

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATODİK ARK PVD YÖNTEMİYLE ZrN VE
Zr/ZrN KAPLAMALARIN BİRİKTİRİLMESİ**

Metalurji Müh. Murat ÇALIŞKAN

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nurhan CANSEVER

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. İNCE FİLM KAPLAMALAR.....	3
3. İNCE NİTRÜR FİLM KAPLAMALAR.....	5
3.1 TiN Kaplamalar.....	5
3.2 TiAlN Kaplamalar.....	6
3.3 TiCN Kaplamalar.....	7
3.4 CrN Kaplamalar.....	7
3.5 NbN Kaplamalar.....	8
3.6 BN Kaplamalar.....	9
3.7 WN Kaplamalar.....	10
3.8 TaN Kaplamalar.....	12
4. İNCE NİTRÜR FİLM UYGULAMA ALANLARI.....	13
4.1 İnce Nitrür Film Kaplama Uygulamaları için Pazar Hacmi.....	13
4.2 Kesici Takımlar için İnce Nitrür Film Kaplamalar.....	14
4.3 Otomotiv Endüstrisinde İnce Nitrür Film Kaplamalar.....	15
4.4 Şekillendirme Takımları ve Matkaplar için İnce Nitrür Film Kaplamalar.....	16
4.5 Enjeksiyonla Kalıplama Parçaları için İnce Nitrür Film Kaplamalar.....	16
4.6 Dekoratif Uygulamalar için İnce Nitrür Film Kaplamalar.....	17
4.6.1 Dekoratif İnce Nitrür Film Kaplamalarda Sınırlamalar.....	17
4.6.2 Dekoratif İnce Nitrür Film Kaplamalarda Geniş Renk Yelpazesi Seçeneği.....	18
4.7 Optik Uygulamalar için İnce Nitrür Film Kaplamalar.....	18
4.7.1 Gözlükler ve Güneş Gözlükleri için Anti-Yansıtıcı Optik Kaplamalar.....	19
5. İNCE FİLM BİRİKTİRME YÖNTEMLERİ.....	20
5.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) İşlemi.....	23
5.2 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemleri.....	28

5.2.1	Buharlaştırma Yöntemi	29
5.2.1.1	Direnç ile Buharlaştırma.....	30
5.2.1.2	İndüksiyon ile Buharlaştırma.....	30
5.2.1.3	Elektron Bombardmanı ile Buharlaştırma.....	30
5.2.1.4	Katodik Ark Yöntemi ile Buharlaştırma	30
5.2.1.5	Buharlaştırma Kaynakları.....	34
5.2.2	Sıçratma Yöntemi.....	35
5.2.2.1	Düzlemsel Diyot Sıçratma Yöntemi	38
5.2.2.2	Triyod Sıçratma Yöntemi	38
5.2.2.3	Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi.....	39
5.2.3	İyon Kaplama.....	44
5.3	Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) İşlemi	50
6.	İNCE FİLM OLUŞUMUNDA GÖRÜLEN MEKANİZMALAR ve YAPISAL BÖLGE MODELLERİ.....	54
6.1	Filmin Çekirdeklenmesi	54
6.2	Çekirdek Gelişimi	56
6.3	Filmin Büyümesi.....	57
6.4	İnce Filmlerin Mikroyapısı ve Yapısal Bölge Modelleri	59
7.	ZrN İNCE FİLM KAPLAMALAR	63
7.1	Zirkonyum Elementinin Özellikleri	63
7.2	ZrN İnce Filmin Özellikleri ve Kullanım Alanları	64
7.3	ZrN İnce Filmlerle İlgili Yapılmış Diğer Çalışmalar.....	66
7.3.1	Gruss ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma	66
7.3.2	Cheng-Shi ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma.....	67
7.3.3	Pilloud ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma	68
7.3.4	Del Re ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma	68
7.3.5	Zhou ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma	69
7.3.6	Zhitomirsky ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma	69
7.3.7	Hermann ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma.....	69
8.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	71
8.1	Alt Malzemelerin Kaplama İşlemine Hazırlanması.....	71
8.2	Kaplama İşlemi	72
8.3	Karakterizasyon İşlemleri.....	76
8.3.1	X-ışını Difraksiyon Analizleri	77
8.3.2	Yapışma Deneyi.....	79
8.3.3	Kaplama Kalınlıklarının Tespiti	84
8.3.4	Kırık Yüzeyin Tarama Elektron Mikroskopunda İncelemesi.....	84
9.	SONUÇLAR.....	88
	KAYNAKLAR	90
	ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGE LİSTESİ

T_c	Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı
L_c	Kritik yük
T_{hkl}^*	Tercihli yönelme indisi
$\text{\AA}$	Uzunluk birimi (angstron)
V	Elektriksel gerilim birimi (volt)
V_{bias}	Hızlandırma gerilimi
A	Akım birimi (amper)
eV	Enerji birimi (elektron volt)
T	Sıcaklık
T_m	Erime sıcaklığı
sccm	Gaz akış hızı (standart cubic centimeters per minute[cm ³ /dak])
kp	Kütle birimi (kilopound)
K_{IC}	Kırılma tokluğu

