ulaştığı ifade edilmiştir. Raman spektrumunda D ve G bantları gözlenmiş ve buradan  $I_D/I_G$  oranları hesaplanmıştır. Bu orandaki artışın filmlerin  $sp^2$  içeriğindeki artışa işaret ettiği belirtilmiştir.  $sp^2$  kürelerinin büyüklüğünün  $I_D/I_G$  oranıyla ters orantılı değiştiği gözlenmiştir. AFM görüntülerinden filmlerin düzgün yüzeylere sahip oldukları gözlenmiş ve 80W rf güç değerinde üretilen filmde yüzey pürüzlülüğünün en fazla olduğu ifade edilmiştir. Film yapısı içerisine giren azot oranının 90 W'a kadar olan değerlerde düşüş gösterip, 100 W değerinde ise yüksek bir değere ulaştığı bildirilmiştir. Belli bir rf güç değerine ulaşıncaya kadar filmde baskın olan  $sp^3$  bağlarının azotun film yapısına girmesini güçleştirmesinin bu duruma neden olabileceği öne sürülmüştür (Othman ve ark, 2011).

Bu çalışmada, reaktif radyo frekans magnetron püskürtme yöntemiyle hazırlanan amorf karbon nitrür filmlerin tersinir foto uyarımlı deformasyonu araştırılmıştır. Karbon nitrür filmler dikdörtgen biçimindeki ince silisyum alt tabanlar üzerine 25-600 °C sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda depolanmışlardır. Lazer ışıklı optik manivela tekniğiyle yapılan ölçümlerde amorf karbon nitrür/ silisyum çift katmanlı sisteminde bükülme olduğu tespit edilmiştir. Bükülme sinyalindeki artışın, aydınlatmayla beraber filmlerde meydana gelen büzülmenin göstergesi olduğu ifade edilmiştir. Filmlerdeki iç stresin artırılmasıyla deformasyonun da arttığı gözlenmiştir.

Raman ölçümleri sonucunda  $sp^2$  kümelerinin boyutlarındaki artışın foto uyarımlı deformasyonu engellediği görülmüştür (Aono ve ark, 2014).

Bu çalışmada, plazma destekli kimyasal buhar depolama yöntemiyle hazırlanmış hidrojenize karbon nitrür filmlerin oluşumu ve içerdiği mikro yapılar incelenmiştir. Filmler silisyum alt tabanlar üzerine -200 V ön gerilim ve 100 W radyo frekans değerleri kullanılarak üretilmişlerdir. Yaklaşık film kalınlığının 400 nm olduğu ve çalışma basıncının 13 Pa olarak belirlendiği ifade edilmiştir. Örgü içerisindeki azot miktarının meydana getirdiği yapısal değişiklikler incelenmiştir. Azot artışının depolama oranını azalttığı tespit edilmiştir. Infrared ölçümleri sonucunda azot miktarındaki artışın grafitik halka yapısı oluşumunu desteklediği görülmüştür. Raman ölçüm sonuçlarının infrared ölçümlerini destekler nitelikte olduğu belirtilmiştir ve azot içeriğindeki artışın  $sp^2$  fazında artışa neden olduğu ifade edilmiştir.

Film yüzeyine gelen iyonların içeriye geçmek için yeterli enerjiye sahip olmadıkları için  $sp^2$  fazında film yüzeyine tutundukları ve azot oranındaki artışın bu oluşumu destekleyerek yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olduğu belirtilmiştir. Metan gazının plazma ortamında iyonlaşmasıyla ortaya çıkan hidrojenin yüzeydeki  $sp^2$  kümelerini söktüğü öte yandan ortamdaki azot konsantrasyonundaki artışın plazma ortamındaki hidrojen miktarını azalttığı tespit edilmiştir. AFM görüntülerinden azot oranındaki artışla beraber film morfolojisinde sütunsu bir yapıya dönüşüm olduğu anlaşılmıştır. Bu dönüşüm sonucunda film hacminde meydana gelen büzülmenin ise filmin sıkıştırma gerilimini çok azaltarak çekme gerilimine dönüştürdüğü saptanmıştır (Wang ve ark, 2008).

Bu çalışmada, yaklaşık 200 nm kalınlığındaki karbon nitrür filmler silisyum alt tabanlar üzerine orta frekans reaktif magnetron püskürtme yöntemiyle depolanmışlardır. Deney esnasında söktürme için grafit hedef kullanılmış ve azot argon gaz karışımı ortama verilmiştir. Çalışma basıncı 4 Pa olarak sabitlenmiş ve plazma odacığının sıcaklığı 200 °C' de tutulmuştur. Hedef ve alt taban arasındaki mesafe 8 cm olarak ayarlanmış ve alt taban ön gerilimi 100 V olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında üretilen filmler 300 ve 700 °C aralığında farklı sıcaklıklarda

nitrojen ortamında tavllanmışlardır. Tavlama süresi her bir film için 10 dakika olarak belirlenmiştir.

Filmlerin içeriğindeki N/C oranları XPS ölçümleri sonucunda elde edilen N ve C atomlarına ait piklerin alanları ve atomların hassasiyet faktörleri kullanılarak hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığı arttıkça N/C oranının arttığı ve 400 °C’de minimum seviyeye ulaştığı görülmüştür. Fakat 400 °C’ den sonra N/C oranında artış görülmüştür. Sıcaklık arttıkça ayrışan C miktarının artmasıyla, C atomunun ortamdaki N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarıyla C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>’ yi oluşturarak N/C miktarını artırdığı öne sürülmüştür. 700 °C sıcaklığa ulaşıldığında ise filmin tamamen ayrışıp alt tabanın çıplak kaldığı görülmüştür.

TEM görüntülerinden tavlanamamış örneğin tamamen amorf yapıda olduğu 300 ve 400 °C’ de tavlanan örneklerin de benzer yapıda olduğu fakat 500 °C’ ye ulaşıldığında örneğin fulleren benzeri yapıya dönüştüğü anlaşılmıştır. 600 °C’ de tavlanan örneğin ise 3 nm çapında kristal küreler içeren amorf mikro yapıya dönüştüğü saptanmıştır. Örneklerin young modülü ve sertlik değerlerinde 300 °C’den sonra ciddi bir düşüş olduğu gözlenmiştir. 500 °C’ de ise oluşan fulleren benzeri yapıya bağlı olarak sertlik ve young modülü değerlerinde artış olduğu fakat bu artışın tavlama öncesi değere ulaşabilecek seviyede olmadığı belirtilmiştir. 600 °C’ de ise nano kristal grafit mikro yapısına uygun sertlik ve young modülü değerlerine düşüş olduğu gösterilmiştir. 600 °C’ ye kadar olan tavlama sürecinde filmlerin mikro yapısında amorf yapıdan fulleren benzeri yapıya ve nano kristal grafit yapıya dönüşüm gösterdiği vurgulanmıştır. Ayrıca yüksek tavlama sıcaklıklarında görülen grafitik yapıya dönüşümün filmlerin mekanik özelliklerini zayıflattığına işaret edilmiştir (Huang ve ark, 2007).

Bu çalışmada, nano kristal karbon nitrür filmler paslanmaz çelik üzerine heksametilentetramin ve üre ayrı ayrı kullanılarak sol-gel metoduyla depolanmışlardır. Paslanmaz çelik üzerine hazırlanan örnekler 800 °C’ de N<sub>2</sub> atmosferinde tavllanmışlardır. Üretilen örneklerin paslanmaz çelikten 2.74-4.35 kat daha sert oldukları bulunmuştur. Hekzametilentetramin kullanılarak sentezlenen örneklerin en yüksek sertlik ve young modülü değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Ucuz kaynaklar ve basit yöntemler kullanılarak ortam basıncında

gerçekleştirilen nano kristal karbon nitrür üretiminin çok önemli bir çalışma olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca kullanılan yöntemin farklı C ve N kaynakları kullanıldığında da benzer sonuçlar verdiği ifade edilmiştir ( Uddin ve ark, 2013).

Bu çalışmada, amorf karbon nitrür filmler reaktif magnetron püskürtme yöntemiyle üretilmişlerdir. Elektriksel ölçümler için SiO<sub>2</sub> alt tabanlar, optik ölçümler için ise bor silikat cam alt tabanlar üzerine hazırlanan filmler tercih edilmiştir. Söktürme için grafit hedef kullanılmıştır ve depolama esnasında odacığa N<sub>2</sub>-Ar gaz karışımı verilerek basınç 1.3 Pa olarak sabitlenmiştir. Filmlerin iletkenliğindeki değişim incelenmek üzere farklı azot oranları ve sıcaklık değerleri kullanılarak depolama süreci tamamlanmıştır.

Düşük sıcaklıklarda bant kenarlarındaki lokalize  $\pi$  durumlarının Fermi seviyesini iletim bandına yaklaştırmasıyla elektriksel iletkenliğin arttığı ifade edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise taşıyıcıların hareketlilik bölgesinin ötesinde lokalize olmayan bölgelere uyarılması sonucu elektriksel iletkenliğin gerçekleştiği belirtilmiştir.

Düşük azot konsantrasyonuna sahip filmlerde elektriksel direnç değerlerinin azot artışıyla beraber azaldığı görülmüştür. Azotun grafitik yapı içerisinde termal olarak aktif hale getirilmiş safsızlık bölgesi gibi davranarak elektriksel iletkenliğe katkıda bulunduğu savunulmuştur. Yüksek azot içeriğine sahip filmlerde ise azot miktarındaki artışın direnç değerini artırdığı gözlenmiştir. Bu duruma neden olarak ise azot miktarındaki aşırı artışın, grafitik yapının birbirleriyle olan bağlantılarını keserek taşıyıcıların iletim yollarını azaltan piridin benzeri yapı ve nitril bağlarının oluşumunu desteklemesi öne sürülmüştür ( Derradji ve ark, 2005).

Bu çalışmada, amorf karbon nitrür filmler polimer alt tabanlar üzerine radyo frekans plazmasıyla depolanmışlardır. Öncül gaz olarak azot ve asetilen kullanılmıştır. Filmler 350, 400, 450, 500 ve 550 W plazma gücü kullanılarak 10 dakika süreyle depolanmışlardır. Rf plazma gücü arttıkça depolama oranı ve film kalınlığının arttığı görülmüştür. XRD deseninden filmlerin amorf yapıda oldukları anlaşılmıştır. Rf plazma gücündeki artışın yüzey pürüzlülüğünde artışa neden olduğu gözlenmiştir. Filmlerin geçirgenliğinin yüksek olduğu fakat rf plazma gücünün artırılmasıyla düşüşe geçtiği belirtilmiştir. Bant aralığı ve kırılma indisini rf

gücündeki artışla beraber düştüğü sönüm katsayısının ise artış gösterdiği tespit edilmiştir (Mohamed ve ark, 2010).

Bu çalışmada, radyo frekans magnetron püskürtme yöntemi aracılığıyla amorf karbon nitrür filmler sentezlenmişlerdir. Ar ve N plazmasıyla söktürmek için grafit hedef kullanılmıştır. Silisyum ve cam alt tabanlar tercih edilmiştir. Basınç değeri 1 Pa, radyo frekans değeri 13.56 MHz olarak belirtilmiştir. Azotun kısmi basıncı artarken, film içeriğindeki azot oranının bir noktadan sonra doyma noktasına ulaştığı gözlenmiştir.

Film yüzeyine gelen iyonların enerjilerinin filmin alt yüzeylerine nüfuz etmek için yeterli enerji aralığında olmadıkları saptanmıştır ve bu yüzden meydana gelen reaksiyonların ağırlıklı olarak film yüzeyinde gerçekleştiği ifade edilmiştir. Azotun kısmi basıncı 0.05 Pa değerine ulaştıktan sonra G piki kaymasının maksimum, G piki yarı maksimum değerinin minimum ve  $I_D/I_G$  oranının maksimum olduğu belirtilmiştir. 0.05 Pa kısmi basınç değerine ulaşıldığında iletkenliğin maksimum olduğu daha sonra ise ciddi bir düşüş gösterdiği saptanmıştır. Azotun yapı içerisine dahil olarak karbonun yerine geçip olefinik zincirleri daha iletken grafitik halkalara çevirdiği böylelikle elektriksel iletkenliğe katkıda bulunduğu iddia edilmiştir (Lagrini ve ark, 2005).

Bu çalışmada, mikrodalga yüzey dalga plazma kimyasal buhar depolama yöntemi aracılığıyla, düşük sıcaklıklarda (<100 °C) amorf karbon nitrür filmler sentezlenmişlerdir. Alt taban olarak p tipi silisyum ve kuartz tercih edilmiştir. Plazma kaynağı olarak 5sccm  $C_2N_2$  ve 5 sccm  $N_2$ , taşıyıcı gaz olarak ise 100-300 sccm aralığında değişen oranlarda Ar gazı kullanılmıştır. Mikrodalga gücü 1kW olup, depolama süresi 30 dakika olarak belirtilmiştir. Taşıyıcı olarak kullanılan Ar miktarının filmin yapısal ve optik özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Görünür bölgede optik soğurmanın en fazla olduğu filmin 200 sccm Ar gaz akış oranında depolanan film olduğu tespit edilmiştir. Optik bant aralığı en küçük değer olan 1.7 eV'a 200 sccm Ar gaz akış oranına sahip örnekte ulaşılmıştır. Xps sonuçları da diğer ölçüm sonuçlarını destekler nitelikte olup, 200 sccm Ar gaz akış oranında üretilen filmin en fazla grafitik düzenliliğe sahip olduğunu göstermiştir. Depolanma oranının da yine en yüksek değerine 200 sccm Ar gaz akış oranında depolanan

filmde ulaştığı görülmüştür. Bu değerden az miktarda Ar kullanıldığında, karbon iyonlarının ortalama serbest yollarının büyük olmasına karşın düzensiz hareket ettikleri için depolanma oranlarının düşük olabileceği tahmininde bulunulmuştur. 200 sccm 'den yüksek Ar gaz akış oranında ise ortalama serbest yolları daralan karbon iyonlarının yüksek enerjiye sahip Ar iyonlarıyla daha çok çarpışarak yüksek enerjiyi kendilerine transfer etmiş olabilecekleri ve bu nedenle de depolama oranında azalma olabileceği iddia edilmiştir (Aryal ve ark, 2007).

Bu çalışmada, tetrahedral amorf karbon nitrür filmler filtreli katodik vakum ark tekniğiyle hazırlanmışlardır. Katot materyali olarak grafit ve alt taban olarak silisyum tercih edilmiştir. Film yapısında azot miktarına bağlı olarak meydana gelen değişimler incelenmiştir. Xps sonuçlarından yapı içerisindeki azot yüzdesi arttıkça  $sp^3$ -C bağlarının miktarının  $sp^2$  C-N,  $sp^3$  C-N ve  $sp^2$ -C bağ oluşumlarının artması nedeniyle azaldığı anlaşılmıştır. Azot miktarının artışıyla beraber sertlik değerinin 27 GPa değerine kadar gerilediği görülmüştür.  $sp^2$  bağlarının sayısı artışıyla beraber filmlerin grafit benzeri bir yapıya dönüştüğü ve dolayısıyla da sertlik değerlerinin azaldığı savunulmuştur. NEXAFS spektrumundan azot oranındaki artış sonucu  $C=N/C-N$  oranının arttığı doğrulanmıştır ( Roy ve ark, 2005).

Bu çalışmada, XeCl eksimer atmalı lazer atmalı depolama yöntemi aracılığıyla değişik azot konsantrasyonuna sahip olan amorf karbon nitrür filmler hazırlanmışlardır. Alt taban olarak silisyum (100) tek kristali tercih edilmiştir. Grafit hedef ile alt taban arasındaki mesafe 4 cm olarak sabitlenmiştir. Depolama işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Raman ölçümleri sonucunda azot artışıyla beraber örneklerin  $I_D/I_G$  oranlarının arttığı görülmüştür. Azot miktarındaki artışın  $sp^2$  bağ sayısını artırdığı ve sonuç olarak elektriksel iletkenliği artırdığı saptanmıştır. Elektron alan salımı ölçümü sonuçlarından yüksek azot içeriğine sahip filmlerin emisyon akım yoğunluğunun daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Üretilmiş olan karbon nitrür filmlerin optoelektronik aygıtlar ve fotovoltaiik güneş pili yapımında kullanılabilmesi vurgulanmıştır (Ray ve ark, 2014).

Bu çalışmada, doğru akım radyo frekans plazma destekli kimyasal buhar depolama yöntemiyle karbon nitrür filmler sentezlenmişlerdir. Kullanılan tekniğin iyon akım yoğunluğunu ve iyon kinetik enerjisini birbirinden bağımsız olarak



ayarlar olanağı sunması açısından çok avantajlı olduğundan bahsedilmiştir. Karbon kaynağı olarak CH<sub>4</sub>, azot kaynağı olarak ise N<sub>2</sub> kullanılmıştır. Silisyum alt tabanlar kullanılmış olup, basınç 2-20 Pa aralığında değiştirilmiştir. CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> oranı 1:1 olarak sabitlenmiştir ve dışarıdan herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

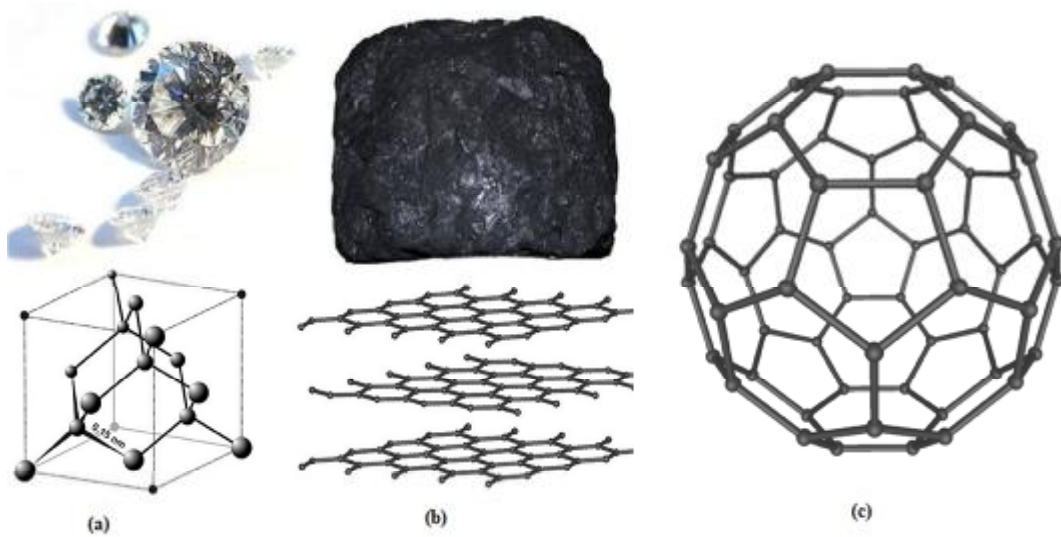
Basınç arttıkça artan plazma yoğunluğuna bağlı olarak film depolama oranının arttığı görülmüştür. 15 Pa basınç değerine ulaşıldığında ise depolama oranının doyma noktasına ulaştığı gözlenmiştir. Rf gücü sabit olduğu için iyon yoğunluğunun doyma noktasına ulaşmasından ve çok hızlanan azot iyonlarının sökme etkisinden dolayı bu durumun ortaya çıkmış olabileceği öne sürülmüştür. Basınç arttıkça N/C oranının da genel olarak arttığı fakat 5 Pa değerinde istisnai bir düşüş gösterdiği belirtilmiştir. Basınç arttıkça filmlerin sertlik değerlerinin azaldığı görülmüştür. 10 Pa basınç değerinin altındaki basınçlarda depolanan filmlerin sertlik değerlerinin elmas benzeri karbon filmlerin sertlik değerleriyle uyumlu olduğu belirtilmiştir. Daha yüksek basınç değerlerine çıkıldığında ise azot atomunun karbon atomunun yerini alması ve sp<sup>2</sup> bağ sayısındaki artışın bir sonucu olarak filmlerin grafitik bir yapıya dönüştüğü ve sertlik değerlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Ft-ır ve raman ölçümleri sonucunda da basınç arttıkça sp<sup>2</sup> C=N bağlarının sayısının arttığı, sp<sup>3</sup> C-N bağlarının miktarının ise azaldığı doğrulanmıştır ( Hao ve ark, 2005).

Bu çalışmada, sol-gel spin metoduyla Al/p-Si/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Au Schottky diyot üretimi gerçekleştirilmiştir. Schottky diyotların akım gerilim karakteristiği karanlıkta ve çeşitli ışık yoğunluklarında araştırılmıştır. Işık yoğunluğu arttıkça diyotların fotoakım değerlerinin arttığı görülmüştür. Fotoakım, iletkenlik ve kapasitans değerlerinin geçici ışığa bağlı olduğu tespit edilmiştir. Aydınlatmayla beraber Schottky diyotların fotoakım, iletkenlik, kapasitans değerlerinin arttığı, aydınlatma işlemi sonlandırıldığında ise ilk değerlerine döndükleri belirtilmiştir. Fotoakımın ışık yoğunluğuna olan lineer tepkisinin, karbon nitür tabanlı Schottky diyotların fotosensör olarak kullanabileceklerini gösterdiği belirtilmiştir ( Gupta ve ark, 2014).

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Karbon Bazlı Materyaller

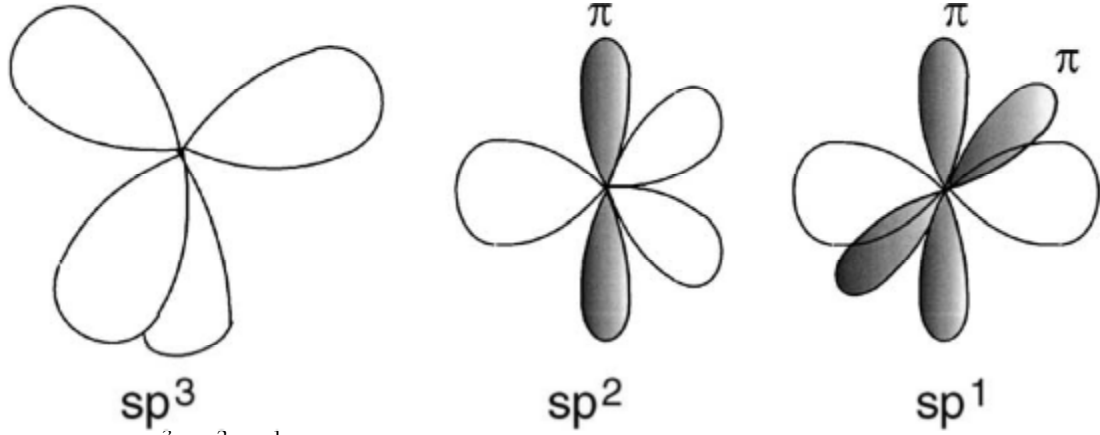
Periyodik cetvelde IV A grubunda yer alan karbon çok önemli bir kimyasal elementtir. Tüm canlıların yapıtaşıdır. Karbonun cazibesi birbirinden çok farklı özellikler gösteren allotroplarından kaynaklanmaktadır. Karbon elementi elmas, grafit, fulleren ve amorf karbon olmak üzere dört ana allotropa sahiptir. Elmas yüksek geçirgenliğe ve yüksek elektrik direncine sahip olup, bilinen en sert ve ısıyı en iyi ileten malzemedir. Opak ve en yumuşak malzemelerden biri olan grafit ise yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Fullerenler ise diğerlerine nazaran yeni keşfedilmiş olan yapay karbon allotropları olup küre, elipsoid, silindir şeklinde bulunabilirler. Fullerenler nanoteknoloji alanındaki birçok çalışmanın ve karbon nanotüplerin temelini oluşturmaktadırlar.



Şekil 3. 1. Karbonun allotropları: (a) elmas, (b) grafit, (c) fulleren

Karbonbazlı malzemelerin çok yönlülüğü karbonun değişik hibrit bağlanma biçimlerinden kaynaklanmaktadır. Karbon elementi temel durumda  $1s^22s^22p^2$

elektronik konfigürasyonunasahtir. Uygun koşullarda 2s ve 2p orbitalleri birleşerek Şekil 3.2’de gösterilen  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$  hibrit orbitallerini oluşturabilir.



Şekil 3.2.  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$  hibrit bağları (Robertson, 2002)

$Sp^3$  hibritleşmesi durumunda dört eş  $sp^3$  hibrit orbitalinin her biri arasında  $109.5^\circ$  açı bulunan düzgün dörtyüzlü geometrik yapı oluşur. Dört hibrit orbitalinin her biri  $\sigma$  bağı olarak bilinen en güçlü kovalent bağı oluşturma özelliğine sahiptir. Karbonun allotroplarından olan elmas her bir karbon atomunun en yakın dört komşu karbon atomuyla sıkı bir şekilde kenetlenerek oluşturduğu üç boyutlu  $sp^3$  bağlarından oluşmaktadır. Elmasın sıra dışı sertlik, saydamlık ve yüksek elektriksel direnç özellikleri bu birbirine sıkı kenetlenmiş, yoğun mikroyapıdan kaynaklanmaktadır.

$Sp^2$  hibritleşmesinde her bir  $sp^2$  orbitali arasındaki açı  $120^\circ$  olan eş düzlemsel, özdeş üç orbitalden oluşan üçgensel yapı oluşur. Dört valans elektronunun üçü  $sp^2$  orbitallerinin içine girer ve düzlemde  $\sigma$  bağları oluşturur. Dördüncü elektron ise  $\sigma$  bağlarının olduğu düzleme dik bir  $p\pi$  orbitalinde bulunur.  $\pi$  orbitali komşu  $\pi$  orbitali ile zayıf  $\pi$  bağları oluşturur.  $\sigma$  bağlarında orbitallerin üst üste çakışma miktarı daha fazla olduğu için  $\pi$  bağlarından daha güçlüdürler.  $Sp^2$  bağı karbonlardan oluşan grafitte her bir karbon atomu en yakın komşularıyla üç adet düzlemsel  $\sigma$  bağı kurarak altıgen biçimli taban düzlemi oluşturur.  $\pi$  bağı taban düzlemine dik hibritleşmemiş  $2p_z$  orbitalleri, delokalize  $\pi$  elektron sistemi oluşturmak üzere iç içe geçerler. Taban düzlemleri zayıf Wan der Waals kuvvetleri ile bir arada tutulur. Katmanlı grafit yapısı düzlem içerisinde içerdiği güçlü  $\sigma$  bağlarından ötürü düzleme paralel dayanıklılığa sahiptir. Fakat düzlemler arasındaki zayıf Wan der Waals bağları

nedeniyle düzleme dik olarak dayanıksızdır. İçerdiği delokalize  $\pi$  bağları ve düzlemler arasındaki zayıf bağlar grafitin yüksek elektriksel iletkenliğe ve düşük optik geçirgenliğe sahip yumuşak bir malzeme olmasına yol açmıştır.

