GAZİ ÜNİVERSİTESİ

Gazi

1926

# MAGNETRON PÜSKÜRTME SİSTEMİ İLE KAPLANAN BOR KARBÜR İNCE FİLMLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Damla Kübra YAZAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2023**

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Damla Kübra YAZAN

02/02/2023

MAGNETRON PÜSKÜRME SİSTEMİ İLE KAPLANAN BOR KARBÜR İNCE FİLMLERİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Damla Kübra YAZAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2023

ÖZET

Bor karbür, bor bileşikleri içinde pazar hacmi yüksek olan önemli bir bor ürünü olarak yer almaktadır. Bor karbür ileri teknolojik malzemeler arasında özel bir yere sahiptir. Yüksek sertliği, düşük yoğunluğu, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve yüksek nötron yakalama kapasitesi özellikleriyle birçok askeri ve sivil alanlarda kullanım alanı bulmaktadır. Sert ve hafif olması sebebiyle zırhlı muharebe araç zırhlarının güçlendirilmesinde kullanılır. Askeri alanda kullanılan uçak ve helikopterlerin mekanik bölümleri ve bu alanlarda çalışan kişilerin korunmasına yönelik zırhlandırılmasında yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır. Literatür incelendiğinde bor karbürün ince film formunda detaylı olarak çalışılmadığı görülmüştür. Bor karbür, püskürtme gibi atomik düzeyde kaplamanın uygulandığı ince film kaplama yöntemleriyle az çalışılmış malzemeler arasındadır. Bu tez çalışmasının amacı, kaplama parametrelerinin elde edilen bor karbür ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine olan etkilerini incelemektir. Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığında, 250 °C ve 450 °C olmak üzere üç farklı alttaş sıcaklığında ve dört farklı kalınlık değerinde eş-püskürtme tekniği ile n-Si ve cam alttaşlar üzerine bor karbür ince filmler kaplandı. Tavlama sıcaklığının ince filmlerde oluşturduğu etkiyi gözlemlemek amacıyla üretilen ince filmler 1000 °C tavlandı. Üretilen bor karbür ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik özellikleri XRD, AFM, FTIR spektrometresi ve UV-Vis spektrometresi kullanılarak belirlendi. Bor karbür filmlerin amorf yapıya sahip olduğu gözlendi. Alttaş sıcaklığının artmasıyla birlikte ince filmlerin optik geçirgenliğinin %55 'lerden %80 'lere artmış olduğu görüldü. Oda sıcaklığında kaplanan 150 nm kalınlıklı film N-1, 250 °C de kaplanan 75 nm kalınlıklı film N-2, 450 °C kaplanan 100 nm kalınlık film N-3 ve 450 °C kaplanan film 200 nm kalınlıklı film N-4 olarak adlandırıldı ve bu numunelerinin sırasıyla yasak bant enerji aralığı değerleri yaklaşık olarak 3,80 eV, 3,75 eV, 3,75 eV ve 3,65 eV bulundu.

Bilim Kodu : 20227

Anahtar Kelimeler : Bor karbür, püskürtme sistemi, ince film

Sayfa Adedi : 55

Danışman : Prof. Dr. Saime Şebnem AYDIN

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF BORON CARBIDE THIN FILM COATED WITH MAGNETRON SPUTTERING SYSTEM

(M. Sc. Thesis)

Damla Kübra YAZAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2023

ABSTRACT

Boron carbide is an important boron product with a high market volume among boron compounds. Boron carbide has a special place among high-tech materials. With its high hardness, low density, resistance to high temperatures and high neutron capture capacity, it finds use in many military and civilian areas. Because it is hard and light, it is used to strengthen the armor of armored combat vehicles. It is widely used in the armoring of the mechanical parts of aircraft and helicopters used in the military field and for the protection of people working in these fields. When the literature is examined, it has been seen that boron carbide has not been studied in thin film form in detail. Boron carbide is among the less studied materials with thin-film coating methods such as sputtering, where coating at atomic level is applied. The aim of this thesis is to examine the effects of coating parameters on the structural, morphological and optical properties of boron carbide thin films. In this thesis, boron carbide thin films were coated on n-Si and glass substrates by co-sputtering technique at room temperature, three different substrate temperatures, 250 °C and 450 °C, and four different thicknesses. In order to observe the effect of annealing temperature on thin films, the produced thin films were annealed at 1000 °C. The structural, morphological and optical properties of the produced boron carbide thin films were determined using XRD, AFM, FTIR spectrometry and UV-Vis spectrometry, respectively. It was observed that boron carbide films have amorphous structure. It was observed that the optical transmittance of thin films increased from 55% to 80% with the increase in substrate temperature. The 150 nm thick film coated at room temperature was named N-1, the 75 nm thick film coated at 250 °C was named N-2, the 100 nm thick film coated at 450 °C was named N-3, and the 200 nm thick film coated at 450 °C was named N-4 and the band gap values these samples were found to be approximately 3.80 eV, 3.75 eV, 3.75 eV and 3.65 eV.

Science Code : 20227

Key Words : Boron carbide, sputtering system, thin film

Page Number : 55

Supervisor : Prof. Dr. Saime Şebnem AYDIN

# TEŞEKKÜR

Öncelikle, tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Saime Şebnem AYDIN' a yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yönlendirmesi ve desteği için sonsuz teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilimsel katkı ve yardımlarıyla beni yönlendirerek çalışmalarım için gerekli imkânı sağlayan, yoğun çalışma temposuna rağmen desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca deneyim ve tecrübelerini paylaşan, ilgi, hoşgörü ve yardımları için değerli hocam Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK' e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarıyla beni destekleyen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezindeki değerli hocalarım ve çalışma arkadaşlarımın her birine ayrı ayrı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sevgilerini, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her daim yanımda olan, varlıklarına şükrettiğim babam Hayrettin IRMAK' a, annem Türkan IRMAK' a, ablam Fatma KARA' ya ve kardeşim Merve Gül IRMAK' a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Her zaman bana inanan, desteğini ve sevgisini esirgemeyen sevgilim, eşim, yol arkadaşım Burak Okan YAZAN' a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu çalışma 2016K121220 ve 2019K12-149045 nolu projeler ile Türkiye Cumhuriyeti Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

ÖZET ..... iv

ABSTRACT ..... v

TEŞEKKÜR..... vi

İÇİNDEKİLER ..... vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ..... ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ ..... x

RESİMLERİN LİSTESİ ..... xii

SİMGELER VE KISALTMALAR..... xiii

1. GİRİŞ..... 1

2. BOR ..... 5

2.1. Bor Elementi ..... 5

3. BOR KARBÜR..... 9

3.1. Bor Karbür Yapısı ..... 9

3.2. Bor Karbür İnce Filmlerin Üretim Teknikleri ..... 12

3.2.1. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)..... 12

3.2.2. Termiyonik vakum ark (TVA)..... 13

3.2.3. Darbeli lazer biriktirme (PLD)..... 14

3.2.4. İyon demeti biriktirme (IBD)..... 15

3.2.5. Püskürtme (Sputtering) tekniği ..... 16

4. KULLANILAN YÖNTEMLER VE DENEYSEL SİSTEMLER..... 21

4.1. Eş-Püskürtme Sistemi ..... 21

4.2. Karakterizasyon Sistemleri ..... 23

4.2.1. X- ışını kırınımı..... 23

**Sayfa**

4.2.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ..... 25

4.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ..... 27

4.2.4. UV-Vis spektrometresi ..... 28

4.2.5. Profilometre ..... 30

4.2.6. Difüzyon fırını sistemi ..... 31

5. BOR KARBÜR İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI ..... 33

5.1. Bor Karbür İnce Filmlerin Üretilmesi ..... 33

5.1.1. Alttaş hazırlama ve temizleme işlemi ..... 33

5.1.2. Bor karbür ince filmlerin eş-püskürtme sistemi ile üretimi ..... 33

5.2. Bor Karbür İnce Filmlerin Karakterizasyonları ..... 34

5.2.1. XRD analizleri ..... 34

5.2.2. AFM analizleri ..... 37

5.2.3. FTIR analizleri ..... 40

5.2.4. UV-Vis analizleri ..... 42

6. SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 47

KAYNAKLAR ..... 49

ÖZGEÇMİŞ ..... 55

# ÇİZELGELERİN LİSTESİ

**Çizelge** **Sayfa**

Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik yapısı……... 5

Çizelge 2.2. Bor elementinin fiziksel özellikleri……... 7

Çizelge 3.1. Bor karbür fiziksel ve kimyasal özellikleri ..... 9

Çizelge 5.1. Bor karbür ince filmlerin kaplama parametreleri ..... 34

Çizelge 5.2. Bor karbür ince filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS) değerleri ..... 37

# ŞEKİLLERİN LİSTESİ

**Şekil** **Sayfa**

Şekil 2.1. Bor elementinin kristal yapısı…….……. 6

Şekil 3.1. Bor karbürün kristal yapısı ..... 10

Şekil 3.2. B-C faz diyagramı..... 12

Şekil 3.3. Kimyasal buhar biriktirme tekniği ..... 13

Şekil 3.4. Termiyonik vakum ark (TVA) tekniği ..... 14

Şekil 3.5. Darbeli lazer biriktirme (PLD) tekniği ..... 15

Şekil 3.6. İyon demeti biriktirme (IBD) tekniği..... 16

Şekil 3.7. Püskürtme tekniğinin şematik gösterimi ..... 17

Şekil 3.8. DC püskürtme sisteminin şematik gösterimi ..... 18

Şekil 3.9. RF püskürtme sisteminin şematik gösterimi..... 19

Şekil 4.1. Eş-püskürtme sisteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi ..... 22

Şekil 4.2. Kristal düzlemde X-ışını kırınımı ..... 24

Şekil 4.3. AFM çalışma prensibinin şematik gösterimi ..... 26

Şekil 4.4. UV-Vis spektrometresinin çalışma prensibi ..... 29

Şekil 5.1. N-1 kodlu numunenin XRD desenleri ..... 35

Şekil 5.2. N-2 kodlu numunenin XRD desenleri ..... 35

Şekil 5.3. N-3 kodlu numunenin XRD desenleri ..... 36

Şekil 5.4. N-4 kodlu numunenin XRD desenleri ..... 36

Şekil 5.5. N-1 kodlu numunenin FTIR spektrumu ..... 40

Şekil 5.6. N-2 kodlu numunenin FTIR spektrumu ..... 40

Şekil 5.7. N-3 kodlu numunenin FTIR spektrumu ..... 41

Şekil 5.8. N-4 kodlu numunenin FTIR spektrumu ..... 41

**Şekil** **Sayfa**

Şekil 5.9. Bor karbür ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları ..... 42

Şekil 5.10. N-1 kodlu numunenin Tauc eğrisi ..... 43

Şekil 5.11. N-2 kodlu numunenin Tauc eğrisi ..... 43

Şekil 5.12. N-3 kodlu numunenin Tauc eğrisi ..... 44

Şekil 5.13. N-4 kodlu numunenin Tauc eğrisi ..... 44

# RESİMLERİN LİSTESİ

**Resim** **Sayfa**

Resim 4.1. Eş-püskürtme sistemi (Nanovak NVTS-500) ..... 23

Resim 4.2. XRD cihazı (APD 2000 PRO XRD kaynaklı) ..... 26

Resim 4.3. AFM sistemi (NanoMagnetics) ..... 27

Resim 4.4. FTIR spektrometresi (VERTEX 80) ..... 28

Resim 4.5. Uv-Vis spektrometresi (Perkin Elmer Lambda 2S) ..... 30

Resim 4.6. Profilometre sistemi (Veeco Dektak-150) ..... 31

Resim 4.7. Difüzyon fırını sistemi ..... 32

Resim 5.1. N-1 kodlu numunenin AFM görüntüleri ..... 38

Resim 5.2. N-2 kodlu numunenin AFM görüntüleri ..... 38

Resim 5.3. N-3 kodlu numunenin AFM görüntüleri ..... 39

Resim 5.4. N-4 kodlu numunenin AFM görüntüleri ..... 39

# SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| **Simgeler** | **Açıklamalar** |
|---|---|
| $\boldsymbol{\alpha}$ | Soğurma katsayısı |
| **Å** | Angström |
| **Ar** | Argon |
| $\mathbf{Ar^+}$ | Argon iyonu |
| $\boldsymbol{B}$ | Bor |
| $\boldsymbol{C}$ | Karbon |
| $°\boldsymbol{C}$ | Santigrat |
| $\boldsymbol{C-B-B}$ | Karbon- bor- bor atom zinciri |
| $\boldsymbol{C-B-C}$ | Karbon-bor- karbon atom zinciri |
| $\boldsymbol{Co}$ | Kobalt |
| $\boldsymbol{d}$ | Düzlemler arası uzaklık |
| $\boldsymbol{Eg}$ | Yasak enerji aralığı |
| $\boldsymbol{eV}$ | Elektron volt |
| $\boldsymbol{GPa}$ | Gigapascal |
| $\boldsymbol{hv}$ | Foton enerjisi |
| $\boldsymbol{k.b.}$ | Keyfi birim |
| **kV** | Kilovolt |
| $\boldsymbol{\lambda}$ | Dalga boyu |
| $\boldsymbol{mbar}$ | Milibar |
| $\boldsymbol{\mu m}$ | Mikrometre |
| $\boldsymbol{MPa}$ | Megapascal |
| $\boldsymbol{mTorr}$ | Militor |
| $\boldsymbol{nm}$ | Nanometre |
| $\boldsymbol{Si}$ | Silisyum |
| $\boldsymbol{\theta}$ | Bragg açısı |
| $\boldsymbol{W}$ | Watt |

| Kısaltmalar | Açıklamalar |
|---|---|
| **B-C** | Bor–Karbon Faz Diyagramı |
| **CVD** | Kimyasal buhar biriktirme |
| **DC** | Doğru akım |
| **FTIR** | Fourier dönüşümlü kızılötesi |
| **IBD** | İyon demeti biriktirme |
| **PVD** | Kimyasal buhar biriktirme |
| **PLD** | Darbeli lazer biriktirme |
| **RF** | Radyo frekans |
| **TVA** | Termiyonik vakum ark |
| **UV-Vis** | Morötesi görünür |
| **XRD** | X-ışını kırınımı |

# 1. GİRİŞ

Son yıllarda ileri teknoloji malzemeleri uzay, savunma, makine, otomotiv, enerji ve iletişim gibi teknolojilerde kullanılarak yaşamımızı gün geçtikçe kolaylaştırmaktadır.

Metal, seramik, polimer, cam ve kompozit maddeler yüksek teknik performansa, yüksek saflığa ve bilgi içeriğine sahip farklı endüstriyel üretimlerde uygulama alanı bulan ileri teknoloji malzemeler arasında yer alırlar. Gelişmekte olan sentez ve analiz yöntemleriyle beraber ileri teknoloji malzemeler ve bu malzemelerden elde edilen ürünlerin nano, mikro ve makro yapısı detaylı olarak incelenmektedir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde çevreye zarar vermeyen, daha verimli aygıtlar ve daha az enerjiyle çalışan aygıtlar geliştirilmektedir.

İnce film teknolojisi, katı olan malzemelerin iki boyutlu şekline dayanmaktadır. İdeal bir ince film şöyle tanımlanmaktadır; iki paralel düzlemle sınırlanmış olup x ve y olmak üzere iki yönde sonsuza dek uzanan fakat üçüncü yön olan z boyunca sınırlanmış, homojen katı bir malzemedir. İnce film, alttaş (substrat) adı verilen bir yüzey üzerinde molekül biriktirme işlemi ile oluşmaktadır. Film kalınlığı yani boyut, z yönü boyunca yaklaşık olarak bir mikron ($10^{-4}$ cm) değerinden daha ince bir şekildedir. Üretilen ince filmin kalınlık değeri, sınırlı bir elektonik taşıma işleminin ortalama serbest yolu değerini baz alarak sınırlanmalıdır. Kalınlık sınırı ince filmlerde bir nanometre değerinden birkaç mikrometre değerine kadar değişebilmektedir [1]. İnce film teknolojisine ilgi, 1940'lı yıllardan başlayarak günümüze kadar gelmiştir. Malzeme endüstrisinin temelini oluşturmakla beraber teknolojik ve bilimsel çalışmalarda da önemli bir yeri olan ince filmler en çok çalışılan araştırma konularından biri haline gelmiştir [2].

Yarıiletken malzemelerin merkezinde ince filmler vardır. Yarıiletken ince filmler bilgisayarlardan uydu haberleşme sistemlerine kadar çeşitli ileri teknolojik uygulamalarda hayatımızın her alanında yer almaktadır. Örneğin; diyotlar, transistörler, sensörler, güneş hücreleri, vb. gibi alanlarda kullanılır. Yarıiletken ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik özellikleri incelenerek daha kapsamlı ve farklı uygulama alanları geliştirilebilir. Elektronik yarıiletken cihazların ve optik kaplama sistemleri cihazlarının yapımında ince film teknolojisinden yararlanılmaktadır. Uygulama, karakterizasyon ve üretim, ince filmin

nerede kullanılacağı, hangi amaç doğrultusunda kullanılacağı kritik aşamalardandır. Bu aşamalardaki herhangi bir parametre değişikliği ince filme eşsiz özellikler kazandırır [3].

Bor karbür bileşiği oksit olmayan seramik malzemeler grubunda yer alan önemli bir yapı malzemesidir [4]. Yüksek elastiklik modülü, nötron yakalama kapasitesi, yüksek sertliği, düşük yoğunluk, yüksek termal kararlılığı ve yüksek sıcaklıklardaki termoelektrik davranışları bor karbürün önemli fizikokimyasal özellikleridir. Bundan dolayı da uzay, askeri, elektronik ve nükleer endüstrilerinde ileri teknoloji uygulamalarında önemli bir hammadde özelliği ile öne çıkmaktadır. Bu özellikleri bor karbürü zırh, katı yakıt, nötron soğurucu, refrakter, kompozit ve yüksek sertlikte aşındırıcı olarak çeşitli teknolojik uygulamalarda ve sanayi kollarında kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır [5].

Kapsamlı bir literatür araştırması, henüz bor karbür ince filmlerin ayrıntılı olarak incelenmediği göstermektedir. Özellikle film kaplama parametreleri, yüzey morfolojileri, mekanik, optik, elektronik özellikleri gibi farklı özellikler üzerindeki etkisi tam olarak belirlenememiştir.

Bor karbür ince filmler ve malzemeler farklı fazlarda ve farklı bileşimlerde üretilebilirler [6]. Bu nedenle bor karbür ($B_4C$) terimi, literatürde hem kararlı fazları hem de kararsız fazları temsil etmektedir. Bor karbür, %8 ile %20 arasında karbon bileşiminde 12 atomun ikosahedral şekilde dizildiği ve 3 atomdan meydana gelen bir zincirin de ikosahedralarını birbirine bağlayan rombohedral kafes yapısı ile tanımlanmaktadır [7]. Püskürtme (sputtering) tekniğiyle üretilen bor karbür ince filmler amorf yapı özelliği göstermektedir. Amorf ince filmlerin %50'den daha az karbon elementi içerdiğinde düzensiz rombohedral yapı gösterdiği literatürde bildirilmiştir [8, 9].

Bu tez çalışmasında günümüzde ileri teknolojinin bir malzemesi olan bor karbür ince filmlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlandı. Yapılan çalışmalar, bor karbür ince filmlere farklı kalınlık ve farklı alttaş sıcaklığı uygulanarak oluşturulan numuneleri içerdiğinden, bu farklıların numunelerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerine etkileri analiz edilerek değerlendirilmesi amacına yönelik olarak yürütüldü.

Yapılan bu tez çalışması aşağıdaki gibi düzenlendi: İkinci bölümde, bor elementi hakkında genel bilgiler verildi. Üçüncü bölümde, bor karbürün yapısı ve bor karbür ince filmlerin

üretim tekniklerinin kısa tanımları ve oluşturulan ince film yapılarına dair literatür örnekleri verildi. Dördüncü bölümde, bor karbür ince film üretiminde eş-püskürtme sistemi, yapısal özelliklerin karakterize edilmesi için X-ışını kırınımı (XRD), morfolojik özelliklerin belirlenmesi için atomik kuvvet mikroskobu (AFM), optik özelliklerini belirlemek için fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi ve UV-Vis spekrometresi analiz yöntemleri tanıtıldı. Beşinci bölümde, bor karbür ince filmlerin eş-püskürtme sistemi ile üretimi ve XRD, AFM, FTIR ve UV-Vis ölçümleri sonucunda numunelerin yapısal, morfolojik, optik özellikleri belirlendi. Altıncı bölümde, deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulguların yapısal, morfolojik ve optik analizlerinin sonuçları değerlendirildi.