KISALTMA LİSTESİ

PVD	Physical vapor deposition (fiziksel buhar biriktirme)
CVD	Chemical vapor deposition (kimyasal buhar biriktirme)
ABS	Akrilonitril bütadiyen stiren
LCD	Liquid crystal display (likit kristal görüntüleyici)
PAPVD	Plasma assisted physical vapor deposition (plazma destekli PVD)
PACVD	Plasma assisted chemical vapor depositon (plazma destekli CVD)
LVEB	Low voltage electron beam (düşük gerilimli elektron demeti)
XRD	X-ray diffraction (x-ışını difraksiyonu)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (x-ışını fotoelektron spektroskopisi)
SEM	Scanning electron microscope (tarama elektron mikroskobu)
V_b	Bias voltajı (V_{bias})
ASM	American Society for Metals (Handbook)
dc	Direct current (doğru akım)
rf	Radio frequency (radyo frekansı)
akb	Atomik kütle birimi
HSS	High speed steel (yüksek hız çeliği)
DKÇ	Düşük karbonlu çelik
HRC	Rockwell-C sertlik birimi
HRB	Rockwell-B sertlik birimi
VDI	Verein Deutscher Ingenieure (Alman Mühendisler Birliği)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 TiAlCN film yapısı.	5
Şekil 3.2 AFS Bıçak tarafından TiN kaplaması yapılmış bir doğrayıcı (blender) bıçağı.	6
Şekil 3.3 Manyetik alanda parçacık sıçratılarak oluşturulan BN filmlerin yapısını resmeden XTEM fotoğrafları: a) oda sıcaklığında ve $V_b = -20$ V için biriktirilen BN filmin görüntüsü b) aynı şartlar altında 500 °C sıcaklıkta biriktirilen film görüntüsü.	10
Şekil 3.4 WN film için azot kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak dirençteki değişim.	11
Şekil 3.5 WN film için alt madde bias voltajının bir fonksiyonu olarak dirençteki değişim. ..	12
Şekil 4.1 CrN ince film kaplanmış kesme bıçağı.	14
Şekil 4.2 TiN kaplanmış matkap ucu.	16
Şekil 4.3 Anti-yansıtıcı optik kaplama.	19
Şekil 5.1 Temel sıçratma işlemi taslak görüntüsü.	24
Şekil 5.2 Temel buharlaştırma işlemi taslak görüntüsü.	26
Şekil 5.3 İyon kaplama işlemi taslak görüntüsü.	27
Şekil 5.4 Katot spotu bölgesi ile plazma ve dropletlerin şematik gösterimi.	31
Şekil 5.5 Katodik ark PVD yönteminin şematik gösterimi.	32
Şekil 5.6 Dirençle ısıtılan buharlaştırma kaynak düzenekleri.	35
Şekil 5.7 Gaz iyonları-hedef arasındaki momentum transferi ile sıçratmanın gerçekleşmesi. ..	36
Şekil 5.8 Sıçratma yönteminin şematik görüntüsü.	37
Şekil 5.9 Dairesel düzenli manyetik alan şekli ve hareket yolu.	40
Şekil 5.10 Geleneksel ve dengesiz manyetik alanda plazma kapanmasının karşılaştırılması. ..	40
Şekil 5.11 Manyetik alanda sıçratma yönteminde manyetik alan kaynakları: a) silindirik manyetik alan b) düzlemsel manyetik alan c) s-gun manyetik alan şekilleri.	43
Şekil 5.12 İyon demeti destekli sıçratma.	44
Şekil 5.13 İyon kaplama tekniği şematik gösterimi.	45
Şekil 5.14 Plazma tabanlı iyon kaplama tekniği şematigi.	46
Şekil 5.15 Vakum tabanlı iyon kaplama tekniği şematigi.	47
Şekil 5.16 İyon kaplama tekniğine ait bir uygulama örneği.	49
Şekil 5.17 Laboratuvar tipi bir CVD reaktörü taslak görüntüsü.	51
Şekil 5.18 Bazı CVD tekniklerinin şematik gösterimi.	52
Şekil 5.19 CVD ve PVD yöntemlerini yıllara ve kaplama sıcaklığına göre uygulama alanları ve alt malzemeler yardımıyla karşılaştıran bir grafik.	53
Şekil 6.1 Çekirdeklenme türleri.	55
Şekil 6.2 Çekirdeklenme modelleri.	56
Şekil 6.3 Filmlerin yapısal gelişimleri.	58
Şekil 6.4 Movchan-Demchishin yapısal bölge modelleri.	60
Şekil 6.5 Thornton yapısal bölge modeli.	60
Şekil 6.6 Messier yapısal bölge modeli.	62
Şekil 7.1 Zirkonyum-azot denge diyagramı.	65
Şekil 8.1 Kaplanan numunelerinin tümünün bir arada çekilmiş fotoğrafı.	72
Şekil 8.2 $V_{bias} = -150$ V kullanılarak ZrN biriktirilen numunelerin toplu fotoğrafı.	73
Şekil 8.3 $V_{bias} = -150$ V kullanılarak ZrN biriktirilen numunelerin fotoğrafları.	74
Şekil 8.4 İnce saf zirkonyum tabakası üzerine yapılan ZrN kaplamanın (Zr/ZrN) taslak görüntüsü.	74
Şekil 8.5 $V_{bias} = -100$ V kullanılarak Zr/ZrN biriktirilen numunelerin toplu fotoğrafı.	75
Şekil 8.6 $V_{bias} = -100$ V kullanılarak Zr/ZrN biriktirilen numunelerin fotoğrafları.	75
Şekil 8.7 $V_{bias} = -150$ V kullanılarak Zr/ZrN biriktirilen numunelerin toplu fotoğrafı.	76
Şekil 8.8 $V_{bias} = -150$ V kullanılarak Zr/ZrN biriktirilen numunelerin fotoğrafları.	76
Şekil 8.9 HSS alt malzeme üzerine $V_b = -150$ V ile ZrN biriktirilen numuneye ait x-ışını analizi	

grafiği (numune no:1).	77
Şekil 8.10 HSS alt malzeme üzerine $V_b=-100V$ ile Zr/ZrN biriktirilen numuneye ait x-ışını analizi grafiği (numune no:12).	78
Şekil 8.11 HSS alt malzeme üzerine $V_b=-150V$ ile Zr/ZrN biriktirilen numuneye ait x-ışını analizi grafiği (numune no:18).	78
Şekil 8.12 HSS alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:2).	81
Şekil 8.13 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:5).	81
Şekil 8.14 HSS alt malzeme üzerine $V_{bias}=-100V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:13).	82
Şekil 8.15 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-100V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:16).	82
Şekil 8.16 HSS alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:19).	83
Şekil 8.17 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:23).	83
Şekil 8.18 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen ZrN kaplama için (numune no.6) SEM kırık yüzey görüntüsü.	85
Şekil 8.19 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-100V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için (numune no.16) SEM kırık yüzey görüntüsü.	86
Şekil 8.20 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için (numune no.23) SEM kırık yüzey görüntüsü.	87