$Sp^1$  hibritleşmesi durumunda ise dört valans elektronunun ikisi x eksenini doğrultusunda  $\sigma$  bağları oluşturarak  $\sigma$  orbitaline girerler, diğer elektronlar ise y ve z eksenleri doğrultusunda  $p\pi$  orbitallerine dahil olurlar (Mahtani, 2010) .

### 3.1.1. Amorf Karbon

Karbonun kristal düzenliliğine sahip olmayan amorf allotropları amorf karbon ailesini oluşturur. Kristal yapıya sahip allotroplardan olan elmas %100  $sp^3$ , grafit %100  $sp^2$  bağlarından oluşmakta olup amorf karbonlar ise  $sp^3$  ve  $sp^2$  bağlarının her ikisini de içermektedir. Bu amorf karbon allotropları  $sp^3$  matrisi içerisine gömülü  $sp^2$  kümelerinden oluşmuş karbon ağ örgüsü olarak tasvir edilebilir. Amorf karbonların içeriğindeki  $sp^3$  ve  $sp^2$  bağlarının oranları değiştirilerek şaşırtıcı derecede farklı optik, elektrik ve mekanik özellikler gösteren malzemeler elde edilebilir. Film içeriğinde bulunan hidrojen miktarı da film özelliklerini etkileyen bir başka önemli faktördür. Hidrojen miktarını ve  $sp^3/sp^2$  oranını belirleyen ana unsurlar sırasıyla üretim yöntemi ve üretim koşullarıdır. Ayrıca yapı içerisinde bulunan  $sp^2$  bölgelerinin kümeleşmesi, dizilimi, oluşan çapraz bağlı nano yapılar ve azot içeriği amorf karbon ince filmlerin özelliklerini belirleyen diğer önemli parametreler arasında sıralanabilir (Robertson, 2002). Robertson hidrojenize amorf karbonları Şekil 3.3'te gösterildiği gibi dört grupta sınıflandırmıştır.

#### 3.1.1.1. Polimer Benzeri Amorf Karbon (PLCH)

Yaklaşık %40-60 oranında hidrojen içeren gruptur.  $Sp^3$  bağ oranı çok fazla olmasına rağmen bağların çoğu hidrojenle sona erdiği için filmlerin sertlikleri ve yoğunlukları düşüktür. Genellikle plazma destekli kimyasal buhar depolama yöntemiyle hazırlanan polimer benzeri amorf karbon ince filmler 2-4 eV aralığında değişen bant aralığına sahiptir.

### 3.1.1.2. Elmas Benzeri Karbon (DLCH)

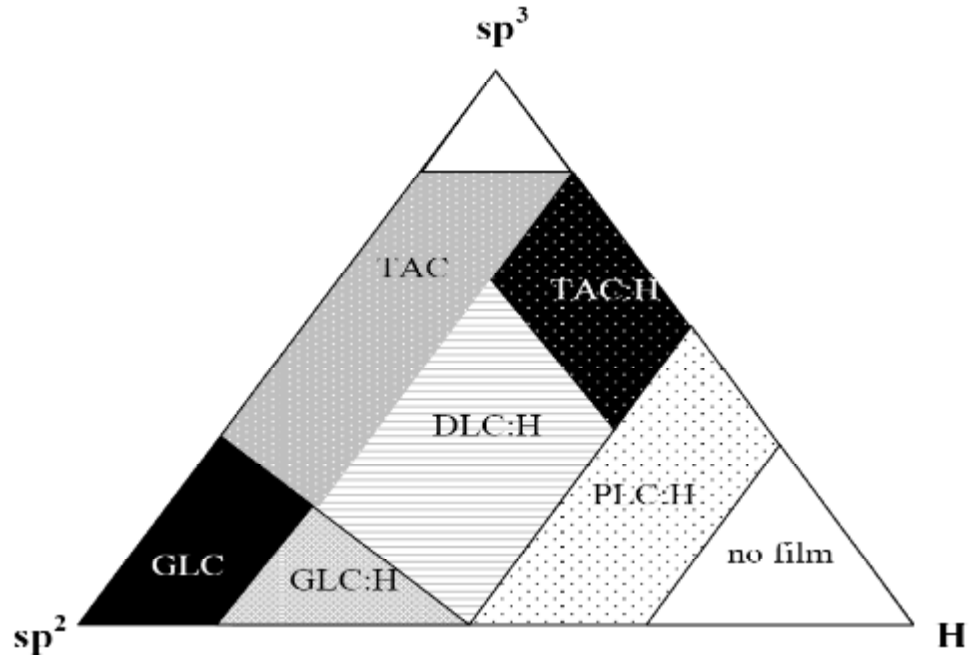
Elmas benzeri karbon ifadesi ilk olarak 1971 yılında Aisenberg ve Chabot tarafından kullanılmıştır. İyon demeti yardımıyla oda sıcaklığında elmasa benzeyen özellikler gösteren karbon ince film depolamayı başarmışlardır. Üretilen filmlerin yalıtkan ve transparan oldukları 2.0 değerinden büyük kırılma indeksine ve x-ray difraksiyonu ile tespit edilen elmasa yakın kafes sabitine sahip oldukları rapor edilmiştir. Araştırmacılar ayrıca yalıtkan karbon filmleri kullanarak ince film transistör üretimini de gerçekleştirmişlerdir (Aisenberg ve ark, 1971). Orta seviyede hidrojen içeren bu grup, PLCH grubundan daha az  $sp^3$  bağ içermesine karşın C-C  $sp^3$  bağları çoğunlukta olduğu için daha iyi mekaniksel özelliklere sahiptir. Çoğunlukla plazma destekli kimyasal buhar depolama yöntemi, elektron siklotron rezonans ve reaktif püskürtme yöntemiyle üretilen elmas benzeri amorf karbon ince filmler 1-2 eV aralığında değişen bant aralığına sahiptir.  $Sp^3$  bağları elmas benzeri karbon filmlerin mekaniksel özelliklerini belirlerken,  $sp^2$  bağları elektriksel özelliklerini belirler. DLC filmlerin içerdiği  $sp^3/sp^2$  oranı uygun şekilde ayarlanarak çok iyi mekaniksel ve tribolojik özelliklere sahip filmler elde edilebilir.

### 3.1.1.3. Hidrojenize Tetrahedral Amorf Karbon (ta-C:H)

%25-30 oranında hidrojen içeren ve  $sp^3$  miktarının fazlalığına bağlı olarak sertliği yüksek olan gruptur. Yoğunluğu  $2.4 \text{ gr/cm}^3$ 'e, bant aralığı 2.4 eV'a kadar ulaşabilen tetrahedral amorf karbon filmler çoğunlukla elektron siklotron yüzey rezonans gibi yoğun plazma üreten sistemlerde üretilmektedir.

### 3.1.1.4. Grafit Benzeri Amorf Karbonlar (GLCH)

Düşük hidrojen içeriğine sahip GLCH filmlerin  $sp^2$  bağ oranı ve  $sp^2$  kümeleşmesi fazladır. Bant aralığı 1 eV'un altında olan bu filmler genellikle magnetron püskürtme ve yüksek biasta plazma destekli kimyasal buhar depolama yöntemleriyle elde edilirler (Casiraghi ve ark., 2007).



Şekil 3.3. Amorf karbonun formlarını gösteren faz diyagramı (Robertson, 2002)

Çizelge 3.1. Karbon malzemelerin özellikleri (Ahlatçı, 1999)

	<b>a-C</b>	<b>a-C:H</b>	<b>Grafit</b>	<b>Elmas</b>
Kristal Yapı	Amorf $sp^3$ ve $sp^2$ bağları karışık durumda	Amorf $sp^3$ ve $sp^2$ bağları karışık durumda	Hekzagonal	Tetragonal
Form	Düzgün veya pürüzlü	Düzgün	---	Kristalize
Sertlik ( $H_v$ )	1200-3000	900-3000	---	7000-10000
Yoğunluk ( $g/cm^3$ )	1,6-2,2	1,2-2,6	2,26	3,51
Elektriksel Direnç ( $\Omega/cm$ )	$>10^{10}$	$10^6-10^{14}$	0,4	$>10^{16}$
Isıl İletkenlik ( $W/m.K$ )	---	---	3500	2000
Kimyasal Stabilize	Asal	Asal	Asal	Asal
Hidrojen Oranı (H/C)	---	0.25-1	---	---
Büyütme Oranı ( $\mu m/sa$ )	2	5	---	1000

### 3.1.2. Karbon nitrür

Karbon nitrür amorf karbonların çok önemli bir alt sınıfıdır. 1989 yılında Liu ve Cohen isimli araştırmacılar bulk modülü elmasa çok yakın olan  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bileşiğini teorik olarak buldular. Araştırmacılar, mikroskopik seviyede ideal sistemlerin sertliklerinin bulk modülü değerleriyle belirlenmesi yaklaşımına dayanarak, bu teorik bileşiğin elmasla karşılaştırılabilir düzeyde sertlik değerine sahip olabileceği öngörüsünü savundular (Liu ve ark, 1989). Bu tahminlerden hareketle kristal fazdaki  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> yapısını elde etmek üzere birçok çalışma yapıldı. Fakat süper sertlikteki kristal  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> teorik bileşiğini elde etmek teknik olarak çok komplike bir işlem olduğundan, ancak küçük  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano kristalleri sentezlenebilmiştir. Azot elementi de karbon gibi sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup>, sp<sup>1</sup> hibritleşmelerini yapabildiğinden dokuz farklı şekilde bağ yapabilirler. Üretilen amorf karbon nitrür filmlerin üstün mekanik, tribolojik ve optik özelliklere sahip oldukları bilgisi literatürde mevcuttur. Azot içermeyen DLC filmlerde yüksek iç stres nedeniyle taban malzemeye yapışma problemi yaşanırken karbon nitrür filmlerde alt tabana tutunma miktarı daha yüksektir. Karbon nitrür filmlerde sertlik değeri DLC malzemelere nazaran daha düşük olsa da, karbon nitrür filmler düşük sürtünme katsayısı ve daha düzgün yüzeye sahip olma gibi daha iyi tribolojik özellikler sergilerler. Karbon nitrür filmlerin biyouyumluluk, kimyasal asallık, değişken bant aralığına sahip olma gibi sıra dışı özellikleri elektrokimyasal sensör ve kimyasal katalizör olarak kullanım alanı bulmalarına olanak sağlamıştır. Ayrıca medikal implantlarda koruma kaplama malzemesi olarak yaygın kullanıma sahiptirler.

Karbon nitrür filmlerin sınıflandırılması amorf karbonların sınıflandırılmasına paralel olarak yapılabilir (Casiraghi ve ark.,2007). Karbon nitrür filmlerin dört temel türü vardır:

#### 3.1.2.1.a-C:N

Yüksek miktarda sp<sup>2</sup> fazı içeren amorf karbon filmlerin içerisine azot eklenmesiyle oluşan gruptur. Bu kategorideki karbon nitrür filmlerin, 200 C°

üzerinde depolandıklarında paralel grafit düzlemleri arasında güçlü çapraz bağlar oluşturan nano yapılar içerebilme gibi bir sıra dışı özelliği vardır. Oluşan bu güçlü bağlar,  $sp^3$  içeriğinde herhangi bir artış olmaksızın filmlerin sertlik ve elastikiyet gibi mekanik özelliklerinde iyileşme olmasını olanaklı kılar.

### 3.1.2.2. ta-C:N

Kütle seçimli iyon demeti biriktirme veya filtreli katodik vakum ark yöntemiyle  $N_2$  atmosferi altında ya da  $N_2$  demeti yardımıyla hazırlanan filmleri içeren gruptur. Katkısız ta:C filmlerle kıyaslandığında optik bant aralığı ve elektriksel direncin düşük olduğu görülür. Çoğunlukla %10'a kadar olan azot oranlarında  $sp^3$  miktarının %80-90 civarında olduğu, azot içeriğinin daha yüksek yüzdelere çıkmasıyla beraber  $sp^3$  miktarı ve yoğunluğun aniden düştüğü literatür bilgileri arasındadır. Bu ani düşüş yüksek çalışma basıncından kaynaklanmaktadır. Düşük azot miktarlarında (%1)  $sp^3$  fazından  $sp^2$  fazına geçiş olmadan önce  $sp^2$  bölgeleri kümeleşmeye başlar böylece bant aralığı azalır. Her depolama sisteminde sürecin işleyişi farklı olmakla birlikte genellikle filmlerin azot içeriğindeki artış  $sp^3$  miktarında azalışa neden olur. Bu durum aynı N/C atomik oranına sahip olan filmlerin  $sp^3$  miktarının ve  $sp^2$  fazındaki kümleşme oranının farklı olabileceğini düşündürmektedir (Ferrari, 2003).

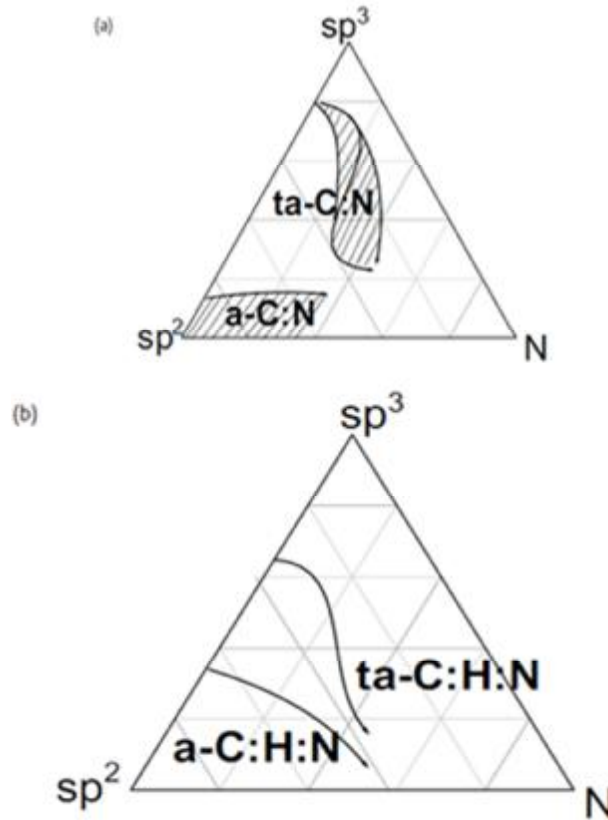
### 3.1.2.3. a-C:H:N

Bu kategoride incelenen filmler genellikle plazma destekli kimyasal buhar depolama yöntemiyle sentezlenirler. a-C:H:N filmler metan, asetilen, benzen,  $N_2$  ve  $NH_3$  gibi hidrokarbonların karışımlarından oluşturulurlar. Kullanılan  $N_2$  miktarı çok fazla olduğunda ve alt taban sıcaklığı çok yüksek olduğunda film yapısı içerisine azot girmesi baskılanır. a-C:N filmlerin aksine a-C:H:N filmlerde azot miktarının artmasıyla beraber görülen  $NH_2$  ve nitrille sonlanan bağların sayısındaki artış sonucunda, sertlik değeri azalır. Bu grup azot eklenen ana grubun özelliklerine göre DLCHN, GLCHN ve PLCHN gibi alt gruplara ayrılabilir.



### 3.1.2.4. ta-C:H:N

Elektron siklotron rezonans veya elektron siklotron yüzey rezonans gibi yüksek yoğunluklu plazma üreten yöntemlerle hazırlanan filmlerden oluşan gruptur. ta-C:H filmlere %20'ye kadar olan yüzdelerde azot eklenmesi  $sp^3$  fazından  $sp^2$  fazına ciddi bir dönüşüm olmadan  $sp^2$  fazında kümeleşmeye yol açar. Bu süreci takiben elektriksel iletkenlikte artış, optik bant aralığı değerlerinde ise düşüş görülür. Azot yüzdesi daha yüksek olan filmlerde ise  $sp^3$  miktarının azalmasına bağlı olarak PLCHN'e benzeyen yumuşak filmler elde edilir (Casiraghi ve ark., 2007).



Şekil 3.4. Amorf karbon nitrür filmlerin fazlarını gösteren diyagram a) Hidrojen içermeyen filmler b) Hidrojen içeren filmler (Casiraghi ve ark., 2007)

### 3.1.3. Karbon kaplamaların kullanım alanları

DLC kaplamalar sahip oldukları olağan üstü optik, mekanik ve tribolojik özellikler sayesinde sanayide ve medikal alanda giderek yaygınlaşan kullanıma sahiptir. Otomotiv sektöründe motor parçalarında sürtünmeyi ve aşınmayı azaltarak yakıt tüketimini ve CO<sub>2</sub>emisyonusunu azaltmaya yardımcı olur. Ayrıca araç gövdelerinde çelik yerine çelikten daha sert ve daha hafif olan karbon malzemeler tercih edilerek sağlamlık artırılırken ağırlık azaltılarak yakıt tüketimini azaltmak hedeflenmektedir ( Treutler,2005; Hauert,2004).

Kesici aletlerde, jiletlerde keskin DLC kaplamalar kullanılarak performansları artırılmakta ve karbonun yüksek aşınma direnci sayesinde uzun ömürlü olmaktadır (Hauert, 2004).

Günümüzde hard diskler bilgi depolama için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm hard disklerin manyetik tabakası korozyona ve yıpranmaya dayanıklı olması amacıyla karbonla kaplanmaktadır. İlk başlarda sadece korozyona karşı dayanıklılık sağlamak amacıyla a-C kaplamalar kullanıldı. Daha sonra mekanik yıpranmalar ve kafa çarpması sırasında oluşabilecek hasarlara karşı da önlem almak için a-C:H tercih edildi. Yakın zamanda ise azotun tribolojik özellikler üzerindeki iyileştirici etkileri göz önünde bulundurularak karbon nitrür kaplamalar a-C:H kaplamalar yerine kullanılmaya başlandı (Casiraghi ve ark, 2007;Yun, 1997).

DLC kaplamaların bir diğer yaygın kullanımını ise PET şişelerde karşımıza çıkmaktadır. PET şişeler taşıma kolaylığı, kapağı açıldıktan sonra tekrar kapanabilme özelliği şekil ve boyut bakımından paketleme esnekliği, geri dönüşümlü olması gibi avantajları nedeniyle teneke kutular ve cam şişelere kıyasla daha çok kullanılırlar. Fakat PET şişelerin gaz geçirgenliği bazı yiyecek ve içeceklerin raf ömrünü kısaltmaktadır. Standart PET şişelerin iç duvarına gaz geçirgenliği olmayan, toksik olmaması nedeniyle gıda maddeleriyle temasında sakınca bulunmayan elmas benzeri karbon kaplamalar tatbik edilmek suretiyle şişenin içerisine karbon dioksit, oksijen ve su girişinin ve şişeden dışarıya gaz çıkışının önüne geçmek hedeflenmiştir.DLC kaplamanın bazı yumuşak içeceklerin raf ömrünü 10 haftadan 44-45 haftaya kadar yükselttiği belirtilmiştir (Casiraghi ve ark, 2007). Ayrıca DLC kaplamaların

transparan olmaları nedeniyle geri dönüşümlü PET şişelerin performansını olumlu yönde etkilemeleri tercih sebebi olmalarını sağlamıştır ( Boutroy ve ark, 2006).

Toksik olmayışı ve yüksek biyo uyumluluğu sayesinde karbon kaplamalar biyomedikal uygulamalarda da geniş yer tutmaktadır. DLC malzemeler iyon salınımı olmaması, bakteri ve parçacık adezyonunu minimuma indiren düzgün yüzeyi sayesinde kalp damar cerrahisinde damar içi stentlerde kullanılmaktadır ( Özkömür, 2008; Gutensohn ve ark, 2000). Vücut içi implantlarda korozyon ve aşınma direncini artırmak üzere kullanımı yaygındır. DLC kaplamalar tükürüğe karşı gösterdikleri dirençle ağız içi implantlarda tercih edilmektedir. Ortodontik NiTi tellerden ağız içine Ni salgılanmasını önlemek amacıyla DLC kaplamalar uygulanmaktadır ( Özkömür, 2008; Kobayashi ve ark, 2005). Ayrıca kontak lenslerde de kullanımı mevcuttur ( Sleptsov ve ark, 1996).

Karbon kaplamalar ayrıca optoelektronik aygıtlarda, Si güneş enerjisi hücrelerinde yansımaya bağlı oluşan kayıpları azaltma amacıyla da kullanılmaktadır (Robertson, 2002).

### **3.2. Karbon İnce Film Üretim Teknikleri**

Karbon ince film sentezlemek amacıyla kullanılan bir takım fiziksel ve kimyasal üretim teknikleri alt bölümlerde açıklanmıştır (Robertson, 2002).

#### **3.2.1. İyon Işını Biriktirme**

Aisenberg ve Chabot'un ilk DLC filmleri sentezlemek için kullandıkları yöntemdir. İyon ışını biriktirme yöntemi plazmadan ızgara yardımıyla ayrılan iyonların hızlandırılarak yüksek saflıktaki karbon katodu sıçratması esasına dayanır. Katottan sıçratılan karbon atomları plazma ortamı içerisinde iyonize edilerek manyetik alan yardımıyla alt tabana yönlendirilirler.

Kütle seçimli iyon ışını biriktirme yönteminde ise grafit hedeften söktürülen iyonlar hızlandırılarak bir manyetik filtreden geçirilirler. Böylece nötral plazma ürünleri filtrelenir ve sadece C<sup>+</sup> iyonları geçirilir. Depolama enerjisini ve depolamayı

sağlayan plazma ürünlerini kontrol edebilme imkanı sağlaması ve düşük enerjili plazma ürünlerini filtre etmesi sistemin avantajlarından bazılarıdır. Depolama oranının düşük olması, aparatın pahalı ve büyük olması ise sistemin dezavantajları arasında sıralanabilir.

### 3.2.2. Söktürme

Endüstride çok kullanılan bir DLC depolama yöntemi olan söktürmenin dc, rf, magnetron ve reaktif söktürme gibi türleri mevcuttur. Ayrıca Ar iyon ışını kullanılarak grafit hedefin söktürülmesi süreci iyon ışını ile söktürme olarak tanımlanır. Söktürme yöntemleri grafit hedefin plazmadaki enerjik iyonlar tarafından bombardıman edilmesi esasına dayanır. İyon demeti destekli depolama yönteminde ise buna ek olarak ikinci bir Ar iyon demeti kullanılarak alt tabanın bombardıman edilmesi suretiyle  $sp^3$  bağlarının artırılması hedeflenir.

Çeşitli materyallerin söktürme hedefi olarak kullanılabilmesi, geniş alana depolama yapılabilmesi gibi avantajları söktürme yönteminin tercih unsuru olmasını sağlamıştır. Enerjik iyonların nötr plazma ürünlerine oranının az olması nedeniyle depolama oranının düşük olması ise söktürme yönteminin dezavantajları arasındadır.

### 3.2.3. Katodik Vakum Ark

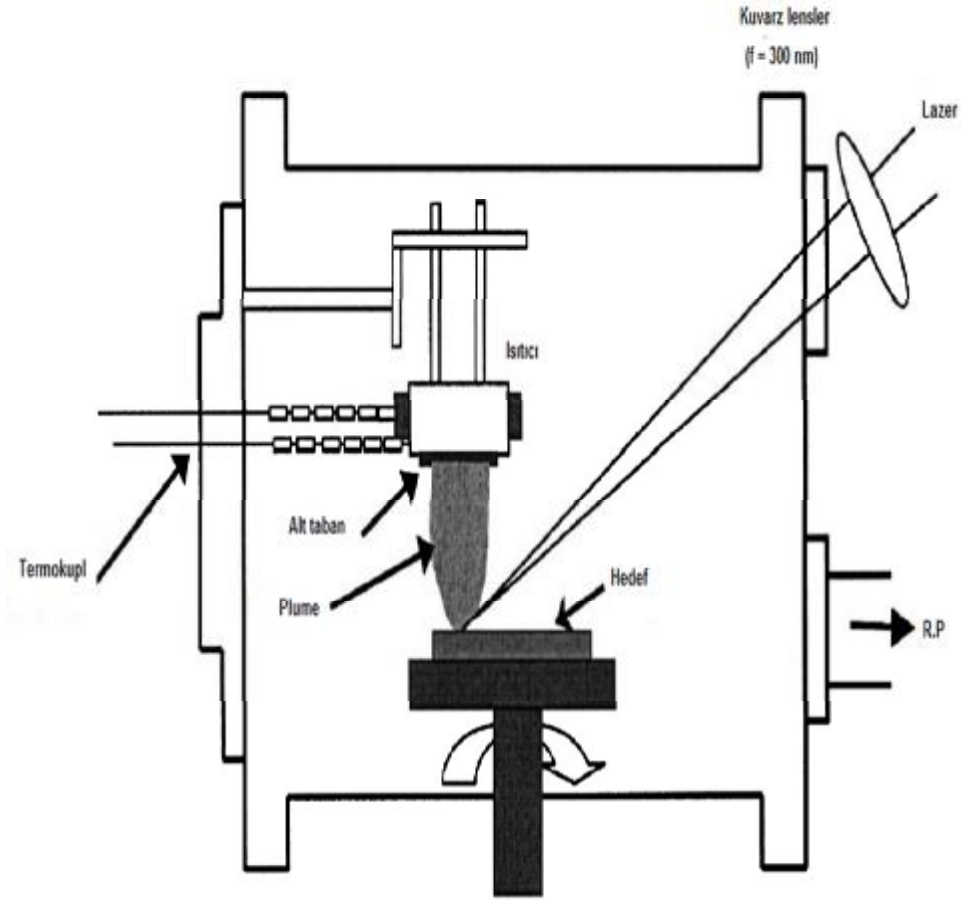
Katodik vakum ark yöntemi sert kaplama materyalleri üretme noktasında çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Düşük gerilim, yüksek akıma sahip güç kaynağı kullanılarak katot üzerinde ark spotları üretilir. Oluşan ark spotlarının katodu aşındırması sonucu yüksek enerjili ve iyon yoğunluğu  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  'e ulaşabilen plazma üretilir. Karbon gibi katot malzemelerinde oluşan ark spotu çevresinden daha düşük dirence sahip olduğu için hep aynı yerde kalma eğilimindedir. Aşırı derecede aşınmayı önlemek için manyetik alan kullanmak suretiyle ark spotu katot yüzeyi üzerinde yönlendirilebilir.