Bu tez çalışmasında incelenen bor karbür ince film numuneleri Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Nanovak NVTS-500 eş-püskürtme sistemi kullanılarak üretildi. Numunelerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri, XRD, AFM, FTIR ve UV-Vis spektrometre sistemleri ile incelendi.

# 2. BOR

## 2.1. Bor Elementi

Bor elementi, 1808 yılında Gay Lussac, Baron L. J. Thenard ve Sir Humprey Davy tarafından keşfedilmiştir [10]. Tarihçesine bakıldığında bor, element olarak keşfedilmeden önce asırlardır farklı uygarlıklar tarafından kullanıldığı görülmektedir. Yaklaşık olarak 4 000 yıl önce, ilk defa Tibetliler tarafından kullanılmıştır. Çin ve Roma İmparatorlukları cam olarak, Babiller kıymetli eşyaları eritirken, Romalılar arena temizliğinde ve Mısırlılar ise mumyalama işlemlerinde olmak üzere çeşitli alanlarda kullanmışlardır [11].

Dünyada yaygın olarak bulunan 51. element bordur [11]. Bor periyodik cetvelin beşinci elementidir ve “B” simgesi ile gösterilir. Bor, karbon atomunun en yakın komşusudur ve IIIA grubunda en hafif metal ve ametal özelliği gösteren tek üyesidir [12]. Bor, doğada hiçbir zaman saf element halde bulunmaz. Amorf ve kristal formlarda (borik asit ve bor tuzları gibi) bulunur. Doğada yaklaşık olarak 230 çeşit bor minerali vardır. Boraks, turmalin, tinkal, kernit, razolit, kolemanit ve üleksit endüstriyel açıdan önemli bor mineralleridir. Bunlardan tinkal, üleksit ve kolemanit ülkemizde en çok bulunan bor mineralleridir. Eskişehir, Seyitgazi; Balıkesir-Bigadiç, Susurluk, Sındırgı; Bursa-Mustafakemalpaşa ve Kütahya-Emet ülkemizde bulunan bor yataklarıdır [11]. Bor elementinin atomik yapısı Çizelge 2.1’de verildi.

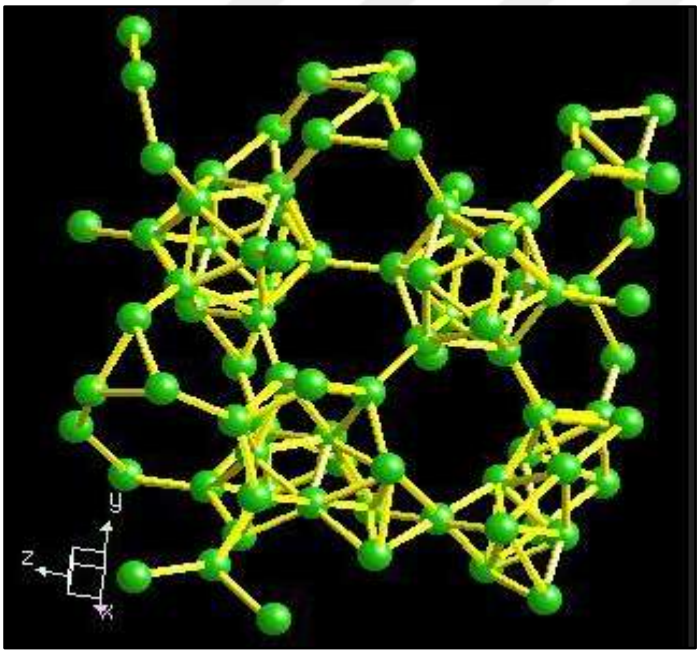
Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik yapısı [11]

| Atomik Özellikler | Değerler |
|---|---|
| Atomik Çapı | 1,17 Å |
| İyonik Çapı | 0,23 Å |
| Kristal yapısı | Rombohedral |
| Atomik Hacmi | 4,6 $cm^3$/mol |
| Elektron Sayısı(yüksüz) | 5 |
| Proton Sayısı | 5 |

Çizelge 2.1. (devam) Bor elementinin atomik yapısı [11]

| Atomik Özellikler | Değerler |
|---|---|
| Nötron Sayısı | 6 |
| Elektron Konfigürasyonu | $1s^2\ 2s^2\ p^1$ |
| Valans Elektronları | $2s^2\ p^1$ |

Atomik yapısına bakıldığında bor elementinin kristal yapısının rombohedral yapıda olduğu görülmektedir. Temel hal elektron dizilimi: $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ şeklindedir. Atomik bor üç değerlik elektronuna sahiptir. Kristal ve moleküler yapılarda atomik bor, boş bir p-orbitaline sahiptir. Bundan dolayı, bor bileşiklerinde elektron eksikliği oluşmaktadır. Bu durum malzeme dünyasında bor elementine önemli bir karakteristik özellik kazandırır. Bu özelliği temel bor katılarının yarıiletken bir davranış göstermesine sebep olmaktadır [13, 14, 15]. Bor elementinin kristal yapısı Şekil 2.1'de verildi.




Şekil 2.1. Bor elementinin kristal yapısı [16]

Bor yarıiletken bir malzemedir. Sıcaklık değeri arttıkça iletkenliği de artmaktadır. Yarı iletkenlik şöyle açıklanabilir. Elektronlar merkezi çekirdeğe sıkı bağlanmış bir şekildedir ve bundan dolayı serbest hale geçmeleri oldukça zordur. Sıcaklık değeri arttıkça da serbest hale gelirler ve böylelikle kristal içerisinde harekete geçmeye başlarlar. Sıcaklık değeri arttığı

için kristal örgüsünün titreşimi de artar. Burada direnç artmış olsa da serbest hale geçen elektron sayısı arttığından dolayı maddenin iletkenliği de artmış olur [17]. Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verildi.

Çizelge 2.2. Bor elementinin fiziksel özellikleri [18]

| Fiziksel Özellikler | Değerler |
|---|---|
| Görünüşü | Amorf bor - Kahverengi , Kristal bor-Siyah |
| Fiziksel durumu | Katı (Oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta) |
| Atom Kütlesi | 10,8 – 11 (g/mol) |
| Erime Noktası | 2070-2300 °C |
| Kaynama Noktası | 3727 – 3927 °C |
| Elastik modülü | 32 MPa |
| Yoğunluğu | 2,34 g/cm³ (Oda sıcaklığında) |

# 3. BOR KARBÜR

## 3.1. Bor Karbür Yapısı

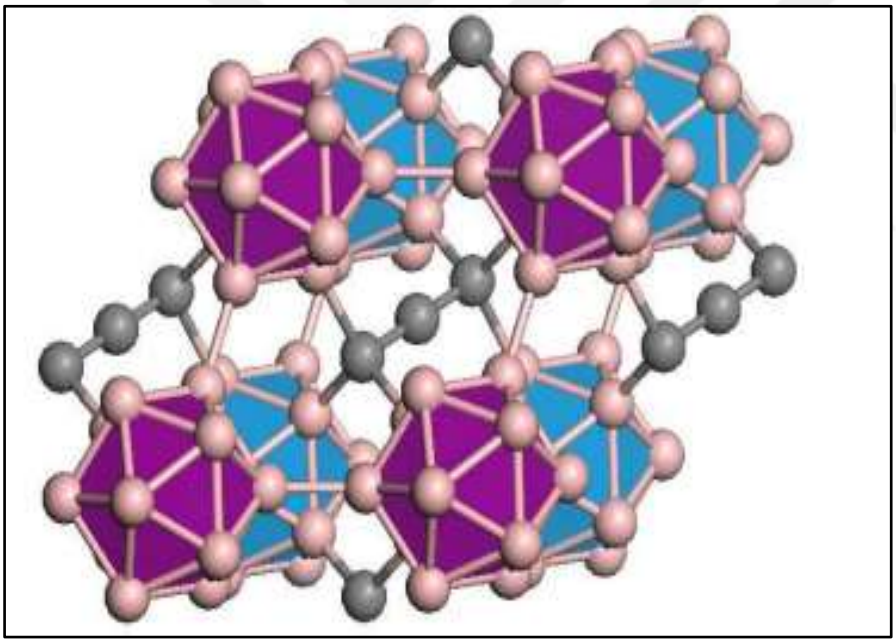
Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra en sert üçüncü malzemedir. Düşük yoğunluğu, yüksek sıcaklık, yüksek elastik modülü, optik, mekanik, elektronik ve tribolojik özellikleri, yüksek termal kararlılığının yanında yüksek nötron yakalama kapasitesi özellikleri teknolojik açıdan bor karbüre çok önemli bir malzeme özelliği kazandırırlar [19, 20]. Bor karbürün erime sıcaklığı yaklaşık olarak 2450 °C'dir. Yüksek sertlik ve dayanıklılık açısından da üstün özelliklere sahip olması bor karbürü önemli hale getirmektedir. Bor karbür, zırh malzemesi olarak kullanılan alüminyum oksitten daha iyi özelliklere sahiptir. Sertlik ve dayanıklılık/yoğunluk oranı askeri amaçlı uygulamalarda önemli olduğu için bu alanlarda bor karbürün yaygın bir kullanım alanı bulunmaktadır [21]. Çizelge 3.1'de Bor karbür fiziksel ve kimyasal özellikleri verildi.

Çizelge 3.1. Bor karbür fiziksel ve kimyasal özellikleri [22]

| Özellik | Parametre |
|---|---|
| Kimyasal formül | $B_{4,9}C$, $B_{4,3}C$, ($B_4C$) |
| Rengi | Siyah |
| Kristal yapısı | Rombohedral |
| Bor içeriği (%) | 77,83-79,47 |
| Molekül ağırlığı (g) | 54,17-58,50 |
| Özgül ağırlığı (g/cm$^3$) | 2,51 |
| Erime noktası $^oC$ | 2450 |
| Kaynama noktası $^oC$ | >3500 |
| Isı geçirgenliği (25 °C) W/mK | 35 |
| Young Modülü (GPa) | 450-470 |

Bor karbür, çok yüksek sıcaklık değerlerinde bile p-tipi yarıiletken özelliği gösteren bir malzemedir [23]. Uygun bant aralığı ile bor karbür son zamanlarda mikroelektronik endüstrisinde p-tipi yarıiletken olarak kullanım alanı bulmuştur [24].

Genel olarak bor karbür, birim hücre köşelerine yerleşmiş 12 ikosahedral atom içeren rombohedral yapıdadır. Bor ikosahedraları, konumlandığı bölge üzerinde direkt olarak bağlanmasının yanında aynı zamanda rombohedralin köşegeni üzerinde bulunan kovalent bağlarla bağlı 3 atom zinciri tarafından da bağlanmaktadırlar. İkosahedranın 12 atomu ve kovalent bağlarla bağlı olduğu 3 atom, 15 atomlu bir hücre oluşturur [25, 26]. Bor karbürün ortorombik ($B_8C$) ve tetragonal ($B_{48}C_3$, $B_{49}C_3$, $B_{50}C$, $B_{50}C_2$, $B_{51}C$) faz yapıları da vardır. Bu faz yapıları yarı kararlı faz yapısı gösterdikleri için faz diyagramlarında genellikle gösterilmezler [7]. Bor karbürün kristal yapısı Şekil 3.1'de verildi.

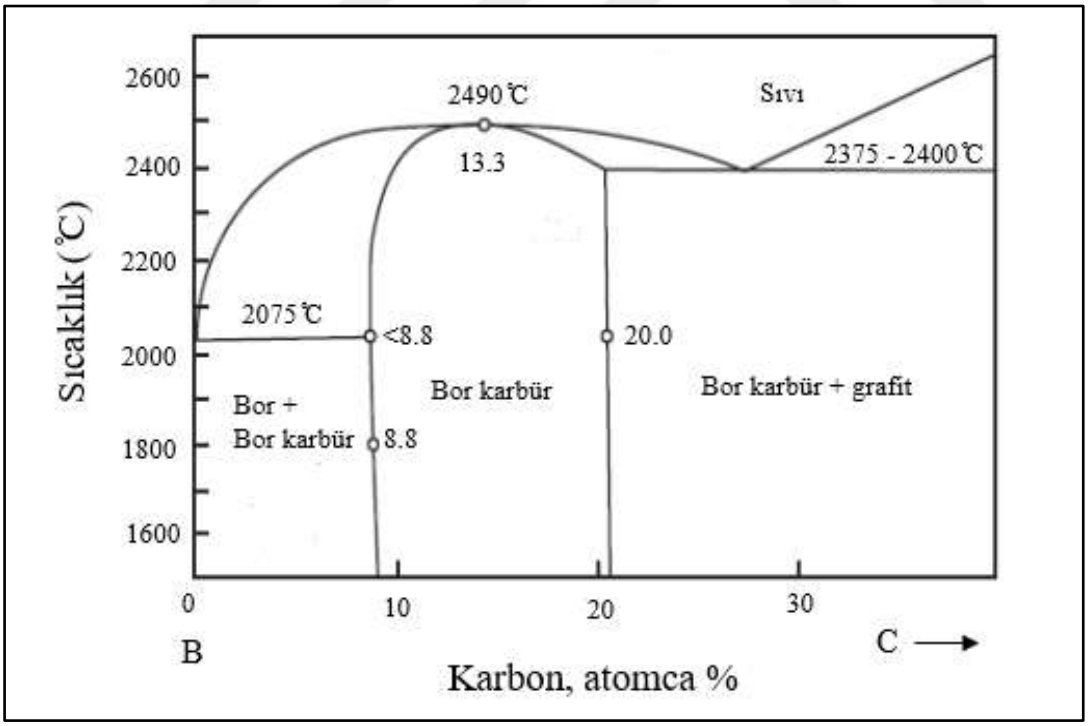


Şekil 3.1. Bor karbürün kristal yapısı [27]

B ve C atomları arasında bulunan bağlar bor karbürün kristal yapısının oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Bu bağlar bor karbür için istenilen özelliklerin elde edilmesini ve oluşum sürecini kapsayan karmaşıklıkları anlamlandırmada yardımcı olur. Bor karbür, %8.8'den %20'ye varan geniş bileşim aralığında rombohedral faz olarak yer almakta ve düzensiz bir malzeme olarak geçmektedir. Bunlar arasındaki bor karbür ($B_4C$) yüksek sıcaklık, düşük yoğunluk, yüksek sertlik, termal iletkenlik gibi birçok üstün bir özellliği vardır.

Bor karbür serbest karbon ile denge içindedir ve serbest karbonsuz bor karbürün sentezi oldukça zordur. Sadece $B_nC$ ve $B_nC$ + C ($4 < n < 10$) arasında sınırdır. Bor karbürdeki karbon bileşimleri yapıyı etkilemektedir ve bundan dolayı fazda bulunan B/C oranının kesin olarak bilinmesi önemli bir durumdur [28].

Bor karbürün yapısında B-B-B, C-B-B ve C-B-C olmak üzere üç atom zinciri bulunur. Karbon yoğunluğu bu atom zincirlerinin dağılımını belirlemektedir. Bor karbür ($B_4C$) genel yapısı %20 karbonun C-B-C zincirinden ve $B_{11}C$ ikosahedrasından oluşmaktadır. $B_{11}C$ ikosahedrasındaki yani bor bakımından zengin olan bileşimde karbon aynı kalır iken C-B-C zincirlerindeki bir karbon atomu bor atomu ile yer değiştirmektedir. C-B-B zinciri ve $B_{11}C$ ikosahedrası $B_{13}C_2$ bileşimine yakın bir yapıda bulunmaktadır. Karbon indirgenme sürecinde bazı $B_{11}C$ ikosahedraları $B_{12}$ ikosahedrası ile yer değiştir ve C-B-B zinciri aynı kalır. Üç atomlu zincirde bulunan C-C bağları, ikosahedrada bulunan B-B bağlarından kuvvetlidir ve ikosahedra içi bağlar, ikosahedralar arasında bulunan bağlardan daha kuvvetlidir [29]. B-C faz diyagramı Şekil 3.2'de verildi.




Şekil 3.2. B-C faz diyagramı [30]

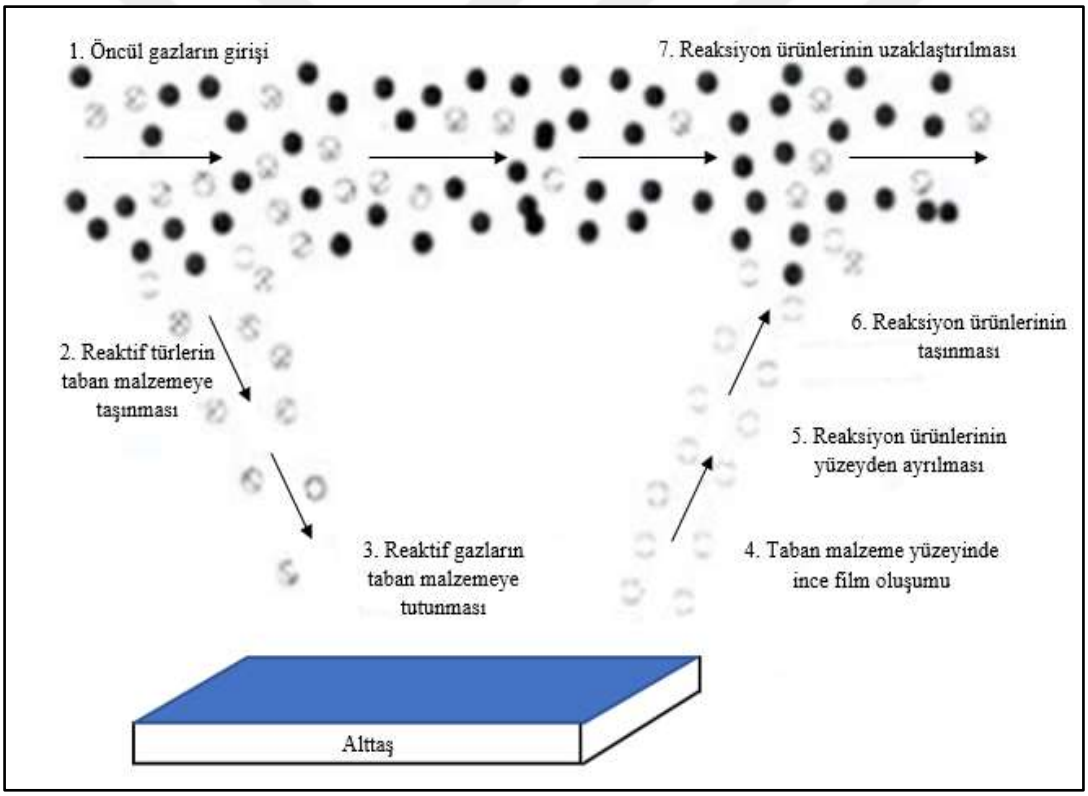
Faz diyagramına göre bor karbür, %8.8 ile %20 aralığında karbon içeren bir katı çözeltidir. Bu değerler yaklaşık olarak $B_{10.4}C$ (8.8 atomik %C) ile $B_4C$ (18.8 atomik %C) bileşikleri arasına denk gelir [4].

## 3.2. Bor Karbür İnce Filmlerin Üretim Teknikleri

Bor karbür ince filmlerin üretimleri için kullanılabilecek pek çok teknik vardır. Bunlar genel olarak; püskürtme (sputtering), kimyasal buhar biriktirme (CVD), termiyonik vakum ark (TVA), darbeli lazer biriktirme (PLD), iyon demeti biriktirme (IBD) gibi üretim tekniklerdir. Bu bölümde teknikler kısaca tanıtıldı.

### 3.2.1. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), buhar fazında bulunan kimyasal bir tepkimeden ısıtılmış alttaş üzerine katı bir malzemenin biriktirilmesi tekniğidir [31]. Kimyasal buhar biriktirme tekniğinin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verildi.