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1 Nb elementinin ve NbN ince filmin bazı özellikleri.	9
Çizelge 4.1 İnce nitrür film uygulamaları için pazar hacmi araştırması.	14
Çizelge 5.1 PVD ve CVD tekniklerinin biriktirilen kaplama cinsine göre sınıflandırılması. ..	21
Çizelge 5.2 Temel PVD ve CVD yöntemlerinin bazı değişkenleri.....	22
Çizelge 5.3 PVD yöntemlerinin sınıflandırılması.	28
Çizelge 5.4 Direk ve reaktif buharlaştırma ile sıçratma tekniklerinin uygulamadaki karakteristik farkları.....	29
Çizelge 5.5 İyon kaplama tekniklerinin özellikleri.	49
Çizelge 7.1 Zirkonyum elementinin özellikleri.	64
Çizelge 7.2 Gruss vd. çalışmasındaki alt malzeme bileşimleri.....	66
Çizelge 7.3 Cheng-Shi vd. yaptığı çalışma için mikro mekanik özelliklerin farklı ZrN numuneler için bias voltajı ile değişimi.	67
Çizelge 8.1 Yüksek hız çeliği alt malzemenin bileşim değerleri.	71
Çizelge 8.2 Düşük karbonlu çelik alt malzemenin bileşim değerleri.....	71
Çizelge 8.3 X-ışını difraksiyon analizi yapılan HSS üzerine kaplama yapılmış 1, 12 ve 18 no'lu numunelerde ZrN fazının tercihli ve rasgele yönelme değerleri (T_{hkl}^*). 79	
Çizelge 8.4 DKÇ numuneler için ortalama film kalınlıkları (6, 16 ve 23 numaralı numuneler).84	

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın oluşumunda ve gelişiminde bilgisini ve desteğini hiç esirgemedi bana yol gösteren ve çok yardımcı olan danışmanım Doç. Dr. Nurhan CANSEVER'e teşekkürlerimi sunarım.

Kaplamaların yapılmasında ilgi ve alakasını en sıcak şekilde gösteren AFS Bıçak Ltd. Şti. adına şirket sahibi Met. Müh. Fatih Bey'e, yine kaplamaların biriktirilmesinde beraber çalıştığımız PVD teknikeri Mustafa Bey'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında numune hazırlama aşamasında yardımını esirgemeyen kimyasal analiz teknikeri Şevki ŞAHİN'e, Rockwell-C indentasyon araştırmasında izlerin oluşturulmasında yardımcı olan Arş.Gör.Zekeriya CÖMERT'e, SEM analizlerinde yardımcı olan Uzman Polat TOPUZ'a, numunelerin kesilmesinde yardımcı olan tekniker Şaban CEYLAN'a, XRD analizlerini bizzat gerçekleştiren Arş.Gör.Emek Hanım'a teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans eğitimimden sonra yüksek lisans eğitimi yapmam konusunda beni teşvik eden, her aşamada desteklerini ve yardımlarını çok yakından hissettiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Günümüzde artan rekabet ortamının beraberinde getirdiği daha düşük maliyetli ve üstün performanslı üretim yapabilme hedefi ve azalan hammadde kaynaklarının paralelinde yüzey teknolojileri diye adlandırılan malzemenin bütünü yerine dış kısmında yapılan geliştirmeleri kapsayan alternatif prosesler git gide önemini arttırmıştır. Geleneksel yöntemlerin ötesinde nanometre boyutunda kaplamaların söz konusu olduğu üstün performanslı kaplamalar genel olarak ince film kaplamalar adı altında toplanmaktadır. 1990'lı yıllardan itibaren önemi katlanarak artan bu tipte kaplamalar içerisinde de en geniş kullanıma sahip olanlar ince nitrür film kaplamalar adı verilen alt gruptur.

Bu çalışmada yüzey teknolojileri ve ince film kaplama olgularından bahsedildikten sonra ince nitrür film kaplamaların göreceli en fazla kullanım görenlerinden kısaca bahsedilmiştir. Sektörler bazında ince nitrür filmlerin uygulama alanları ve genişleyen pazar hacimlerinden söz edilmiştir. Son olarak ise ince filmlerin başlıca üretim yöntemi olan buhar biriktirme teknikleri anlatılarak deneysel çalışmalara geçilmiştir.

Deneysel çalışmalarda katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak ZrN ve Zr/ZrN kaplamalar yüksek hız çeliği ve düşük karbonlu çelik alt malzemeler üzerine biriktirilmiştir. Yapılan kaplamaların X-ışını difraksiyon analizleri gerçekleştirilerek yapıdaki fazlar ve tercihli yönlenmeleri belirlenmiştir. Yine ince film kaplamalarda üstün özelliklerin sağlanmasında kritik noktalardan biri olan filmin alt malzemeye yapışma kabiliyetinin tayini için Rockwell-C indentasyon testi yapılarak filmlerin yapışma özellikleri belirlenmiş ve ilgili diğer çalışmalarla karşılaştırmalar yapılmıştır. Son olarak kaplama kalınlıkları tespit edilerek kaplama kesit görüntüleri tarama elektron mikroskopunda incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: İnce nitrür film kaplamalar, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon kaplama, ZrN, Zr/ZrN.

ABSTRACT

In present time, in the name of the greater challenge in marketing, the goal of manufacturing low cost materials and efficient productivity, and in the parallel of reducing raw material sources, alternative processes, which are called surface technologies, that include the improvements on the outer part of the material rather than the whole material, get great importance day by day. Beyond the traditional methods, generally nano-meter scaled, supreme performance coatings studied under the topic of thin film coatings. Thin nitride film coatings which are the sub-family of this type coatings have increased their importance after nineteen nineties.

In this study we mentioned briefly the most common used thin nitride film coatings after the facts of surface technologies and thin film coatings were disclosed. Thin nitride films application fields and expended market size mentioned that is based on sectors. Lastly, the vapor deposition technics which are the major processing methods of the thin film coatings described and then experimental studies are explained.

In experimental studies, ZrN and Zr/ZrN coatings are deposited on to high speed steel and low carboned steel sub-materials by using cathodic arc physical vapor deposition technic. The X-ray diffraction analysies of the coatings performed and the phases of the structure and preferred orientations are determined. To reveal the adhesion ability of the film onto sub-materials, which is one of the critic points of understanding the thin nitride films' supreme properties, Rockwell-C indentation test is applied to films and comparisons with the other related studies have been made. At last the coating thicknesses are calculated and the fracture surfaces of the thin film coatings are examined in scanning elcectron microscope.