Katodik vakum ark yönteminin dezavantajlarından biri olan makro parçacık üretimini azaltmak için filtre kullanılabilir ve bu yöntem filtreli katodik ark olarak

tanımlanmıştır. Katodik vakum ark depolama yöntemi kullanılan güç kaynağına bağlı olarak sürekli ark kaynakları (DC katodik vakum ark) ve artmalđ ark kaynakları (atmalđ katodik vakum ark) olmak üzere iki eşitir. Atmalđ katodik vakum ark yöntemi daha iyi filtreleme olanağı sunmaktadır. Katodik vakum ark yöntemi makroparacık üretimi, küçük alanda kaplama gibi bazı dezavantajların yanı sıra yüksek plazma enerjisi, yüksek iyon yoğunluğu, iyon enerji dağılımının dar bir aralıktta seyretmesi, yüksek depolama oranı ve düşük maliyet gibi pek çok avantaj sunmaktadır.

#### **3.2.4. Atmalđ Lazer Depolama**

Atmalđ eksimer lazer kaynakları, malzemeyi yoğun bir plazma olarak buharlaştırmayı sağlayan çok kısa ve yoğun enerji atımları üretir. Oluşan plazma alt tabana doğru yayılır. Ortalama iyon enerjisi hedef noktasında yoğunlaşan lazer akısıyla doğru orantılıdır. Atmalđ lazer depolama yöntemiyle, kütle seçimli iyon ışını ve filtreli katodik vakum ark depolama yöntemlerinde olduğu gibi ta-C filmler sentezlenir. Şekil 3.5'te Şeması gösterilen yöntem, yüksek sıcaklık süper iletkenlerinden sert kaplamalara kadar pek çok farklı malzeme üretme olanağı sunar.

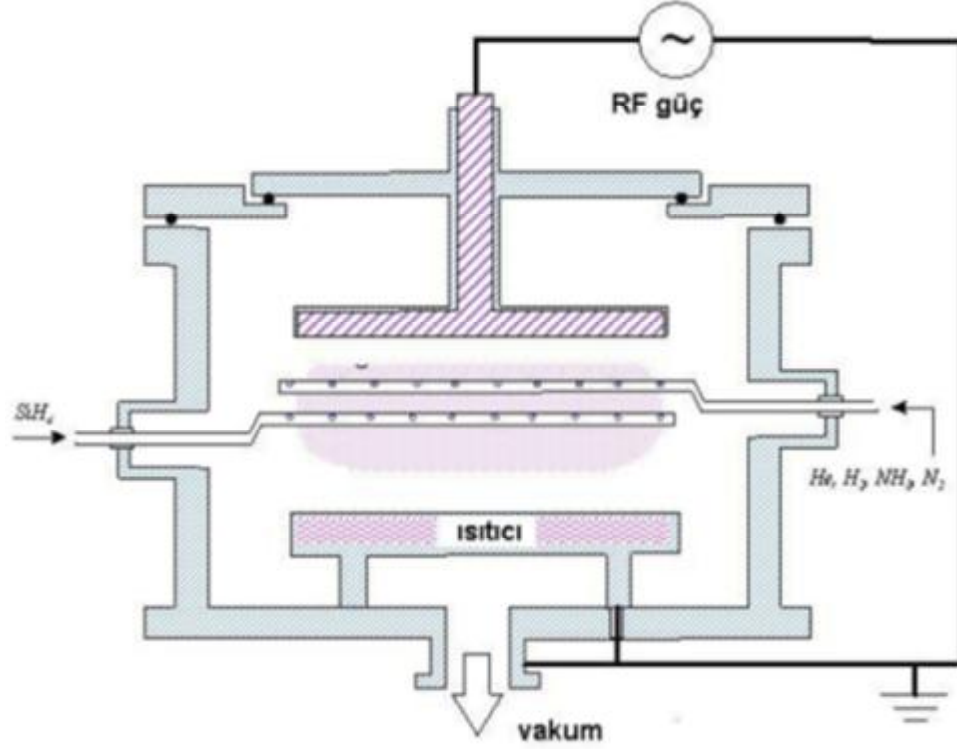


Şekil 3.5. Atmalı lazer depolama sisteminin şeması (Özgür ve ark, 2005)

### 3.2.5. PECVD (Plazma Destekli Kimyasal Buhar Depolama, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) Yöntemi

DLC film hazırlamak için çok kullanılan bir laboratuvar yöntemidir. Düşük çalışma sıcaklığından ötürü çeşitli alt tabanları kullanma olanağı sağlaması, üretilen filmlerin düzgün yüzeyle olması ve alt tabana tutunumun yüksek olması yöntemin sağladığı avantajlardan bazılarıdır. Plazma içerisindeki iyonların radikal miktarına olan oranını maksimize edebilmek için mümkün olan en düşük basınçta çalışılmalıdır. Ancak klasik PECVD sistemlerinde düşük basınçlarda plazmanın tutuşmaması düşük çalışma basınçlarını kullanmayı olanaksız hale getirmektedir. Plazmayı sınırlamak üzere manyetik alan kullanarak daha düşük basınçlı plazma elde edilebilir böylece elektronların ortalama serbest yolları ve iyonizasyon artırılmış olur. Şekil 3.6' da şematik gösterimi mevcut olan PECVD sistemlerinde iyon akımı

ve iyon enerjisini birbirinden bağımsız olarak kontrol edebilmek için alt tabana ön gerilim uygulanabilir.



Şekil 3.6. PECVD sisteminin şematik gösterimi (Özkömür, 2008)

### 3.2.6. Elektron Siklotron Rezonans Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi

Siklotron rezonansı, eksenel manyetik alanın etkisinde hareket eden elektronların doğal frekansı ile değişken elektrik alanının frekansı uyduğu zaman vuku bulur. 2.45 GHz mikrodalga frekansı ve 875 Gauss büyüklüğündeki manyetik alan büyüklüğü koşulları sağlandığında elektron siklotron rezonans olayı gerçekleşir. Elektron siklotron rezonans kimyasal buhar depolama sistemlerinde, mikrodalga enerjisini etkin bir şekilde emen serbest elektronlar daha da hızlanır ve nötrallerle çarpışarak daha çok elektron ve iyon oluşturur. Böylece çok yoğun bir plazma oluşur. ECR-CVD sistemlerinde iyonizasyon çok yüksektir dolayısıyla bağ oluşumunu artıran aktif plazma ürünleri daha çok oluşur. Ayrıca iyonizasyonun yüksek olması düşük basınçlarda çalışabilme olanağı sunar. Film depolama da önemli bir parametre olan iyon enerjisi, düşük basınçlarda ortalama serbest yolun

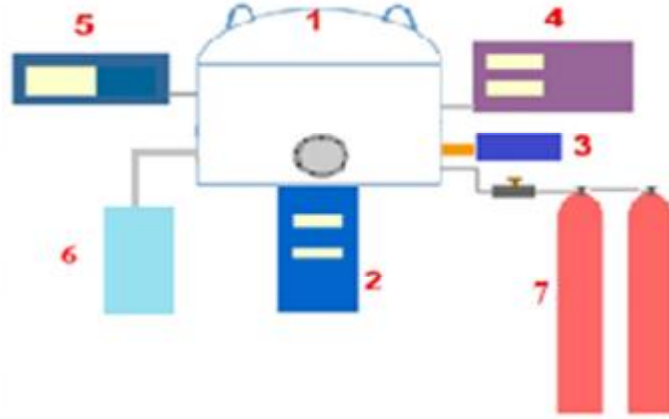
fazla olmasına bağı olarak daha yüksektir. Çalışma sıcaklığı düşük ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ) olduğu için poliamid gibi esnek alt tabanlar kullanılabilir. Ancak iyon akımı ve iyon enerjisini birbirinden bağımsız olarak kontrol etmek mümkün değildir. Alt tabana bias uygulamak suretiyle iyon akımı ve iyon enerjisi üzerinde birbirinden bağımsız bir kontrol sağlanabilir.

ECR-CVD yönteminde kullanılan öncül gaz, film yapısını ve özelliklerini belirleyen çok önemli bir unsurdur. Karbon kaynağı olarak asetilen, etan, metan gibi hidrokarbonların yanı sıra azot kaynağı olarak  $\text{N}_2$  gazı kullanılabilir. Plazmada ayrıca hidrokarbonlardan gelen hidrojen bulunmaktadır. Hidrojen filmlerin sertliğini azalttığı için hidrojen içeriği az olan hidrokarbonların kullanılması filmlerin mekaniksel özelliklerini iyileştirir. Ayrıca asetilen gibi karbon atomu başına düşen iyon enerjisi fazla olan hidrokarbonlar mekaniksel özellikleri iyi olan bir film hazırlamak için tercih edilebilir. Metan plazmasıyla sentezlenen filmler ise çok fazla hidrojen içerdiği için çok iyi mekaniksel özellikler sergilememesine karşın elektriksel özellikleri iyidir. Ayrıca karbon atomu sayısı az olduğu için metan plazmasında depolama oranı düşüktür (Robertson, 2002).

### **3.2.7. Karbon Nitrür İnce Film Üretiminde Kullanılan ECR-CVD Sisteminin Yapısı ve Sistemi Oluşturan Elemanlar**

Şekil 3.7' de karbon üretiminde kullanılan ECR-CVD sistemi şematik olarak gösterilmiştir. Sistemi oluşturan elemanlar ve özellikleri konunun devamında tanıtılmıştır. Şekil üzerindeki rakamlar sistemi oluşturan elemanın hangi bölümde anlatıldığını göstermektedir.





Şekil 3.7. ECR-CVD sisteminin şematik gösterimi.

1. Reaksiyon odacığı
2. Vakum için turbo moleküler pompa ve kaba pompa
3. Plazma kaynağı
4. Güç Kaynağı
5. Gaz akış göstergesi
6. Soğutma Ünitesi
7. Metan ve Azot Tüpleri

### 3.2.7.1. Reaksiyon Odacığı



Şekil 3.8. Reaksiyon odacığı

Reaksiyon odacığı silindirik biçimde 304 paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Yüksekliği 28 cm ve çapı 39 cm' dir.2 ısıl çift basınçölçer, 1 iyon basınçölçer, 1 gözlem penceresi, 1 vana ve alt taban tutucu bulunmaktadır. İyon basınçölçerin uç kısmına takılabilen bir SRS GW-100F basınç sensörü bulunmaktadır. Basınç kontrolü bu kısımdan yapılmaktadır. Çalışma öncesi sistem odacığı vakuma alındığında  $10^{-7}$  Torr taban basıncına kadar düşürülmektedir. Vakum odacığında, üzerine plazma gelecek şekilde yerleştirilmiş alt taban tutucu ve alt tabana gelen plazmayı daha rahat gözlemleyebilmek için ayna bulunmaktadır. Plazma kaynağından alt tabana gelen iyon demetinin aynaya yansması vakum odacığı üzerindeki gözlem penceresinden gözlenmektedir.

### 3.2.7.2. Turbomoleküler Pompa Sistemi



Şekil 3.9. Turbomoleküler pompa

Vakum pompası aşağıdaki özelliklere sahiptir. Sahip olduğu bu özellikler sayesinde reaksiyon odacığının havası boşaltılıp vakum ortamı oluşturulabilmektedir. Boşaltılma işlemi sonucunda taban basıncı  $1.3 \times 10^{-8}$  Torr değerine kadar düşürülebilmektedir. Dönme hızı dakikada 42.000 devir, Taban basıncı  $< 1 \times 10^{-10}$  Torr, Pompalama Hızı :

$$N_2=550 \text{ l/s}$$

$$He=600 \text{ l/s}$$

$$H_2 = 510 \text{ l/s}$$

Sıkıştırma Oranı :

$N_2 : >1 \times 10^9$

He:  $1 \times 10^7$

$H_2 : 1 \times 10^6$  'dır.

Özellikleri verilen turbomoleküler vakum pompası Şekil 3.9' da görülmektedir.

### 3.2.7.3. Plazma Kaynağı

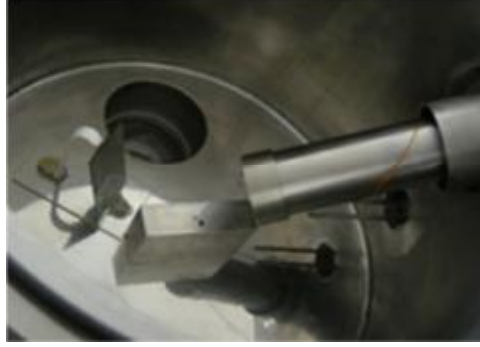


Şekil 3.10. Plazma kaynağı

Şekil 3.10' da görülen plazma tabancası yarısı odacığın içerisinde yarısında dışarıda kalacak şekilde gridler yardımıyla sisteme tutturulmuştur. Dış kısımda kalan mikrodalga üreticisiyle üretilen 2.45 GHz, 150 Watt gücündeki mikrodalga elektromanyetik sinyali ECR rezonans oyuğunu beslemektedir. Laboratuvarımızda mevcut olan plazma kaynağının özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

1. Yüksek performanslı doğrudan mikrodalga çiftlenimi (ayara ihtiyaç olmadan)
2. Hassas ayarlamaya sahip geliştirilmiş mikrodalga kılavuzu
3. Yüksek iyon akımının sonucu olarak daha yüksek plazma yoğunluğu
4. Isıtılabilir mıknatıslar
5. İkincil elektronların daha yüksek verimliliği ile standart  $Al_2O_3$  plazma kafesi ve reaktif gazların tersine daha iyi direnç

6. Demetin şeklini optimize etmek için çıkan akımın ek göstergesi
7. Mikrodalga üretiminin gelişmiş kararlılığı
8. Çok yönlü güç kaynağı



Şekil 3.11. Vakum odacığının iç kısmı

Şekil 3.11 plazma kaynağının vakum odacığı içerisindeki konumunu gösterir. Plazma kaynağının uç kısmında ızgara bulunmaktadır. Yüksek saflıktaki metan ve azot gazları MKS akış kontrol sistemi ile 0-20sccm akış hızında rezonans odacığına gönderilmektedir. Gelen iyon demetinin çıkış çapı 3 cm'dir (Yıldırımcan, 2011).

#### 3.2.7.4. Güç Kaynağı



Şekil 3.12. Atom/İyon Hibrid güç kaynağı.

Şekil 3.12'de görülen atom/iyon hibrid güç kaynağı ile sistemin güç, akım ve gerilim değerleri ayarlanabilmektedir. En soldaki gösterge 25-150 Watt aralığında değişebilen mikrodalga gücünü, ortadaki gösterge 0-2keV aralığında ayarlanabilir iyon hızlandırma gerilimini ve en sağdaki gösterge ise 0-1mA aralığında değişebilen iyon akımını göstermektedir.

### 3.2.7.5. Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi



Şekil 3.13. Gaz Akış-Basınç Kontrol Sistemi

Gaz akış-basınç kontrol sistemi gaz akışının ve basıncın kontrolünü sağlar. 4 akış ve 1 basınç kanalı bulunmaktadır. Bu sistem sayesinde reaksiyon odacığına giren gaz miktarı ayarlanarak, reaksiyon odacığının sahip olacağı basınç belirlenebilmektedir. Gaz akışını kontrol etmek ve ölçmek için dizayn edilen MKS 1179A gaz akış kontrol sisteminin ölçüm aralığı 10 sccm'den 20 slm (20000 sccm)'ye kadar değişmektedir. Bu sistem oldukça hızlı ve tekrarlanabilir 0,2 sccm hassasiyetle gaz akışını kontrol eder. Sisteme eklenmiş olan basınç transformatörüyle basınç kontrolü de yapılmaktadır.



Şekil 3.14. Gaz vanası

Şekil 3.14' de gösterilen gaz vanası bir metal contaya tam denk gelen, isteğe bağlı olarak düz safir tabanı olan hareketli bir pistonla sahiptir. İki yüzey arasında

oluşan contada sŕrtŕnme, yapışma ve kesilme yoktur. Kaçak oranı kontrolŕ  $10^{-10}$ Torr L/S (minimum) kadardır. Çalışma basıncı atmosfer basıncından  $10^{-11}$ Torr'a kadar deęiŐir.  $450^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar dayanabilir (Kurt J. LESKER, 1954). Hassas gaz vanası sayesinde reaksiyon odacığına giren gaz miktarının ayarlanması suretiyle reaksiyon odacığının sahip olacağı basınç kolay bir Şekilde tesis edilebilmektedir.

### 3.2.7.6. Soğutma Őnitesi



Şekil 3.15. Soğutma sistemi

Şekil 3.15'de gŕsterilen soğutma sistemi ŕretim sırasında mikrodalga kaynağının ısınmaması için aynı anda soğutma yapmaktadır. Soğutma işlemi, soğutulan saf suyun ECR plazma kaynağında sirkŕlasyon yaptırılması suretiyle gerçekleŐtirilmektedir.

### 3.2.7.7. Metan Ve Azot Tüpleri



Şekil 3.16. Film üretiminde kullanılan CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> tüpleri

Metan (CH<sub>4</sub>) ve azot (N<sub>2</sub>) tüpünden reaksiyon odacığına metan ve azot gazları gönderilerek hem film üretimi için gerekli basınç hem de karbon nitrür ince film üretmek için ortamda gerekli karbon, hidrojen ve azot sağlanmış olmaktadır (Kesik, 2011).

### 3.2.8. Karbon Nitrür İnce Filmlerin Üretilmesi

İlk aşamada üzerine film depolanacak olan cam alt taban önce yıkanarak temizlenir; daha sonra yıkama asitinin içerisinde bir süre bekletilir. Bekleme işleminden sonra saf suyla üzerindeki asitten arındırılarak metanol ile doldurulmuş behere daldırılıp çıkarılır. Son olarak, cam alt tabana azot tüpü ile basınçlı hava püskürtülerek kuruma işlemine tabi tutulur.

İkinci aşamada içerisi daha önceden metanol ile temizlenmiş olan reaksiyon odacığının içerisinde bulunan alt taban tutucunun üzerine cam alt taban yerleştirilir. Alt taban tutucu iyon demetlerinin camın üzerine düşecek şekilde plazma kaynağının önüne yerleştirilir. Bütün bu işlemler tamamlandıktan sonra reaksiyon odacığının kapağı kapatılır. Reaksiyon odacığının üzerinde bulunan valfin kapalı olduğundan emin olduktan sonra vakum pompası çalıştırılır. Sistem basıncı basınç göstergesinden



takip edilir ve  $1 \times 10^{-7}$  Torr taban basıncı değerine ulaşıldığında ortama metan ve azot gaz karışımı verilerek basınç yükseltilir. Başlangıçta 11 sccm azot ve metan gaz karışımı verilerek, basınç  $3.1 \times 10^{-3}$  Torr olarak ayarlanır. İyon enerjisi maksimum moda getirilir ve magnetron gerilimi yavaşça arttırılır. Güç 70 Watt olacak şekilde ayarlanıp plazmanın tutuşması için gaz akışı yavaş yavaş arttırılır. Plazma elde edilince kaynak sıcaklığının stabilize olması için 2-5 dk beklenir. Daha sonra değişik metan, azot gaz akışı oranlarında,  $3.1 \times 10^{-3}$ -  $5.6 \times 10^{-3}$  Torr basınç aralığında farklı basınç değerlerinde cam ve silisyum alt tabanlar üzerine filmler depolanmıştır.

En yüksek iyon yoğunluğu en düşük çalışma basıncında elde edilir. Mikrodalga gücü artırıldıkça iyon akımı artar. Basınç arttıkça iyon enerjisi azalır. İyon enerjisini artırmak için alt tabana ön gerilim uygulanabilir. Depolama bittiğinde sistem kapatılır.

### 3.3. Film Karakterizasyonu

#### 3.3.1. XRD Analizi

X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction-XRD), x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. X-ışınlarının dalgaboyu, 1 Angstrom civarındadır. Bu da bir kristal içindeki atomlar arası mesafe mertebesindedir. Kristallerin atom dizilişlerinin incelenmesinde bu yüzden X-ışınlarına ihtiyaç duyulur

X-ışınları kırınımı günümüzde malzeme karakterizasyonu için endüstriyel ve bilimsel araştırmalarda; fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme ve metalürji, jeoloji, madencilik, çimento, seramik ve teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

X-ışınları kırınım desenlerinden, bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), Tek kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir.



XRD uygulamaları, malzemelerin içerdiği fazları belirlemede, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutu, tanecik yönelimi, kimyasal kompozisyonu belirlemede ve örgü sabitlerini bulmak için kullanılır.



Şekil 3.17. XRD (X Ray Diffraction, X ışınları Kırınımı) cihazı

### 3.3.1.1. Düzlemler Arası Uzaklık Hesabı

Bragg yasasına göre,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (n= 1, 2, 3, \dots) \quad (3.1)$$

olarak bilinir. Burada  $\lambda$  kristal örgüsüne düşen x-ışınlarının dalga boyu, ( $\lambda=0.154$  nm)  $\theta$  örgüye düşen x-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı, d kristaldeki atomlar arası mesafe veya düzlemler arası uzaklık olarak tanımladığımız ifadedir. n yansıma derecesidir. Yansıma derecesi, ince filmin kristal örgüsündeki düzlemler arası uzaklık hesaplanacaksa 1 alınır.

### 3.3.1.2. Tanecik Büyüklüğü Hesabı

Düzlemler arası uzaklığı bilinen filmlerin X-ışınlarının kırınım deseninden yararlanıp Scherrer formülü kullanılarak tanecik büyüklükleri hesaplanabilmektedir.

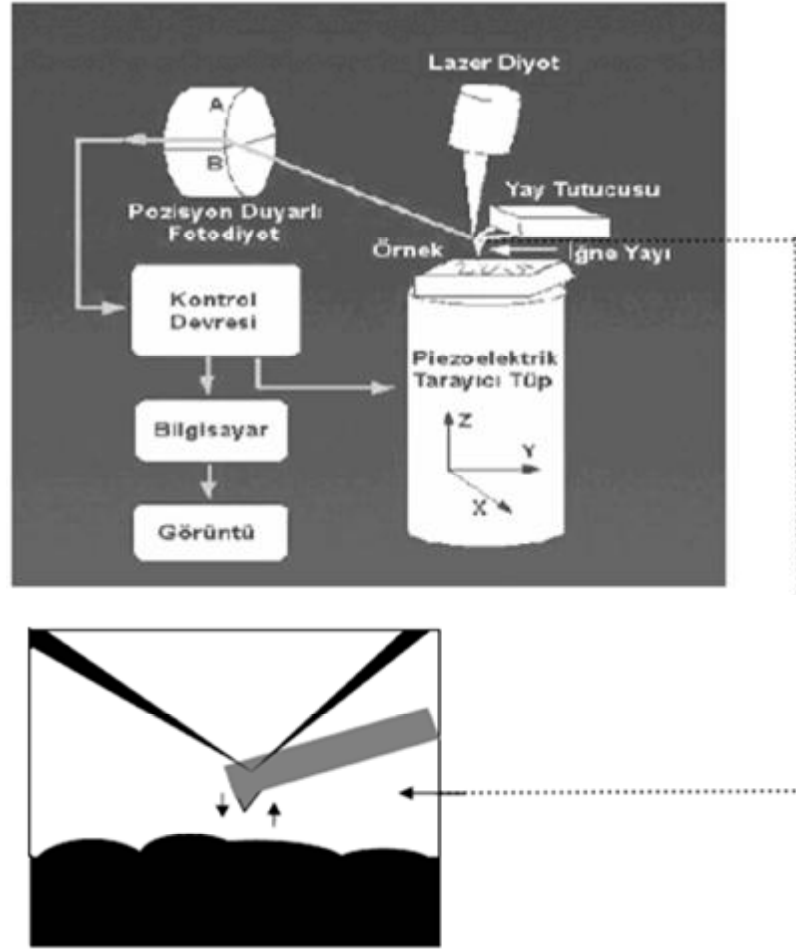
Aşağıda Scherrer formülü ile tanecik büyüklüğünün nasıl hesaplandığı görülmektedir:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B(\text{radyan}) \cos(\alpha_B)} \quad (3.2)$$

Denklemdaki  $\lambda$  , kırınımında kullanılan x-ışınının dalga boyu,  $D$  toz taneciğinin çapı,  $B$  değeri, kırınım deseninde gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin (FWHM de denir) radyan cinsinden değeridir.  $\alpha_B$  dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısıdır. Bu denklemden yararlanarak tanecik büyüklükleri tahmin edilebilir (P. Scherrer,1918).

### 3.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Binning, Quate ve Gerber tarafından 1986' da bulunan AFM, yüzey özelliklerini (morfolojisini) angstrom mertebesinde 100-150 mikrona kadar ölçen bir tekniktir. Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.' de AFM'nin çalışma prensibi görülmektedir. Burada görülen sivri uç (iğne) genellikle silisyum dioksitten yapılan kantilever adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna bağlanmıştır. Bu sivri uç ile numune yüzeyi taranır. Yani, denge çubuğu yüzeye yaklaştırılarak sivri uç ile yüzey arasında oluşan elektrostatik, Van der Waals, sürtünme ve manyetik kuvvet gibi güçlerin oluşmasından dolayı denge çubuğunda küçük sapmalar meydana gelir. Oluşan bu sapmanın optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Böylece, numunenin yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi edinilebilir.