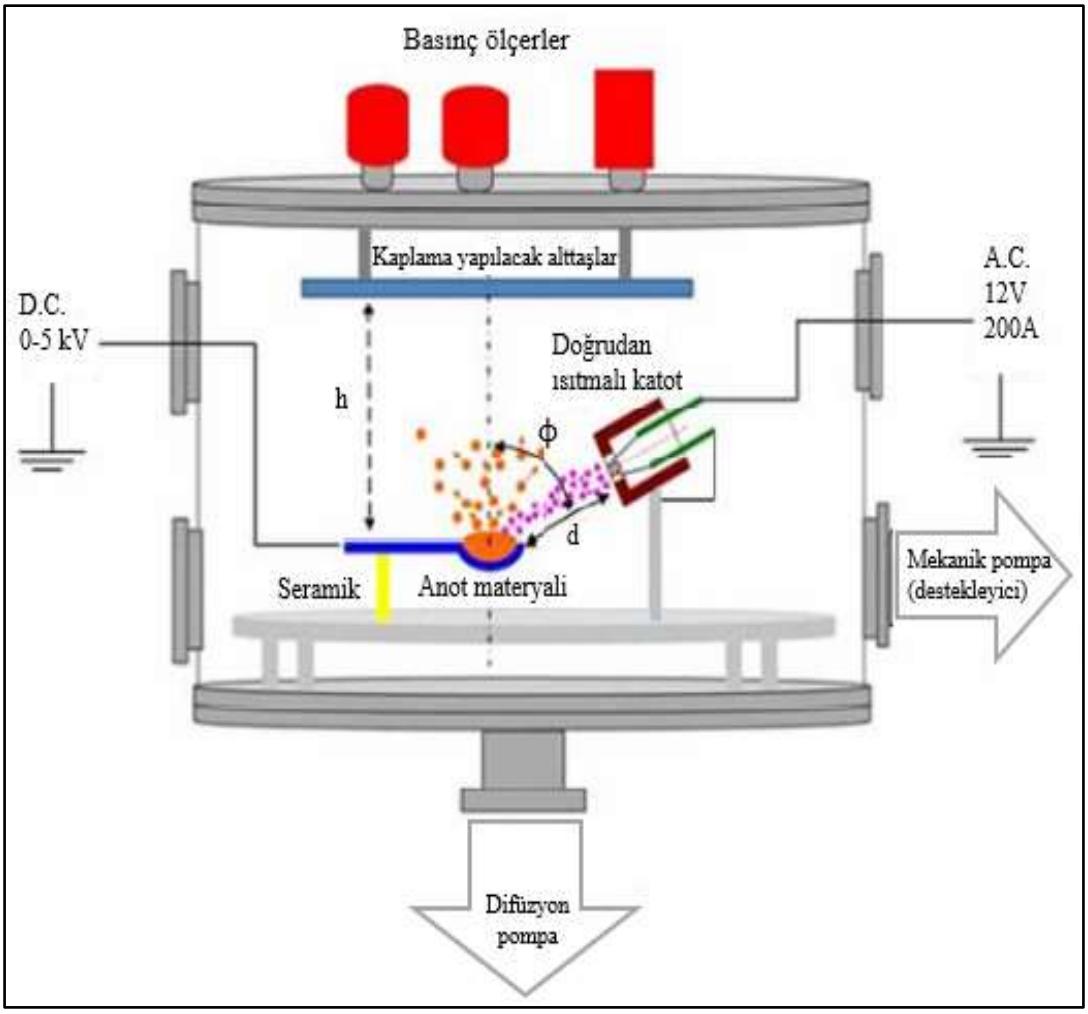



Şekil 3.3. Kimyasal buhar biriktirme tekniği [32]

CVD tekniğiyle farklı türde bor karbür ince filmler ($B_4C$, $B_{13}C_2$, $B_8C$, $B_{11}C$ vb.leri) biriktirilebilir. Literatürde, amorf bor karbür ince filmlerin düşük sıcaklıklarda yaklaşık olarak 500 °C civarında elde edildiğinden, kristal bor karbür ince filmlerin ise 1100 °C ve üzeri sıcaklıklarda elde edildiğinden söz edilmiştir [33].

### 3.2.2. Termiyonik vakum ark (TVA)

Termiyonik vakum ark (TVA), metal veya metal olmayan malzemenin vakum ortamı içerisinde ince film şeklinde üretilmesi için kullanılan bir kaplama tekniğidir. TVA tekniğinde, öncelikle ince filmi oluşturulmak istenen malzemelerin plazmalarının üretimi gerçekleşir. Üretimi gerçekleşen plazmaların bir malzeme üzerine biriktirilmesi prensibine göre çalışır [34]. Termiyonik vakum ark tekniğinin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verildi.

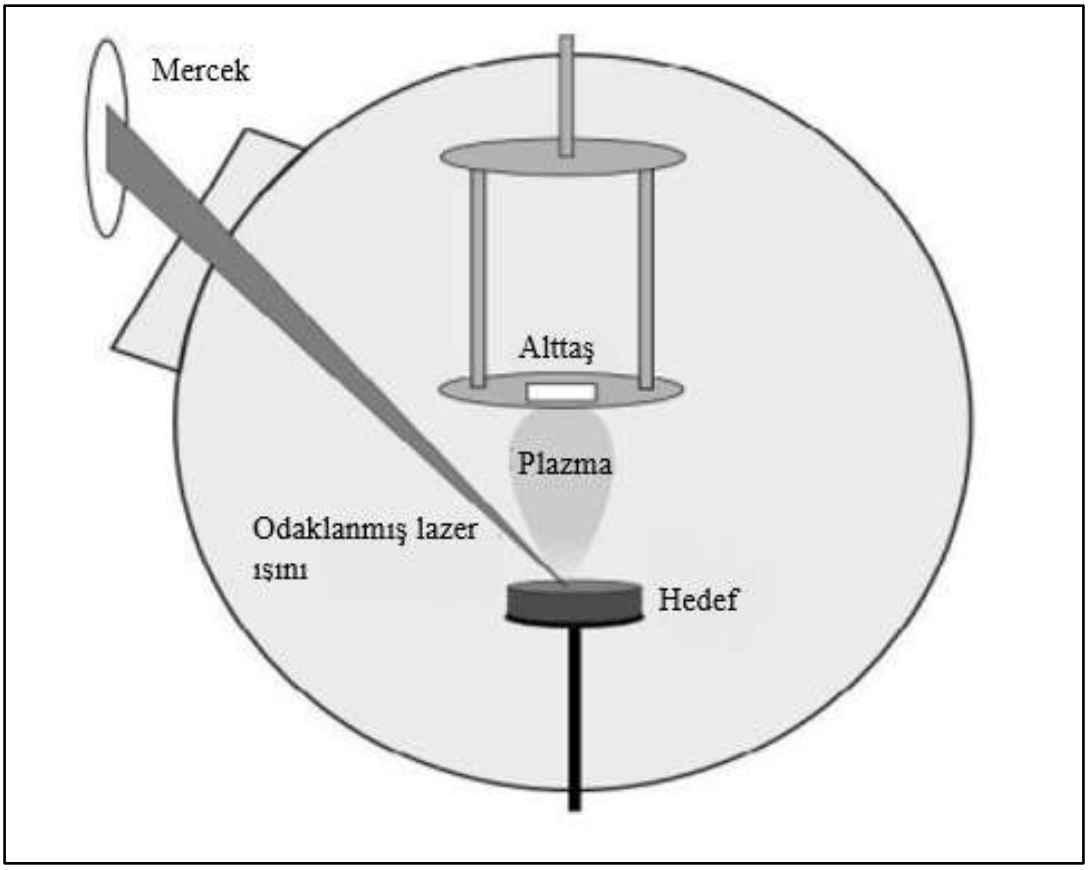



Şekil 3.4. Termiyonik vakum ark (TVA) tekniği [35]

TVA tekniğiyle erime sıcaklığı yüksek malzemeler ve farklı gazların plazmaları oluşturularak bu plazmalar yardımıyla pürüzsüz ve saf ince filmler üretilebilir [29]. Ağar, TVA tekniği ile 100 nm altında ve nano kristalize yapılarda bor karbür ince filmler elde edilebileceğini ileri sürmüştür [36].

### 3.2.3. Darbeli lazer biriktirme (PLD)

Darbeli lazer biriktirme (PLD) tekniği, bir vakum odası içerisinde bulunan hedef malzeme yüzeyine yüksek enerjili lazer ışını yönlendirilmesiyle yüzeyde plazma oluşur. Oluşan plazma içerisinde bulunan parçacıkların ısıtılmış alttaş üzerine ince film biriktirilir. PLD tekniği bu çalışma prensibine dayanır [37]. Darbeli lazer biriktirme tekniğinin şematik gösterimi Şekil 3.5'te verildi.



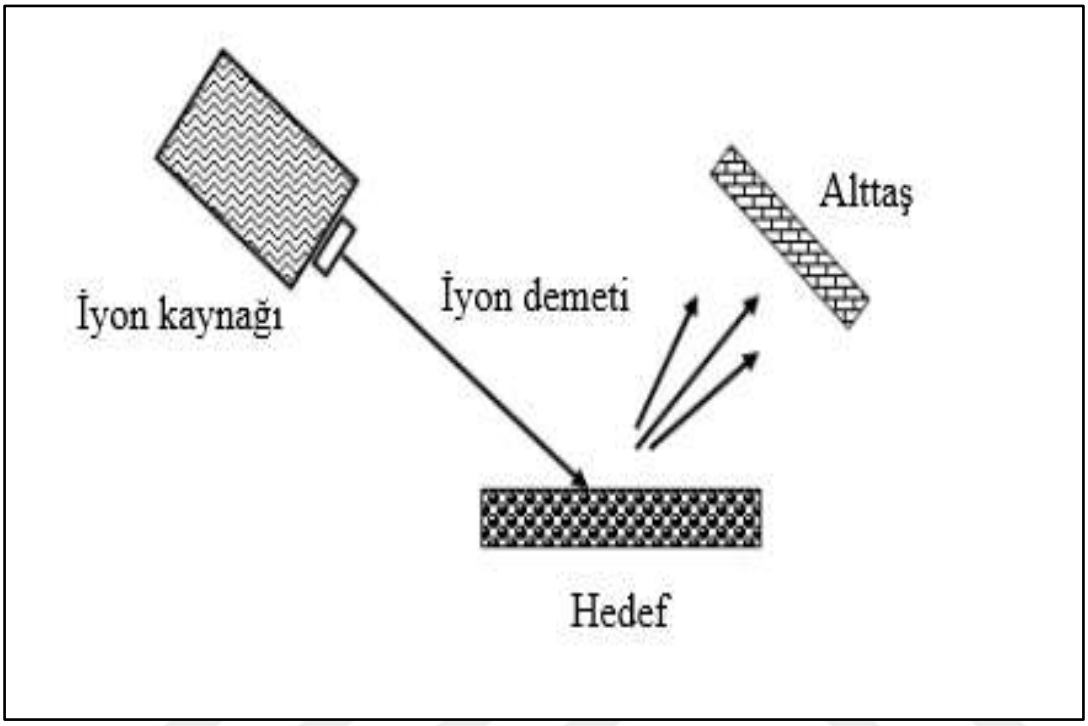

Şekil 3.5. Darbeli lazer biriktirme (PLD) tekniği [38]

PLD tekniğiyle bor karbür ince filmler biriktirilebilir. Bute ve diğerleri (2021) PLD tekniği ile 400 $^{o}$C sıcaklıkta amorf bor karbür ince filmler elde edilebileceğini ileri sürmüşlerdir [39].

### 3.2.4. İyon demeti biriktirme (IBD)

İyon demeti biriktirme (IBD), yüksek basınç değerlerinde çalışma olanağı sağlamaktadır. Hedefin dolaylı bir şekilde bağlı bir iyon kaynağı tarafından bombardımanı sonucu alttaş

yüzeyine biriktirilmesi prensibine dayanmaktadır. IBD tekniği hedef, alttaş tutucudan, iyon kaynağı ve iyon demetinden oluşur [40]. İyon demeti biriktirme tekniğinin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verildi.

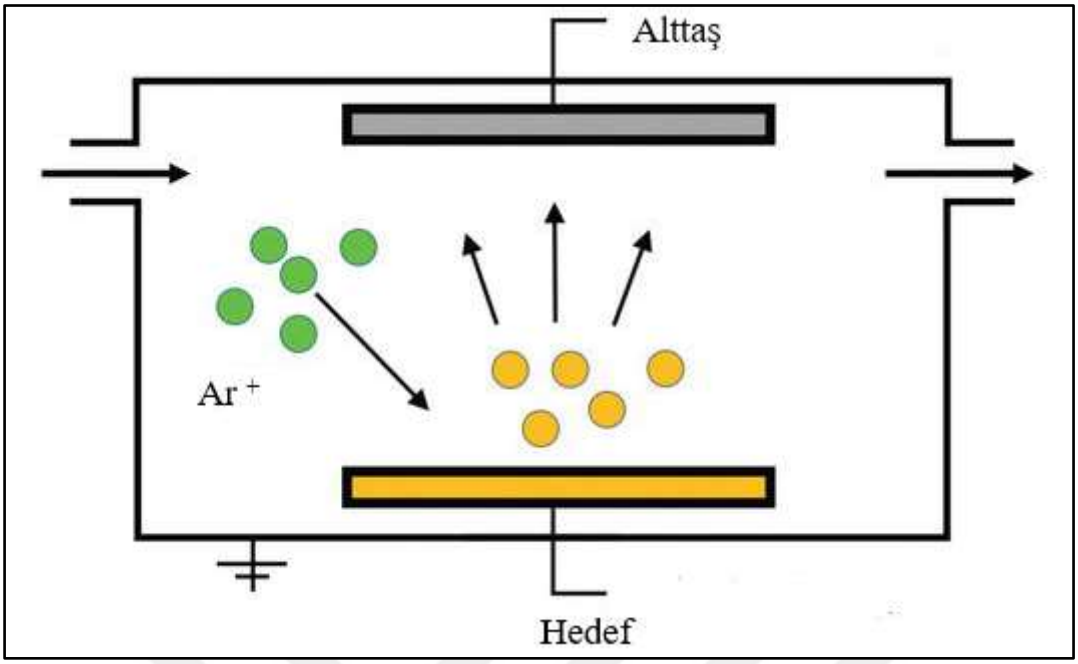



Şekil 3.6. İyon demeti biriktirme (IBD) tekniği [40]

Hai-Ying, Jiang, Hail, When-Zhi, Cheng-De iyon ışını püskürtme tekniği ile bor karbür ince filmlerin 350 °C'de kristalleştiğini ileri sürmüşlerdir [41].

### 3.2.5. Püskürtme (sputtering) tekniği

Fiziksel buhar biriktirme tekniklerinden biri olan püskürtme tekniği, ince filmlerin vakum ortamı içerisinde biriktirilmesine dayanan bir biriktirme tekniğidir. Püskürtme tekniği, genellikle plazma ya da iyon tabancası aracılığıyla hızlandırılmış olan atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonlarının hedef malzeme yüzeyine bombardımanı sonucu, atomların yüzeyden püskürtülmesi ile hedef malzemeden koparılan atomların buhar fazına geçmesiyle beraber alttaş üzerine biriktirilmesi temeline dayanmaktadır [42]. Püskürtme tekniğinin şematik gösterimi Şekil 3.7'de verildi.




Şekil 3.7. Püskürtme tekniğinin şematik gösterimi [43]

Püskürtme tekniğinin önemli kılan avantajı farklı buhar basınç değerlerinde, farklı buharlaşma hızına sahip bileşim ve alaşımları değişmeyerek başarılı bir şekilde biriktirilebilmesidir. Diğer avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Farklı sıcaklıklarda buharlaşabilen bileşimler aynı oranda püskürtülebileceği için yüksek erime sıcaklığına sahip ince filmler kolaylıkla elde edilebilir.

2. Kaplanan ince filmlerin kaplama hızı ve özelliklerinin proses parametreleri ile kontrolü kolaylıkla elde edilebilir.

3. Plazma enerjisine göre koparılan yüksek hızlı atomlar, hedef malzemeden koparak alttaş yüzeyine kuvvetli şekilde tutunur.

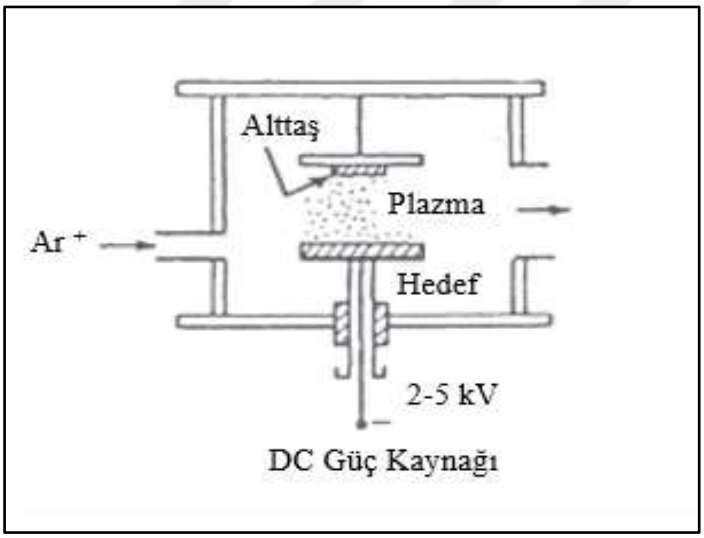
4. Kaplanan ince filmler, kaliteli ve homojenlik ile daha geniş alanlarda biriktirme işlemi gerçekleşmesini sağlar.

Birkaç istisna dışında literatürde belirtilen püskürtme tekniğiyle kaplanan bor karbür ince film yapıları genellikle amorf yapıdadır. Amorf bor karbür ince film yapıları için %50'den az karbon içeriğine sahip rastgele bir ikosahedral yapıya dayandığına inanılmaktadır [44]. Püskürtme işlemi sırasında kullanılan güç kaynağının türüne, istenen film biriktirme oranına, hedef malzemeye göre farklı isimlerle tanımlanır. Anot ile katot arasına verilen voltaj doğru akım (DC) yayan güç kaynağı yardımıyla elde edildiğinde DC püskürtme tekniği adını alır.

Anot ile katot arasına verilen voltaj radyo frekans (RF) yayan güç kaynağı yardımıyla elde edildiğinde ise RF püskürtme tekniği adını alır [45].

*Doğru akım (DC) püskürtme tekniği*

Doğru akım (DC) püskürtme tekniğinde, biri anot biri katot olmak üzere iki elektrot vardır. Elektrotlar arasına uygulanan voltaj doğru akım (DC) güç kaynağı ile elde edilir. DC püskürtme tekniğinde, kaplama malzemesi iletken olmalıdır. Bu teknikte katodun üst yüzeyinde plazmayla temas halinde olduğu biriktirme malzemesi yani hedef bulunur. Katodun altında su soğutucu bölüm bulunur. Biriktirme yapılacak alttaş malzeme anoda yerleştirilir. Püskürtme haznesi vakum altına alınır ve yaklaşık olarak $10^{-1}$ Torr basınç değerinde Ar gazı ortama verilir. Daha sonra elektrotların arasına 1-10 kΩ'luk bir direnç ve birkaç kV'luk gerilim uygulandığı zaman parlama deşarjı oluşur. Bu parlama deşarjında oluşan pozitif iyonlar katot yüzeyine çarpar ve buradan da biriktirilecek alttaş malzemeye püskürterek, biriktirilecek yüzey üzerinde ince film oluşturur [46, 47]. DC püskürtme sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.8'de verildi.



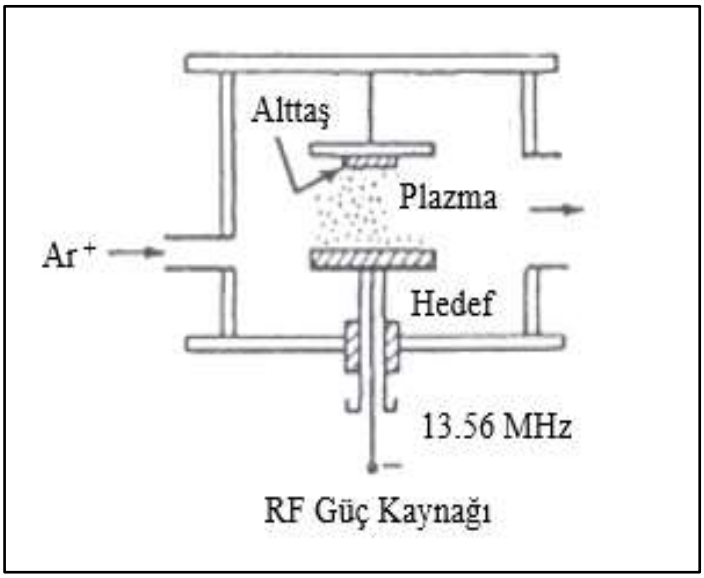

Şekil 3.8. DC püskürtme sisteminin şematik gösterimi [45]

Zenghu, Geyang, Jiawan, Mingyuan DC püskürtme tekniği ile sıcaklığın yaklaşık olarak 450 $^{o}$C 'ye yükselmesiyle kaplanan bor karbür ince filmlerin kristalleşme eğilimi gösterdiğini ileri sürmüşlerdir [48]. Kulikovsky ve diğerleri DC magnetron püskürtme tekniği ile 900 $^{o}$C'nin üzerindeki sıcaklıklarda biriktirildiğinde kristal bor karbür ince filmler elde edilebileceğini ileri sürmüşlerdir [49].