Keywords: Thin nitride film coatings, physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD), ZrN, Zr/ZrN.

1. GİRİŞ

Bir malzemenin yüzeyini başka bir malzeme ile kaplayarak malzemenin çeşitli özelliklerini geliştirmek son günlerde önemini arttırarak koruyan ve güncel ismiyle yüzey teknolojileri arasında sayılan bir kavramdır. Malzemede olması istenen özellikleri sağlamak için malzemenin tümünü modifiye etmektense yüzey özelliklerinin geliştirilmesi hem daha pratik hem de daha az maliyetli şekilde mümkün olmaktadır. Yüzey özelliklerinin geliştirilmesine yönelik olarak en yaygın kullanılan yöntemlerden biri kaplama operasyonlarıdır.

Kaplamalar aşağıda sayılan yöntemlerden biri ile yapılabilir:

- Mekanik
- Fiziksel
- Kimyasal
- Elektrokimyasal
- Püskürtme
- Kaynak

Yine son yıllarda yeni gelişen teknolojiler paralelinde mikrometre ve hatta nanometre boyutunda ince kaplamalar yapmak mümkün olmaktadır. Bu tipte ince film halindeki kaplamalar aşağıdaki amaçlar göz önüne alınarak yapılmaktadır:

- Dekoratif amaçlı kaplamalar
- Optik amaçlı kaplamalar (yansıtıcı veya yansıtıcı olmayan kaplamalar, girişim kaplamaları ve optik diskler gibi)
- Manyetik amaçlı kaplamalar (manyetik diskler, sabit diskler)
- Elektriksel amaçlı kaplamalar (yalıtkanlar, iletkenler, süperiletkenler, yarı iletkenler ve piezo elektrik sürücüler)
- Isıl amaçlı kaplamalar (ısı engelleri ve elektronik devre elemanı soğutucuları)
- Kimyasal amaçlı kaplamalar (yayınma engelleri, gaz-sıvı algılayıcıları, katalizörler)
- Korozyon ve oksidasyondan korunma amaçlı kaplamalar (anodik-katodik kaplamalar ve yüksek sıcaklık korozyonunu engellemeye yönelik kaplamalar)
- Mekanik özelliklerin geliştirilmesi amaçlı kaplamalar (kesici takımlara uygulanan kaplamalar, sürtünme katsayısı düşük ve sürtünme özelliklerini geliştirmeye yönelik kaplamalar, yüksek sıcaklıkta sürtünme özelliklerini geliştirmeye yönelik katı yağlayıcı kaplamalar)

Günümüzde ince film kaplamaların uygulanabilmesi fiziksel ve kimyasal biriktirme yöntemlerinde meydana gelen gelişmelerle birlikte oldukça pratik ve uygun hale gelmiştir. Bu üstün özellikli ince film kaplamaların önemini arttırarak devam ettireceği ve yeni kullanım alanları bulacağı çok yüksek bir kesinlik payına sahiptir.

Çalışmamızda kullandığımız katodik ark ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi, iyonizasyon miktarının yüksek olması, istenilen bileşimde kaplama yapılabilmesi, kaplama biriktirme hızının yüksek olması ve düşük alt malzeme sıcaklıklarında iyi yapışma sağlaması gibi avantajlarıyla diğer fiziksel buhar biriktirme yöntemlerine göre tercih edilmektedir.

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle düşük karbonlu çelik ve yüksek hız çeliği üzerine biriktirdiğimiz ZrN ve yine aynı alt malzemeler üzerine önce ince bir tabaka saf zirkonyum ve üzerine ZrN kaplama (Zr/ZrN) yaparak hazırladığımız numunelerimizin X-ışını difraksiyon analizleri ve Rockwell-C indentasyon deneyleriyle karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı alt malzemeler ve farklı bias voltajı uygulanarak biriktirilen ZrN ve Zr/ZrN kaplamaların karakterizasyonu yapılmıştır. Kaplama yapılarında ve özelliklerindeki farklılıkları ortaya koymak suretiyle katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle ZrN ince film kaplamanın biriktirilmesi irdelenmiştir.

2. İNCE FİLM KAPLAMALAR

Vakum ve elektronik teknolojisinde meydana gelen gelişmeler, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirerek yapılan kaplama metodlarının (sırasıyla PVD ve CVD) ekonomik ve teknik açıdan yeterli hale gelmesini sağlamış ve bu yöntemlerle yapılabilen kaplamaların kalınlıkları birkaç nanometre boyutuna inmiştir. Bu tip ince film halindeki kaplamalar dekoratif amaçlı veya aşınmaya karşı performans artırıcı özelliklere sahiptirler.

Son günlerde önemini yitirmeyen bir konu kesici takım uçlarının fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ile ince bir tabaka halinde sert seramik malzemeler ile kaplanması ve performanslarının artırılması konusudur. PVD yöntemi ile yapılan kaplamalar, kaplamanın geniş sıcaklık aralıklarında yapılabilmesi, kaplanacak parçanın bileşiminin önemli olmaması, karmaşık şekillerin eşbiçimli olarak kaplanabilmesi ve benzer avantajlarından dolayı geniş kullanım alanları bulmuştur.