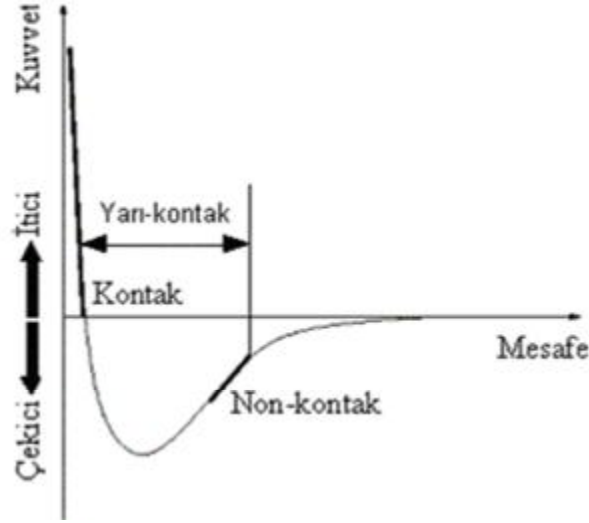
Şekil 3.18. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sistemi ve denge çubuğunu şematik görünüşü (Şişman İ, 2006)

AFM ölçümleri üç farklı modda gerçekleştirilir. Bunlar;

1. Kontak mod
2. non-kontak mod
3. yarı kontak mod

olarak sıralanır.

Bu modlar sivri uç ve yüzey arasındaki mesafeye göre belirlenir.



Şekil 3.19. Uç-numune yüzeyi arasındaki van der Waals kuvvetinin mesafe ile değişimi (Oura ve ark., 2003)

Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.' de görüldüğü gibi uç ve yüzey arasındaki kuvvetlerin mesafeye bağlı değişimi verilmiştir. Şekilde eğrinin sağ tarafında görüldüğü gibi, sivri uç numunenin yüzeyine yaklaştırıldığı anda sivri uç yüzey tarafından zayıf bir biçimde çekilir. Bu çekim, uç-yüzey arasındaki mesafenin azalmasıyla uç ve yüzeydeki atomların elektron bulutları ile birbirlerini elektrostatik olarak itmeye başladığı mesafeye kadar artar. Sivri uç ile yüzey arasındaki mesafenin biraz daha azalmasıyla itici kuvvet artar ve net kuvvet kimyasal bağ uzunluğu sayesinde bir mesafede sıfır olur. Böylece sivri uç ile numune yüzeyi arasında fiziksel kontak başlar. Şekildeki eğrinin sol tarafında görüldüğü gibi, bundan sonraki daha yakın mesafelerde ise itici kuvvet baskın olmaya başlar. Bu modda ya sabit yükseklikte tarama sonucu kantilever sapmasından ya da kantilever sapması sabit tutularak yüzey yükseklik değişiminden yüzey morfolojisi elde edilebilir. Kontakt modda sivri uç-yüzey arasındaki mesafe Angstrom ( $\text{Å}$ ) mertebesindedir. Non-kontakt modda ise 50-150  $\text{Å}$  mertebesindedir. Bu modda sivri uç zayıf çekici kuvvetlere tabiidir. Bu çekici kuvvet kontak moddaki kuvvetlerden daha zayıftır. Şekilden kuvvet-mesafe eğrisinden de görüldüğü gibi yüzey yükseklik değişimine daha az duyarlıdır. Bu nedenle bu modda kontak moddakinden farklı bir mekanizma kullanılır. Kantilever, rezonans frekansına yakın bir frekansta titreştirilerek, sivri uç numunenin yüzeyine yaklaştırıldığında frekans veya genlikteki değişimler saptanır.

Non-kontak ölçümler dış titreşimlerden, uç ve kantilever kalitesinden çok etkilenir. Yarı-kontak modnon-kontokmodun biraz değişik biçimidir. Bu moda kantilever kendi rezonans frekansında titreştirilir ve uç her bir salınımında yüzey ile anlık temas sağlar. Numuneye yaklaştığında salınımın şiddetinde meydana gelen değişim esas alınır. Fakat bu modda kuvvetler non-kontak moddakinden daha yüksek olduğundan ölçüm ucun kalitesine veya dış titreşimlere karşı duyarsızdır (Çörekçi, 2008; Şişman, 2006; Kesik, 2011).



Şekil 3.20. AFM cihazı

Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.’ da gösterilen XE-70 AFM moleküler görüntüleme sistemi laboratuvarımızda bulunmaktadır. Elde edilen ince filmlerin yüzey morfolojisindeki değişim, bu sistem kullanılarak belirlenmiştir.

### 3.3.3. Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Üretilen ince filmlerin optik özelliklerini belirlemek için önce oda sıcaklığındaki optik geçirgenlikleri ölçülmektedir. Bu ölçümler 190 – 1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin-Elmer UV/VIS Lamda 2S Spektrometresi ile

yapılmaktadır. Ölçümlerde elde edilen optik geçirgenlik değerlerinin alt taban soğurmasından bağımsız olmasını sağlamak için önce sistemin zemin düzeltmesi yapılarak camdan geçen ışınım %100 olarak normalize edilmektedir. Elde edilen geçirgenlik ve soğurma eğrilerinden, soğurma katsayısı, enerji bant aralığı, film kalınlığı, bant keskinliği Urbach kuyruğu, kırılma indisi, dağınım ve osilatör enerjileri, dielektrik sabitleri bulunabilir.



Şekil 3.21. Perkin-Elmer UV/VIS Lamda 2S Spektrometresi

### 3.3.3.1. Soğurma Katsayısının Hesaplanması

Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim. Böylece gelen ışığın şiddeti  $I_3$  ve ortamdaki geçen ışığın şiddeti  $I_T$  olmak üzere iki değere sahip oluruz. Örneğin çok ince olduğunu düşünürsek ışık  $\Delta x$  kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti  $-\Delta I$  kadar azalır, azalma ilk şiddet ve  $\Delta x$ ' e bağlıdır.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (3.3)$$

$\alpha$ , sabiti soğurma katsayısıdır ve soğurucu ortamın ve ışığın dalga boyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince  $\Delta x$  kalınlığındaki tabakalardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece  $\Delta x$  kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha az azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tabaka olsa da geçerli olur. Bu durumda aşağıdaki bağıntılar elde edilecektir.

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \quad (3.4)$$

$$\alpha = -\frac{DI}{I_0 D x} \quad (3.5)$$

Burada  $\alpha$  soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları  $dx$  gibi çok küçük kalınlıklara indirirsek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının

kesri olan  $\frac{dI}{I_0}$  oranı böylece;

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (3.6)$$

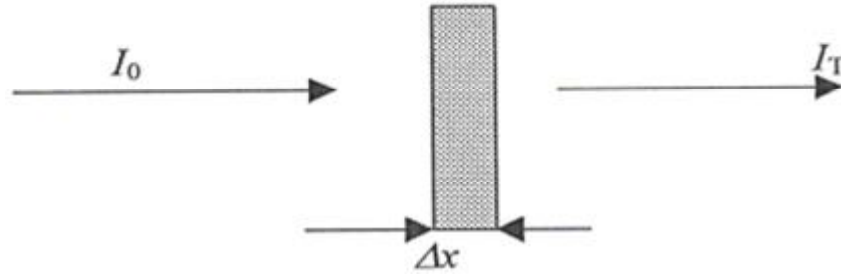
şekline gelecektir. Toplam  $x$  kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade,  $x=0$  da  $I_0$  ve  $x=x$  de  $I_T$  olmak üzere integre edilirse;

$$\int_0^x \frac{dI}{I_0} = -\alpha \int_0^x dx \quad (3.7)$$

$$\ln \frac{I_T}{I_0} = -ax \quad (3.8)$$

$$I_T = I_0 e^{-ax} \quad (3.9)$$

**Elde edilen bu üssel soğurma yasasıdır ve Lambert tarafından geliştirilmiştir.**



Şekil 3.22. İnce bir tabakadaki soğurma (Meyer, 1972)

Buradan gördüğümüz gibi soğurma için Beer-Lambert yasası:

$$a = \frac{I}{I(l)} \frac{dI(l)}{dx} \quad (3.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $I(\lambda)$  ışık şiddetini,  $x$  ortam içinde gidilen yolu ve  $a$  soğurma katsayısını göstermektedir.

Yansıma  $R$ ;

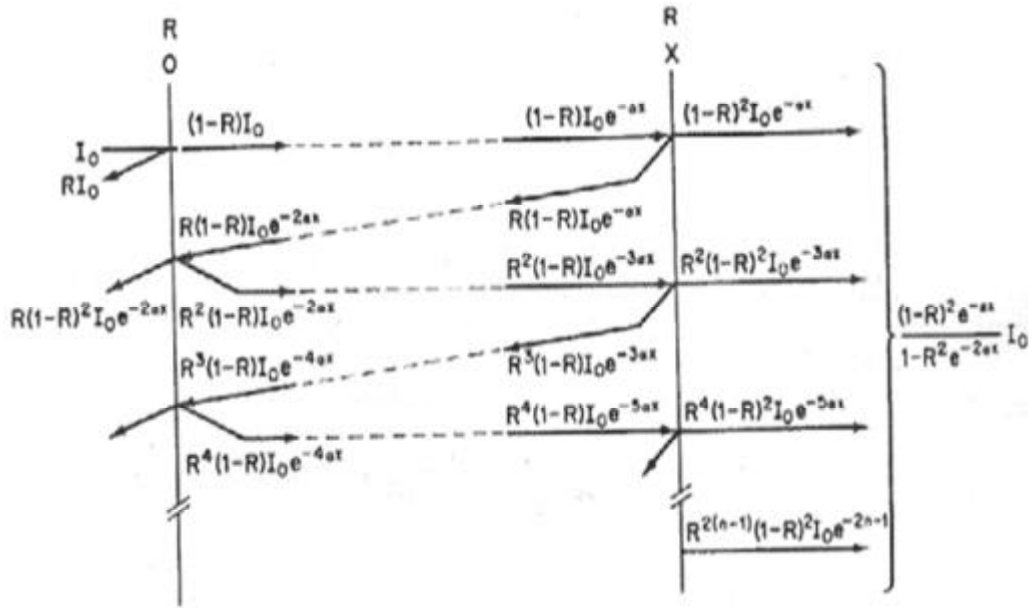
$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (3.11)$$

şeklinde verilebilir.  $n$  ve  $k$  kırılma indisinin gerçek ve sanal kısımlarıdır. Görünür bölgede  $k$ ,  $n$  den çok küçük olduğundan 3.11 denklemi;



$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (3.12)$$

şekline indirgenir. Toplam geçirgenliği ZnO ince film için bulmak için şekilde gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz.



Şekil 3.23. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi (Pankove, 1971)

Girişim ihmal edildiği zaman  $d$  kalınlığındaki bir ince filme  $I_0$  şiddetinde tek renkli ışık düşürülürse film içine giren ışık miktarı  $I$ ;

$$I = (1 - R) I_0 \quad (3.13)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise;

$$I = I_0 (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (3.14)$$

şeklindedir. Filminden geçen ışık miktarı;

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.15)$$

olur. Bu şekilde iç yansımalar devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir;

$$I = R^{2n} (1 - R)^2 I_0 e^{-(2n+1)ad} \quad (3.16)$$

terimi kadar arttığı görülür. Bu artış göz önüne alındığında filmin toplam ışık geçirgenliğinin;

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-ad} \sum_{n=0}^{\infty} R^{2n} e^{-2nad} \quad (3.17)$$

olduğu görülür. Bu geometrik bir seridir. Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı şeklinde tanımlanır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.18)$$

Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik;

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-ad}}{1 - R^2 e^{-2ad}} \quad (3.19)$$

şekline indirgenir. Bu son denklemde çok soğurucu bölge için  $d \gg 0$  yaklaşımı yapıldığında;

$$T = (1 - R)^2 e^{-ad} \quad (3.20)$$

T, daha sade bir hal alır. Burada eğer R ve  $d$  bilirse, eşitlik  $a$  için çözülebilir.

$$A = \log_{10} \frac{\alpha d}{\epsilon T} \quad A = - \log_{10} T \quad (3.21)$$

$$T = (1 - R)^2 e^{-ad} \quad (3.22)$$

$$2.3 \log_{10} T = \ln[(1 - R)^2 e^{-ad}] \quad (3.23)$$

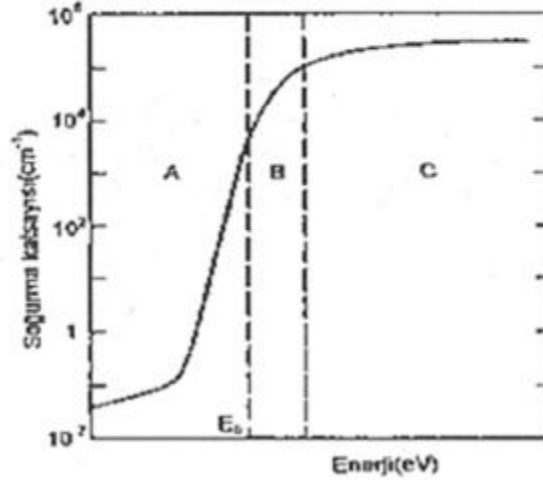
$$- 2.3A = \ln(1 - R)^2 - a d \quad (3.24)$$

$$a = \frac{1}{d} [2.3A + \ln(1 - R)^2] \quad (3.25)$$

**3.24 denklemini yardımıyla soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyonda kullanılabilir. Biz soğurma katsayısını 3.25 denklemindeki R yansıma değeri içeren kısmı ihmal ederek hesaplıyoruz (Pankove, 1971).**

### 3.3.3.2. Yasak enerji aralığının hesaplanması

Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi Şekil 3.23'de görülmektedir. Burada işaretlenen A bölgesi enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup  $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$  dir. B bölgesi Urbach kuyruğu denen değerlik ve iletkenlik bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu ( $1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) bölgedir. Bu bölgeler arasındaki sınırlar kesin değil, içi içe girmiş haldedir. Yarıiletkenin yasak enerji aralığı B bölgesine düşer. Ölçülen soğurma katsayısından  $E_g$  aşağıdaki yöntem ve yaklaşımlar kullanılarak hesaplanabilir. C bölgesi ise banttan banda geçişlerin oluşturduğu bölge olup fotoiletkenlik yöntemiyle bile tamamı ölçülemeyen  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$  bölgesidir.



Şekil 3.24. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi. (Mott, 1979)

Dolaylı bant aralıklı yarıiletkenlerde soğurma katsayısı olarak

$$a(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^2 \quad (3.26)$$

ifadesi kullanılır. Burada A, soğurma E<sub>g</sub>, yasak enerji aralığıdır (Angus,1986). Buradan soğurma katsayısının enerjiyle çarpımının karesinin enerjiye karşı çizilen (αE)<sup>1/2</sup>-E grafiğinin teğetinin enerji eksenini kestiği nokta E<sub>g</sub> yasak enerji aralığını verir.

### 3.3.3.2. Film Kalınlığının Belirlenmesi

Bir boyutta +x yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga;

$$E = E_0 e^{i2\pi\nu(t - \frac{x}{\vartheta})} \quad (3.27)$$

ile verilir. Burada E, E<sub>0</sub> elektrik alanı,  $\vartheta$  elektromanyetik dalganın ortam içindeki hızını,  $\nu$ , frekansı, t ise zamanı göstermektedir. Elektromanyetik dalga n kırılma indisli, x kalınlıklı bir film içerisine girdiğinde film çıkışındaki düzlem dalganın faz değişimi;

$$\theta = \frac{n}{c} 2\pi v x = 2\pi \frac{n}{\lambda} \quad (3.28)$$

olur.  $m$  bir tam sayı olmak üzere yapıcı ve yıkıcı girişim gözlenir.

$$x = \frac{(2m+1)\lambda}{2n} \quad (\text{yapıcı girişim}) \quad (3.29)$$

$$x = \frac{(2m+1)\lambda}{4n} \quad (\text{yıkıcı girişim}) \quad (3.30)$$

Böylece ince bir filmde çıkan elektromanyetik dalganın şiddeti  $\cos\theta$  gibi bir faz farkıyla modüle edilmiş olur (Pankove, 1971). İki ardışık tepe değerlerinin gözlemlendiği  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  dalga boylarının farkı alınırsa;

$$n = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Delta\lambda}\right)x} \quad (3.31)$$

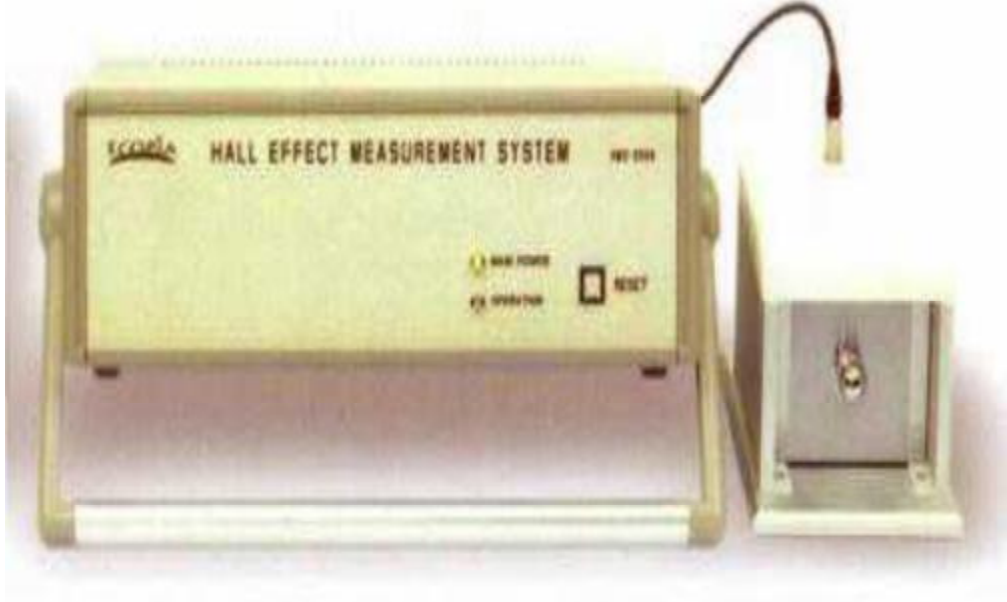
bulunur. Eğer kırılma indisi bilinirse, bu eşitlik kullanılarak film kalınlığı ya da kalınlık biliniyorsa kırılma indisi hesaplanabilir. Eğer farklı dalga boylarına ait farklı kırılma indisleri olursa, denklem şu şekilde yazılabilir. Bu denklem ardışık iki maksimum tepe değeri için geçerli olan ifadedir.

$$x = \left\{ 2 \left[ \frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\}^{-1} \quad (3.32)$$

### 3.3.4. Hall Etkisi

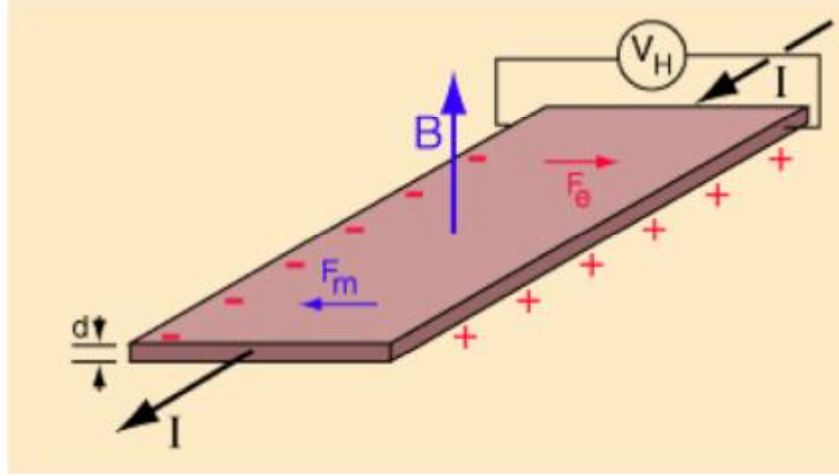
Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için bazı yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan biri Hall ölçümü yapmak ve taşıyıcı konsantrasyonunun işaretine bakmaktır. Donor (verici) veya n-tipi yarıiletken için taşıyıcı konsantrasyonu işareti negatiftir, akseptör (alıcı) veya p-tipi yarıiletken için taşıyıcı konsantrasyonunun işareti pozitifdir. Bu çalışmada üretilen ince filmlerin “Hall Effect Measurement System HMS-3000 Manual Ver 3.5” sistemi kullanılarak

elektriksel ölçümleri yapılmıştır (Şekil 3.24). Bu sistemle ince filmlerin taşıyıcı konsantrasyonu, Hall mobilitesi, öz direnci ve iletkenliği belirlenebilmektedir.



Şekil 3.25. Hall ölçüm sistemi

Şekil 3.25' te gösterildiği üzere manyetik alan içindeki bir iletkenin bir elektrik akımı geçerse, manyetik alan hareket eden yük taşıyıcıları üzerine enine bir kuvvet uygular ve onları iletkenin bir tarafına doğru iter. Bu etki en çok ince düz bir iletkende belirgindir. İletkenlerin kenarlarındaki yük artışı, bu manyetik etkiyi dengeler ve iletkenin iki kenarı arasında ölçülebilen bir gerilime neden olur. Bu ölçülebilen gerilimin varlığı 1879'da E. H. Hall tarafından keşfedilmesinden sonra Hall etkisi olarak adlandırılmıştır. Hall etkisi, farklı yük taşıyıcıları için farklı olan bir iletim olayıdır. Hall gerilimi, pozitif ve negatif yük taşıyıcılar için farklı bir kutupluluğa sahiptir. Hall geriliminin ölçülmesi, taşıyıcı konsantrasyonunun tayininde önemli bir yöntemdir.



Şekil 3.26. Hall etkisi

Hall gerilimi,  $V_H$  eşitlik

$$V_H = \frac{IB}{ned} \quad (3.33)$$

ifadesi ile verilir (Aygün ve Zengin 1994).

Burada  $I$  numuneden geçen akım,  $B$  uygulanan manyetik alan,  $n$  taşıyıcı konsantrasyonu ve  $d$  numunenin kalınlığıdır. Akım  $I=V/R$ 'dir. Numunenin direnci  $R$ , aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$R = \frac{l}{sbd} \quad (3.34)$$

Eşitlik 3.34' deki  $l$  numunenin boyu,  $\sigma$  numunenin iletkenliği,  $b$  ise numunenin enidir. Eşitlik, 3.34 akım ifadesinde yerine yazılırsa;

$$I = \frac{V}{R} = \frac{Vsbd}{l} \quad (3.35)$$

şeklini alır. Bu akım ifadesi, Hall gerilimini veren 3.33 eşitliğinde yerine konulursa

$$V_H = \frac{IB}{ned} = \frac{VsbdB}{nedl} = \frac{Vsbb}{nel} \quad (3.36)$$

eşitliği elde edilir;

Deneysel olarak Hall geriliminin ölçülmesiyle, Eşitlik 3.36'dan taşıyıcı konsantrasyonu hesaplanabilir;

$$n = \frac{Vsbb}{V_H le} \quad (3.37)$$

Numunenin iletkenliği Eşitlik 3.38 ile verilir;

$$s = ne\mu_H = \frac{\mu_H}{R_H} \quad (3.38)$$

burada  $R_H = 1/ne$ 'dir ve hall katsayısı olarak tanımlanır.  $\mu_H$  ise, Hall mobilitesidir. Bu bağıntıdan Hall mobilitesini de hesaplamak mümkündür (L.J. van der Pauw, 1958).

### 3.3.5. FT-IR

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisinden yararlanılarak bilinmeyen bir numunenin ne olduğu, içeriği, bağların durumu ve bağlanma yerleri tespit edilebilir. Kızıl ötesi ışınlar elektronik geçişlere neden olacak kadar yüksek enerjiye sahip olmadıklarından ötürü moleküllerin titreşim hareketleri tarafından absorblanırlar. Bir titreşim spektroskopisi olan infrared spektroskopisi moleküllerin dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişlerin ölçümü esasına dayanır. Moleküllerin kızıl ötesi ışınları absorblayabilmeleri için dönme momentlerinde net bir değişim olması gerekir. Işınım frekansıyla molekülün titreşim frekansı eşit olduğunda kızıl ötesi ışın molekül tarafından absorbe edilir. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi moleküllerin dönme ve titreşim hareketleri esnasında dipol momentlerinde net bir değişim olmadığı için infrared



bölgede soğurma yapmaları söz konusu değildir. Bu tür birkaç bileşik dışındaki diğer tüm moleküller kızıl ötesi ışını soğururlar.

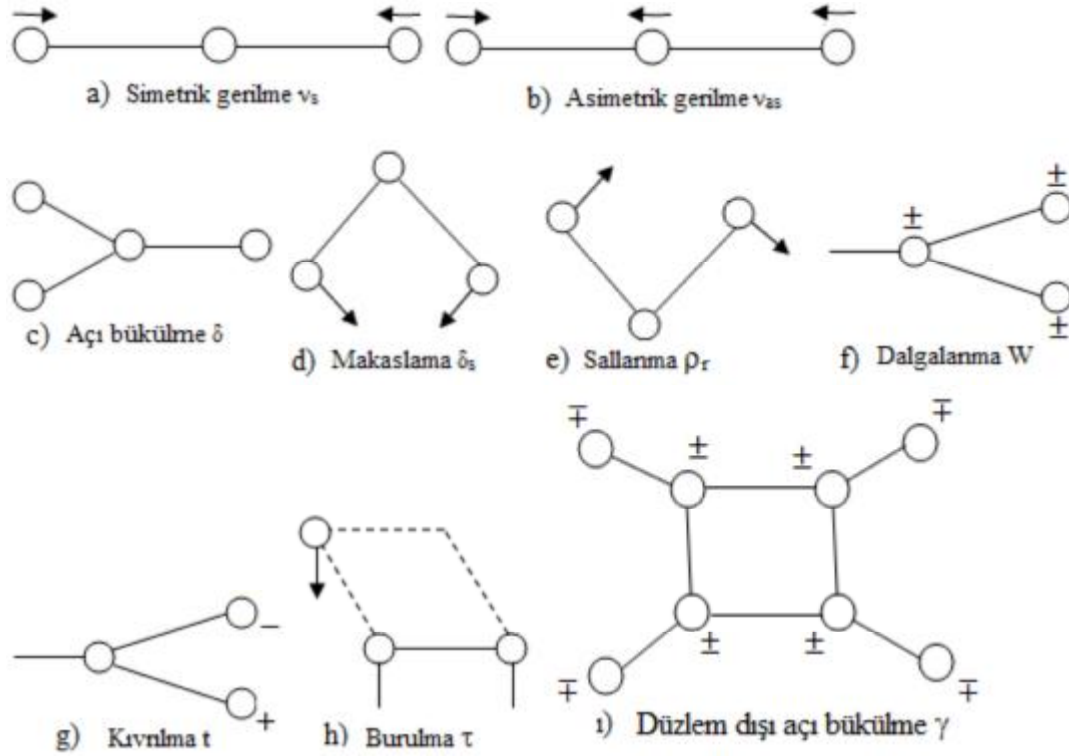
İnfrared Bölgesi üçe ayrılır:

1. Yakın infrared (0.78  $\mu\text{m}$ -2.5  $\mu\text{m}$ ),
2. Orta infrared (2.5  $\mu\text{m}$ —25  $\mu\text{m}$ ),
3. Uzak infrared (25  $\mu\text{m}$ —1000  $\mu\text{m}$ )

Genellikle 4000  $\text{cm}^{-1}$  ile 400  $\text{cm}^{-1}$  arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının incelenmesi açısından önemlidir.