*Radyo frekans (RF) püskürtme tekniği*

Radyo frekans (RF) püskürtme tekniğinde, elektrotlar arasına verilen voltaj RF güç kaynağı ile elde edilir. Elektrotlar uygulanan akımın frekansına göre katot ve anot dönüşümüne uğrar. Böylelikle katodun iyonlar tarafından bombardımanı yarım periyotta gerçekleşirken diğer yarım periyotta ise bir yük birikmesi gerçekleşmemektedir. RF püskürtme tekniğinde frekans 13.56 MHz değerindedir. Bu teknikte yalıtkan malzemelerin ince filmlerini oluşturmak mümkündür [50].

RF püskürtme tekniği, RF güç kaynağı, eşleştirme ünitesi, vakum odası ve vakum pompası olmak üzere dört temel kısımdan oluşur [51]. Bu teknikte, vakum odası içerisindeki elektrotlardan birine hedef diğerine alttaş yerleştirilmektedir. Vakum pompası, vakum odası içerisindeki basıncı düşürmek için kullanılır. Bunun sebebi, vakum odasını hava bulunan diğer gazlardan arındırmak ve iyonize olan atom parçacıklarının alacakları ortalama serbest yolu arttırmak ve enerjisi yüksek çarpışmalar elde etmektir. Böylelikle plazması oluşturulmak istenen malzemenin saflığı ve kalitesi arttırılabilir [52]. RF püskürtme sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.9'da verildi.




Şekil 3.9. RF püskürtme sisteminin şematik gösterimi [45]

Chi Leung, Helmut, Ortwin RF püskürtme tekniği ile 950 ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristal bor karbür ince filmler elde ettiklerini ileri sürmüşlerdir [53].

### 3.3. Bor Karbür Kullanım Alanları

Bor karbür ince filmler, fren balatalarının, kesici takımların, sabit disk sürücülerin ve farklı makine parçalarının kaplanması gibi mekanik uygulamaların yanında yüksek sıcaklık gibi zorlayıcı ortamlarda çalışacak transistörler, diyotlar vb.leri gibi optik, elektronik gibi uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadır [54]. Bor karbür ince filmler ayrıca yüksek sıcaklıklarda çalışabilen elektronik cihazlar için aday bir malzemedir. Yüksek sıcaklık kararlılığı nedeniyle özellikle yüksek sıcaklıklarda mükemmel bir termoelektrik malzemedir [55]. Yüksek yoğunluklu elektron yayan cihazlarda da kullanımı literatürde bildirilmiştir [56]. Uygun bant aralığı ile bor karbür son zamanlarda mikroelektronik endüstrisinde p-tipi yarıiletken olarak kullanılmaktadır [24].

Bor karbür uzay endüstrisinde oksijen ile etkileşimi sebebiyle yüksek değerlerde ısı (12400 kcal/kg) sağlaması nedeniyle katı roket sevkedici olarak kullanılır [57]. Bor karbürün kaplama işlemlerinde de kullanım alanı bulunmaktadır. Kesme takımlarında, paslanmaz çeliklerde, alüminyum ve titanyum alaşımlarında kaplama olarak kullanıldığını örnek verebiliriz. Nükleer uygulamalarda da yüksek nötron yakalama kapasitesinden dolayı nötron dedektörü, kontrol çubuğu ve koruyucu malzemeler olarak kullanılmaktadır [58].

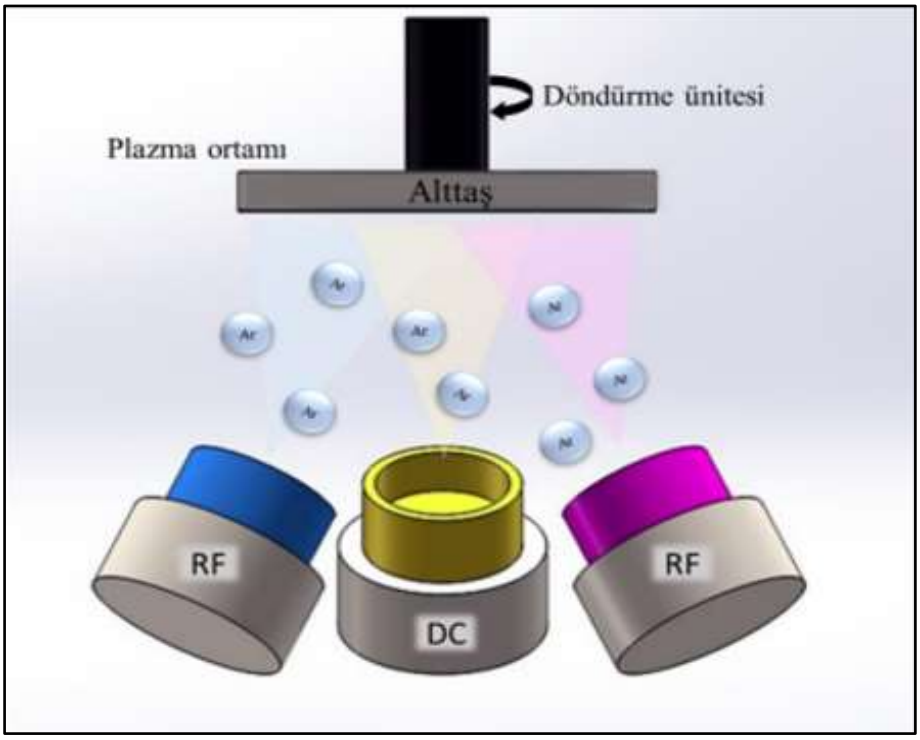
Bor karbür araç ve vücut zırhlarında balistik, mermi tehditlerine karşı koruma sağlayabildiği için bu alanlarda kullanımı için uygun bir malzeme olarak görülmektedir. Bor karbür sahip olduğu düşük yoğunluk, yüksek sertlik ve mukavemetinden dolayı her türlü zırh yapımında kullanımını da mümkün kılmaktadır [59]. Bor karbür ile yapılmış olan zırh plakaları diğer malzemelerden yapılmış zırh plakalarıyla kıyaslandığında %70'e yakın bir oranda daha hafiftir ve bu sebeple hafifliğin önemli olduğu zırh ve koruyucu yelek üretiminde tercih edilmektedir. Ek olarak, hafifliğin ve hareketin önemli olduğu taktik araçlar ve helikopterlerde de bor karbürden yapılmış zırh plakaları kullanılır. Burada yani zırh çözümlerinde kullanılmasındaki amaç maksimum koruma ve aynı zamanda minimum yük sağlamaktır.

# 4. KULLANILAN YÖNTEMLER VE KARAKTERİZASYON SİSTEMLERİ

Bu tez çalışmasında n-Si ve cam alttaş üzerine kaplanan bor karbür ince filmlerin üretiminde kullanılan eş-püskürtme sistemi kullanıldı. Bu tez çalışmasında, bor karbür ince filmler eş-püskürtme (co-sputtering) yöntemi ile elde edildiği için sadece bu yöntem tanıtıldı. İnce filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerinin analizi için yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ve UV-Vis spektrometresi kullanıldı.

## 4.1. Eş-Püskürtme (Co-Sputtering) Sistemi

Eş-püskürtme sistemi yüksek vakum altında, eş odaklı olarak yerleştirilen iki veya daha fazla püskürtme kaynağından aynı anda farklı malzemelere püskürtme yaparak yapıların oluşturulmasını sağlayan bir sistemdir. Eş- püskürtme sisteminde, iyonlaştırılmış atomların hedef malzemeye yüksek enerjiyle çarpması sonucu hedef malzemenin yüzeyinden kopan atomların alttaş üzerine kaplanmasıyla ince film üretimi gerçekleşir. Eş-püskürtme sisteminin çalışma prensibi şematik gösterimi Şekil 4.1'de verildi.




Şekil 4.1. Eş-püskürtme sisteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi [60]

Eş-püskürtme tekniğinde, hedef malzeme katota yerleştirilir. İnce film kaplanacak alttaş ise anota yerleştirilir. $10^{-6}$–$10^{-9}$ mbar arası yüksek vakum ortamı oluşturulduktan sonra, plazmanın oluşmasını sağlayacak olan asal gaz olarak yüksek saflığa sahip Argon (Ar) gazı kullanılır ve ortama verilir. Katot ve anot arasına bir gerilim uygulandıktan sonra vakum ortamında bulunan serbest elektronlar, elektrotların arasında oluşan elektrik alan sayesinde hızlanarak katottan anota doğru hareket etmeye başlarlar. Daha sonra hızlandırılmış olan bu elektronlar nötr halde bulunan Ar gazı ile etkileşime girerek argon atomlarını iyonlaştırır ve böylelikle plazma ortamı sağlanmış olur. İyonlaşmış haldeki $Ar^{+}$ atomları da katottaki hedef malzemeden atomları kopartırlar ve anottaki alttaş yüzeyine çarparak orada ince film oluştururlar [61].

Resim 4.1. Eş-püskürtme sistemi (Nanovak NVTS-500) [62]

Bu tez çalışması kapsamında, bor karbür ince filmler Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Resim 4.1'de verilen Nanovak NVTS-500 eş-püskürtme sistemi kullanılarak üretildi. Eş- püskürtme sisteminde 1 adet DC ve 2 adet RF saçtırma kaynağı vardır ve bu kaynaklar 2 inç çapa sahiptir. Sistemin içinde bulunan örnek döndürme

motoru 2-30 rpm arasında istenilen değerde ayarlanarak kaplama işlemi süresince alttaşın döndürülerek kaplanmasını ve böylelikle yüzeyde homojen bir ince film yapısının oluşmasını sağlar. Bu sistemin temel basıncı yaklaşık olarak $10^{-8}$ Torr mertebesindedir. Sistemdeki alttaş ısıtıcı sıcaklığı ise 600 °C sıcaklık değerlerine kadar çıkmaktadır.

## 4.2. Karakterizasyon Sistemleri

Tez çalışması kapsamında üretilen filmlerin karakterizasyonları X-ışını kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi ve UV-Vis spektrometresi cihazları kullanıldı. Bu sistemlerin genel özellikleri aşağıda verildi.

### 4.2.1. X-ışını kırınımı (XRD)

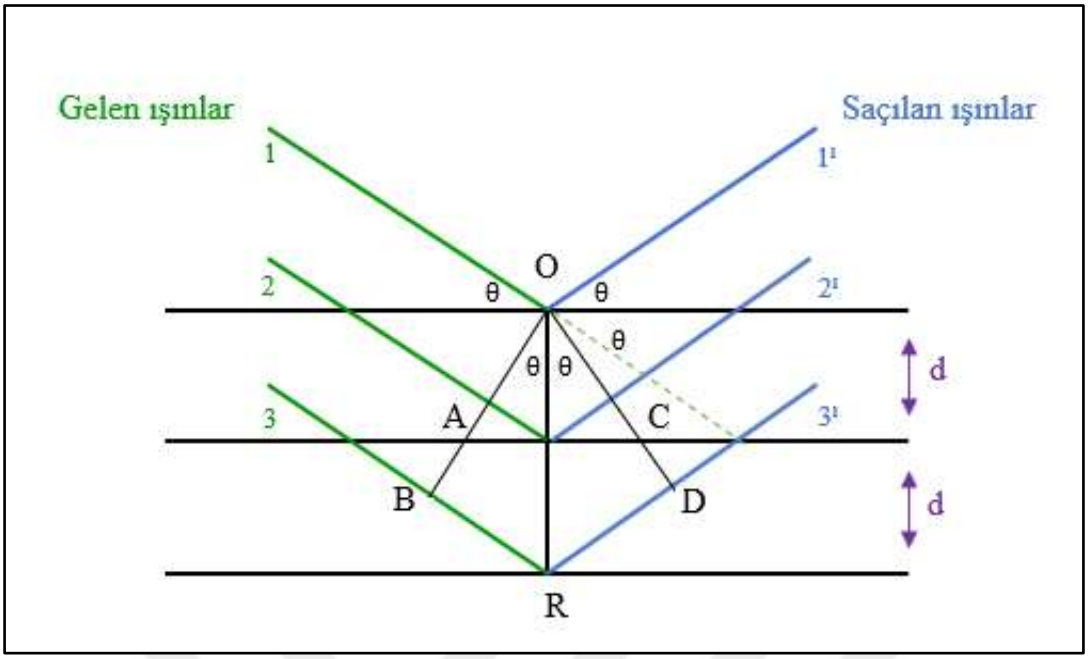
X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları kristal bir yapı üzerine gönderildiğinde kristalin yüzeyinden küçük açılarla yansımaya uğramaktadır. Yansımaya uğrayan bu ışınlar kristaldeki paralel düzlemler aracılığıyla saçılırlar. Kristal yapıda oluşan bu saçılımlara kırınım (difraksiyon) denir.

Bütün kırınım olaylarının temeli, Bragg yasasına dayanmaktadır. X-ışınının bir kristal yapıdaki kırınımı Bragg kanunu ile açıklanmaktadır. Gelen X-ışınının dalga boyu ile kristalografik paralel düzlemlerden saçılan ışının saçılma açısı arasındaki ilişki Bragg kanunu olarak ifade edilmektedir. Burada atomik düzlemler birbirine paralel olacak şekilde düzenlenmiştir. Paralel düzlemlere tek dalga boyunda X-ışını gönderildiğinde ışınlar paralel düzlemlerden yansırlar. Bu yansıyan ışın ile kaynaktan gelen ışın arasındaki yol farkı

$$n\lambda = 2d sin\theta \tag{4.1}$$

ifadesi ile açıklanmaktadır.

Bu ifadede $n$ tamsayıyı, $\lambda$ dalga boyunu, $d$ paralel kristal düzlemlerin arasındaki uzaklığı, $\theta$ ise kaynaktan gelen ışın ile yansıdığı paralel düzlem arasındaki açıyı ifade eder. Kristal düzlemde X-ışını kırınımının şematik gösterimi Şekil 4.2'de verildi.

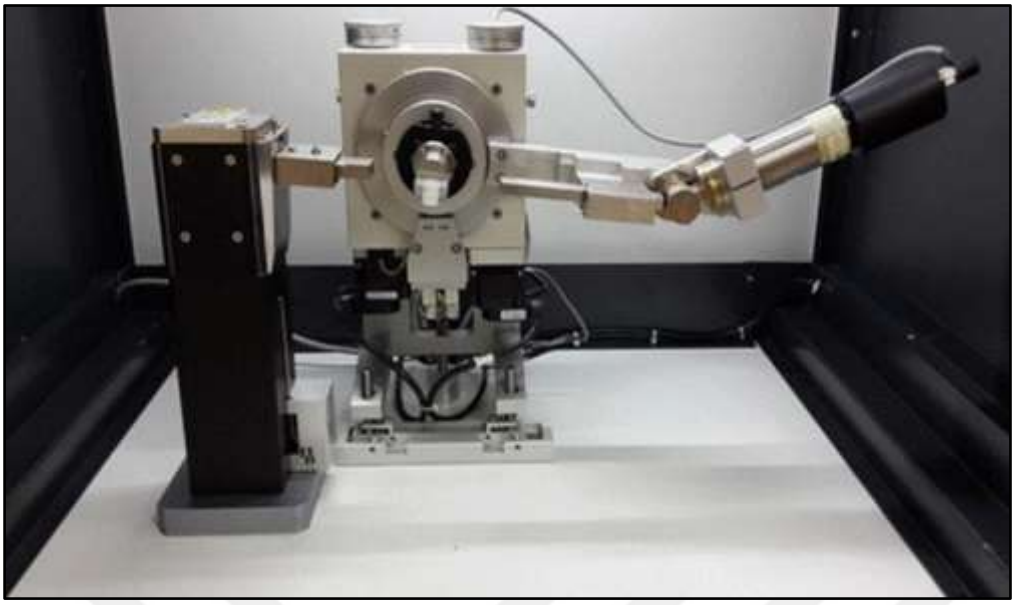



Şekil 4.2. Kristal düzlemde X-ışını kırınımı

Burada görünür ışığın neden kullanılamayacağı açık bir şekilde ifade edilmiştir . Bunun sebebi görünür ışığın dalga boyu, atomlar arasındaki mesafeye göre çok büyüktür ve gelen X-ışınının dalga boyu atomlar arasındaki uzaklık ile aynı değere sahiptir. Gelen X-ışını atomik düzlemlere θ yani Bragg açısı ile çarpar. Daha sonra bu düzlemlerden saçılan ışınların aldıkları yol, dalga boyunun tam katına eşit olmaktadır. Böylelikle gelen ve saçılan ışınlar aynı faza sahip olmaktadırlar.

Atomik yapıda bir kırınım oluşması için X-ışınının atom düzlemlerine çarpma açısı, düzlemler arasındaki uzaklık ve gelen X-ışınının dalga boyu arasında belli bir bağlantının bulunması gerekir. Kırınımda da yapıcı bir girişimin oluşması için gelen ışınla saçılan ışın arasında yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir [63].

X-ışını kırınım cihazında, kırınım açılarını ve kırınım şiddetlerini ölçebilen ışınım sayacı vardır. Kırınım açılarının kırınım şiddetlerine göre nasıl değiştiğini gösteren kırınım desenleri bu sayaç aracılığıyla elde edilir. Kırınım desenleri, ölçülen malzemenin kristal yapısı hakkında ayrıntılı bir bilgi verir. Kırınım deseni üzerinde bulunan pik şiddetleri ve zemin şiddetleri incelenerek malzemenin kristal yapısı yorumlanır.

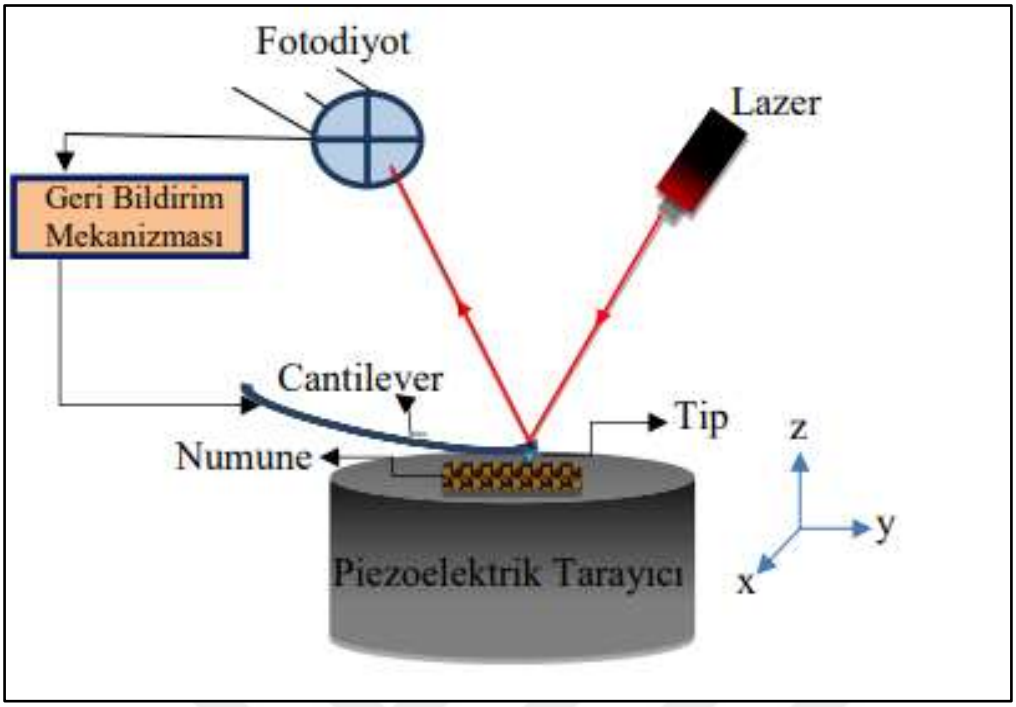


Resim 4.2. XRD Cihazı (APD 2000 PRO XRD kaynaklı)

Bu tez çalışmasında üretilen bor karbür ince film yapılarının ölçümleri Resim 4.2'de gösterilen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan $CoK_{\alpha 1}$ (1,788 Å) kaynaklı APD 2000 PRO XRD kaynaklı XRD cihazı ile yapıldı.