PVD yöntemi ile kaplama işleminin temel prensibi, vakum altında, buharlaştırılan bir metalin herhangi bir kimyasal reaksiyona izin vermeden taşınması ve kaplanacak parça üzerine biriktirilmesidir. PVD cihazı; kaplanacak malzemeyi buharlaştıran kaynak, kaplanacak parçayı ve bu kaynağı içine alan vakum odasından oluşmaktadır. Günümüzde bu teknolojinin geliştirilmesi sayesinde inorganik malzemelerin büyük bir kısmı, metaller, alaşımlar ve bunların karışımları ve hatta bazı organik malzemeler kaplanabilmektedir. (Demirler, 2003)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile elde edilmiş, son yıllarda geliştirilmiş ve halen laboratuvar aşamasında olan birçok kaplama ve uygulama alanları vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

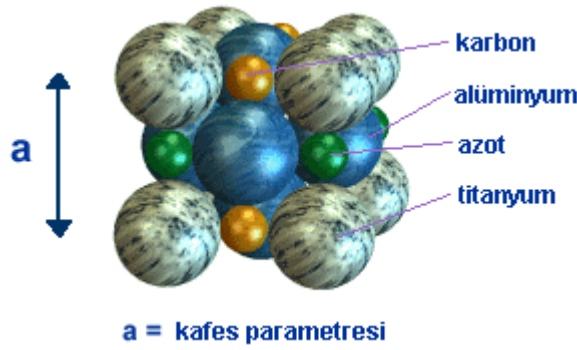
- Yüksek mukavemetli kaplamalar
- Yüksek sertliğe sahip kaplamalar
- Çok yoğun ve ince taneli, mukavemeti ve sertliği yüksek kompozit kaplamalar
- Düşük maliyetli, korozyon direnci yüksek kaplamalar
- Aşınma dayanımı yüksek oksit, nitrür, karbür kaplamalar
- Çok sert elmas benzeri kaplamalar
- Yeni süperiletken malzemelerin kaplanması
- Metal, alaşım, seramik veya bunların karışımı ince taneli toz malzeme üretimi
- Yeni geliştirilen optik ve elektronik malzemelerin kaplanması
- Amorf yapıdaki kaplamalar

Fiziksel buhar biriktirme teknikleri kullanılarak seramik nitelikli, mukavemeti yüksek, aşınmaya dayanıklı sert nitrürler (TiN, CrN, ZrN, MoN, NbN, TiAlN gibi), karbonitrürler (TiCN gibi), oksitler (Al_2O_3 gibi), borürler (ZrB, TiB_2 gibi) ve karbürler (TiC gibi) üretilebilmektedir.

Özellikle geçiş elementlerinden üretilmiş metal nitrürler PVD tekniği ile yoğun olarak üretilmektedir. Bu kaplamalar arasında ise öne çıkan TiN kaplamalar yıllardır araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiş ve yüksek aşınma direnci, yapışma özellikleri, üstün performansı farklı karakterizasyon çalışmaları ile ortaya çıkarılmıştır. (Demirler, 2003)

3. İNCE NİTRÜR FİLM KAPLAMALAR

İnce nitrür film kaplamalar üstün performanslı ince film kaplamaların en önemli ve en sık kullanılan alt grubudur. Çoğunlukla tek metal nitrür yapıda (TiN, BN, ZrN, SiN, WN, TaN gibi) olmalarının yanında çift metal nitrür (TiAlN, TiAlCN gibi) şeklinde de olabilmektedirler. Üstün sertlik ve dayanım gerektiren mekanik endüstrisi uygulamalarından, yarı iletken teknolojisi ve mikroelektronik devre uygulamalarına, filtreleme ve yansıtma özelliği gerektiren optik uygulamalardan, uzun ömür, hafiflik, dayanıklılık ve görsellik özellikleri gerektiren dekoratif uygulamalara kadar birçok endüstri kolunda oldukça geniş ve gelişen bir kullanıma sahip olan ince nitrür film kaplamalar, yine her biri farklı üstün yönler taşıyan oldukça çeşitli tiplerde biriktirilebilmektedirler. Şekil 3.1’de TiAlCN film yapısı şematik olarak verilmiştir.[1]



Şekil 3.1 TiAlCN film yapısı.[1]

3.1 TiN Kaplamalar

Endüstride çeliğin talaşlı şekillendirilmesinde başarıyla ilk kullanılan ve halen ilgi gören, çekici parlak altın rengiyle ayırt edilebilen kaplamadır. İnce nitrür film TiN kaplama ilk olarak yüksek hız takım çeliklerinde kullanılmıştır çünkü 500 °C’nin altında, çeliğin yumuşamaya başlamasından önce uygulanabilmektedir. Bunun yanında TiN kaplamanın sementit karbür endüstrisindeki avantajları nedeniyle 1985 yılında ilk TiN kaplı sementit karbür kesme takımı frezeleme uygulamasında kullanılmıştır.

TiN kaplama birçok kullanıma, malzeme ve kesme koşullarına uygun, uzun takım ömrü, yüksek hızlar ve beslemeler söz konusu olan, aşınma dayanımı oldukça yüksek bir ince nitrür film kaplamadır. Sürtünme katsayısı akışa yardımcı olur, çalışma parçasının takım tezgahına yapışmasını engeller ve takım sıcaklığı ile kesme kuvvetlerini azaltır.

TiN Kaplama Uygulamaları

TiN kaplama talaşlı şekillendirme (alaşımlar, paslanmaz çelikler, dökme demirler ve alüminyum alaşımları için), kalıpların ve potaların korunmasında, metal dövme ve şekillendirme takımları için kullanılmaktadır (Şekil 3.2). Ayrıca dekoratif amaçlı kullanımları da vardır ve tam olarak renk benzerliğinden dolayı bazı durumlarda altın kaplama yerine tercih edilmektedirler.[1]



Şekil 3.2 AFS Bıçak tarafından TiN kaplaması yapılmış bir doğrayıcı (blender) bıçağı.

3.2 TiAlN Kaplamalar

Birçok uygulamalarda TiAlN kaplamalar TiN kaplama yerine tercih edilmektedir. TiAlN kaplamanın rengi kaplamanın Ti:Al oranına bağlı olup siyahtan gümüşe doğru değişmektedir. TiAlN çok geniş yelpazede metaller için talaşlı şekillendirme ve fabrikasyon uygulamalarında üstün performans gösterir. Bunun sebebi TiN içine Al eklenmesi veya daha belirgin olarak 500 °C olan TiN çalışma sıcaklığını 800 °C çalışma aralığına çıkartan parça yüzeyinde oluşan alüminyum oksit tabakasıdır. TiAlN kaplamanın atmosfere açık ortamda bir miktar ısınmasıyla birlikte kaplama yüzeyinde daha fazla korozyonu önleyici çok ince bir oksit filmi oluşmaktadır. Bu diğer birçok kaplamaya göre yüksek sıcaklıkta daha yüksek sertlik özelliğini de beraberinde getirir. Birçok yüksek hızda dönmenin söz konusu olduğu uygulamalarda koruyucu oksit tabakasından dolayı TiAlN, TiN veya TiCN'den daha üstün performans sergiler. Günümüzde kaplamaya krom veya vanadyum eklemek suretiyle çalışma sıcaklık aralığı 900 °C civarına arttırılmıştır. TiAlN kaplama yine kaplamanın çentik zararını azaltmada önemli sonuçlar vermiştir.