Dalga sayısı ( $1/\lambda$ ), hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopisinde genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir.

Moleküllerdeki atomların yerleri dönme ve titreşim hareketleri sonucunda sürekli değişmektedir. Bu titreşimlerle soğurulan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak çok fazla sayıda atomdan oluşan moleküller için oldukça zordur. Moleküllerin titreşim hareketleri genel olarak gerilme ve bükülme olarak ikiye ayrılabilir. Gerilme titreşiminde atomlar arasındaki bağ eksenine doğrultusunda bir hareket vardır ve bağ uzunluğunun değişimi söz konusudur. Bükülme titreşiminde ise iki bağ arasındaki açı değişmekte olup Şekil 3.26'da gösterildiği üzere makaslama, sallanma, dalgalanma, kıvrılma, burulma ve düzlem dışı açı bükülme gibi türleri mevcuttur.



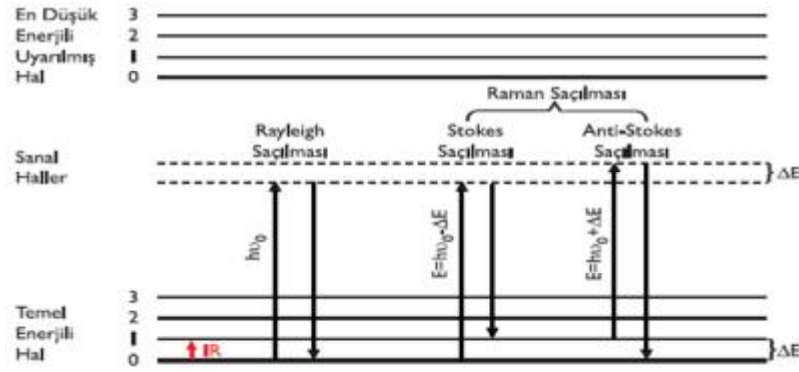
Şekil 3.27. Moleküler titreşim türleri (Akar, 2011).

### 3.3.6. Raman Spektroskopisi

Hintli fizikçi C.V Raman tarafından keşfedilen Raman Saçılması olayı, bir numunenin güçlü bir görünür ya da yakın infrared monokromatik ışık kaynağı ile ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır (Raman,1928). Molekülün fotonla etkileşmesi esnasında absorpsiyon gerçekleşmiyorsa saçılma olayı vuku bulur. Gelen ışığın enerjisiyle saçılan ışığın enerjisinin eşit olduğu elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması adı verilir. Saçılma, elastik saçılmayla birlikte çok az miktarda elastik olmayan saçılmaları da içerir. Bu tür elastik olmayan saçılmalara Raman saçılması denilmektedir. Molekül üzerine gelen ışıkla saçılan ışığın enerjisi arasındaki fark molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Gelen ışıkla saçılan ışığın dalga boyları arasındaki farklar Raman kayması olarak isimlendirilir. Rayleigh saçılması olayında saçılan ışığın şiddeti Raman saçılmasında gözlenen ışığın şiddetinden  $10^4$ - $10^5$  kat daha fazladır. Fakat Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve molekülün titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez.

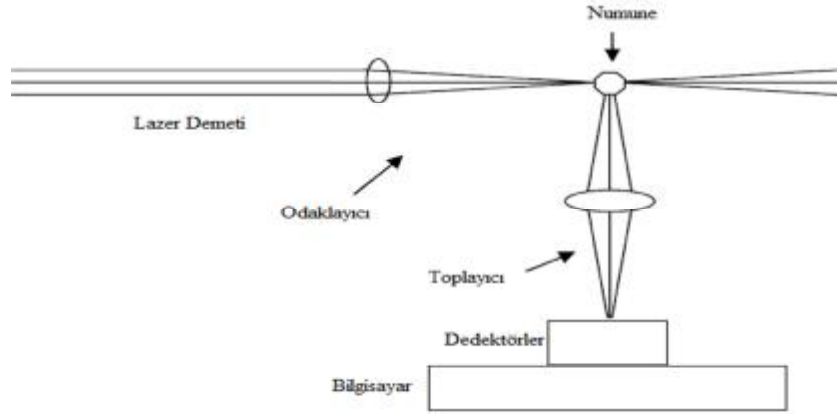
Raman saçılmalarının şiddetleri kaynağın şiddetinden çok düşük olduğundan ölçülmeleri zor olmaktadır.

Şekil 3.27’de saçılma esnasında molekülün titreşim enerji düzeyleri arasında meydana gelen geçişler gösterilmiştir. Saçılma sırasında çok az sayıda foton molekülle enerji alışverişi yapar ve titreşim enerji düzeylerinin değişmesine neden olur. Molekül üzerine gelen fotondan moleküle enerji aktarımı olduğu durumda oluşan çizgiler Stokes olarak adlandırılır. Molekülden fotona enerji aktarımı söz konusu olduğu durumda oluşan çizgiler ise Anti-Stokes hatları olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.28. Raman saçılmasının molekül enerji diyagramı ile gösterimi (Ersöz, 2010).

Raman saçılmasının gözlenebilmesi için kendi doğal titreşim hareketini yapan bir molekülün gelen fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi gereklidir. Raman piklerinin şiddeti molekülün polarize olabilme özelliğine, kaynağın şiddetine ve aktif grubun konsantrasyonuna bağlıdır. Şekil 3.28’de şematik olarak temsil edildiği gibi bir Raman spektrofotometresi üç kısımdan oluşur: ışın kaynağı, numune aydınlatma sistemi ve spektrometre. Işın kaynağı olarak çoğunlukla He-Ne, argon iyon, kripton iyon gibi lazerler kullanılır. Zayıf Raman saçılma sinyalini, güçlü Rayleigh saçılma sinyalinden ayırt edebilmek için kullanılan spektrofotometre hassas olmalıdır.

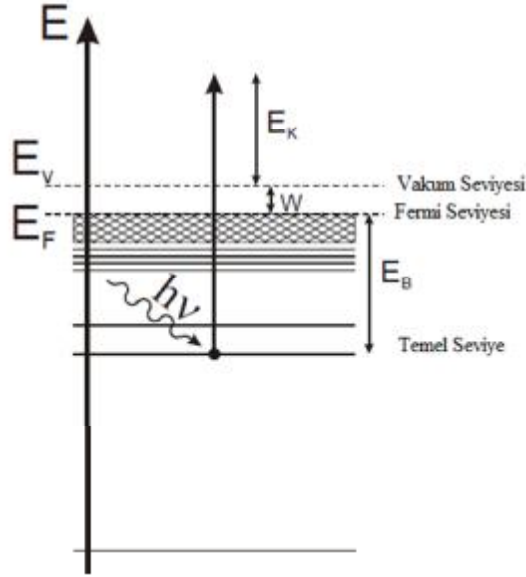


Şekil 3.29. Raman spektrofometresinin şematik temsili (Papatheodorou, 2002; Özgüven,2006).

Infrared spektroskopisi ve Raman spektroskopisi birbirini tamamlar niteliktedir, infrared aktif bir grup Raman inaktif veya infrared inaktif bir grup Raman aktif olabilir. Bazı moleküllerin simetrik titreşimleri, dipol momentte net bir değişim olmadığından infrared spektroskopisinde gözlenemezken Raman spektroskopisinde rahatlıkla gözlenebilir. İki yöntem birlikte kullanılarak numune içerisindeki moleküllerin bağ durumları çok daha net bir şekilde analiz edilebilir.

### 3.3.7. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi

X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), numunenin kimyasal kompozisyonunu belirlemede kullanılan bir yüzey analiz yöntemidir. 1981 yılında Kai Siegbahn tarafından geliştirilen yöntem, kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da isimlendirilmektedir. Nobel ödüllü bu yöntem numunenin içeriğini bildirmenin yanı sıra incelenen elementin kimyasal durumu ve yükseltgenme basamağı hakkında da bilgi sunar. Düşük vakum ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$ ) ortamındaki numuneye gönderilen  $h\nu$  enerjili monokromatik X-ışını demeti numune içerisindeki atomun K orbitalinden bir elektron koparır. Şekil 3.29'da fotoelektron yayını şematize edilmiştir.



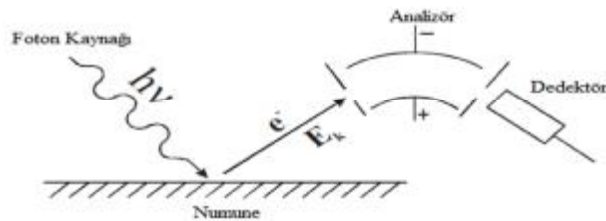
Şekil 3.30. Temel seviyeden foto elektron yayınının şematik gösterimi (Kleimenov, 2005).

Kopan foto elektronların kinetik enerjisi ( $E_k$ ) spektrometre aracılığıyla bulunarak, her elementin kendine özgü bir değer olan bağlanma enerjisi ( $E_b$ ) 3.38 eşitliği kullanılarak elde edilebilir.

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (3.39)$$

İş fonksiyonu olarak adlandırılan  $w$ , elektronun oluşturulduğu ve ölçüldüğü elektostatik ortamın düzeltme faktörüdür.

Bir XPS spektrometresi Şekil 3.30'da gösterildiği gibi X ışını kaynağı, elektron enerji analizörü ve elektron dedektöründen oluşur. X ışını kaynağı olarak genellikle Mg veya Al  $K_\alpha$  kaynağı kullanılır (Siegbahn, 1970).



Şekil 3.31. XPS ölçümünün temel elemanları (Kleimenov, 2005).

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, amorf karbon nitrür ince filmler cam ve Si (110) kristali üzerine ECR-CVD sistemi aracılığıyla depolanmıştır. Hazırlanan her iki film serisinde de reaksiyon odacığına gönderilen CH<sub>4</sub> gazı miktarı sabit tutulup, N<sub>2</sub> oranları değiştirilmek suretiyle N<sub>2</sub> miktarındaki değişimin film özellikleri üzerine olan etkisi analiz edilmiştir. Birinci seride CH<sub>4</sub> miktarı değişen N<sub>2</sub> miktarlarına kıyasla çok daha fazla tutulmuştur. İkinci seride ise değişen N<sub>2</sub> miktarları CH<sub>4</sub> miktarına göre oldukça fazladır.

Amorf karbon nitrür ince filmlerin sentezi oda sıcaklığında ve alt tabana ya da vakum odacığına herhangi bir ön gerilim uygulamadan gerçekleştirilmiştir. Değişik metan ve azot oranları kullanılarak hazırlanan amorf karbon nitrür ince filmlerin optiksel, elektriksel, yapısal ve morfolojik özellikleri araştırılmış ve azot oranındaki değişimin bu özellikler üzerinde meydana getirdiği değişimler incelenmiştir. Hazırlanan amorf karbon nitrür ince filmlerin üretim koşulları sırasıyla Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4 1. Cam alt taban üzerine depolanan karbon nitrür ince filmlerin üretim parametreleri

Film Adı	Taban Vakum Basıncı (Torr)	Çalışma Basıncı (Torr)	CH <sub>4</sub> Gaz Akışı (sccm)	N <sub>2</sub> Gaz Akışı (sccm)	Mikrodalga Gücü (Watt)	Depolama Süresi (Saat)
A-1	10 <sup>-7</sup>	3.1x10 <sup>-3</sup>	10	1	70	1
A-2	10 <sup>-7</sup>	3.2x10 <sup>-3</sup>	10	2	70	1
A-3	10 <sup>-7</sup>	3.3x10 <sup>-3</sup>	10	3	70	1
A-4	10 <sup>-7</sup>	3.4x10 <sup>-3</sup>	10	4	70	1

Çizelge 4.2. Si (110) alt taban üzerine sentezlenen karbon nitrür ince filmlerin üretim parametreleri

Film Adı	Taban Vakum Basıncı (Torr)	Çalışma Basıncı (Torr)	CH <sub>4</sub> Gaz Akışı (sccm)	N <sub>2</sub> Gaz Akışı (sccm)	Mikrodalga Gücü (Watt)	Depolama Süresi (Saat)
A-5	10 <sup>-7</sup>	3.1x10 <sup>-3</sup>	10	1	70	1
A-6	10 <sup>-7</sup>	3.2x10 <sup>-3</sup>	10	2	70	1
A-7	10 <sup>-7</sup>	3.3x10 <sup>-3</sup>	10	3	70	1
A-8	10 <sup>-7</sup>	3.4x10 <sup>-3</sup>	10	4	70	1

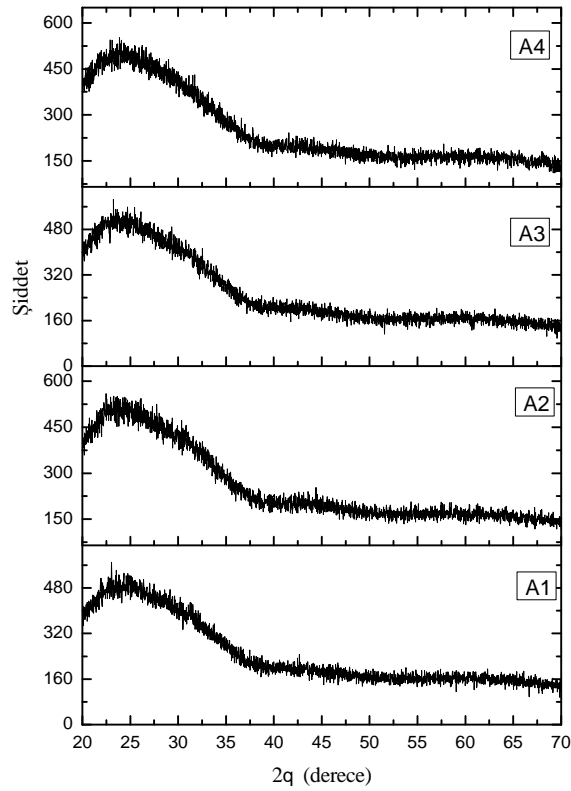
Çizelge 4.3. Cam alt taban üzerine depolanan karbon nitrür ince filmlerin üretim parametreleri

Film Adı	Taban Vakum Basıncı (Torr)	Çalışma Basıncı (Torr)	CH <sub>4</sub> Gaz Akışı (sccm)	N <sub>2</sub> Gaz Akışı (sccm)	Mikrodalga Gücü (Watt)	Depolama Süresi (Saat)
B-1	10 <sup>-7</sup>	4.8x10 <sup>-3</sup>	3	8	70	4
B-2	10 <sup>-7</sup>	5.1x10 <sup>-3</sup>	3	10	70	4
B-3	10 <sup>-7</sup>	5.3x10 <sup>-3</sup>	3	12	70	4
B-4	10 <sup>-7</sup>	5.5x10 <sup>-3</sup>	3	14	70	4

#### 4.1. Düşük $N_2/CH_4$ Gaz Akış Oranında Depolanan Karbon Nitrür İnce Filmlerin Karakterizasyonu

##### 4.1.1. XRD Sonuçları

Düşük  $N_2/CH_4$  gaz akış oranında sentezlenen karbon nitrür ince filmlerin kristal özelliklerini belirlemek için  $2\theta$ -Şiddet desenleri elde edildi. Ölçümler için Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) ışınımlı Rigaku Miniflex XRD ölçüm sistemi kullanıldı. Karbon nitrür filmlere ait XRD deseni Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. Tüm filmlerin amorf yapıda olduğu anlaşılmaktadır.



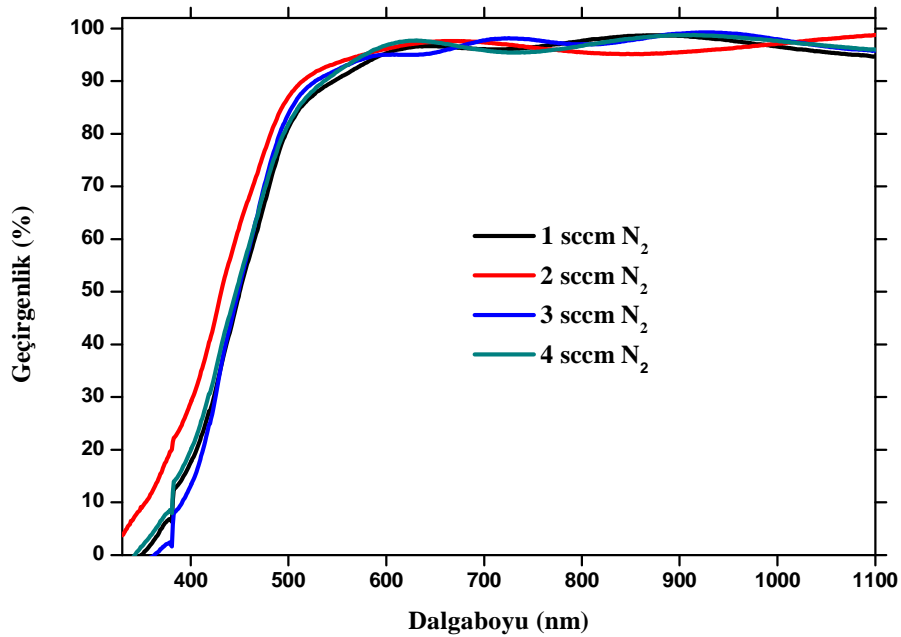
Şekil 4.1. 1,2,3 ve 4 sccm  $N_2$  gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür ince filmlerin XRD desenleri



#### 4.1.2. Optik Özellikler

Elde edilen amorf karbon nitrür ince filmlerin optiksel özellikleri bölümümüzde bulunan UV-VIS-NIR spektrofotometre aracılığıyla belirlendi. Karbon nitrür ince filmlerin, geçirgenlik eğrilerini elde etmek için 190-1100 nm dalga boyuna sahip Perkin-Elmer UV/VIS Lamda 2S Spektrometresi ile ölçümler yapıldı. Optik bant aralığı,  $E_g$ ,  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  nin foton enerjisine yani  $h\nu$  ye karşı grafiğinde, eğrinin teğetinin enerji eksenini kestiği yer dikkate alınarak tahmin edilmiştir.

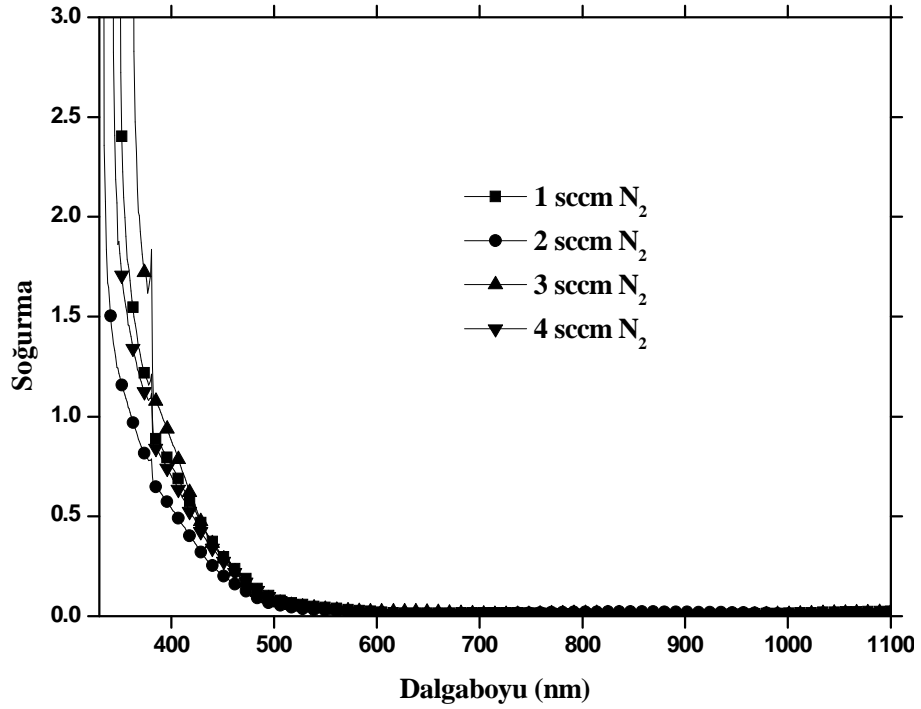
70 W mikrodalga gücü, 0,4 kV hızlandırma geriliminde 10 sccm  $CH_4$  gaz akış oranında sırasıyla 1,2,3 ve 4 sccm azot kullanılarak elde edilen karbon nitrür ince filmlerin optik geçirgenlik eğrileri Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



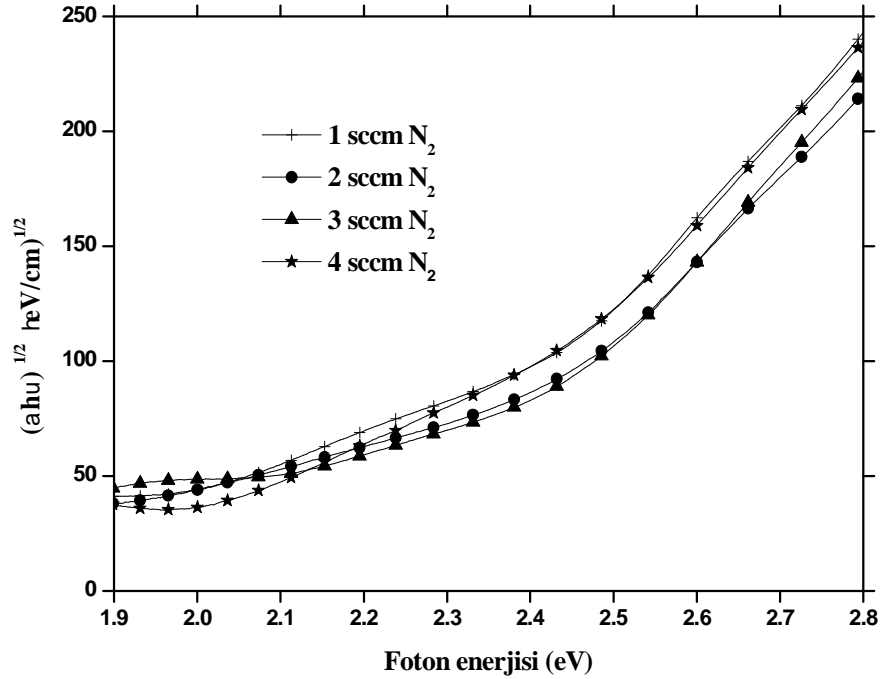
Şekil 4.2. 70 W mikrodalga gücünde ve 10 sccm metan gaz akış oranına karşı farklı azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitrür ince filmlerin optik geçirgenlik eğrileri

Tüm filmlerin geçirgenliklerinin %90'ın üzerinde olduğu görülmüştür. Örneklerin, soğurmanın dalga boyuna karşı grafiği Şekil 4.3' de ve  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ , nin foton enerjisine ( $h\nu$ ) karşı grafiği de Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Şekil 4.4'de yasak

enerji bant aralığını belirlemek için  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 'nin foton enerjisine karşı grafiğinin x eksenini kestiği nokta tahmin edilmiştir.  $E_g$  değerleri sırasıyla 2.20, 2.17, 2.05, 1.92 eV olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Oda sıcaklığında farklı azot gaz akış oranlarında depolanan karbon nitür filmlerin soğurmanın dalga boyuna göre değişimi



Şekil 4.4. Oda sıcaklığında farklı azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitür ince filmlerin  $(\alpha hu)^{1/2}$ - Foton enerjisi grafiği

Azot oranı arttıkça  $E_g$  değerlerinin azaldığı görülmektedir. Yapı içerisine azot girmesiyle  $sp^2$  kümelerinin boyutlarının büyüdüğü bilinmektedir. Fermi seviyesine  $sp^3$  fazından daha yakın olan  $sp^2$  fazının  $\pi$  durumları, değerlik ve iletim bantlarını birbirine bağlar ve böylece optoelektrik özellikleri kontrol eder. Azot miktarındaki artışla beraber optik bant aralığının azalması, boyutları büyüyen  $sp^2$  kümelerindeki  $\pi/\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır (Dwivedi, 2011).

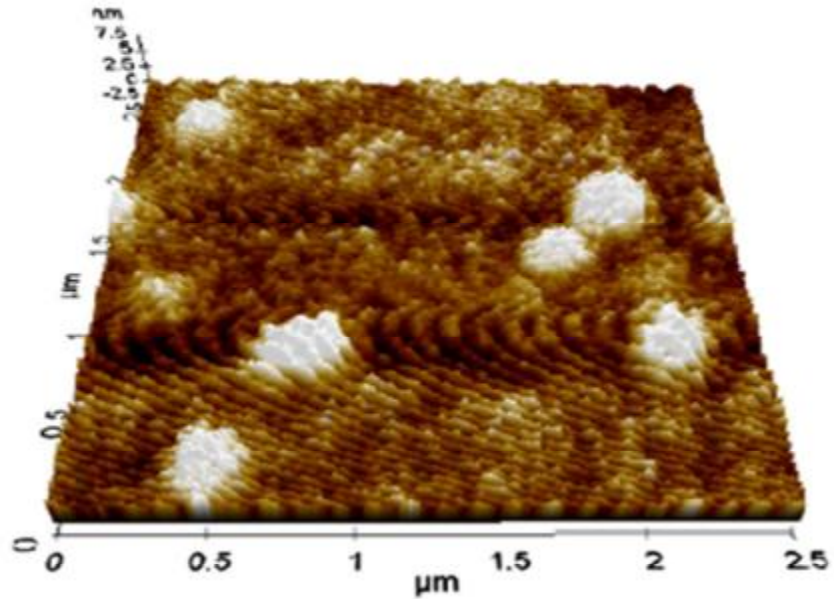
Filmlerin girişim deseninden hesaplanan kalınlık değerleri ile optik geçirgenlik değerlerinden elde edilen verilerle hesaplanan amorf karbon nitür filmlere ait optik özellikler Çizelge 4.4'te görülmektedir.