### 4.2.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yüzey topografyasını angström ($10^{-10}$ m) mertebesinden birkaç yüz mikron seviyesine kadar ölçen ve numune yüzeyinin topografik analizini yapan bir tarama mikroskobudur. AFM sisteminde cantilever denilen serbest uç kısmında atomik kalınlıkta bir iğne, bir lazer, bir piezoelektrik tarayıcı, bir fotodiyot olmak üzere dört temel parça vardır. Cantileverın uç kısmında bulunan iğne numune yüzeyini taraması sırasında, cantilever ucundaki iğne ve yüzey atomları arasındaki etkileşim iğnenin sapmasına neden olur. Bu sapma miktarı ve tarama düzeni aracılığıyla yüzeyin topografik ve morfolojik görüntüsü, pürüzlülüğü, tanecik miktarı ve boyutu belirlenebilmektedir. Sistemin çalışma prensibinin şematik gösterimi Şekil 4.3'te verildi.




Şekil 4.3. AFM çalışma prensibinin şematik gösterimi [64]

AFM ile görüntülemenin toplamda üç modu vardır. Bu üç mod, Temas Modu, Yarı Temas Modu ve Temassız Modları içermektedir. Temas modunda uç yüzeyle fiziksel temas halindedir. Bu modda, iki tür sabit yükseklik taraması ve sabit kuvvet taraması vardır. Hareket, sürtünme ve yapışma kuvvetlerinden güçlü bir şekilde etkilenir. Yarı temas modunda, konsol (bir piezoelektrik tarayıcı tarafından yönlendirilir) rezonans frekansında veya yakınında titreşir. Kuvvet duyarlılığı, salınımlı konsolun kalite faktörüne (Q faktörü) bağlıdır. Yarı temas modu, alttaşa zayıf olarak bağlı olan malzemelerin veya yumuşak nanomalzemelerin görüntülenmesinde temas moduna göre daha az zarar verir. Temassız modda uç numuneye dokunmaz, ancak tarama sırasında yüzeyin üzerinde salınım yapar. Çekici Van der Waals kuvvetleri nedeniyle genlikteki değişimleri görebilmek için geri beslem döngüsü kullanır, böylece yüzey topografyası görülebilir. Bu mod, yumuşak yüzeye en az zararı verir [65].

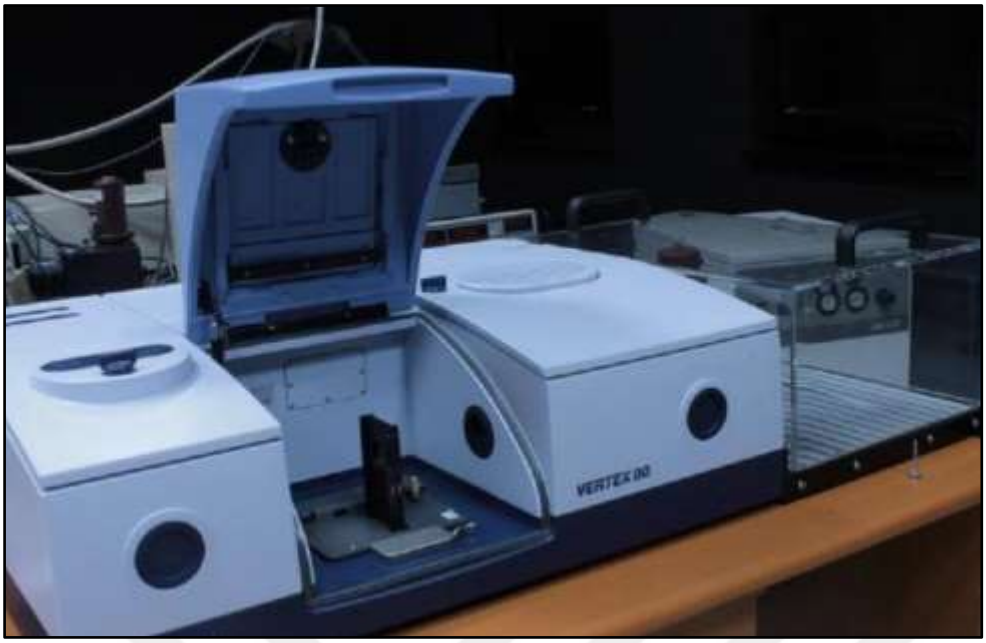
Resim 4.3. AFM sistemi (NanoMagnetics)

Bu tez çalışmasında üretilen bor karbür ince film yapılarının yüzey morfolojileri, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Resim 4.3'te gösterilen NanoMagnetics marka Pro-AFM sistemi ile incelendi.

### 4.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), titreşim spektrometresi olarak tanımlanmaktadır. FTIR, genel olarak malzemelerin yüzeyinde var olan kimyasal bağları ve malzemelerin moleküler yapısını belirlemekte kullanılır.

FTIR spektrometresinde, 2500 ile 25000 nm dalga boyu aralık değerlerinde bulunan kızılötesi ışınlar bir numune yüzeyine gönderilir ve numunede var olan bağların enerji düzeyleri dikkate alınarak geçirgenlik ve soğurma ölçüm işlemi yapar [66].

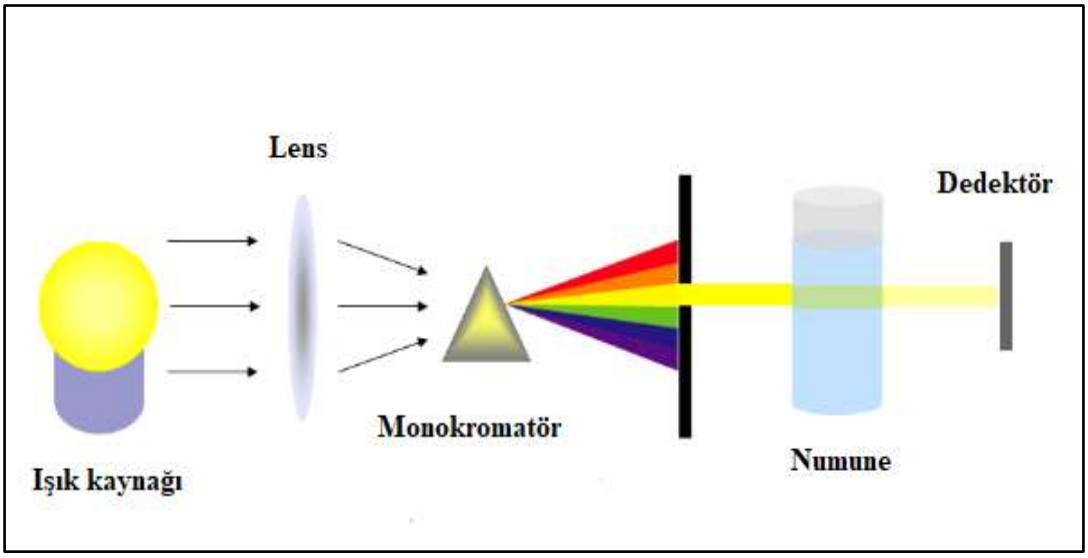



Resim 4.4. FTIR Spektrometresi (VERTEX 80)

Bu tez çalışmasında üretilen bor karbür ince film yapılarının optik geçirgenlik ölçümleri Gazi Üniversitesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Resim 4.4'te verilen VERTEX 80 FTIR spektrometresi kullanılarak yapıldı. Bu cihazda birer tane olmak üzere ; hava soğutmalı DLTGS dedektör, geniş bant MCT dedektör, HeNe lazer kaynağı ve NIR bölgesinde çalışan InGaAs diyot dedektör bulunmaktadır.

### 4.2.4. UV-Vis spektrometresi

Uv-Vis spektrometresi, yakın kızılötesi (NIR), morötesi (UV), görünür (Vis) spektral bölgelerinde bulunan fotonların spektroskopini içermektedir. UV-Vis spektrometresi; bir ışık kaynağı, bir monokromatör, bir algılayıcı dedektör ile bir malzeme tutucudan oluşur. UV-Vis spektrometresi malzemenin ışığı soğurma ($A$) yansıtma ($R$) ve geçirme ($T$) gibi özelliklerinin analizi için kullanılır. Malzeme yüzeyine gönderilen optik sinyal, algılayıcı dedektör aracığıyla elektrik sinyaline dönüştürülür ve böylelikle malzemenin optik spektrumu hakkında bilgi elde edilir. UV-Vis spektrometresinin çalışma prensibi Şekil 4.4'te gösterildi.




Şekil 4.4. UV-Vis spektrometresinin çalışma prensibi

UV-Vis spektrometresi ölçüm sonucu ile elde edilen geçirgenlik ($T$) spektrumu ile $d$ kalınlığına sahip bir ince filmin optik soğurma ($\alpha$) katsayısı Eş. 4.2'de verilen Beer-Lambert eşitliği ile belirlenmektedir.

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln(T) \tag{4.2}$$

Bu eşitlikte bulunan $d$ değeri filmin kalınlığını, $T$ değeri ise optik geçirgenliğini temsil eder. Yarıiletken ince filmlerde enerji bant aralığı ($E_g$) Tauc denklemi ile belirlenir. Eş. 4.3'te Tauc denklemi verildi.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \tag{4.3}$$

Burada yasak enerji aralığı değeri ($E_g$), $A$ bir sabit ve $hv$ gelen fotonun enerjisi ve $n$ "1/2, 2, 3/2 $ve$ 3" gibi malzemeye göre değişen değerleri ifade eden sabit bir sayıdır. Yarıiletken malzemenin $n = 1/2$ olduğunda direkt, $n = 2$ olduğunda indirekt, $n = 3/2$ olduğunda direkt ve $n = 3$ olduğunda indirekt yasak bant aralığına sahip olduğunu gösterir. Direkt bant aralığına sahip bir yarıiletkenin $ahv^{1/2}$ 'nin $hv$'ye göre grafiği çizilir ve eğriye alınan teğetin foton enerjisi eksenini kestiği yer $E_g$ yasak enerji aralık değerini verir [67].

Resim 4.5. UV-Vis spektrometresi (Perkin Elmer Lambda 2S)

Bu tez çalışmasında üretilen bor karbür ince film yapılarının optik özellikleri, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Resim 4.5'te gösterilen Perkin Elmer Lambda 2S marka UV-Vis spektrometresi kullanılarak analiz edildi.

### 4.2.5. Profilometre

Profilometre ile ince filmlerin film kalınlıkları belirlenebilmektedir. Aynı zamanda 3 boyutta yüzey topografyası yardımıyla ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünü ölçerek ve yüzey haritası çıkararak yüzey morfolojisi hakkında bilgiler elde edilebilir. Profilometrede ince filmlerin kalınlığının belirlenmesi bir tarayıcı iğnenin numune yüzeyinde gezindiği alttaşın ince film kaplı olan yüzeyi ile ince film kaplı olmayan yüzeyi arasındaki farkın ölçülmesi ile gerçekleşir. Bu yüzden bu teknik ile ince filmlerin kalınlıklarının ölçülebilmesi için ince filmlerin kaplandığı alttaş üzerinde kaplanmamış bir yüzey bırakılmalıdır.

Resim 4.6. Profilometre sistemi (Veeco Dektak-150)

Bu tez çalışmasında üretilen bor karbür ince film yapılarının kalınlık analizleri, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Resim 4.6'da gösterilen Veeco Dektak-150 stylus tipi profilometre sistemi kullanılarak yapıldı.

### 4.2.6. Difüzyon fırını sistemi

İki bölgeli difüzyon fırınına, $10^{-5}$ mbar vakum seviyesine düşebilecek kapasiteye sahip bir turbo moleküler pompa bağlıdır. Difüzyon fırının tek bölgesinde, sisteme istenilen taşıyıcı gaz ($Ar^{+}$) girişi sağlanarak sıcaklık, zaman gibi tavlama işlemi parametreleri sisteme girilerek kuartz tüpün içine yerleştirilmiş grafit kutu içerisinde veya grafit kutu olmadan tavlama işlemi gerçekleştirilir.

Resim 4.7. Difüzyon fırını sistemi

Bu tez çalışmasında üretilen bor karbür ince film yapıları için gerekli olan ısıl işlem, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Resim 4.7'de gösterilen difüzyon fırını sistemi kullanılarak yapıldı.

# 5. BOR KARBÜR İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESi VE KARAKTERİZASYONLARI

## 5.1. Bor Karbür İnce Filmlerin Üretilmesi

Bu tez çalışması kapsamında bor karbür ince filmler iki tane farklı sistematik ile üretildi. Öncelikle oda sıcaklığında bor karbür ince filmler üretildi. İkinci olarak ise bor karbür ince filmler 250 °C ve 450 °C alttaş sıcaklıkları uygulanarak üretildi. Daha sonra üretilen ince filmler 1000 °C vakum ortamında tavlandı. Üretilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri belirlendi.

### 5.1.1. Alttaş hazırlama ve temizleme işlemleri

Üretilen ince filmlerin yüzeyde homojen dağılması için önemli noktalardan bir tanesi alttaş temizliğinin doğru bir şekilde yapılmasıdır. Tez çalışması kapsamında üretilen ince filmlerde yüzey kirliliğinden oluşabilecek olumsuz etkileri yok edebilmek için n-Si ve cam alttaşlara ayrı temizleme işlemleri uygulandı. Cam alttaş temizliğinde alttaşlar sabunlu su ile yumuşak bir sünger yardımıyla yüzeye zarar vermeyecek şekilde temizlendi. Cam alttaşlar deiyonize suyla durulandı. %99,99 saflıktaki etil alkol ile yıkandıktan sonra yüksek saflıktaki kuru azot ile kurutuldu. Si alttaşlara ise izopropanol ve aseton içerisinde 10’ar dakika boyunca ayrı ayrı ultrasonik banyoda bekletildi. Her kimyasal temizleme işleminin sonunda deiyonize su ile durulanarak yüksek saflıktaki kuru azot ile kurutma işlemi uygulandı. Temizlik işlemleri bitince alttaşlar kaplama işlemi için eş-püskürtme sistemine yüklendi.

### 5.1.2. Bor karbür ince filmlerin eş-püskürtme sistemi ile üretimi

Bu tez çalışması kapsamında üretilmesi planlanan bor karbür ince filmleri eş-püskürtme sistemi ile farklı alttaş sıcaklıklarında kaplama işlemi gerçekleştirildi. Kaplama işleminde %99,999 saflıkta bor karbür hedefi kullanılarak n-Si ve cam alttaşlar üzerine farklı kalınlıklara sahip bor karbür ince filmler üretildi. Oda sıcaklığında kaplanan 150 nm kalınlıklı film N-1, 250 °C de kaplanan 75 nm kalınlıklı film N-2, 450 °C kaplanan 100 nm kalınlık film N-3 ve 450 °C kaplanan film 200 nm kalınlıklı film N-4 olarak adlandırıldı. İnce filmlerin cam alttaş üzerine kaplanmasındaki sebep optik özelliklerinin incelenmesidir.

Sistem $10^{-6}$ Torr istenilen basınç değerine ulaştıktan sonra, kaplama işlemi için Argon gazı basıncı 4 mTorr olarak ayarlandı. İnce film kaplama işlemi sırasında; kaplama basıncı, plazma gücü ve hedef alttaş arası mesafe gibi parametreler kaplama işlemi boyunca aynı kaldı. Eş püskürtme sistemi ile bor karbür ince filmlerin kaplama işlemi tamamlandıktan sonra üretilen n-Si alttaş üzerine kaplanan filmler, tavlama işleminin ince filmlerdeki etkisini görmek için vakum ortamında 1000 °C sıcaklıkta tavlandı. Üretilen ince filmlerin kalınlık ölçümleri Veeco-Dektak 150 Yüzey Profilometresi ile ölçüldü. Bor karbür ince filmlerin kaplama parametreleri Çizelge 5.1'de verildi.

Çizelge 5.1. Bor karbür ince filmlerin kaplama parametreleri

| Numune Kodu | Film Kalınlığı (nm) | Temel Basınç (Torr) | RF Gücü (W) | Alttaş Sıcaklığı (°C) |
|---|---|---|---|---|
| N-1 | 150 | $1{,}63 \times 10^{-6}$ | 60 | Oda Sıcaklığı |
| N-2 | 75 | $2{,}60 \times 10^{-6}$ | 30 | 250 |
| N-3 | 100 | $1{,}45 \times 10^{-6}$ | 30 | 450 |
| N-4 | 200 | $3{,}10 \times 10^{-6}$ | 30 | 450 |

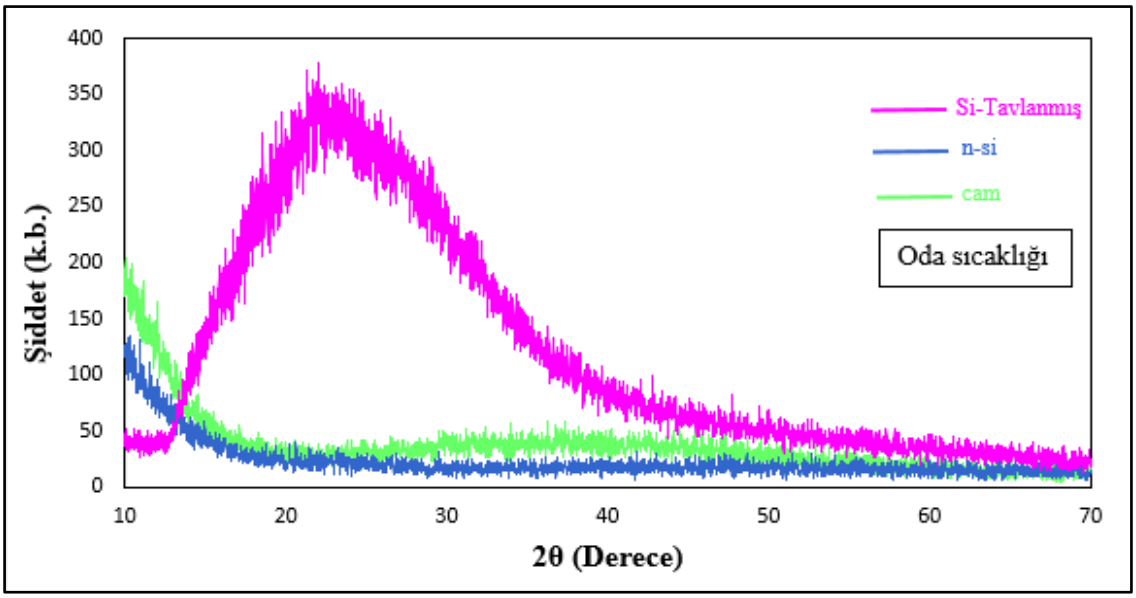
## 5.2. Bor Karbür İnce Filmlerin Karakterizasyonları

Bu tez çalışmasında, farklı kalınlık ve farklı alttaş sıcaklıklarına sahip olan bor karbür ince filmler püskürtme sisteminde kaplandı. Bu sistemde kaplanan bor karbür ince filmlerin yapısal analizi X-ışını kırınım sistemi (XRD) analizi yapıldı. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey morfoloji analizi yapıldı. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile bor karbür ince filmlerin kimyasal bağ yapısının analizi yapıldı. UV-Vis spektrometresi ile ince filmlerin optik analizi yapıldı.