TiAlN Kaplama Uygulamaları

TiAlN kaplamanın özellikleri, yüksek sıcaklık kesme işlemleri için minimum yağlayıcı veya kuru işlem yapma şansını sunmaktadır. TiAlN başarıyla titanyum, alüminyum ve nikel alaşımları, paslanmaz çelikler, alaşımlı çelikler, Co-Cr-Mo alaşımları ve dökme demirlerin talaşlı şekillendirilmesinde kullanılmaktadır. Yine TiAlN yüksek sıcaklıkların söz konusu olduğu orta ve sıcak imalatlar ve ekstrüzyon endüstrisinde, potaların ve kalıpların korunmasında kaplama olarak kullanılmaktadır.[1]

3.3 TiCN Kaplamalar

Titanyum karbo nitrür film Ti:C oranına bağlı olarak bir grup (mavi-gri veya pembeye kadar) renk alabilmektedir. TiCN kaplama TiN'den daha serttir ve daha düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Yinede TiCN kaplama her şartta TiN kaplamaya alternatif olamaz ve sadece ortalama sıcaklıkların söz konusu olduğu kesme, zımbalama ve aşınma uygulamaları için tavsiye edilir.

TiCN Kaplama Uygulamaları

Başarılı uygulamalar frezeler, raybalar, matkaplar, ve kırıcı çenelerde görülmektedir. Alaşımlı ve paslanmaz çeliklerin kesilmesinde ve ıstampaların korunmasında iyi performans sergilerler.[1]

3.4 CrN Kaplamalar

Krom nitrür metalik gümüşe benzer renktedir. CrN yüksek sertlik, iyi oksidasyon direnci ve düşük sürtünme katsayısı ile çok ince film şeklinde metaller ve plastikler için uygun bir nitrür kaplamadır. CrN aynı zamanda TiN'den daha iyi korozyon direncine sahiptir ve özellikle sulu çözeltilerde ilk seçenektir. CrN kaplamanın sertliği geleneksel sert kaplamanın yaklaşık olarak iki katıdır. Krom nitrür kaplamaların sertlikleri aynı zamanda Cr_2N fazının oluşumuyla bağlantılı olarak azot içerikleriyle ilgilidir. Sürtünme özellikleri filmlerdeki yapının ve kristallerinin yerleşiminin sonucu durumundadır. Korozyon özellikleri kaplamaların yoğunlukları ve gözenekliliklerine bağlıdır. Biriktirme parametrelerinin önemi oldukça kritiktir.

Çalışma atmosferinde arttırılan azot kısmi basıncı hegzagonal Cr_2N 'den kübik CrN mikroyapısına değişimi gerçekleştirir. Çalışma atmosferinde azot içeriğinin artmasıyla CrN kristallerinin deformasyonu artmaktadır. Cr_2N fazının baskın olmasıyla birlikte sertlik göreceli bir yüksek değere sahiptir (42,2 GPa) ama en yüksek sertlik en fazla azot akışıyla

üretilebilen baskın CrN fazlı kaplamalar için ölçülmektedir (44,9 GPa).

CrN Kaplama Uygulamaları

CrN geleneksel aşınma direnci istenen uygulamaların yanında üstün sürtünme özellikleri ile belli ölçüde bakır bazlı malzemelerin talaşlı şekillendirilmesinde de uygundur. (Barata, 2001)

3.5 NbN Kaplamalar

Niyobyumun azot ile birlikte oluşturduğu NbN bileşiği yüksek sertliği, aşınma direnci, yüksek ergime noktası, yüksek sıcaklık kararlılığı ve süperiletkenlik özellikleri açısından ilginç bir malzemedir. Önceleri NbN bileşiğine olan ilgi mekanik özelliklerinden ziyade süperiletkenlik özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. İlk araştırmalar NbN filmlerin süperiletkenlik geçiş sıcaklığını (T_c) arttırmak için yapılmıştır. Wolf ve arkadaşları 1980 yılında radyo frekanslı sıçratma ile NbN filmlerin biriktirilmesi işleminde parametreleri değiştirerek mikroyapıyı ayarlamışlardır ve böylelikle NbN'in süperiletkenliğini geliştirmede ilk olmuşlardır. (Avunduk, 2004) Fiziksel olarak metalik gri renkteki NbN yüksek azot basınçlarında kirli koyu-yeşil renge doğru eğilim göstermiştir. NbN_x katmanları çoğunlukla çok ince taneli durumdadır. Sadece çok yüksek alt madde sıcaklıklarında ve orta azot basınçlarında kristaller açık şekilde görülebilmektedir. Niyobyum düşük N_2 basınçları için alt nitrür Nb_2N ve daha yüksek N_2 basınçlarında kübik nitrür NbN oluşturur. Çizelge 3.1'de niyobyum elementinin ve NbN ince filmin bazı özellikleri gösterilmiştir.