Çizelge 4.4. 1,2,3 ve 4 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür filmlerin optik özellikleri

Film Adı	N <sub>2</sub> Gaz Akış Oranı (sccm)	Kalınlık (nm)	Enerji Bant Aralığı (eV)
A-1	1	384	2.20
A-2	2	329	2.17
A-3	3	431	2.05
A-4	4	363	1.92

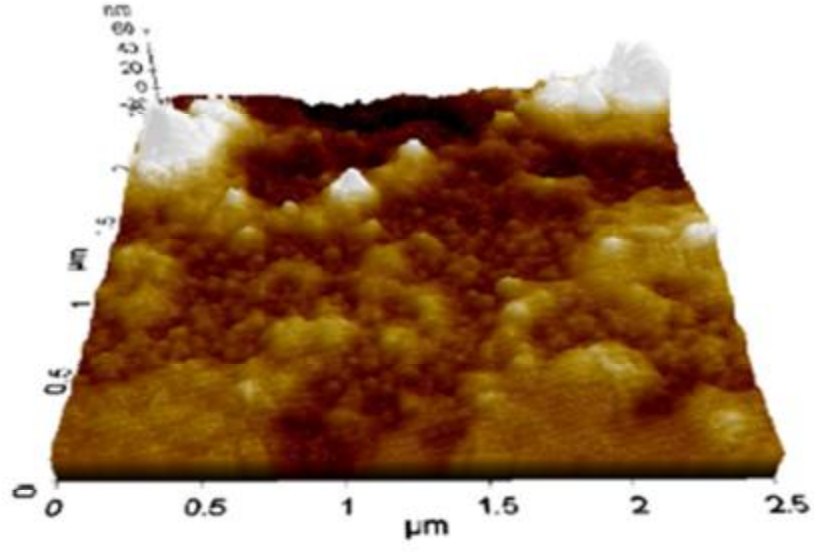
#### 4.1.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi Sonuçları

Şekil 4.5, 4.6, 4.7, ve 4.8' deki 3 boyutlu 2.5 µm x 2.5 µm' lik bir alanın AFM görüntüsü incelendiğinde karbon nitrür ince film tabakalarının yüzeye, düzgün şekilde ve homojen kaplandığı görülmektedir.



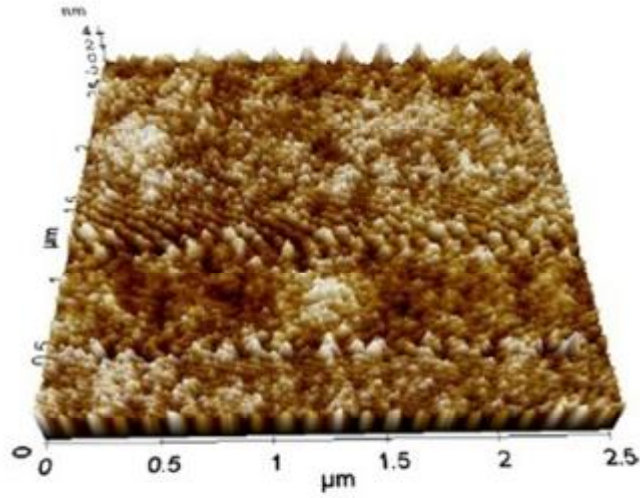
A-1

Şekil 4.5. 1 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü



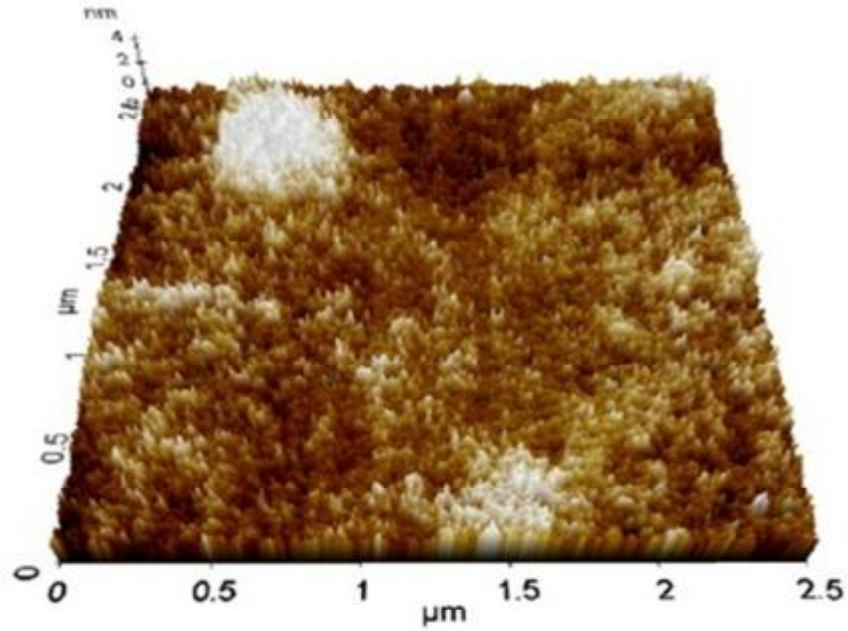
A-2

Şekil 4.6. 2 sccm  $N_2$  gaz akış oranında depolanan karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü



A-3

Şekil 4.7. 3 sccm  $N_2$  gaz akış oranında depolanan karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü



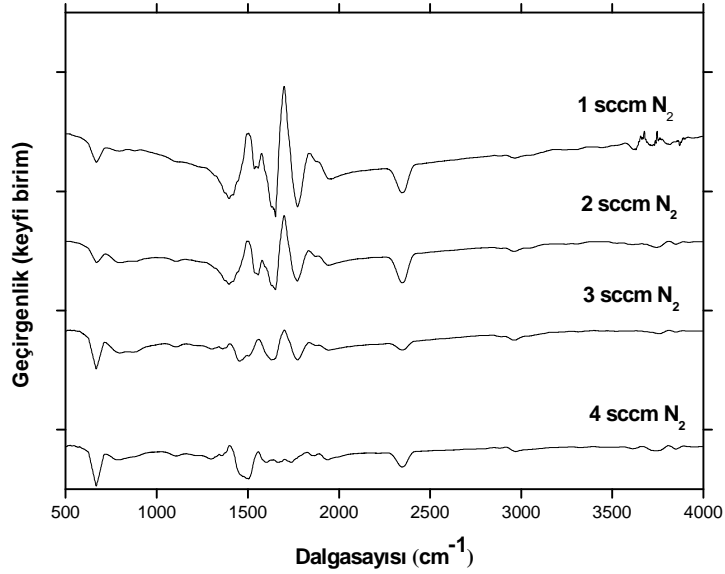
A-4

Şekil 4.8. 4 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranında üretilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü

Yüzey pürüzlülüğü AFM ile yüzey morfolojisinin 2 ve 3 boyutlu görüntüleri kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri A-1, A-2, A-3 ve A-4 için sırasıyla 2.5 nm, 1.4 nm, 1 nm, ve 0.8 nm olarak belirlenmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin az olduğu ve azot oranındaki artışla beraber yüzey pürüzlülük değerlerinin daha da azaldığı gözlenmiştir.

#### 4.1.4. FT-IR Ölçümleri

Numunelerin FT-IR ölçümleri fakültemizde bulunan KBr Perkin Elmer cihazı aracılığıyla 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. FT-IR ölçümü için çift taraflı parlatılmış Si (110) kristal alt tabanlar üzerine depolanan filmler kullanılmıştır. A-5, A-6, A-7, A-8 isimli filmlerin üretim parametreleri Çizelge 4.2' de sunulmuştur.

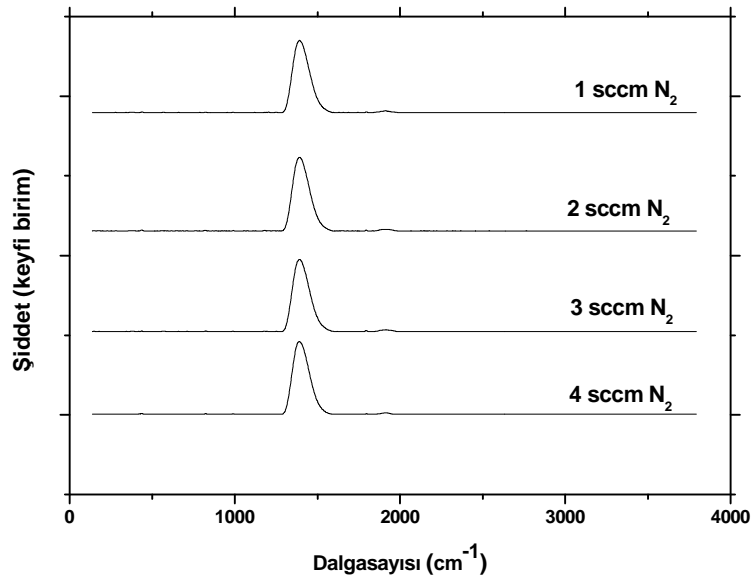


Şekil 4.9. 1,2,3 ve 4 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranlarında Si (110) alt tabanlar üzerine depolanmış karbon nitrür ince filmlerin FT-IR spektrumları.

Şekil 4.9’da karbon nitrür filmlerin FT-IR spektrumları azot gaz akış oranının fonksiyonu olarak 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gösterilmiştir. 672 cm<sup>-1</sup>’de görülen pik alt taban Si-Si bağlarından kaynaklanmaktadır. 1000-1800 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen yoğun ve geniş bant, birbirinden ayırt edilmesi zor olan C-C, C=C, C-N, C=N bağlarını işaret etmektedir. 1000-1150 cm<sup>-1</sup> ve 1100-1300 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındaki bantlar sırasıyla sp<sup>3</sup> C-N, sp<sup>3</sup> C-C bağlarına aittir. Azot miktarının artmasıyla 1100-1300 cm<sup>-1</sup> bandının katkısının azaldığı görülmektedir. 1550 cm<sup>-1</sup>’de görülen pik C=N bağlarıyla ilgilidir. Daha çok azot içeren örneklerde daha belirgin olan 1680 cm<sup>-1</sup>’deki pik C=C ve C=N bağlarının her ikisini de temsil etmektedir (Vien, 1991). 2337 cm<sup>-1</sup>’deki pik CO<sub>2</sub>’ye atfedilmektedir. 2800 cm<sup>-1</sup> ve 3000 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunan geniş bant CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> gruplarından kaynaklanmaktadır (Socrates, 1994). C-H soğurma piklerinin şiddeti yapı içerisinde yer alan hidrojen miktarının göstergesi olduğundan, azot miktarı arttıkça hidrojen miktarının azaldığı görülmektedir. Bu durum, yapı içerisine katılan azotun C-H bağlarındaki hidrojenin yerini almasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.1.5. Raman Ölçümleri

Cam alt tabanlar üzerine sentezlenen filmlerin Raman ölçümleri Bruker Dispersif Raman Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 785 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı kullanılarak  $1200\text{ cm}^{-1}$ - $1700\text{ cm}^{-1}$  aralığında yapılmıştır. Şekil 4.10'da değişik azot gaz akış oranlarında depolanan amorf karbon nitrür ince filmlerin Raman spektrumları gösterilmiştir.

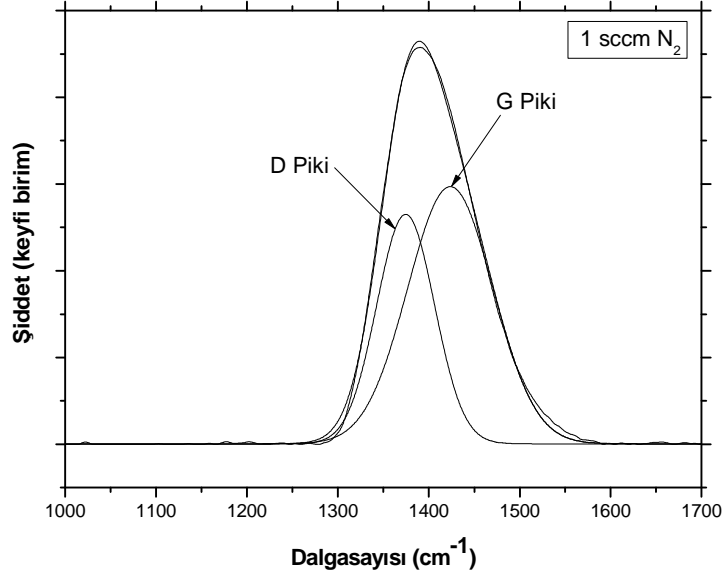


Şekil 4.10. Cam alt tabanlar üzerine, 1,2,3 ve 4 sccm azot gaz akış oranlarında sentezlenen amorf karbon nitrür filmlerin Raman spektrumları

Filmlerin Raman spektrumlarından yaklaşık  $1300\text{ cm}^{-1}$  ile  $1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bir pike sahip oldukları anlaşılmıştır. Raman spektroskopisiyle filmlerin  $sp^2/sp^3$  oranları hakkında bilgi sahibi olabilmek için her bir örneğin Raman spektrumunda yaklaşık  $1300\text{ cm}^{-1}$ - $1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında yer alan pikleri

Şekil 4.11'de 1 sccm gaz akış oranında depolanmış olan örneğe ait Raman piki ayrıştırılmak suretiyle D ve G pikleri bulunarak,  $I_D/I_G$  oranları hesaplanmıştır. Ayrıca G piki konumu ve G piki yarı maksimum genişliği belirlenmiştir.

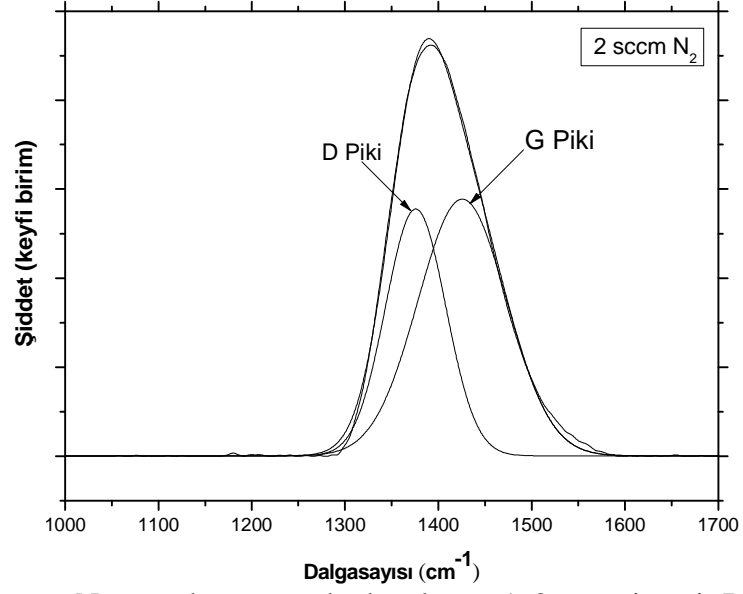




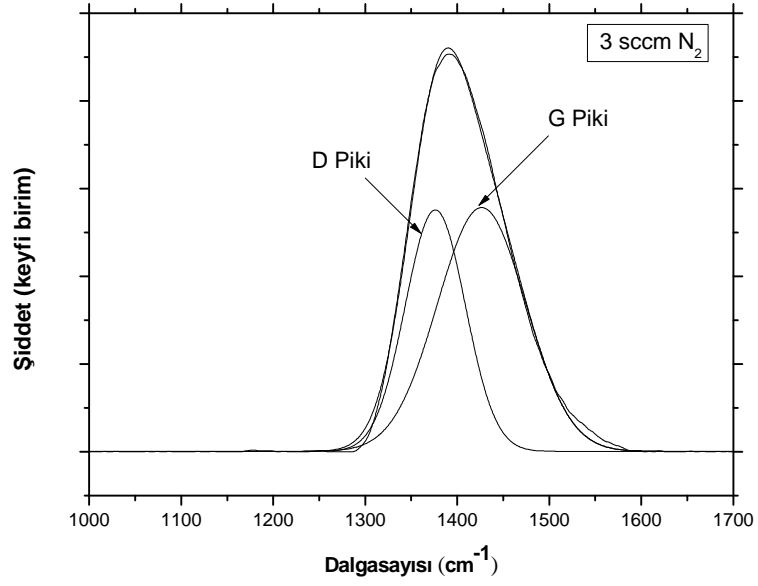
Şekil 4.11. 1 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan A-1 örneğine ait Raman D ve G pikleri.

G pikinin 1423 cm<sup>-1</sup>'de, D pikinin ise 1374 cm<sup>-1</sup>'de olduğu görülmüştür. Ayrıca G piki yarı maksimum genişliği değeri 110.2 cm<sup>-1</sup>'dir. I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranı ise 0.891 olarak hesaplanmıştır.

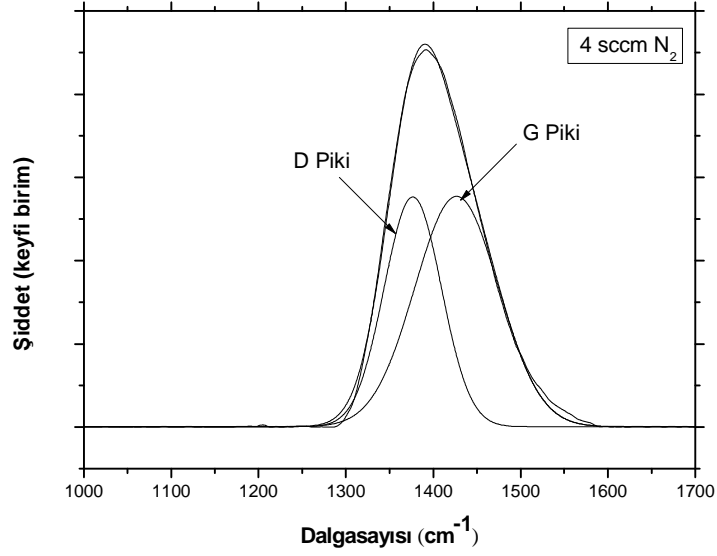
Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te sırasıyla 2, 3, 4 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranlarında hazırlanmış A-2, A-3, A-4 isimli örneklerin Raman D ve G pikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.12. 2 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan A-2 örneğine ait Raman D ve G pikleri.



Şekil 4.13. 3 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranında üretilen A-3 örneğine ait Raman D ve G pikleri.



Şekil 4.14. 4 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan A-4 örneğine ait Raman D ve G pikleri.

Örneklerin tek ve geniş olan Raman pikinin ayrıştırılması sonucu bulunan D piki, G piki, G piki yarı maksimum değeri ve hesaplanan I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranları Çizelge 4.5’de sunulmuştur.

Çizelge 4.5. A-1, A-2, A-3, A-4 isimli örneklerin Raman ölçümü sonucu bulunan D ve G piki konumları, G piki yarı maksimum genişlikleri ve I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranları

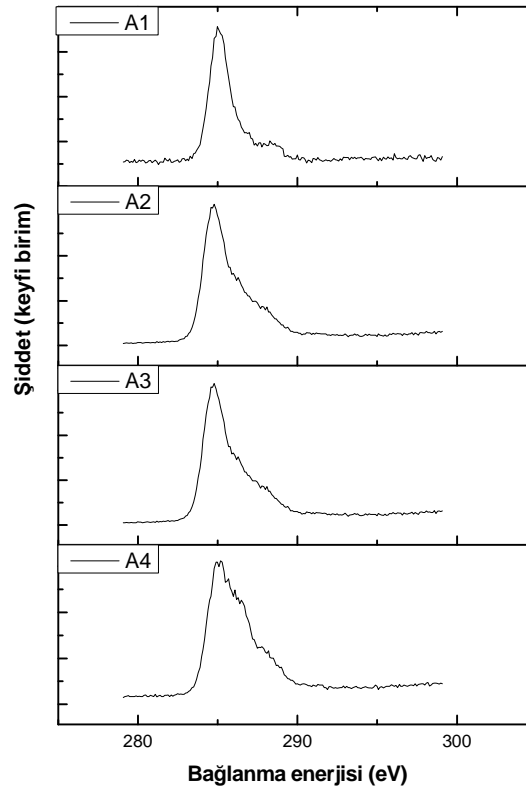
Film Adı	D Piki (cm <sup>-1</sup> )	G Piki (cm <sup>-1</sup> )	FWHM <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
A-1	1374	1423	112.6	0.891
A-2	1375	1425	112.5	0.961
A-3	1376	1426	111.6	0.990
A-4	1376	1426	110.2	0.997

Yapı içerisindeki azot oranının artmasıyla G pikinin daha büyük dalga sayısı değerlerine kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca azot içeriğinin artmasıyla I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> oranları artmıştır. G pikindeki yüksek dalga sayısı değerlerine kayma ve I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> değerlerindeki artış, azot miktarındaki artışın film içeriğindeki sp<sup>2</sup> fazının artmasına yol açtığını

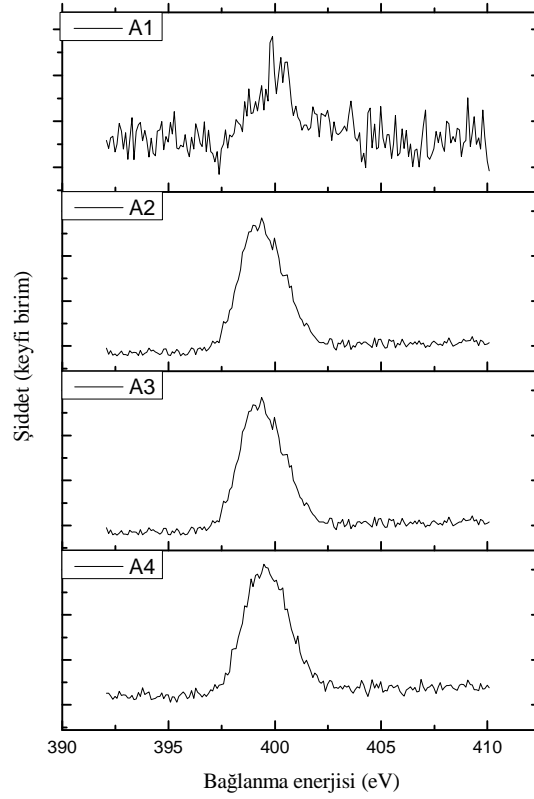
göstermektedir. G piki yarı maksimum değerinin azalması örneklerin daha düzenli bir grafitik yapıya dönüşme eğiliminde olduğunu işaret etmektedir (Ferrari, 2000).

#### 4.1.6. XPS Sonuçları

Filmlerin içerisindeki  $sp^2/sp^3$  ve N/C oranlarını belirlemek amacıyla Al K Alpha kaynağı kullanılarak XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Filmlerin C1s ve N1s XPS spektrumları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

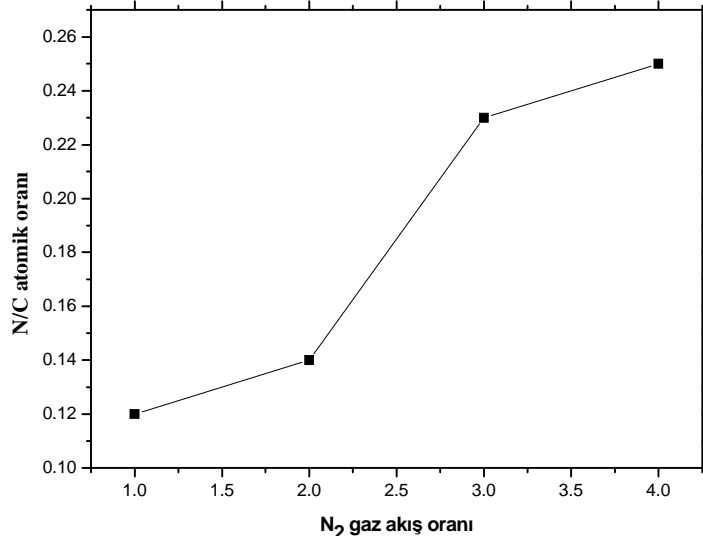


Şekil 4.15. 1, 2, 3, 4 sccm azot gaz akışıyla depolanan sırasıyla A-1, A-2, A-3, A-4 isimli örneklerin C1s XPS spektrumları.



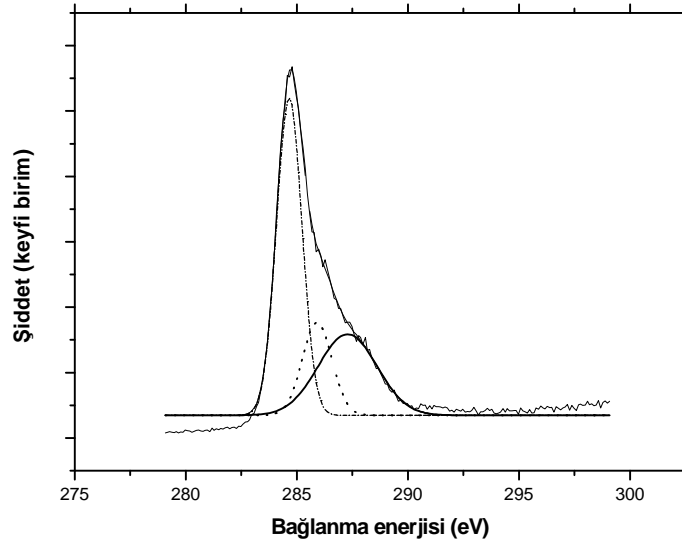
Şekil 4.16. 1, 2, 3, 4 sccm gaz akış oranında depolanan sırasıyla A-1, A-2, A-3, A-4 isimli örneklerin N1s XPS spektrumları.