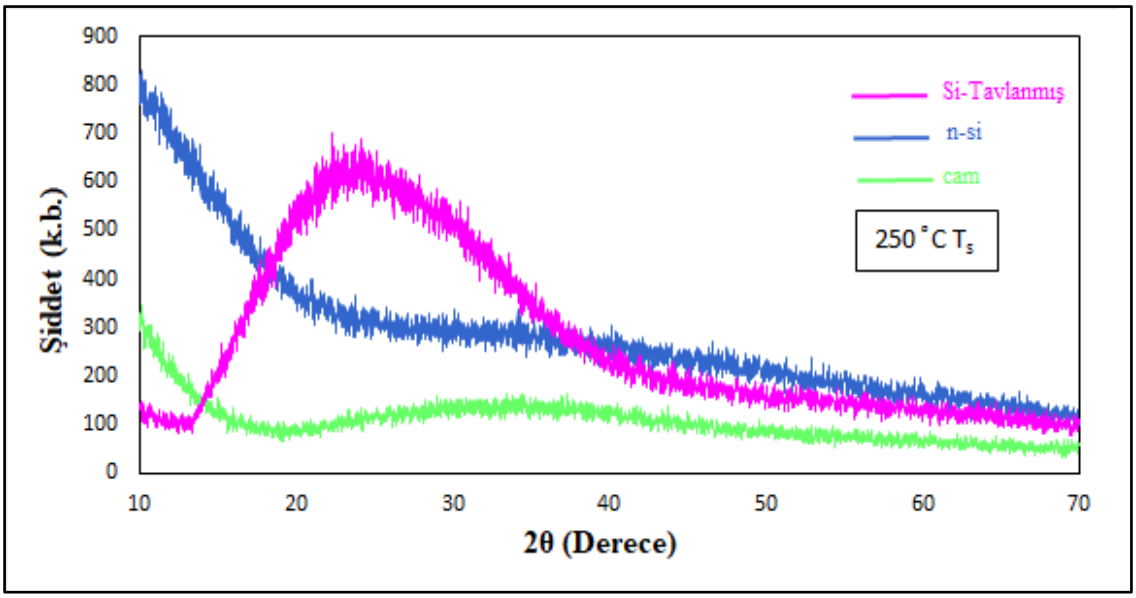
### 5.2.1. XRD analizleri

Eş püskürtme sistemi kullanılarak kaplanan bor karbür ince filmlerine ait yapıların yapısal analizleri Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan 1,788 Å dalga boyuna sahip CoKα kaynaklı XRD cihazı ile yapıldı. X-ışını kırınımı yöntemindeki amaç, numunelerde oluşan kristal fazları ve yapıları bulmaktır. XRD cihazı ile öncelikle

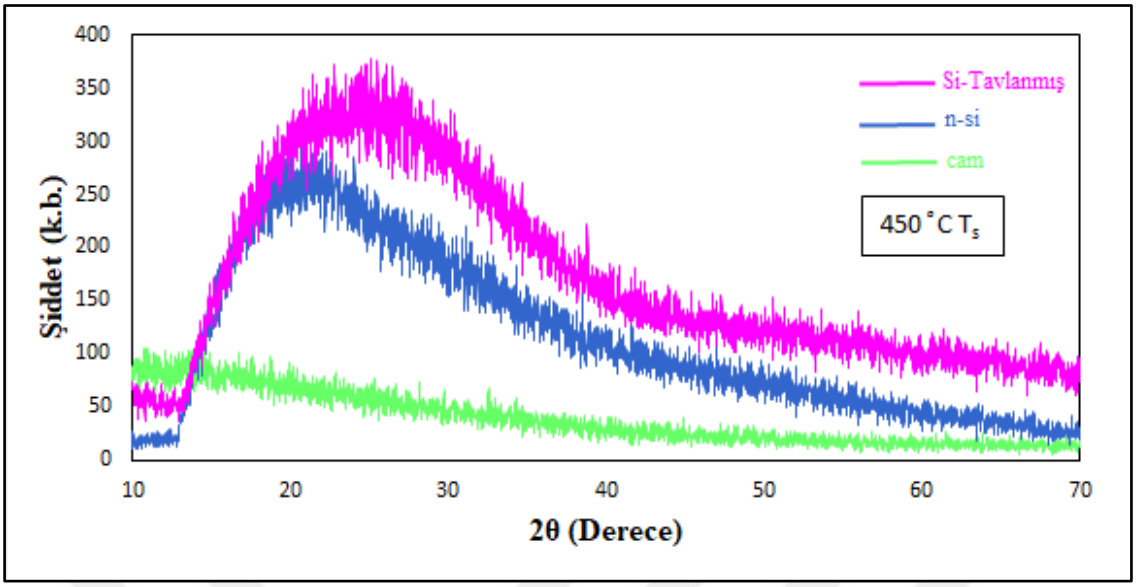
farklı konsantrasyonda hazırlanan n-Si ve cam alttaş numuneleri için kristalleşme ve farklı fazlar olup olmadığı analiz edildi. Tavlanmış olan Si alttaş üzerine kaplanan numunelerde, tavlamanın ince filmlerin kristal yapısı üzerindeki etkileri analiz edildi. Bor karbür ince filmlerin XRD kırınım deseni 2θ'a bağlı olarak, 10° ile 70° aralığında, 0,06 derecelik adımlı tarama ile yapıldı. Farklı alttaş sıcaklığına sahip bor karbür ince filmlerin XRD desenleri Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te verildi.



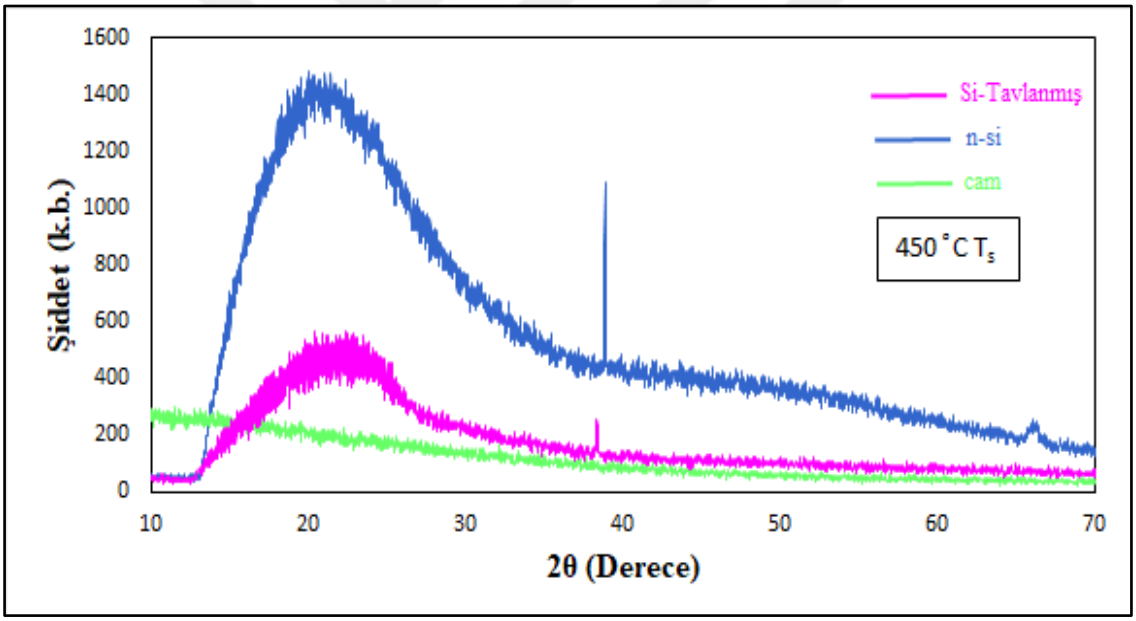

Şekil 5.1. N-1 kodlu numunenin XRD desenleri




Şekil 5.2. N-2 kodlu numunenin XRD desenleri




Şekil 5.3. N-3 kodlu numunenin XRD desenleri




Şekil 5.4. N-4 kodlu numunenin XRD desenleri

XRD deseninden üretilen bor karbür ince filmlerin amorf yapıda olduğu anlaşıldı. Üretilen bor karbür ince filmlerde amorf yapı oluşumunun nedeni, numunelerin üretiminde sıcaklığın oda sıcaklığında, 250 °C ve 450 °C olarak uygulanmış olmasıdır. 1000 °C'de tavlanan numunelerde daha iyi ve yüksek şiddetli amorf yapı görülmüştür. Alttaş sıcaklığı arttıkça bor karbür ince film yapısının kristalleşme eğilimi gösterdiği gözlendi. Ancak N-4 kodlu numunede 2θ = 66,02°'de görülen pik bor karbürün yarı kararlı fazlarına ait olduğu düşünülmektedir. Bor karbürün kararlı bir kristal faz gösterebilmesi için yaklaşık olarak 900

°C veya 950 °C'nin üstünde alttaş sıcaklığının uygulanmasının gerekli olduğu literatürden bilinmektedir [49, 53]. Fakat bu tez çalışmasında amacımız düşük maliyetli, düşük sıcaklıkta teknolojik açıdan uygulanabilir bor karbür ince film yapısını elde etmek olduğu için amorf yapı görülmesinin yeterli olduğu kanaati oluşmuştur.

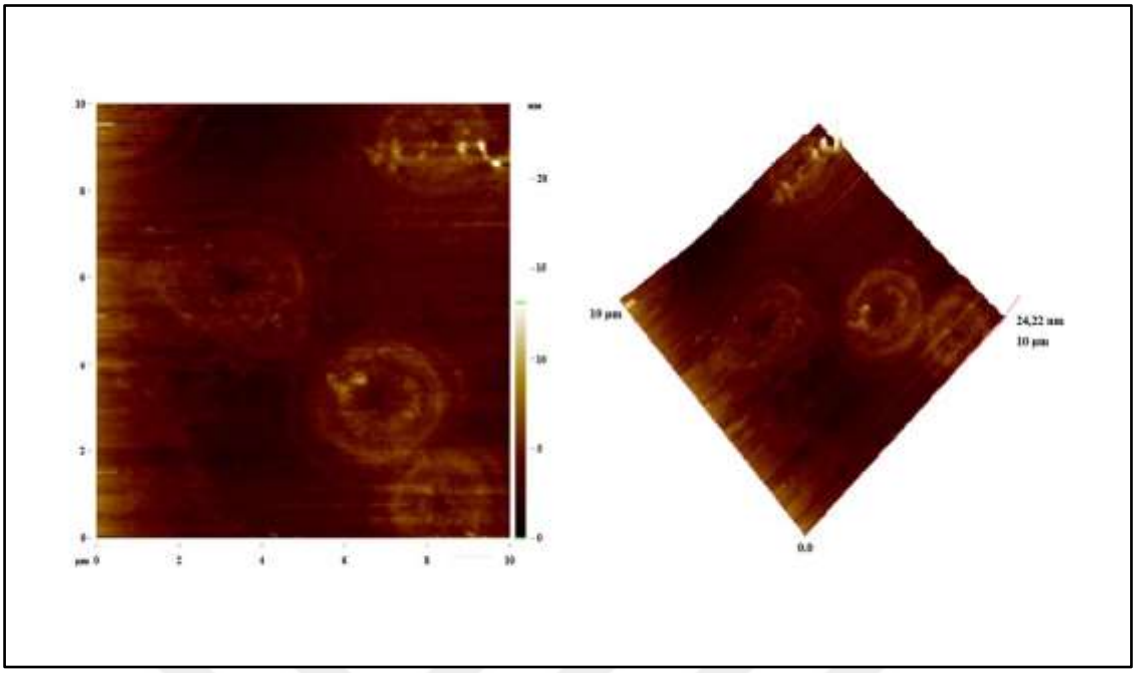
### 5.2.2. AFM analizleri

Bor karbür ince filmlerin yüzey morfolojisi AFM sistemi ile analiz edildi. Tüm ölçümler 10x10 $\mu m^2$ tarama alanında ve oda sıcaklığında yapıldı. Farklı alttaş sıcaklığına sahip bor karbür ince filmlerin iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) topografik görüntüleri Resim 5.1, Resim 5.2, Resim 5.3 ve Resim 5.4'te verildi. Çizelge 5.2'de cam üzerine kaplanan bor karbür ince filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS) değerleri verildi.

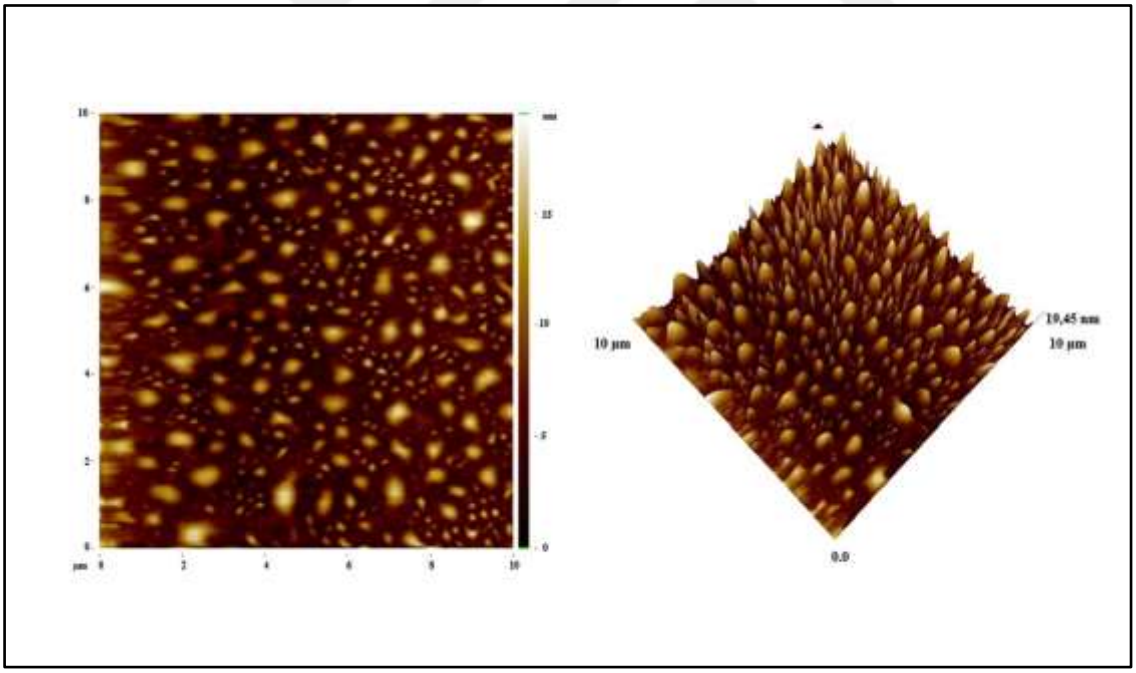
Çizelge 5.2 Bor karbür ince filmlerin yüzey pürüzlülük (RMS) değerleri

| Numune | Alttaş Sıcaklığı (°C) | Tanecik Boyutu (nm) | RMS (nm) |
|---|---|---|---|
| N-1 | Oda Sıcaklığı | 1,04 | 1,33 |
| N-2 | 250 | 2,68 | 3,36 |
| N-3 | 450 | 3,42 | 8,08 |
| N-4 | 450 | 6,30 | 8,41 |

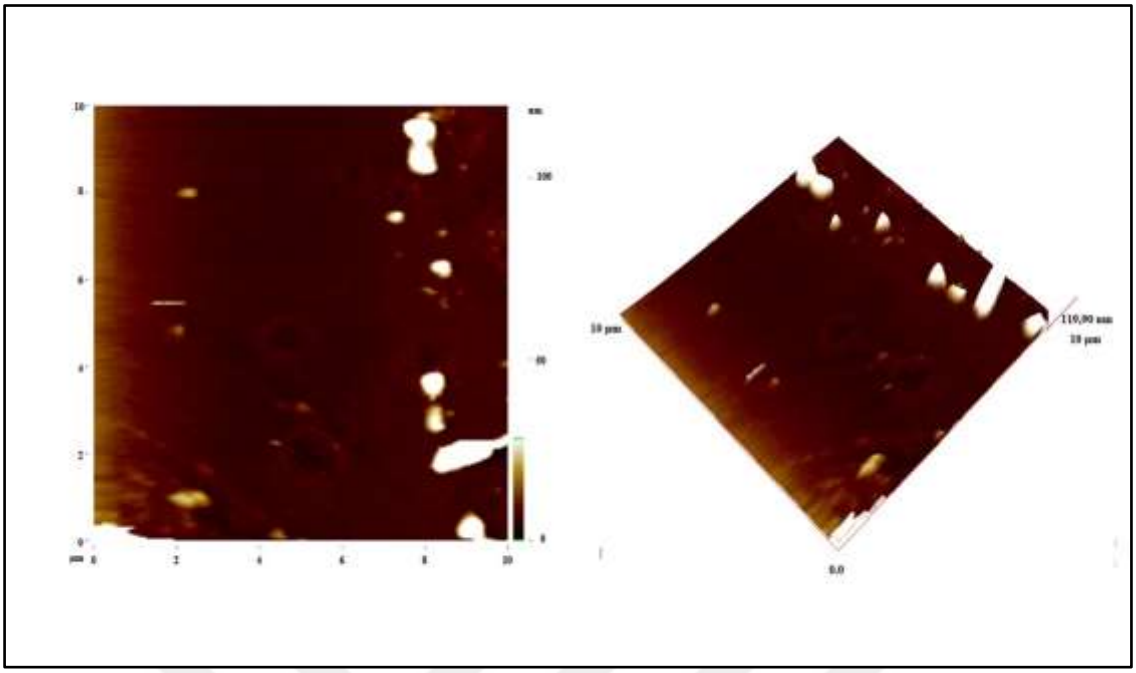
Bor karbür ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün kök ortalama kare değerleri (RMS); 1,33 nm ile 8,41 nm arasında değişmektedir. AFM görüntüleri, tanecik boyutunun, şeklinin ve düzenlenmesinin sıcaklık değerleri göz önüne alındığında bor karbür ince filmler için farklı olduğunu göstermektedir. N-1, N-2, N-3 ve N-4 kodlu numuneler incelendiğinde artan alttaş sıcaklığı ile beraber tanecik boyutu ve RMS değerinin arttığı gözlendi.