NbN Kaplama Uygulamaları

NbN yüksek kritik akım yoğunluğu, iyi mekanik özellikleri ve 16-17 K'lık geçiş sıcaklığına sahip olması sebebiyle, birçok süperiletken mikroelettronik uygulamalarında başarıyla kullanılabilir. NbN ile yapılan kaplamalar, alışılagelmişin dışındaki ortamlarda çalışan taşıyıcı elemanların korunması içinde çok uygundur (örneğin türbin motorlarında ve uzay araçlarında). Ayrıca korozyona karşı dayanımı da iyidir. Sertliği ve aşınma direnci de yüksek olan bir malzemedir. Bu nedenle kesme ve şekillendirme takımlarının çalışma ömrünü ve verimliliğini arttırmak için kullanılır. (Hermann, 1988)

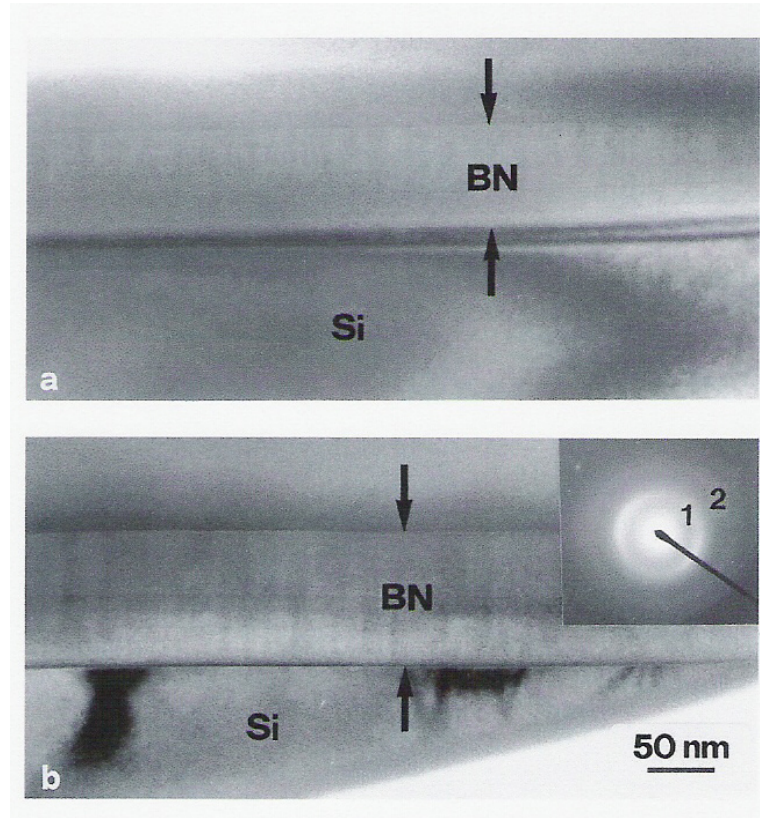
Çizelge 3.1 Nb elementinin ve NbN ince filmin bazı özellikleri. (Hermann, 1988)

Grup	Va
Yapı	KHM
Erime Noktası (°C)	2468
25°C'de Süblimleşme ısısı (kJ mol ⁻¹)	730
Saçılma miktarı: 200 V	0,25
600 V	0,65
Altnitrür	Nb ₂ N
Yapı	Hegzagonal
Oluşum ısısı (kJ mol ⁻¹)	-249
Nitrür	NbN
Yapı	KYM
Oluşum ısısı (kJ mol ⁻¹)	-233

3.6 BN Kaplamalar

Bor nitrür, karbon gibi hegzagonal (h-BN) ve kübik (c-BN) şeklinde iki ana kristal modifikasyonuna sırasıyla grafit ve elmasa benzer yapıda sahiptir. Yine amorf BN (a-BN) ve turbostratik (t-BN) [çok ince yapılı] oluşumları da belirtilmiştir (Şekil 3.3). Bahsedilen bu ikinci faz düzensiz hegzagonal yapı gibi değerlendirilebilir. Kübik bor nitrür ve elmas kendileri için üstün teknolojik ve bilimsel ilgi uyandıran ultra-yüksek sertlik, korozyon dayanımı, kimyasal kararlılık, geniş enerji aralığında saydamlık ve düşük sürtünme katsayısı gibi ortak birçok gelişmiş fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Radyo frekanslı sıçratma tekniği BN ince filmlerin oluşturulmasında başarıyla kullanılmıştır ve biriktirme koşullarına bağlı olarak bant aralığı gibi malzeme özelliklerini geliştirici potansiyele sahiptir. Biriktirme esnasında iyon bombardımanını geliştirmek amacıyla alt maddeye negatif radyo frekanslı bias voltajı uygulanır. (Chiang vd., 1997) Manyetik alanda parçacık sıçratma ile biriktirilen film yoğunlukları bias voltajına bağlı olarak 2,3 ile 2,7 g/cm³ aralığında değişirken, iyon demetli sıçratma ile biriktirilen filmler, oldukça kapalı kafes yapısında filmlerin gelişimine işaret eden

3,5 g/cm³ yoğunluktadırlar. Sertlik değerleri ise 18 GPa üzerindedir.



Şekil 3.3 Manyetik alanda parçacık sıçratılarak oluşturulan BN filmlerin yapısını resmeden XTEM fotoğrafları: a) oda sıcaklığında ve $V_b = -20$ V için biriktirilen BN filmin görüntüsü b) aynı şartlar altında 500 °C sıcaklıkta biriktirilen film görüntüsü. (Logothetidis vd., 1999)

BN Kaplama Uygulamaları

Günümüzde c-BN ince filmler üstün yüksek sıcaklık kimyasal kararlılıkları nedeniyle sert kaplamalar ve yüksek sıcaklık kullanımlı elektronik aletler için yarı-iletken katmanları olarak kullanılmaktadırlar. Kübik bor nitrür göreceli geniş bant açıklığıyla yine mor-ötesi (ultra-viole) optik parçalar için yeterince uygundur. Günümüze dek BN ince filmlerin biriktirilmesinde plazma destekli kimyasal buhar biriktirme, elektron demetli buharlaştırma, radyo frekanslı sıçratma, iyon demeti destekli biriktirme ve lazer destekli sistem gibi birçok biriktirme tekniği kullanılmıştır. (Logothetidis vd., 1999)