Azotun, karbon hidrojen bağları arasına katılarak karbon nitrür oluşturduğu görüldü ve azot gaz akış oranının 1 sccm'den 4 sccm'ye çıkarılmasıyla filmlerin N/C oranlarının 0.12'den 0.25'e çıktığı tespit edildi. Azot gaz akış oranına göre filmlerin N/C oranlarındaki değişim Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



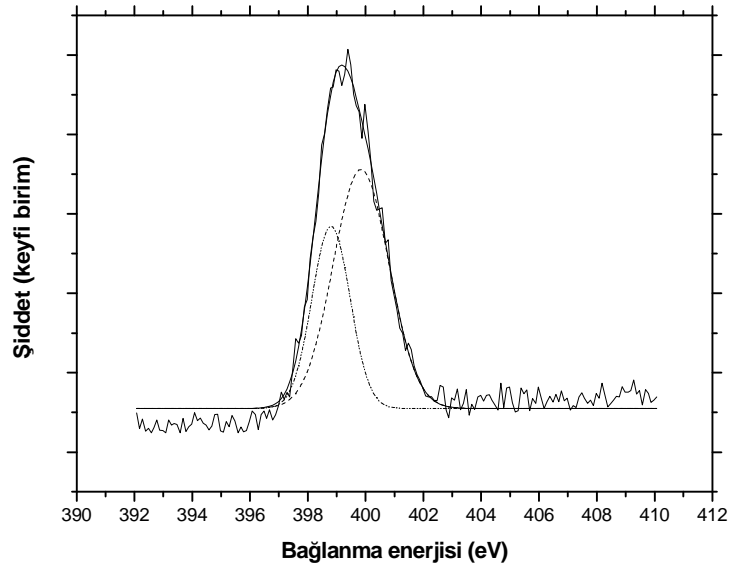
Şekil 4.17. Azot gaz akış oranındaki değişime karşılık filmlerin N/C oranındaki değişimi gösteren grafik

Her bir örneğin C1s ve N1s spektrumları Gaussian eğrileriyle ayrıştırılarak  $sp^2$  C=C,  $sp^2$  C=N,  $sp^3$  C-N piklerine ayrılır ve her pikin altında kalan alan göz önünde bulundurularak filmlerin  $sp^2/sp^3$  oranları hesaplanır. Şekil 4.18'de 4 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan A-4 adlı örneğin C1s XPS spektrumu Gaussian eğrisiyle ayrıştırılmıştır.



Şekil 4.18. 4 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranında depolanan örneğin C1s XPS spektrusunun dekonvole edilmesi

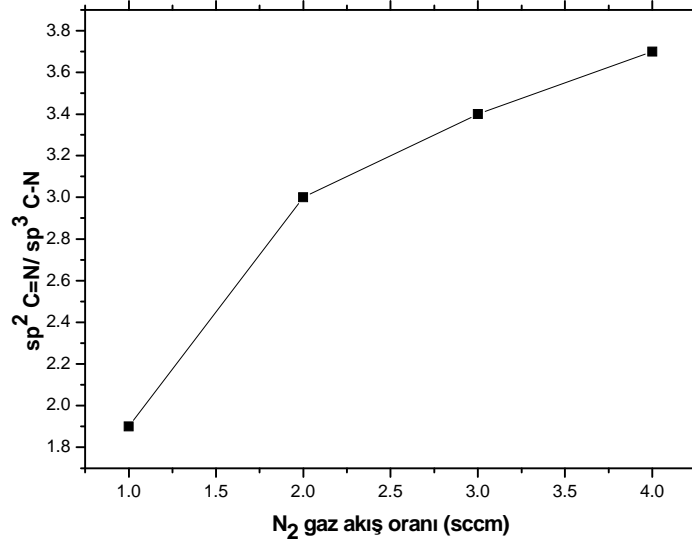
A-4 filminin C1s spektrumu 284.7, 286 ve 287.6 eV bağlanma enerjilerinde yer alan üç adet pike sahiptir. 284.7 eV noktasındaki pik  $sp^2$  C=C bağına aittir. 286 eV noktasındaki pik  $sp^2$  C=N bağını göstermektedir ve 287.6 eV noktasındaki pik ise  $sp^3$  C-N bağlarını temsil etmektedir (Hayashi, 2005). Her bir pikin alanı hesaplanarak bağların yapı içerisindeki oranı hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Şekil 4.19'da aynı örneğe ait N1s XPS spektrumunun Gaussian eğrileriyle fit edilmiş hali gösterilmiştir.



Şekil 4.19. A-4 isimli filmin Gaussian eğrileriyle fit edilmiş N1s XPS spektrumu

4 sccm  $N_2$  gaz akış oranında depolanan A-4 isimli örneğin N1s XPS spektrumu Gaussian eğrileri kullanılarak ayrıştırılmıştır. Fit edilen N1s XPS spektrumu iki pike sahiptir. 398.8 eV noktasındaki pik  $sp^3$  C-N bağlarını göstermektedir. 399.8 eV noktasındaki pik ise  $sp^2$  C=N bağlarına aittir ( Kim, 2010).

Filmlerin C1s spektrumlarındaki piklerin alanları kullanılarak her bir örneğin  $sp^2$  C=N/  $sp^3$  C-N oranları hesaplanmıştır. Şekil 4.20'de değişen azot oranına karşılık  $sp^2$  C=N/  $sp^3$  C-N oranındaki değişimi gösteren grafik sunulmuştur.



Şekil 4.20 Değişen azot gaz akış oranına karşılık sp<sup>2</sup> C=N/ sp<sup>3</sup> C-N oranlarındaki değişim.

Filmlerin C1s ve N1s XPS spektrumlarından azot miktarının artırılmasıyla beraber sp<sup>2</sup> bağlarının sayısının arttığı gözlenmiştir. Azot sp<sup>2</sup> bağları oluşturma eğiliminden ötürü filmlerde sp<sup>2</sup> fazının oluşumunu artırmıştır ve bazı sp<sup>3</sup> bağlarının sp<sup>2</sup> bağlarına dönüşümünü sağlamıştır. Yapı içerisine azot eklenmesi sp<sup>2</sup> fazının oranını artırmak suretiyle filmlerin daha grafitik yapıya dönüşümüne yol açmıştır.

#### 4.1.7. Elektriksel Ölçümler

Hall Effect Measurement System HMS-3000 Manual Ver 3.5” sistemi kullanılarak elektriksel ölçümler yapılmıştır. Bu sistemle filmlerin bulk konsantrasyonu, Hall mobilitesi, direnci, sheet konsantrasyonu ve iletkenlikleri hesaplanmıştır. Yarıiletkenlerin iletkenlik tipini (n-tipi veya p-tipi) bulmak için taşıyıcı yoğunluğunun işaretine bakılmıştır. Donor (verici) veya n-tipi yarıiletken için taşıyıcı yoğunluğunun işareti negatiftir, akseptör (alıcı) veya p-tipi yarıiletken için taşıyıcı yoğunluğunun işareti pozitifdir. Bu çalışmada üretilen ince filmlerin “Hall Effect Measurement System HMS-3000 Manual Ver 3.5” sistemi kullanılarak elektriksel ölçümleri yapıldı.

Farklı azot akış oranları kullanılarak elde edilen karbon nitrid ince filmlerin elektriksel özellikleri Çizelge 4.6’ da gösterilmiştir.



Çizelge 4.6. 1,2,3 ve 4 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür ince filmlerin elektriksel özellikleri

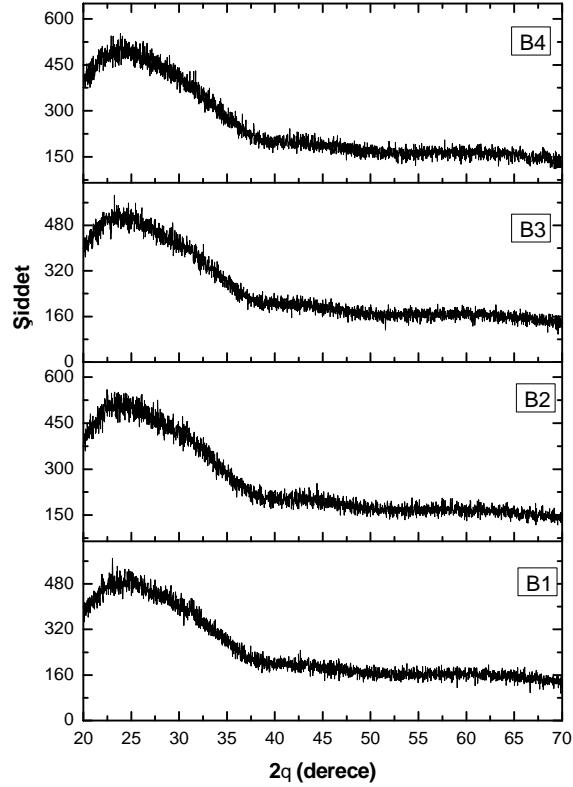
Azot Gaz Akış Oranı (sccm)	Taşıyıcı Konsantrasyonu (1/cm <sup>3</sup> )	Hall Mobilitesi (cm <sup>2</sup> /Vs)	Özdirenç (Ωcm)	İletkenlik (1/Ωcm)	Taşıyıcı Tipi
1	9.37x10 <sup>13</sup>	0.81	8.15x10 <sup>4</sup>	1.226x10 <sup>-5</sup>	n
2	1.68x10 <sup>12</sup>	47.0	7.76x10 <sup>4</sup>	1.288x10 <sup>-5</sup>	n
3	1.48x10 <sup>13</sup>	5.58	7.52x10 <sup>4</sup>	1.329x10 <sup>-5</sup>	n
4	1.42x10 <sup>12</sup>	121	3.61x10 <sup>4</sup>	2.77 x10 <sup>-5</sup>	n

Hall ölçümü sonucunda filmlerin hepsinin n tipi olduğu tespit edildi. Ayrıca azot oranı arttıkça iletkenliğin arttığı özdirençin azaldığı görüldü. Azot oranı arttıkça büyüyen sp<sup>2</sup> kümelerinin içindeki π/π\* durumlarında elektronların daha fazla yol alabilmelerinin iletkenliği artırdığı ifade edilebilir (Dwivedi, 2011).

## 4.2. Yüksek N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gaz Akış Oranında Depolanan Karbon Nitrit İnce Filmlerin Karakterizasyonu

### 4.2.1. XRD Sonuçları

Yüksek N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz akış oranında depolanan karbon nitrit ince filmlerin kristal özellikleri Bölüm 4.1.1’de belirtildiği şekilde araştırılmıştır. Karbon nitrit filmlere ait XRD deseni Şekil 4.21’ de gösterilmiştir. Tüm filmlerin amorf yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

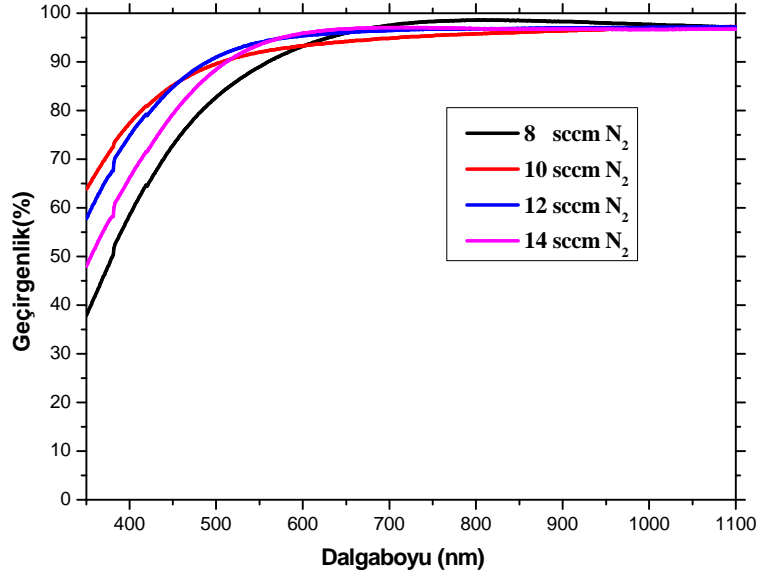


Şekil 4.21. Yüksek  $N_2/CH_4$  gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür ince filmlerin XRD desenleri

#### 4.2.2. Optik Özellikler

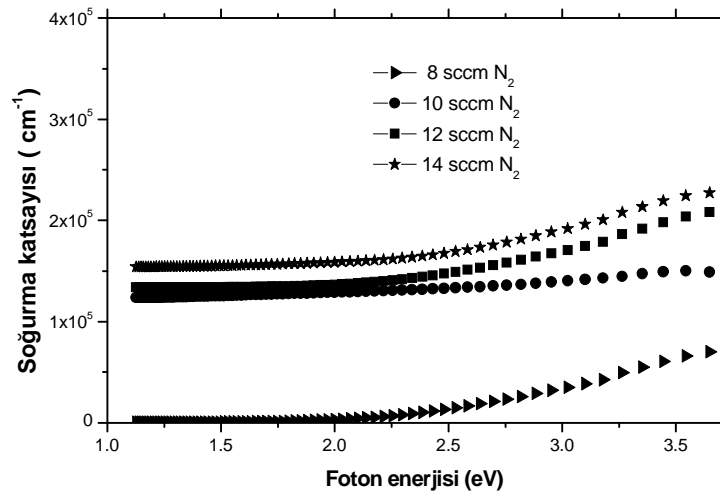
Yüksek  $N_2/CH_4$  gaz akış oranları kullanılarak depolanan karbon nitrür ince filmlerin optik ölçümleri Bölüm 4.1.2' de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Optik bant aralığı,  $E_g$ ,  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ , nin foton enerjisine yani  $h\nu$  ye karşı grafiğinde, eğrinin teğetinin enerji eksenini kestiği yer dikkate alınarak tahmin edilmiştir.

70 W mikrodalga gücü, 0,4 kV hızlandırma geriliminde 3 sccm  $CH_4$  gaz akış oranında sırasıyla 8, 10, 12 ve 14 sccm azot kullanılarak elde edilen karbon nitrür ince filmlerin optik geçirgenlik eğrileri Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

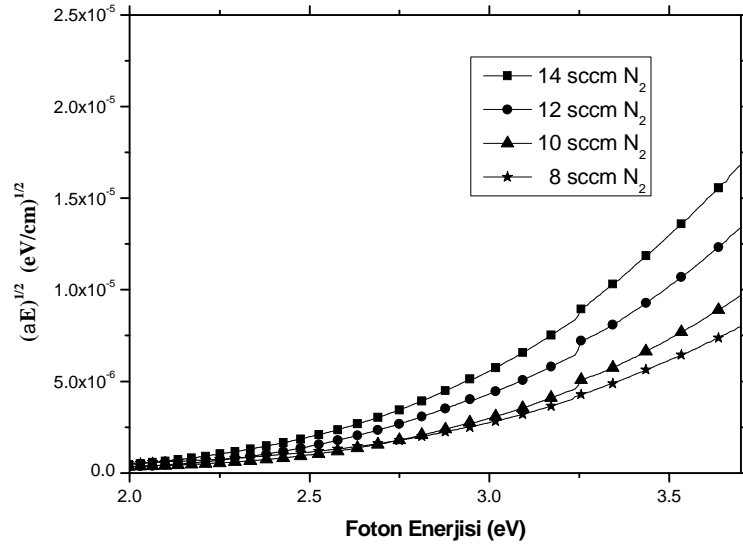


Şekil 4.22. 3 sccm metan gaz akış oranına karşı 8, 10, 12, 14 sccm azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitrür ince filmlerin optik geçirgenlik eğrileri

Tüm filmlerin geçirgenliklerinin %90'ın üzerinde olduğu görülmüştür. Örneklerin, soğurma bölgesindeki,  $\alpha (h\nu)$ 'nin  $(h\nu)$  foton enerjisine karşı grafiği Şekil 4.23' de ve  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ , nin foton enerjisine  $(h\nu)$  karşı grafiği Şekil 4.24'de gösterilmektedir. Şekil 4.24'de yasak enerji bant aralığını belirlemek için  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ , nin foton enerjisine karşı grafiğinin x eksenini kestiği nokta tahmin edilmiştir.  $E_g$  değerleri sırasıyla 2.82, 2.8, 2.7, 2.5 eV olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.23. 3 sccm metan gaz akış oranına karşı 8, 10, 12, 14 sccm azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitrür ince filmlerin soğurma katsayısının foton enerjisine göre değişimi



Şekil 4.24. 3 sccm metan gaz akış oranına karşı 8, 10, 12, 14 sccm azot gaz akış oranlarında üretilen karbon nitrür ince filmlerin  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - Foton enerjisi grafiği

Film yapısına katılan azot miktarındaki artışla beraber  $E_g$  değerlerinde azalma söz konusu olmuştur. Azot  $sp^2$  bağları oluşturma eğiliminden ötürü yapı içerisindeki  $sp^2$  fazının miktarını artırmaktadır ve  $sp^2$  kümelerinin boyutlarının büyümesini desteklemektedir.  $sp^2$  kümelerinin büyümesiyle  $\pi-\pi^*$  seviyeleri birbirine yaklaşmakta ve optik bant aralığı daralmaktadır (Dwivedi, 2011).

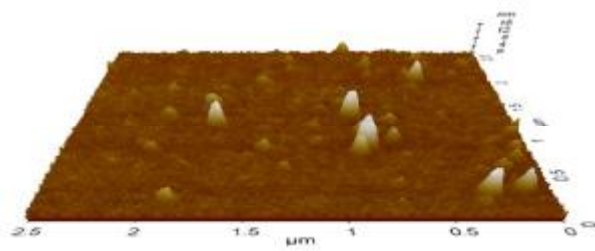
Çizelge 4.7’de 3 sccm  $CH_4$  gaz akış oranına karşılık 8,10,12 ve 14 sccm  $N_2$  gaz akış oranlarında 4 saat süreyle depolanan  $CN_x$  filmlerin optik özellikleri sunulmuştur.

Çizelge 4.7. 3 sccm  $CH_4$  gaz akış oranına karşılık 8,10,12 ve 14 sccm  $N_2$  gaz akış oranlarında depolanan karbon nitrür filmlerin optik özellikleri

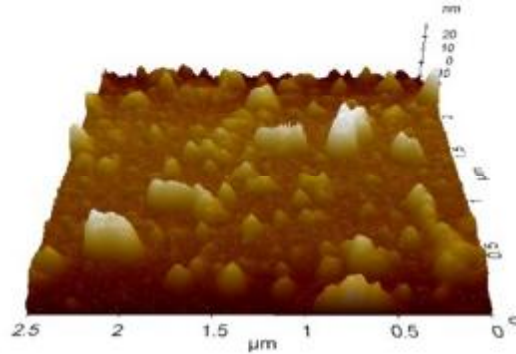
Film Adı	$N_2$ Gaz Akış Oranı (sccm)	Kalınlık (nm)	Enerji Bant Aralığı (eV)
B-1	8	295	2.82
B-2	10	290	2.8
B-3	12	320	2.7
B-4	14	310	2.5

### 4.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi Sonuçları

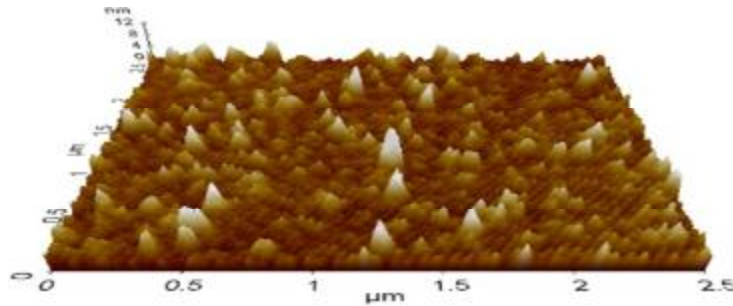
Şekil 4.25, 26,27,ve 4.28' deki 3 boyutlu 2.5  $\mu\text{m}$ x2.5  $\mu\text{m}$ ' lik bir alanın AFM görüntüsü incelendiğinde karbon nitrür ince film tabakalarının yüzeye, düzgün şekilde ve homojen kaplandığı görülmektedir.



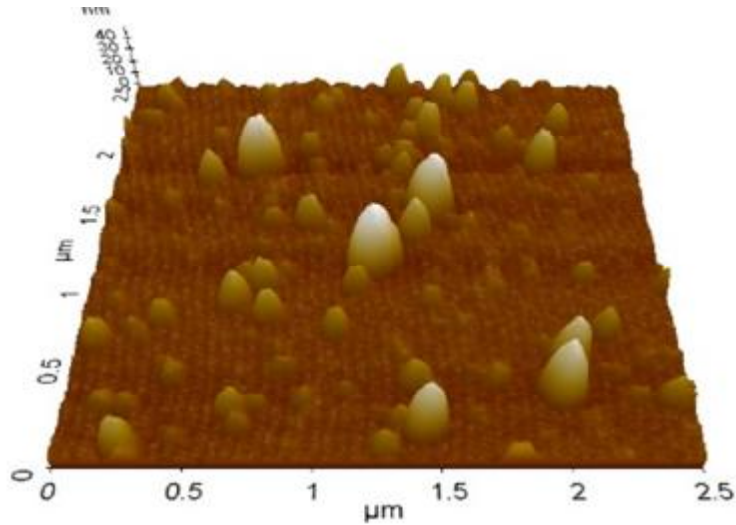
Şekil 4.25. 8 sccm  $\text{N}_2$  gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü



Şekil 4.26. 10 sccm  $\text{N}_2$  gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü



Şekil 4.27. 12 sccm  $\text{N}_2$  gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü

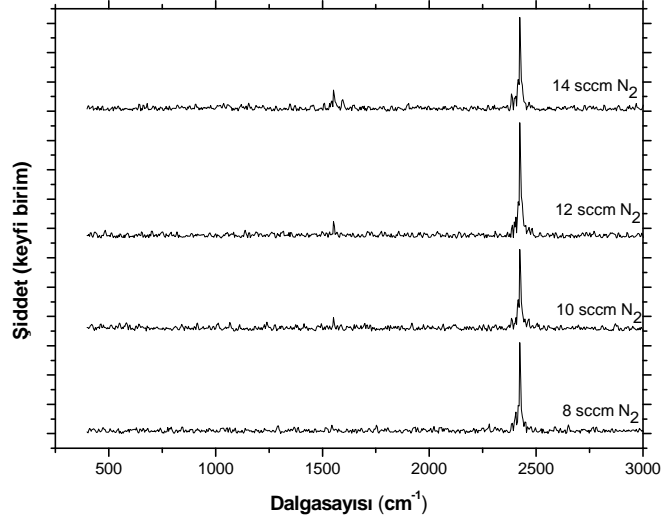


Şekil 4.28. 14 sccm N<sub>2</sub> gaz akış oranında elde edilen karbon nitrür ince filmin AFM görüntüsü

Yüzey pürüzlülüğü AFM ile yüzey morfolojisinin 2 ve 3 boyutlu görüntüleri kullanılarak belirlenmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri B-1, B-2, B-3 ve B-4 için sırasıyla 1.5 nm, 1.2 nm, 0.8 nm ve 0.6 nm olarak belirlenmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin oldukça az olduğu ve azot oranındaki artışla beraber yüzey pürüzlülük değerlerinin daha da azaldığı gözlenmiştir.

#### 4.2.4. Raman Ölçümleri

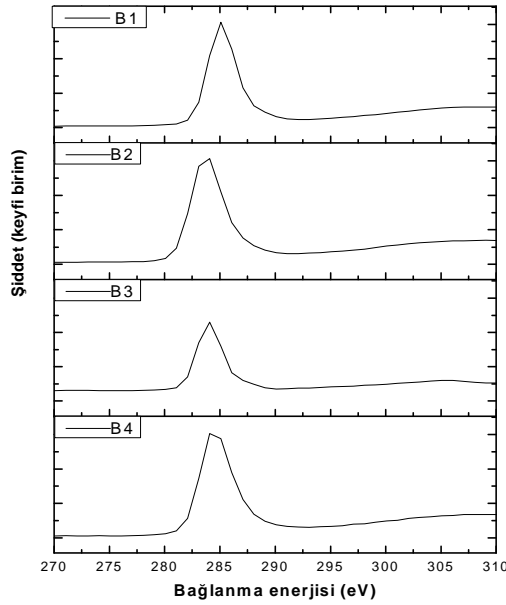
Cam alt tabanlar üzerine sentezlenen filmlerin Raman ölçümleri Thermo Scientific FT-Raman Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 1064 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı kullanılarak 250 cm<sup>-1</sup>-3000 cm<sup>-1</sup> aralığında yapılmıştır. Şekil 4.29'da değişik azot gaz akış oranlarında depolanan amorf karbon nitrür ince filmlerin Raman spektrumları gösterilmiştir. 1064 nm dalga boyu karbon bazlı malzemelerin analizinde çok sık kullanılmadığı için bu konuda fazlaca literatür bilgisi mevcut değildir. 1560 cm<sup>-1</sup> civarında G pikleri görülmekte olup, 2000-2500 cm<sup>-1</sup> bandında yer alan pikler sp<sup>1</sup> C-N, N=C=N, nitril gruplarının varlığına işaret etmektedir (Mennella, 1994). Tüm örneklerde görülen bu baskın pik azotun karbonla sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> bağları oluşturarak yapıya katılmasından daha çok piridin, pirol, nitril gibi bağları oluşturmaya eğilimli olmasından kaynaklanmaktadır.



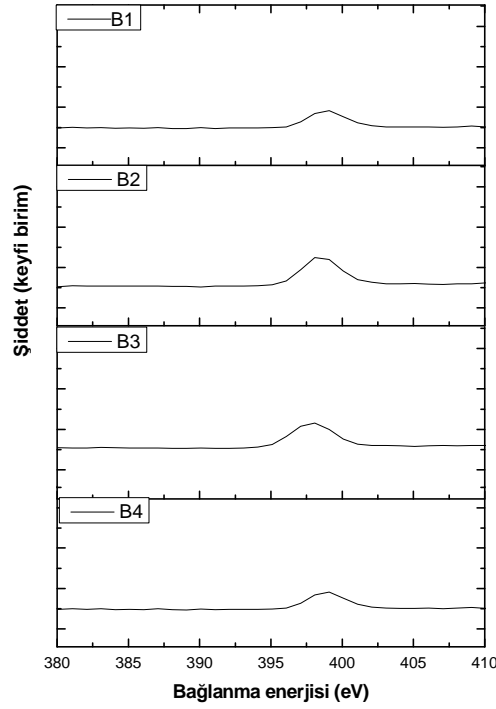
Şekil 4.29. 3 sccm CH<sub>4</sub> gaz akış oranına karşılık 8, 10, 12 ve 14 sccm azot gaz akış oranlarında 4 saat süreyle depolanan amorf karbon nitrür ince filmlerin Raman spektrumları

#### 4.1.6. XPS Sonuçları

Al K Alpha kaynağı kullanılarak XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Filmlerin C1s ve N1s XPS spektrumları Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de gösterilmiştir.