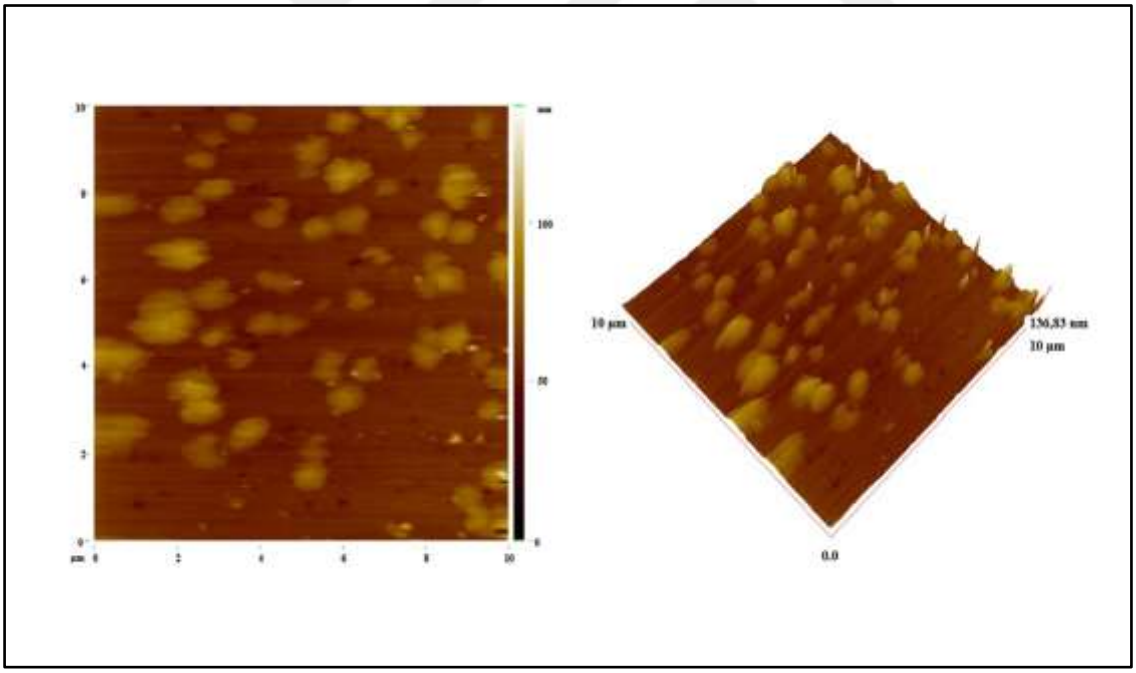

Resim 5.1. N-1 kodlu numunenin AFM görüntüleri




Resim 5.2. N-2 kodlu numunenin AFM görüntüleri



Resim 5.3. N-3 kodlu numunenin AFM görüntüleri

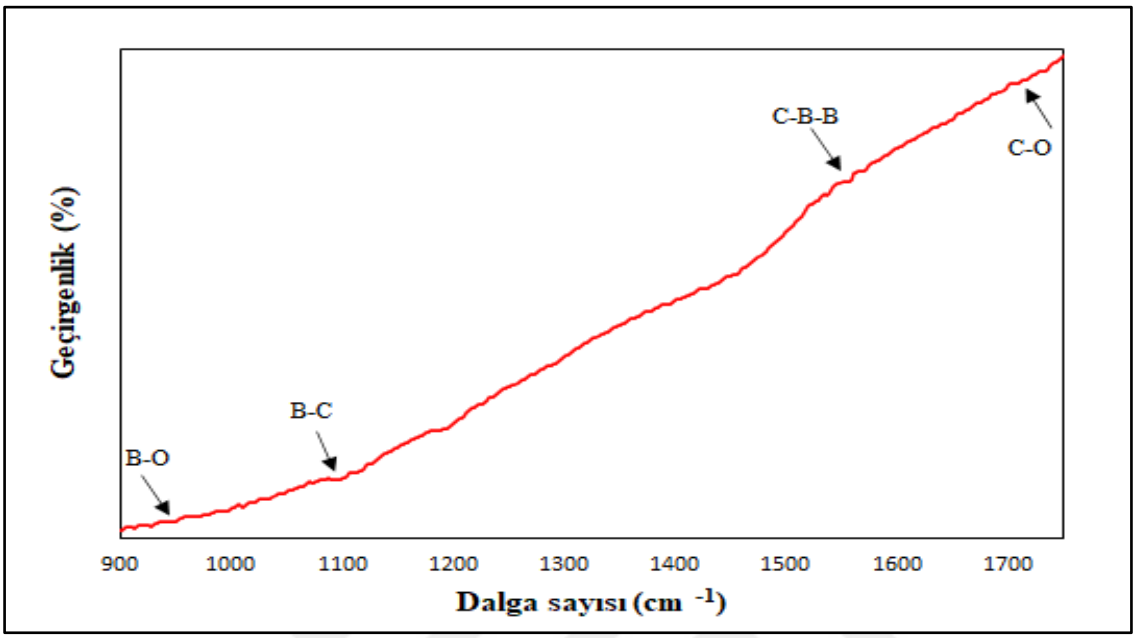


Resim 5.4.  N-4 kodlu numunenin AFM görüntüleri

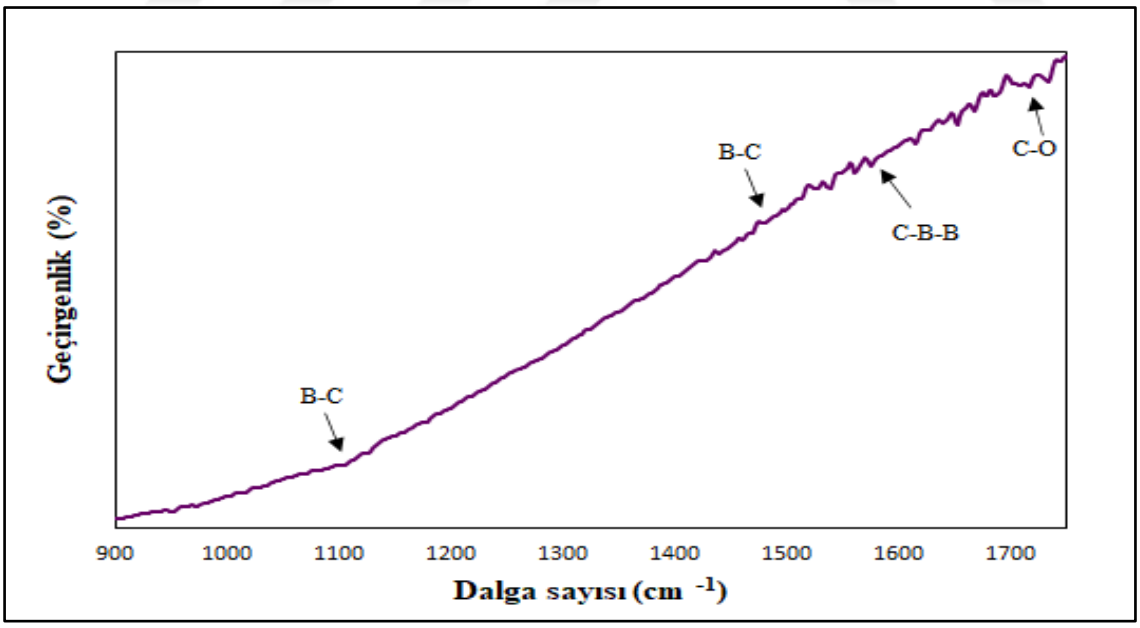
### 5.2.3. FTIR analizleri

Üretilen bor karbür ince filmlerinin kimyasal bağ yapısını incelemek amacıyla FTIR spektrometre ölçümleri alındı. Farklı alttaş sıcaklıklarında n-Si alttaş üzerine kaplanan bor

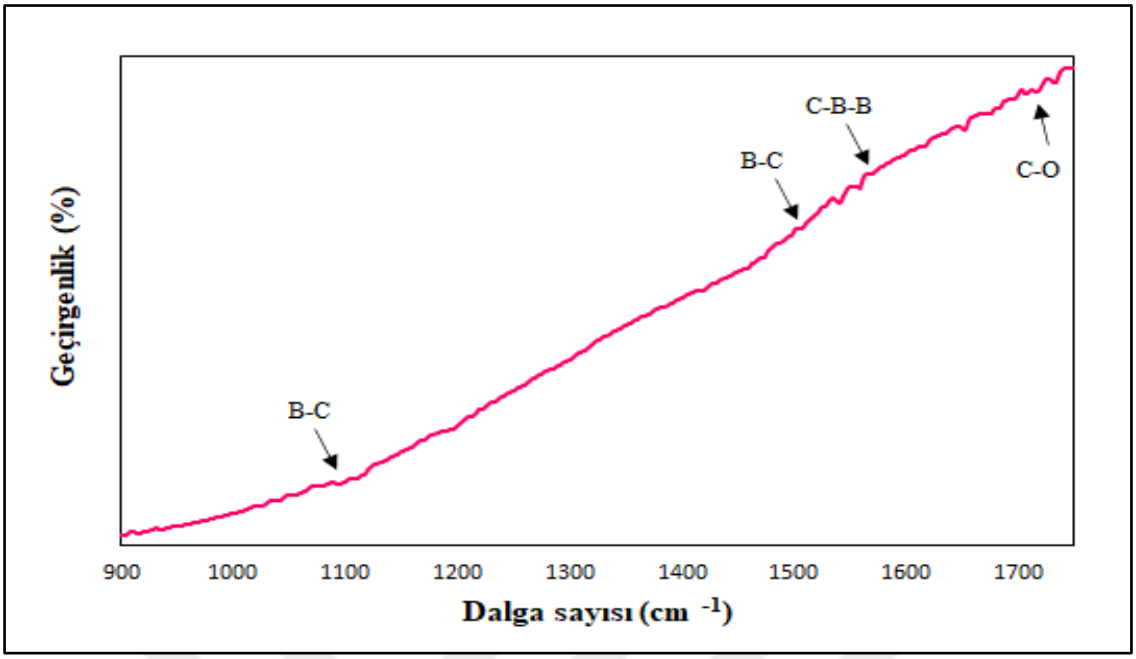
karbür ince filmler için 400-4000 $cm^{-1}$ aralığında FTIR ölçümleri alındı. FTIR spektrumları Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verildi.



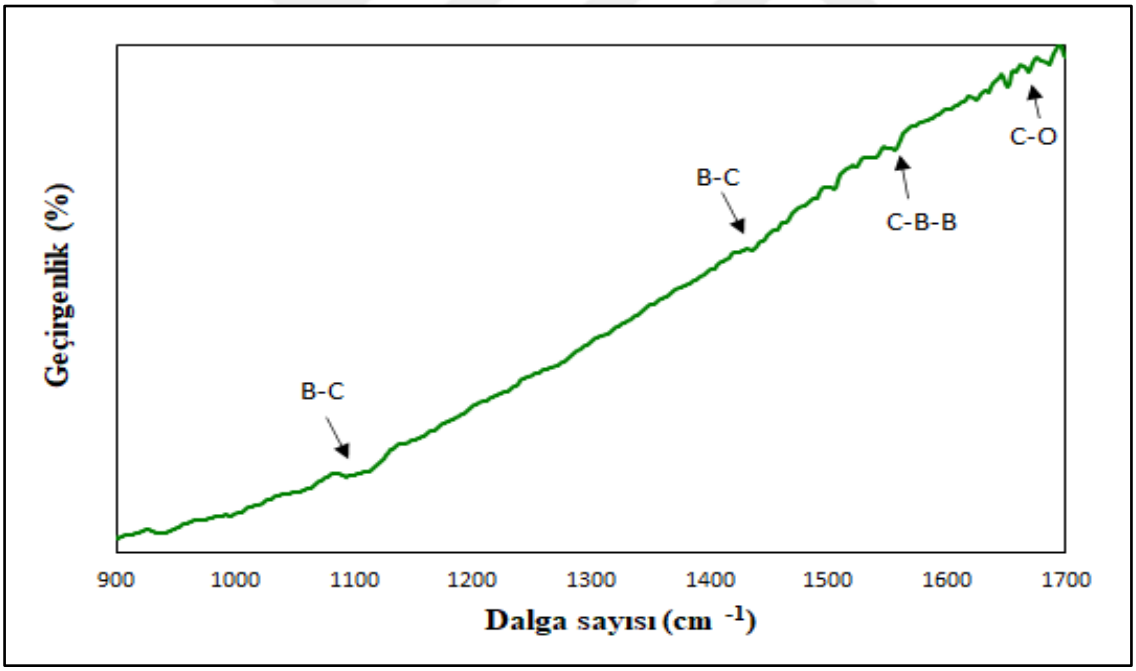

Şekil 5.5. N-1 kodlu numunenin FTIR spektrumu




Şekil 5.6. N-2 kodlu numunenin FTIR spektrumu




Şekil 5.7. N-3 kodlu numunenin FTIR spektrumu



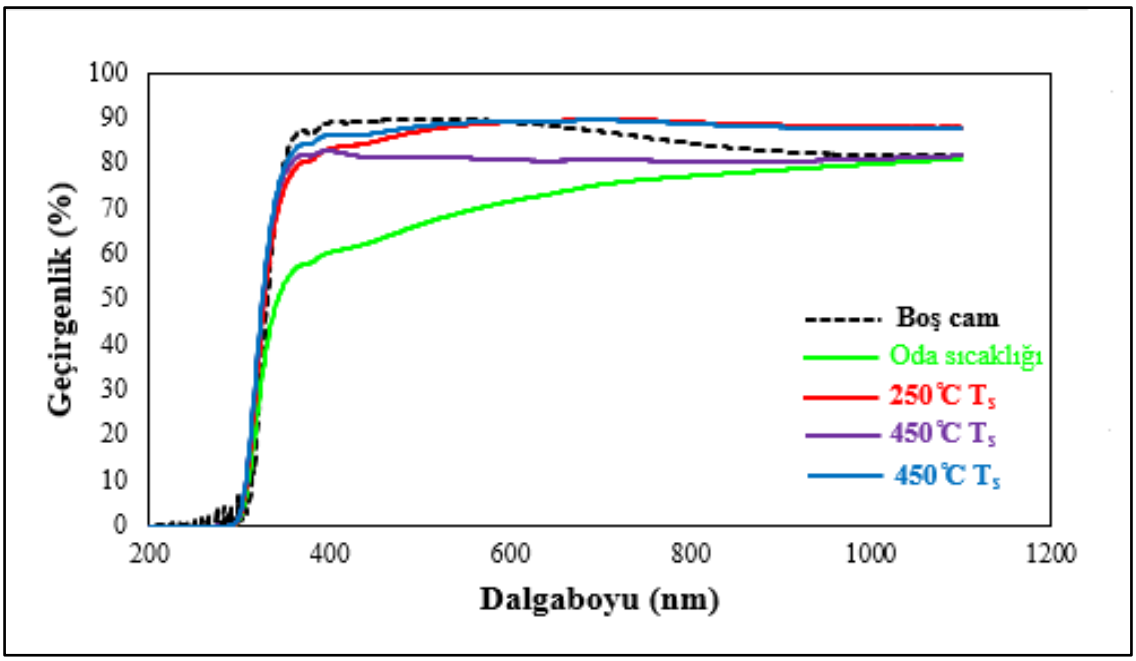

Şekil 5.8. N-4 kodlu numunenin FTIR spektrumu

Spektrumlar incelendiğinde, dört numunede de benzer şekilde yaklaşık 1100 $cm^{-1}$ ve 1600 $cm^{-1}$ arasında B-C titreşim modları gözlendi. 1100 $cm^{-1}$ tepe noktası ikosahedradaki B-C bağlarını temsil eder ve bu bağ bor karbür ince film yapısının karakteristiğidir [6, 68, 69, 70, 71]. 1570 $cm^{-1}$'e yakın olan tepe noktası ise bor karbür yapısındaki serbest karbonun varlığını ya da ikosahedrayı birbirine bağlayan C-B-B lineer zincirinin titreşimlerini temsil

eder [6, 72, 73]. Bu analizler, literatüre uygun olarak bor karbür yapısına ait kimyasal bağların oluştuğunu göstermektedir.

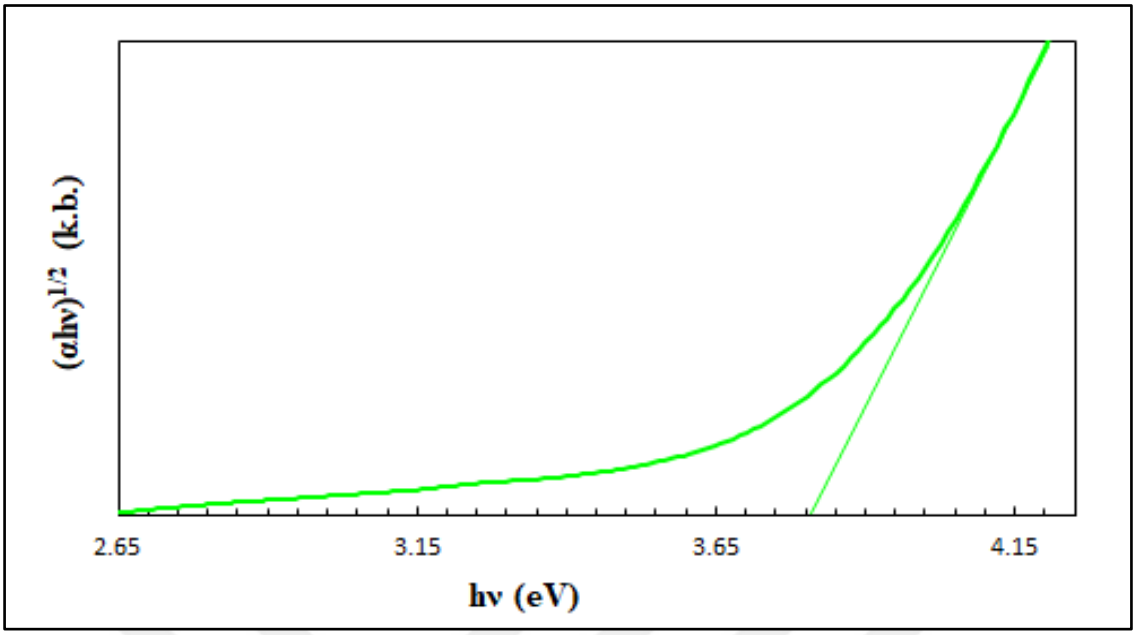
### 5.2.4. UV-Vis analizleri

Cam alttaş üzerine kaplanan bor karbür ince filmlerin optik özellikleri 200 nm ile 1200 nm dalga boyu değerleri aralığında UV-Vis spektrometre sistemi kullanılarak analiz edildi. Şekil 5.9'da bor karbür ince filmler ile boş cam alttaşın 200-1200 nm dalga boyu aralığındaki geçirgenlik (%) ölçümleri verildi.

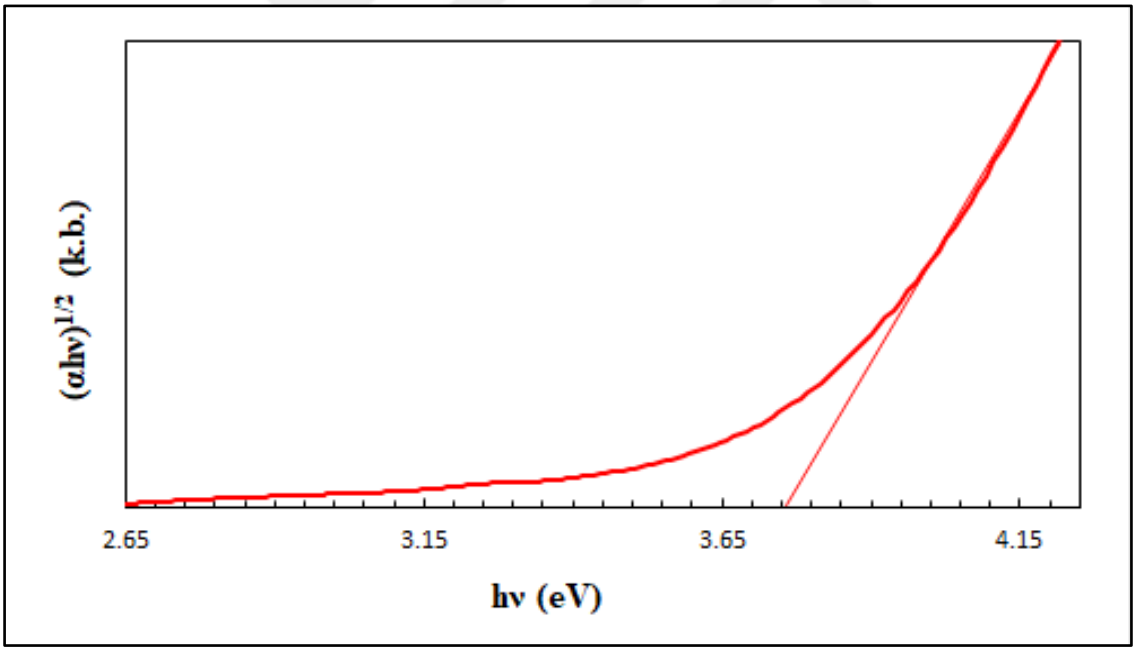



Şekil 5.9. Bor karbür ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları

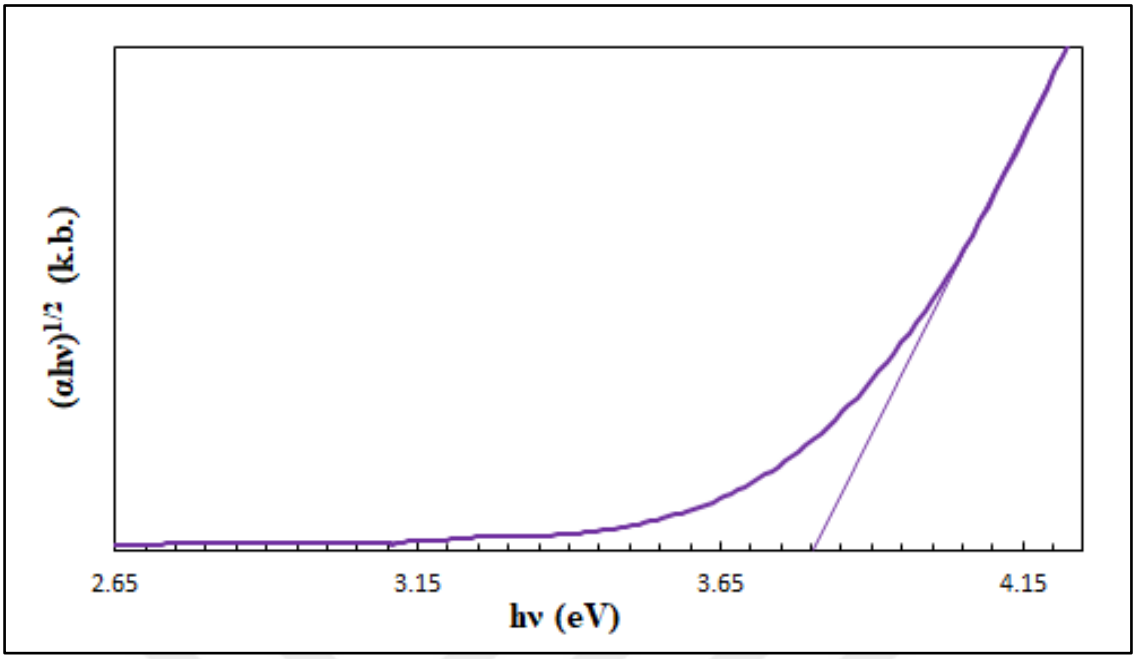
Şekil 5.9 incelendiğinde 200 ile 1200 nm dalga boyu aralığında ölçümleri alınan bor karbür ince film numunelerinin alttaş sıcaklığının artırılmasıyla beraber bor karbür ince filmlerin optik geçirgenlik yüzdesinin %55'lerden %80'lere çıkarak yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu gözlendi. Bor karbür ince filmlerde alttaş sıcaklığının artmasıyla beraber optik geçirgenlikte meydana gelen bu artış, ince filmlerdeki kusurların azalmış olmasıyla ilişkili olduğu düşünüldü.



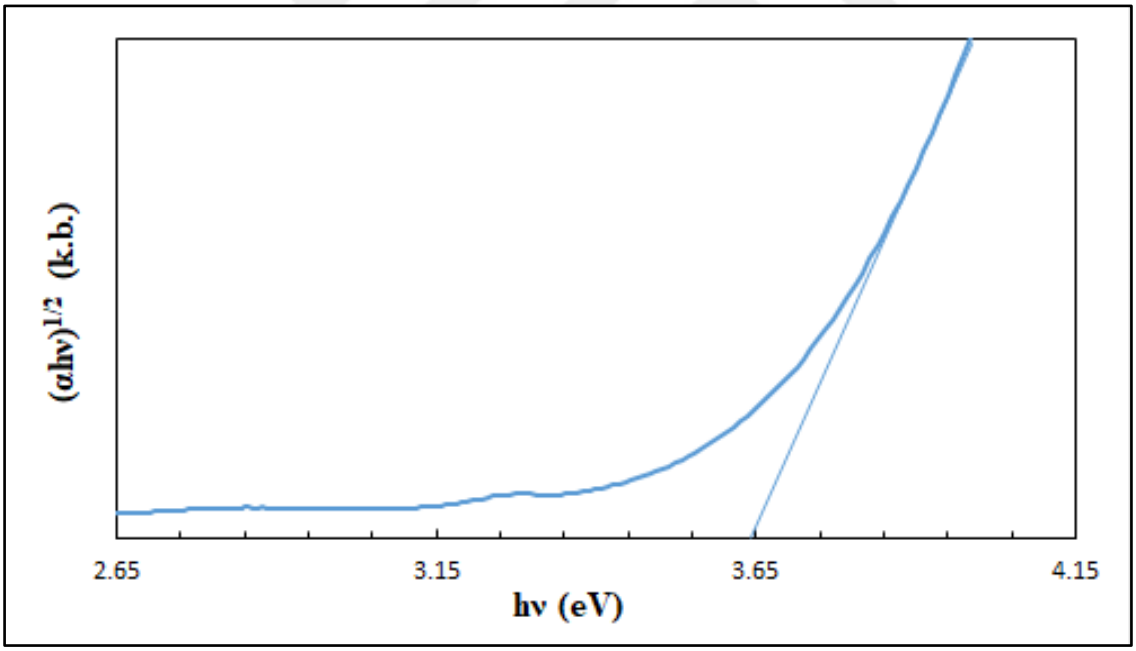

Şekil 5.10. N-1 kodlu numunenin Tauc eğrisi




Şekil 5.11. N-2 kodlu numunenin Tauc eğrisi




Şekil 5.12. N-3 kodlu numunenin Tauc eğrisi




Şekil 5.13. N-4 kodlu numunenin Tauc eğrisi

Üretilen bor karbür ince filmlerin enerji bant aralığı ($E_g$), optik geçirgenlik spektrumu kullanılarak belirlendi. İnce filmlerin $E_g$ değerleri;

$$ahv = A(hv - E_g)^n \tag{5.1}$$

Tauc denklemi kullanılarak belirlendi. Tauc denkleminde; $a$ soğurma katsayısı, $hv$ foton enerjisi ve $A$ bir sabittir. Direkt bant aralığı için $n = 1/2$ olarak alındı. Direkt bant aralığına sahip bir yarıiletkenin $(ahv)^{1/2}$'nin foton enerjisi $hv$'ye göre olan grafiği çizildiğinde, eğriye alınan teğetin enerji eksenini kestiği yer $E_g$ yasak enerji aralığını verir [67]. N-1, N-2, N-3 ve N-4 kodlu numunelerin $(ahv)^{1/2}$- $hv$ eğrileri sırasıyla Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te sunuldu. Numunelerin sırasıyla yasak bant enerji aralığı değerleri 3,80 eV, 3,75 eV, 3,75 eV ve 3,65 eV olarak bulundu. Literatürde amorf bor karbür yapısının deneysel bant aralığı genişliği yaklaşık olarak 3,8 eV olduğu bildirilmiştir [67, 74].

# 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle, bor karbür ince filmlerin üretilmesi eş-püskürtme sisteminde RF güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirildi. Bor karbür hedef malzeme kullanılarak n-Si ve cam alttaşlar üzerine oda sıcaklığında, 250 °C, 450 °C farklı alttaş sıcaklıklarında, farklı kalınlıklarda (75 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm) ve farklı RF güç değerlerinde (30 W, 60 W) bor karbür ince filmler kaplandı. Kullanılan diğer bir parametre tavlama sıcaklığıdır. Tavlama sıcaklığının Si alttaş üzerine kaplanan bor karbür ince filmlerin kalitesi üzerine etkisini görebilmek için vakum ortamında 1000 °C'de tavlandı.

Bor karbür ince filmlerin kaplanmasında basit ekipman, düşük maaliyet, düşük sıcaklık, düşük kirlilik seviyesi ve kaplamada hassas kontrol imkânı gibi avantajlarından dolayı eş-püskürtme sistemi tercih edildi. Üretilen ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik karakterizasyonları XRD, AFM, FTIR ve UV-Vis spektrometre ölçüm cihazları kullanılarak gerçekleştirildi.

Bor karbür ince filmlerin XRD analizleri, 1,788 Å dalga boyuna sahip CoKα ışınları uygulanarak $0° < 2\theta < 70°$ aralığında 0,06 derecelik adımlı tarama ile kırınım desenleri alınarak yapıldı. XRD desenleri incelendiğinde, üretilen dört bor karbür ince filmin de amorf yapıya sahip olduğu gözlendi. Alttaş sıcaklık değeri arttıkça ve tavlama sıcaklığıyla beraber bor karbür ince film yapısının kristalleşme eğilimi gösterdiği gözlendi.

Bor karbür ince filmlerin AFM analizleri incelendiğinde, RMS değerlerinin tanecik boyutu ve alttaş sıcaklığı ile beraber arttığı gözlendi.

Bor karbür ince filmlerin FTIR analizleri 400-1300 $cm^{-1}$ aralığında kaydedildi. Yaklaşık olarak 1100 $cm^{-1}$ ve 1600 $cm^{-1}$ değerlerinde görülen tepe noktaları B-C titreşimlerine ait olduğu belirlendi. Optik geçirgenlik ölçüm sonuçlarıyla elde edilen Tauc eğrileriyle, bor karbür ince filmlerin enerji bant aralıkları hesaplandı. Enerji bant aralık değerleri literatüre benzer şekilde yaklaşık olarak $E_g$ = 3,75 eV bulundu.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında magnetron püskürtme sistemi ile farklı kalınlık ve farklı alttaş sıcaklıklarında bor karbür yapısının ince film olarak kaplanması ve yapısal, morfolojik

ve optik karakterizasyonlarının yapılması amaçlandı. Yapılan bu karakterizasyonlar ile düşük maliyetli, düşük sıcaklıkta çeşitli endüstriyel uygulamalar açısından uygulanabilir bor karbür ince film yapısının elde edilebileceği önerilmektedir.

Sonraki çalışmalarda,

- Bor karbür ince filmlerin kaplanmasında kristal bor karbür elde edilmesi amacıyla daha yüksek alttaş sıcaklığı uygulanması
- Zırh ve katı roket sevkedici uygulamalarında kullanımını test etmek için sertlik ve basınç ölçümlerinin yapılması
- Kaplama yapılacak alttaşın yüksek sıcaklığa, sertlik ve basınç ölçümlerine dayanıklı olarak seçimi

hedeflenmektedir.

# KAYNAKLAR


1. Chopra, K. L. (1969). *Thin Film Phenomena* (First edition). New York: Robert E. Krieger Publishing Company, 107.

2. Pejova, B., and Grozdanov, I. (2006). Structural and optical properties of chemically deposited thin films of quantum-sized bismuth (III) sulfide. *Materials Chemistry and Physics*, 99(1), 39-49.

3. Kumar, T. R., and Vedamalaı, M. (2018). Morphological and photoluminescence properties of ZnSe: Ce thin film deposition by chemical bath deposition. *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, 119(12), 6877-6886.

4. Reynaud, S. (2010). *Fabrication and characterization of carbon and boron carbide nanostructured materials* (First edition). New Jersey: Rutgers The State University of New Jersey, School of Graduate Studies, 38-42.

5. Kalafatoğlu, İ. E., ve Örs, S. N. (2003). 21. yüzyılda bor teknolojileri ve uygulamaları. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 59-71.

6. Jacobsohn, L. G., and Nastasi, M. (2005). Sputter-deposited boron carbide films: Structural and mechanical characterization. *Surface and Coatings Technology*, 200(5-6), 1472-1475.

7. Thevenot, F. (1990). Boron carbide a comprehensive review. *Journal of the European Ceramic Society*, 6(4), 205-225.

8. Han, Z., Li, G., Tian, J., and Gu, M. (2002). Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films. *Materials Letters*, 57(4), 899-903.

9. Tavşanoğlu, T., Addemir, O., and Jeandin, M. (2011). Plazma-destekli manyetik alanda sıçratma tekniğiyle bor karbür ince film üretimi. *İTÜ Dergisi/d*, 9(4), 125-132.

10. Weeks, M. E. (1932). The discovery of the elements XII. other elements isolated with the aid of Potassium and Sodium: Beryllium, Boron, Silicon, and Aluminum. *Journal of Chemical Education*, 9(8), 1386.

11. Eroğlu, E. (2019). *Bor ve bor zengin tabakalı yapıların hidrojen depolama özellikleri*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-8.

12. Hosmane, N. S. (2011). *Boron Science, New Technologies and Applications* (First edition). New York : CRC Press, 383-409.

13. Fernández, E., & Whiting, A. (Eds.). (2015). Synthesis and application of organoboron compound. *Springer*, 49, 2-41.

14. Kaim, W., Hosmane, N. S., Zalis, S., Maguire, J. A., and Lipscomb, W. N. (2009). Boron atoms as spin carriers in two-and three-dimensional systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(28), 5082–5091.

15. Boustani, İ., and Quandt, A. (1997). Nanotubules of bare boron clusters: Ab initio and density functional study. *Europhysics Letters*, 39(5), 527-532.

16. Önal, G., and Burat, F. (2008). Boron mining and processing in Turkey. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 24(3), 49-60.

17. Karaçay, E. (2008). *Bor karbür üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7.

18. Özkan, Ş. G., Tombal, T. D., Ünver, İ. K., ve Osmanlıoğlu, A. E. (2016). Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi. *Journal of Boron*, 1(2), 86-95.

19. Lattemann, M. and Ulrich, S. (2007). Investigation of structure and mechanical Properties of magnetron sputtered monolayer and multilayer coatings in the ternary system SiBC. *Surface and Coatings Technology*, 201, 5564-5569.

20. Chen, Y., Chung, Y. W., and Li, S. Y. (2006). Boron carbide and boron carbonitride thin films as protective coatings in ultra-high density hard disk drives. *Surface and Coatings Technology*, 200(12-13), 4072-4077.

21. Shi, L., Gu, Y., Chen, L., Qian, Y., Yang, Z., and Ma, J. (2003). A low temperature synthesis of crystalline boron carbide ultrafine powders. *Solid State Communications*, 128(1), 5-7.

22. Yeşilkaya, B., ve İbişoğlu, G. (2003). Bor karbür ön fizibilite etüdü. *ETİ Holding AŞ Genel Müdürlüğü*, Ankara, 4.

23. Sezer, A. O., and Brand, J. I. (2001). Chemical vapor deposition of boron carbide. *Materials Science and Engineering: B*, 79(3), 191-202.

24. Hwang, S.D., Byun, D., Ianno, N. J., Dowben P. A., ve Kim H. R. (1996). Fabrication of boron-carbide/boron heterojunction devices. *Applied Physic Letters*. 68 (11), 1495-1497.

25. Pierson, H. O. (1996). *Characteristics and properties of silicon carbide and boron carbide* (First edition). New York: William Andrew, 137-155.

26. Pierson H. O. (1996). *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications* (First edition). New York: William Andrew, 128-150.

27. Aydın, S. (2010). *Bor tabanlı kristal yapıların fiziksel özellikleri*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 52.

28. Suri A. K., Subramanian C., Sonber J. K., and Murthy T. C. (2010). Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, *International Materials Reviews*, 55(1), 4-40.

29. Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A., and Chhowalla, M. (2011). Boron carbide: structure, properties, and stability under stress. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(11), 3605-3628.

30. Wood, C., and Emin, D. (1983). Refractory materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *NASA STI/ Recon Technical Report A*, 85, 199-205.

31. Mol, A. M. B.V. (2003). *Chemical vapour deposition of tin oxide thin films*, Philosophy of Doctorate Thesis, Eindhoven University, Eindhoven, 18-19.

32. Çoşğun, A., Taşçıoğlu, A., ve Yılmaz, G. (2021). İnce film üretiminde kimyasal buhar biriktirme yöntemi ve çeşitleri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2), 351-363.

33. Zeng, B., Feng, Z., Li, S., Liu, Y., Cheng, L., and Zhang, L. (2009). Microstructure and deposition mechanism of CVD amorphous boron carbide coatings deposited on SiC substrates at low temperature. *Ceramics International*, 35(5), 1877-1882.

34. Musa, G., Betiu, N., Mustata, I., Baltog, A., and Popescu, A. (1983). Low-voltage arc-welding in vacumm. *Revue Roumaine de Physique*, 28(10), 907-908.

35. Balbağ, M. Z. (2009). *Termiyonik vakum ark tekniği ile magnezyum, bor ve magnezyum borür ince filmlerinin üretilmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 34.

36. Ağar, Ö. (2017). *Termiyonik vakum ark tekniği kullanarak bor karbür (B4C) ince filmlerinin oluşturulması ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 53.

37. Proyer, S., Stangl, E., Borz, M., Hellebrand, B., and Bäuerle, D. (1996). Particulates on pulsed-laser deposited Y-Ba-Cu-O films. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 257(1-2), 1-15.

38. Yurtcan, M. T., Şimşek, Ö., ve Ertuğrul, M. (2011). Darbeli lazer yığma sistemi (PLD) ile YBCO ince filmlerin hazırlanması. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 4(2), 157-167.

39. Bute, A., Jena, S., Kedia, S., Udupa, D. V., Singh, K., Bhattacharya, D., and Sinha, S. (2021). Boron carbide thin films deposited by RF-PECVD and PLD technique: A comparative study based on structure, optical properties, and residual stress. *Materials Chemistry and Physics*, 258, 123860.

40. Sönmezoğlu, S., Koç, M., ve Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi,* 28(5), 389-404

41. Chen, H. Y., Wang, J., Yang, H., and Li, W. Z. (2000). Synthesis of boron carbide films by ion beam sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 128, 329-333.

42. Bunshah, R. F. (2001). *Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications* (First edition). New Jersey: Noyes Publications, 549.

43. Shi, F. (2018). *Introductory chapter: Basic theory of magnetron sputtering.* (First edition). London: IntechOpen, 1-5.

44. Zhou, M. J., Wong, S. F., Ong, C. W., and Li, Q. (2007). Microstructure and mechanical properties of boron carbide films deposited by ion beam sputtering. *Thin Solid Films*, 516(2-4), 336-339.

45. Wasa, K., Kanno, I. and Kotera, H. (2012). *Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS* (Second edition). New York: William Andrew, 1-631.

46. George, J. (1992). *Preparation of Thin Film* (First edition). New York: Marcel Dekker, 357.

47. Hayakawa, S. (1992). *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology, and applications* (First edition). New York: William Andrew, 1-316.

48. Han, Z., Li, G., Tian, J., and Gu, M. (2002). Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films. *Materials Letters*, 57(4), 899-903.

49. Kulikovsky, V., Vorlicek, V., Bohac, P., Ctvrtlik, R., Stranyanek, M., Dejneka, A., and Jastrabik, L. (2009). Mechanical properties and structure of amorphous and crystalline boron carbide films. *Diamond and Related Materials*, 18(1), 27-33.

50. Bunshah, R. F. (Ed.). (1994). *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications* (First edition). New York: William Andrew, 1-888.

51. Johnson, R. L. (2005). *Characterization of piesoelectric ZnO thin films and the fabrication of piezoelectric micro-cantilevers*, Master Thesis, Iowa State University, United States, 16.

52. Grill, A. (1994). *Cold plasma in materials fabrication: from fundamentals to applications* (First edition). New Jersey: IEEE Press, 1-272.

53. Chiang, C. L., Holleck, H., and Meyer, O. (1994). Properties of RF sputtered boron carbide thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 91(1-4), 692-695.

54. Ulrich, S., Theel, T., Schwan, J., and Ehrhardt, H. (1997). Magnetron sputtered superhard materials. *Surface and Coatings Technology*, 97(1-3), 45-59.

55. Suematsu, H., Kitajima, K., Ruiz, I., Kobayashi, K., Takeda, M., Shimbo, D., and Yatsui, K. (2002). Thermoelectric properties of crystallized boron carbide thin films prepared by ion-beam evaporation. *Thin Solid Films*, 407(1-2), 132-135.

56. Aoqui, S. I., Miyata, H., Ohshima, T., Ikegami, T., and Ebihara, K. (2002). Preparation of boron carbide thin film by pulsed KrF excimer laser deposition process. *Thin Solid Films*, 407(1-2), 126-131.

57. Singhal, S. K., and Singh, B. P. (2006). Sintering of boron carbide under high pressures and temperatures. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 13(2), 129-134.

58. Schwetz, K. A., Grellner, W., and Lipp, A. (1986, 23-28 September). *Mechanical properties of HIP treated sintered boron carbide*. In Science of hard materials. Proceedings of the international conference, Germany.

59. Lionel Vargas-Gonzalez, L., Speyer, R.F., (2010). Flexural Strength, Fracture Toughness, and Hardness of Silicon Carbide and Boron Carbide Armor Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(5), 643–651.

60. Kaya, M. (2021). *Vanadyum oksit tabanlı kızılötesi dedektör geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 25.

61. Wasa, K., Kitabatake, M., and Adachi, H. (2004). *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials* (First edition). USA: William Andrew, 1-532.

62. Efkere, H. İ. (2022). *$WO_3$ memristör aygıtların geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24.

63. Richard Turton. (2007). *Katıların fiziği*. (Çev. Y.K. Yoğurtçu) İstanbul: Aktif Yayınevi. (Eserin orijinali 2000'de yayımlandı), 1-436.

64. Bacsik, Z., Mink, J., and Keresztury, G. (2004). FTIR spectroscopy of the atmosphere. I. Principles and methods. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(3), 295-363.

65. Balcı, E. (2022). *ZnSe ince filmlerin karakterizasyon ve fabrikasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 28.

66. Jalili, N., and Laxminarayana, K. (2004). A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, 14(8), 907-945.

67. Tucker, M., Liou, S. C., Zondode, M., Dampare, J., Joseph, H. C., Ndaw, M. S., and Lan, Y. (2021). Boron carbide amorphous solid with tunable band gap. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 157951.

68. Lousa, A., Martínez, E., Esteve, J., and Pascual, E. (1999). Effect of ion bombardment on the properties of B4C thin films deposited by RF sputtering. *Thin Solid Films*, 355, 210-213.

69. Linss, V., Hermann, I., Schwarzer, N., Kreissig, U., and Richter, F. (2003). Mechanical properties of thin films in the ternary triangle B–C–N. *Surface and Coatings Technology*, 163, 220-226.

70. Kouptsidis, S., Lüthje, H., Bewilogua, K., Schütze, A., and Zhang, P. (1998). Deposition of c-BN films by DC magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*, 7(1), 26-31.

71. Linss, V., Rodil, S. E., Reinke, P., Garnier, M. G., Oelhafen, P., Kreissig, U., and Richter, F. (2004). Bonding characteristics of DC magnetron sputtered B–C–N thin films investigated by Fourier-transformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 467(1-2), 76-87.

72. Domnich, V., Gogotsi, Y., Trenary, M., and Tanaka, T. (2002). Nanoindentation and Raman spectroscopy studies of boron carbide single crystals. *Applied Physics Letters*, 81(20), 3783-3785.

73. Kuhlmann, U., and Werheit, H. (1994). Raman effect of boron carbide ($B_{4.3}C$ to $B_{10.37}C$). *Journal of Alloys and Compounds*, 205(1-2), 87-91.

74. Anan'ev, A. S., Kon'kov, O. I., Lebedev, V. M., Novokhatski, A. N., Terukov, E. I., and Trapeznikova, I. N. (2002). Fabrication and properties of amorphous hydrogenated boron carbide films. *Semiconductors*, 36(8), 941-943.

*Gazili olmak ayrıcalıktır*