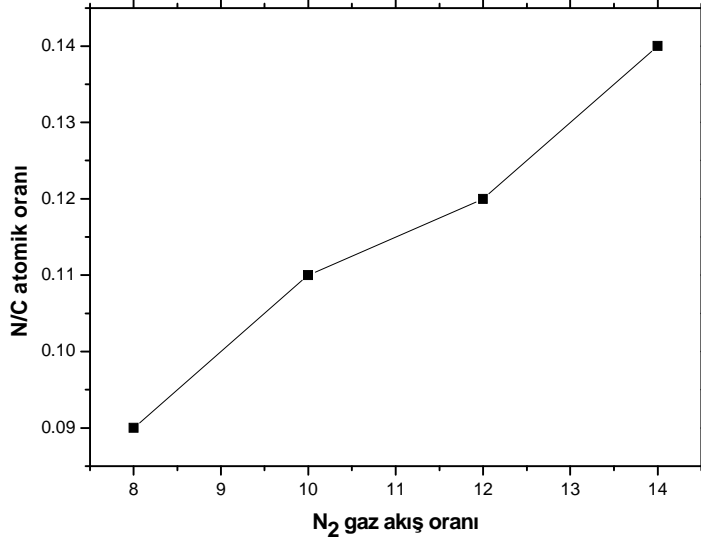
Şekil 4.30. 3 sccm CH<sub>4</sub> gaz akış oranına karşılık 8, 10, 12, 14 sccm olarak değişen azot gaz akış oranıyla depolanan sırasıyla B-1, B-2, B-3, B-4 isimli örneklerin C1s XPS spektrumları.



Şekil 4.31. 3 sccm CH<sub>4</sub> gaz akış oranına karşılık 8, 10, 12, 14 sccm olarak değişen azot gaz akış oranıyla depolanan sırasıyla B-1, B-2, B-3, B-4 isimli örneklerin N1s XPS spektrumları.

C1s ve N1s grafikleri incelendiğinde 285.06, 285.15 noktalarındaki sp<sup>2</sup> C=N piklerinden ve 398.36, 398.75, 398.89, 398.93 noktalarındaki sp<sup>3</sup> C-N piklerinden azotun yapı içerisine girdiği görülmektedir. Fakat elde edilen filmlerin 0.09 ile 0.13 aralığında değişen N/C oranları kristal C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bileşiğinin sahip olduğu 1.33 stokiyometrik oranının çok altındadır. Ayrıca azot gaz akış oranının artmasının filmlerin N/C oranlarını da artırdığı görülmektedir. Azot gaz akış oranına göre filmlerin N/C oranlarındaki değişim Şekil 4.32’de gösterilmiştir. Plazma çemberine yüksek gaz akış oranında azot gönderilmesine rağmen atomik ve iyon haldeki azotun karbonları güçlü dağlama özelliğinden ötürü yapı içerisindeki karbonları CN bileşikleri olarak sökmesi nedeniyle filmlerde istenilen N/C oranı elde edilememektedir. Ayrıca atomik azotun N<sub>2</sub> olarak birleşme eğiliminden ötürü de film yapısı içerisine dahil olması çok güçleşmektedir (Robertson, 2002) .





Şekil 4.32. 3 sccm CH<sub>4</sub> gaz akışına karşılık 8, 10, 12, 14 sccm olarak değişen azot gaz akış oranlarında 4 saat süreyle depolanan filmlerin N/C oranındaki değişimi gösteren grafik

#### 4.2.7. Elektriksel Ölçümler

Filmlerin elektriksel özellikleri Bölüm 4.1.7’de anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

Farklı azot akış oranları kullanılarak elde edilen karbon nitür ince filmlerin elektriksel özellikleri Çizelge 4.8’ de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Yüksek N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz akış oranlarında depolanan karbon nitür ince filmlerin elektriksel özellikleri

Azot Gaz Akış Oranı (sccm)	Taşıyıcı Konsantrasyonu (1/cm <sup>3</sup> )	Hall Mobilitesi (cm <sup>2</sup> /Vs)	Özdirenc (Ωcm)	İletkenlik (1/Ωcm)	Taşıyıcı Tipi
8	1.19x10 <sup>12</sup>	3.1x10 <sup>1</sup>	9.81x10 <sup>4</sup>	1.00x10 <sup>-5</sup>	n
10	1.68x10 <sup>12</sup>	4.77x10 <sup>1</sup>	9.23x10 <sup>4</sup>	1.09x10 <sup>-5</sup>	n
12	1.31x10 <sup>12</sup>	5.1x10 <sup>1</sup>	9.11x10 <sup>4</sup>	1.08x10 <sup>-5</sup>	n
14	2.17x10 <sup>12</sup>	5.3x10 <sup>1</sup>	7.77x10 <sup>4</sup>	1.28 x10 <sup>-5</sup>	n

Hall ölçümü sonucunda filmlerin hepsinin n tipi olduğu görüldü. Yapı içerisindeki azot miktarındaki artışla büyüyen  $sp^2$  kümeleriyle beraber iletkenlikte bir miktar artış öz direnç değerlerinde ise bir miktar azalma söz konusu olmuştur.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada,  $a\text{-CN}_x$  ince filmler sentezlenmiş ve filmlerin optiksel, elektriksel, yapısal, morfolojik özellikleri incelenmiştir.  $a\text{-CN}_x$  ince filmler elektron siklotron rezonans kimyasal buhar depolama sistemi aracılığıyla cam ve silisyum alt tabanlar üzerine depolanmıştır. Düşük  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  gaz akış oranlarında depolanan film serisinde depolama süresi bir saat olarak belirlenmişken, yüksek  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  gaz akış oranlarında depolanan film serisinde azotun karbonu dağıtma eğiliminden ötürü depolama süresi dört saate çıkarılmıştır. Filmlerin optik geçirgenliğinin dalga boyuna göre değişiminden yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Bütün örneklerin geçirgenliğinin % 90'lar civarında olduğu görülmüştür. Düşük  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  gaz akış oranlarında depolanan serinin  $E_g$  değerleri sırasıyla 2.20, 2.17, 2.05, 1.92 eV olarak tahmin edilmiştir. Azot gaz akış oranındaki artışın yasak enerji aralığını daralttığı gözlenmiştir. Yapı içerisine giren azot  $sp^2$  kümelerinin sayılarını ve boyutlarını arttırarak yasak enerji aralığını daraltmaktadır. Fermi seviyesine  $sp^3$  fazından daha yakın olan  $sp^2$  fazının  $\pi$  durumları, değerlik ve iletim bantlarını birbirine bağlar ve böylece optoelektrik özellikleri kontrol eder. Azot miktarındaki artışla beraber optik bant aralığının azalması, boyutları büyüyen  $sp^2$  kümelerindeki  $\pi/\pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Yüksek  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  gaz akış oranlarında depolanan film serisinde de azot artışının  $E_g$  değerlerini bir miktar düşürdüğü görülmüş ve  $E_g$  değerleri sırasıyla 2.82, 2.8, 2.7, 2.5 eV olarak tahmin edilmiştir.

Her iki film serisinde de yapı içerisindeki azot miktarının artışının elektriksel iletkenliği artırdığı ve öz direnç değerlerini bir miktar azalttığı görülmüştür. Bu durum, azot oranı arttıkça büyüyen  $sp^2$  kümelerinin içindeki  $\pi/\pi^*$  durumlarında elektronların daha fazla yol alabilmelerinin iletkenliği artırdığı şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca Hall ölçümü sonucunda filmlerin hepsinin n tipi olduğu tespit edilmiştir. Filmlerin morfolojik özellikleri AFM analiziyle belirlenmiştir. Tüm filmlerin yüzey pürüzlülük değerlerinin düşük olduğu ve filmlerin yüzeye homojen ve düzgün kaplandığı görülmüştür. Azot artışının yüzey pürüzlülük değerlerini daha da azalttığı ve filmleri iyi birer yüzey kaplama malzemesi olmaya aday hale getirdiği anlaşılmıştır.

Filmlerin yapısal analizi Raman, FTIR ve XPS ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Düşük  $N_2/CH_4$  gaz akış oranlarında depolanan film serisinin N/C oranlarının 0.12'den 0.25'e çıktığı görülmüştür. Her bir örneğin C1s ve N1s spektrumları Gaussian eğrileriyle dekonvole edilerek  $sp^2$  C=C,  $sp^2$  C=N,  $sp^3$  C-N piklerine ayrılmış ve her pikin altında kalan alan göz önünde bulundurularak filmlerin  $sp^2/sp^3$  oranları hesaplanmıştır. Yapı içerisinde giren azot miktarı arttıkça  $sp^2$  bağ oluşumunun arttığı ve bazı  $sp^3$  bağlarının da  $sp^2$  fazına dönüştüğü görülmüştür. Azot içeriği arttıkça filmler daha grafitik yapı göstermiştir.

Tüm örneklerin Raman spektrumlarında yaklaşık  $1300\text{ cm}^{-1}$  ile  $1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş bir pik yer almaktadır. Bu pikler Gaussian eğrisiyle fit edilerek G piki konumu, G piki yarı maksimum genişliği ve D ve G piklerinin şiddet oranları ( $I_D/I_G$ ) belirlenmiştir. Azot artışıyla birlikte G pikinin  $1423\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1426\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı ve G piki yarı maksimum değerinin  $112.6$ 'dan  $110.2$ 'ye düştüğü görülmüştür.  $I_D/I_G$  oranının ise  $0.891$  değerinden  $0.997$  değerine yükseldiği tespit edilmiştir. Raman analizi sonuçları da XPS sonuçlarını destekler niteliktedir. G pikindeki yüksek dalga sayısı değerlerine kayma ve  $I_D/I_G$  değerlerindeki artış, azot miktarındaki artışın film içeriğindeki  $sp^2$  fazının artmasına yol açtığını göstermektedir. G piki yarı maksimum değerinin azalması örneklerin daha düzenli bir grafitik yapıya dönüşme eğiliminde olduğuna işaret etmektedir. Örneklerin FT-IR spektrumunda  $1000-1800\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen yoğun ve geniş bant, birbirinden ayırt edilmesi zor olan C-C, C=C, C-N, C=N bağlarını işaret etmektedir.  $1000-1150\text{ cm}^{-1}$  ve  $1100-1300\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındaki bantlar sırasıyla  $sp^3$  C-N,  $sp^3$  C-C bağlarına aittir. Azot miktarının artmasıyla  $1100-1300\text{ cm}^{-1}$  bandının katkısının azaldığı görülmektedir.  $1550\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik C=N bağlarıyla ilgilidir. Daha çok azot içeren örneklerde daha belirgin olan  $1680\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C=C ve C=N bağlarının her ikisini de temsil etmektedir. FTIR analizi sonuçları da yapı içerisindeki azot içeriğinin artışıyla  $sp^2/sp^3$  oranında artış olduğuna işaret ederek XPS ve Raman sonuçlarını desteklemektedir.

Yüksek  $N_2/CH_4$  gaz akış oranlarında depolanan film serisinde XPS ve Raman ölçümleri sonucunda azotun karbonla bağ yaparak yapı içerisine dahil olup a-CN<sub>x</sub> filmler oluşturduğu görülmüştür. Elde edilen numunelerin N/C oranları azot

akışındaki artışla birlikte 0.09 ile 0.13 aralığında artış göstermiştir. Elde edilen stokiyometrik oranlar  $C_3N_4$  bileşiğinin stokiyometrik oranı olan 1.33 değerinin çok altındadır. Azot  $sp^2$  bağları oluşumunu destekler ve katı içerisinde bile  $N_2$  olarak birleşme eğilimindedir. Raman analizi sonucunda da azotun daha çok pirol, piridin, nitril bağları yaptığı görülmüştür. Ayrıca azot karbon atomlarını dağlama özelliğine sahiptir. Bu özelliğinden ötürü yapı içerisindeki karbonları CN bileşikleri şeklinde sökmüştür (Robertson, 2002). Elde edilen  $a-CN_x$  filmler güzel optiksel, elektriksel, yüzeysel ve mekanik özellikler göstermekle birlikte N/C oranı daha yüksek olan filmler üretmek istenirse azot atomlarının nitril bağları oluşturmasının ve karbonları dağlamasının önüne geçilerek daha çok yapı içerisine dahil olması amacıyla alt taban pozitif DC ön gerilim uygulanarak azot ve karbon iyonları film yüzeyine çekilebilir ayrıca bu yöntemle hidrojen içeriği de azaltılabilir.



## KAYNAKLAR

- A.C. FERRARÌ, J. ROBERTSON, 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61:14095.
- ABD EL-KADER, F.H., MOHARRAM, M.A., KHAFAGÌA, M.G., MAMDOUH, F., 2012. Influence of the nitrogen content on the optical properties of CN<sub>x</sub> films. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97:1115-1119.
- ADHIKARI, S., ADHIKARY, S., OMER, A.M.M., RUSOP, M., UCHIDA, H., SOGA, T., UMENO, M., 2005. Synthesis of nitrogen incorporated diamond-like carbon thin films using microwave surface-wave plasma CVD. *Diamond and Related Materials*, 14:1824-1827.
- AHLATÇI, H., 1999. Elmas ince filmlerin üretimi, modifikasyonu ve kullanım alanları. *Metalurji* 23(122).
- AISENBERG, S., CHABOT R., 1971. Ion beam deposition of thin films of. Diamond-like carbon. *Applied Physics*, 42:2953.
- AKAR., İ., 2011. Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-kloro-8-hidroksikinolin ve Zn ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Kilis, 14s.
- ANGUS., J.C., KOIDL, P. DOMITY, S., 1986. Plasma Deposited Thin Films, CRC Press, 90s.
- AONO, M., HARATA, T., KITAZAWA, N., WATANABE, Y., 2014. Reversible photo-induced deformation of amorphous carbon nitride thin films. *Diamond and Related Materials*, 41:20-24.
- ARYAL, H.R., ADHIKARI, S., GHIMIRE, D.C., UCHIDA, H., UMENO, M., 2007. Argon gas dilution effect on the properties of amorphous carbon nitride thin films. *Diamond and Related Materials*, 16:1269-1272.
- AYGÜN, E., ZENGİN, D. M., 1994, *Kuantum Fiziği*, Bilim Yayınevi, 304s, Ankara.
- BAI, X., CAO, C., 2010. Synthesis of hollow carbon nitride microspheres by an electrodeposition method. *Applied Surface Science*, 256:2327-2331.



- BANERJEE, I., KUMARI, N., SINGH, A.K., KUMAR, M., LAHA, P., PANDA, A.B., PABI, S.K., BARHAI, P.K., MAHAPATRA, S.K., 2010. Influence of RF power on the electrical and mechanical properties of nano-structured carbon nitride thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 518:7240-7244.
- BEWİLOGUA, K., HOFMANN, D., 2014. History of diamond-like carbon films: From first experiments to worldwide applications. *Surface & Coatings Technology*, 242: 214-225.
- BOUCHET-FABRE, B., FERNANDEZ, V., GOHIER, A. PARENT, P., LAFFON, C., ANGLERAUD, B., TESSİER, P.Y., MINEA, T.M., 2009. Temperature effect on the nitrogen insertion in carbon nitride films deposited by ECR. *Diamond & Related Materials*, 18:1091-1097.
- BOUTROY, N., PERNEL, Y., RIUS, J.M., AUGER, F., BARDELEBEN, H.J., CANTIN, J.L., ABEL, F., ZEINERT, A., CASIRAGHI, C., FERRARI, A.C., ROBERTSON, J., 2006. Hydrogenated amorphous carbon film coating of PET bottles for gas diffusion barriers. *Diamond Relat. Mater.*, 15: 921.
- CASİRAGHI, C., ROBERTSON, J., FERRARI, A.C., 2007. Diamond-like carbon for data and beer storage. *Materials Today*, 10:45-53.
- CHAMPI, A., MARQUES, F.C., 2012. Thermal expansion coefficient, mechanical and structural properties of hydrogenated carbon nitrides. *Diamond & Related Materials*, 25:124-127.
- ÇÖREKÇİ, S., 2008. Grup III-V bileşik yarıiletkenlerde AFM yüzey karakterizasyonu. Gazi. Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 103s.
- DERRADJI, N.E., MAHDJOUBI, M.L., BELKHIR, H., MUMUMBILA, N., ANGLERAUD, N., TESSİER, P.Y., 2005. Nitrogen effect on the electrical properties of CN<sub>x</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 482:258-263.
- ERSÖZ, A., 2010. Aletli Analiz. Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 370s.
- FERRARI, C., 2003. *Phys. Rev. B*, 67: 155306.
- G. SOCRATES, 1994. *Infrared characteristic group frequencies*, 2nd Edition, Wiley, Chichester.

- GUO, J., ZHANG, J., ZHAO, C., ZHANG, J., ZHANG, Z., 2011. Influence of temperature on structure as well as adhesion and friction and wear behavior of hydrogenated carbon nitride films prepared on silicon substrate. *Applied Surface Science*, 258:791-799.
- GUPTA, R.K., AL-GHAMDI, A.A., EL-TANTAWY, F., FAROOQ, W.A.YAKUPHANOGLU, F., 2014. Novel photosensor based on carbon nitride thin films. *Materials Letters*, 134:149-151.
- GUTENSOHN, K., BEYTHIEN, C., BAU, J., FENNER, T., GREWE, P., KOESTER, R., PADMANABAN, K., KUEHNL, P., 2000. In vitro analyses of diamond-like carbon coated stents: Reduction of metal ion release, platelet activation, and thrombogenicity. *Thromb Res*, 99(6):577-585.
- HAO, J., XU, T., LIU, W., 2005. Effect of deposition pressure on microstructure and properties of hydrogenated carbon nitride films prepared by DC-RF-PECVD. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351:3671-3676.
- HAUERT, R., 2004. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications. *Tribology International*, 37:991-1003.
- HUANG, Z.H., YANG, B., LIU, C.S., GUO, L.P., FAN, X.J., FU, D.J., 2007. Effect of annealing on the composition, structure and mechanical properties of carbon nitride films deposited by middle-frequency magnetron sputtering. *Materials Letters*, 61:3443-3445.
- KAROUI, M.B., GHARBI, R., ELZAYED, N., FATHALLAH, M., TRESSO, E., 2009. Microstructural and electrical properties of amorphous carbon nitride. *Physics Procedia*, 2:873-879.
- KESİK, B., 2011. Elektron Siklotron Rezonans Mikrodalga Plazma (ECR-MP) Sistemi ile Yarıiletken Karbon Bileşiklerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Adana, 81s.

- KIM, S., CHOI, C.M., LEE, K.M., HAHN, Y., 2010. Optical, mechanical and etch properties of amorphous carbon nitride films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition at room temperature. *Synthetic Metals*, 160:2442-2446.
- KLEIMENOV, E., 2005. High-pressure X-ray photoelectron spectroscopy applied to vanadium phosphorus oxide catalysts under reaction conditions. aus St. Petersburg,-Master of Science, in Physics, Berlin.
- KOBAYASHI, S., OHGOE, Y., OZEKI, K., SATO, K., SUMIYA, T., HIRAKURI, K.K., AOKI, H., 2005. Diamond-like carbon coatings on orthodontic archwires. *Diamond Relat Mater*, 14:1094–1097.
- KURT J. LESKER Company, 1954. Vacuum products catalog, Germany, section 11,46s.
- LAGRINI, A., CHARVET, S., BENLAHSEN, M., DEBIEMME-CHOUVY, C., DESLOUIS, C., CACHET, H., 2005. Microstructure and electronic investigations of carbon nitride films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 482:41-44.
- LIU, A. Y., COHEN, M.L., 1989. Prediction of New Low Compressibility Solids. *Science*, 245:841-842.
- MAHTANI, P., 2010. Optical and Structural Characterization of Amorphous Carbon Films. University of Toronto, Department of Electrical and Computer Engineering, Yüksek Lisans Tezi, 1-2 s.
- MEYER, R. J., 1972. Introduction to Classical and Modern Optics. Prentice-Hall, 471- 478.
- MOHAMED, S.H., EL-HOSSARY, F.M., GAMAL, G.A., KAHLID, M.M., 2010. Optical properties of plasma deposited amorphous carbon nitride films on polymer substrates. *Physica B: Condensed Matter*, 405:254-257.
- MOTT, N. F., ve DAVIS E. A., 1979, Electronic Process in Noncrystalline Materials. Clarendon Press, Inc. Oxford, 273-274.

- N. DWİVEDİ, S. KUMAR, G.H.K. MALİK, C.M.S. RAUTHAN, O.S. PANWAR, 2011. Correlation of  $sp^3$  and  $sp^2$  fraction of carbon with electrical, optical and nano-mechanical properties of argon-diluted diamond-like carbon films. *Appl. Surf. Sci.*, 257: 6804–6810.
- OTHMAN, M., RITIKOS, R., KHANIS, N.H., ABDUL RASHID, N.M., ABDULRAHMAN, S., AB GANI, A.M., MUHAMAD, M.R., 2011. Effects of rf power on the structural properties of carbon nitride thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 519:4981-4986.
- OURA, K., LİFSHİTSİ, V. G., SARANİN, A. A., ZOTOV, A. V., KATAYAMA, M., 2003. “Surface science”, *Springer, Berlin*, 166, 229, 378, 382.
- ÖZGÜR, Ü., ALİVOV, Ya. I., LİU, C., TEKE, A., RESHCHİKOV, M. A., DOĞAN, S., AVRUTİN, V., CHO, S. J., ve MORKOÇ, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices *Journal of applied physics* 98, 041301.
- ÖZGÜVEN, Y., 2006. Doğada Nadir Bulunan Toprak Metal Tuzlarının Denge Yapısı. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Edirne, 20s.
- ÖZKÖMÜR, A., 2008. Elmas benzeri karbon kaplamanın implant üstyapı parçaları arası galvanik korozyona etkinliğinin incelenmesi. Ç. Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 1-103.
- PANKOVE, J. I., 1971. *Optical Process in Semiconductors*. Dover Publications, Inc. New York, 422s.
- PAPATHEODOROU., G. N., 2002. *Light Scattering from Molten Salts: Structure and Dynamics*. Kluwer Academic Publisher, 47-106.
- PAUW, L.J., 1958. *Philips Res. Rep.*, 13:1.
- RAMAN, C.V., KRISHNAN, K.S., 1928. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121: 501.
- RAY, S.C., MBIOMBI, W., PAPAKONSTANTINOU, P., 2014. Electrical and electronic properties of nitrogen doped amorphous carbon (a-CN<sub>x</sub>) thin films. *Current Applied Physics*, 14:1845-1848.

- ROBERTSON, J., 2002. Diamond- like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, 37:129-281.
- ROY, S.S., MCCANN, R., PAPAKONSTANTINO, P., MAGUIRE, P., MCLAUGHIN, J.A., 2005. The structure of amorphous carbon nitride films using a combined study of NEXAFS, XPS and Raman spectroscopies. *Thin Solid Films*, 482:145-150.
- S.H. KİM, C.M. CHOİ, K.M. LEE, Y.-B. HAHN, 2010. Optical, mechanical and etch properties of amorphous carbon nitride films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition at room temperature. *Synthetic Met.*, 160:2442–2446.
- SCHERRER, P., 1918. *Göttinger Nachrichten Gesell.*, 98s.
- SIEGBAHN, K., 1970. *Philosophical Transactions. Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences* 268:33.
- SLEPTSOV, V.V., ELINSON, V.M., SIMAKINA, N.V., LAYMIN, A.N., TSYGANKOV, I.V., KIVAEV, A.A., MUSINA, A.D., 1996. Ophthalmological application of contact lenses modified by means of ionassisted carbonfilms. *Diamond Relat Mater*, 5:483–485.
- ŞİŞMAN, İ., 2006. CdS, CdSe ve CdTe bileşik yarıiletken ince filmlerinin aynı çözeltilerden elektrokimyasal olarak Au (111) elektrodu üzerinde büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu, 201s.
- T. YASUHIKO HAYASHI, T. KAMIŌ, K. SOGA, T. JIMBO KANEKO, 2005. Efficient nitrogen incorporation into amorphous carbon films by double beam method. *Diam. Relat.Mater.*, 14: 970–974.
- TREUTLER, C.P.O., 2005. Industrial use of plasma-deposited coatings for components of automotive fuel injection systems. *Surface & Coatings Technology*, 200.1969-1975.
- UDDIN, M.N., YANG, Y.S., 2013. Formation of nano-crystalline C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films on stainless steel from hexamethylenetetramine and urea using simple sol–gel method. *Thin Solid Films*, 548:27-33.
- V. MENNELLA, G. MONACO, L. COLANGELL, E. BUSSOLETIT, 1995. Raman spectra of carbon-based materials excited at 1064 nm. *Carbon*, 33:115-121.

- WANG, C., YANG, S., ZHANG, J., 2014. Correlation between nitrogen incorporation and structural modification of hydrogenated carbon nitride films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354:1608-1614.
- WANG, P., TAKENO, T., ADACHI, K., MIKI, H., TAKAGI, T., 2012. Preparation and tribological characterization of amorphous carbon nitride coatings in a RF PECVD–DC PVD hybrid coating process. *Applied Surface Science*, 258:6576-6582.
- WEI, S., TIANMIN, S., 2012. Investigation of carbon nitride films deposited by ion beam-assisted deposition with low bombarding energy of N ions. *Materials Chemistry and Physics*, 135:733-737.
- WU, Y., WU, S., 2010. Effect of chamber pressure and hydrogen on the formation of  $C_3N_4$  films deposited on quartz substrates via MPCVD. *Journal of Alloys and Compounds*, 489:275-280.
- YILDIRIMCAN, S., 2011. Elektron Siklotron Rezonans Mikrodalga Plazma (ECR-MP) Sisteminin Optimizasyonu Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Adana, 14s.
- YUN, X., HSIAO, R.C., BOGY, D.B., BHATIA, C.S., 1997. Hardness and tribochemical evaluation of ultra-thin  $CH_x$  and  $CN_x$  overcoats. *IEEE Trans. Magn.*, 33: 938.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1 Ocak 1987 yılında Osmaniye’de doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimini Adana’da tamamladı. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında Çukurova Üniversitesi’nde bütünleşik doktora eğitimine başladı ve aynı yıl Araştırma Görevlisi oldu. 2016 Temmuz ayında doktora eğitimini tamamladı.