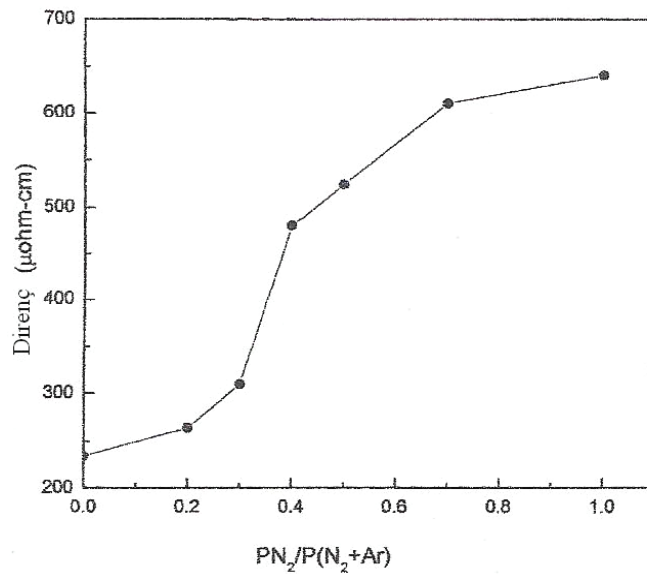
3.7 WN Kaplamalar

Titanyum nitrür ve tungsten nitrür gibi geçiş elementi metal nitrürleri, yüksek erime sıcaklığı, kimyasal olarak soy olmaları, düşük elektriksel direnç gibi üstün özellikleriyle bilinirler. Bu özellikler onların mikro elektronik yarı iletken aletlerde difüzyon bariyerleri ve makine

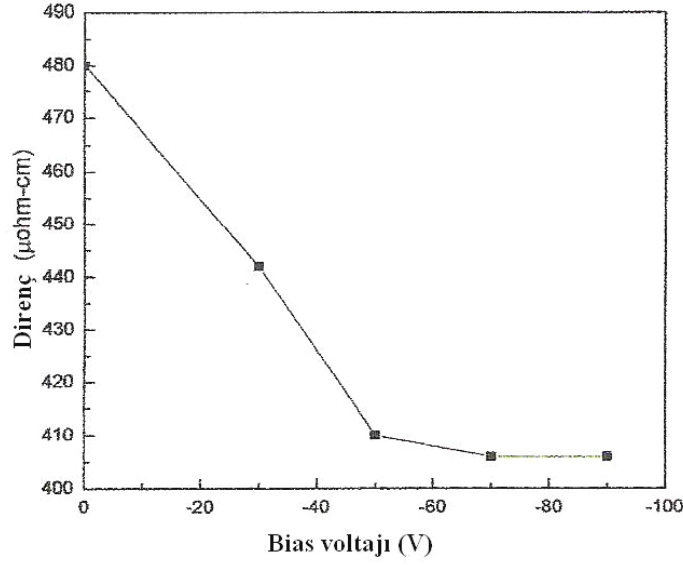
endüstrisinde koruyucu kaplamalar olarak kullanışlı olmalarını sağlamaktadır. Titanyum nitrür filmlerin hazırlanması tungsten nitrür ince filmlere göre daha fazla tanıtılmıştır. Alt malzeme sıcaklığı, biaslı sıçratma, faz oluşumları üzerinde kısmi basıncın etkisi ve parçacık sıçratma hedef akım yoğunluğu gibi farklı biriktirme koşullarına bağlı olarak değişken tungsten nitrür fazların oluşumunu açıklayan sadece birkaç rapor bulunmaktadır. Tungsten nitrür ince filmler CVD, manyetik alanda parçacık sıçratma ve iyon demetli sıçratma gibi farklı teknikler kullanılarak biriktirilmiştir. Bu tekniklerin her birinin diğerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. CVD tekniğinde, alt malzeme sıcaklığı biriktirilen ince filmlerin özelliklerinde baskın bir etkiye sahiptir. İyon demetli sıçratma ile manyetik alanda parçacık sıçratma tekniklerinde ise iyon enerjisi ve iyon yoğunluğu çok önemli rol oynamaktadır.

WN Kaplama Uygulamaları

WN mekanik özelliklerin istendiği uygulamaların yanı sıra yarı iletken elektronik endüstrisi iletkenlik uygulamaları ve mikroelektronik devrelerde difüzyon bariyerleri olarak kullanım bulmaktadır. Bu kullanım alanı WN ince film kaplamaların değerini arttırmakta ve dolayısıyla bunların elektriksel direnç özelliklerini önemli kılmaktadır. Şekil 3.4 ve 3.5’de WN filmlerin direncinin azot kısmi basıncı ve bias voltajına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Kısmi azot basıncı arttığında direnç artmakta buna karşılık bias voltajı değeri negatif yönde arttığında azalmaktadır. Çok yüksek bias voltajı değerlerinde ise direnç hemen hemen sabitlenmektedir. (Guruvenket ve Mohan, 2004)



Şekil 3.4 WN film için azot kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak dirençteki değişim.



Şekil 3.5 WN film için alt madde bias voltajının bir fonksiyonu olarak dirençteki değişim.

(Guruvenket ve Mohan, 2004)

3.8 TaN Kaplamalar

Tantal nitrür kimyasal olarak soy, korozyona dirençli, iyi ısıl şok ve ısıl direnç özelliklerine sahip sert bir malzemedir. Bu özellikler bu malzemeyi birçok endüstriyel uygulama için çekici hale getirmiştir. Günümüzde yüksek hızlı kopyalama makinelerinin ısıl baskı kafaları olarak ve diğer aşınma, korozyon direnci gerektiren mekanik endüstrilerinde başarıyla kullanılmaktadır.

TaN Kaplama Uygulamaları

Silikon teknolojisinde, günümüzde bakır yeni ara bağlantı malzemesi olarak mikron boyutlu elektronik devrelerde alüminyum ve alaşımlarının yerini almak suretiyle ilgiyi üzerinde toplamıştır. Bununla beraber bakır, işlem sırasında Si veya SiO₂ katmanlarına yayılan bir malzemedir ve problemin giderilmesi bakır üst katman ve silisyum alt malzeme arasına uygun bir difüzyon bariyerinin uygulanmasından geçmektedir. Bu doğrultuda TaN ve Ta₂N bileşikleri araştırılmış ve TaN-bazlı malzemelerin yüksek sıcaklıklara dayanımlarıyla birlikte difüzyon bariyeri olarak güvenle kullanılabilecekleri belirlenmiştir. Tantal nitrürün termodinamik olarak da bakır ile dengede olduğu bilinmektedir. TaN filmler yine elektronik cihazlarda direnç olarak kullanıma da oldukça yatkındır. (Radhakrishnan vd., 1999)

4. İNCE NİTRÜR FİLM UYGULAMA ALANLARI

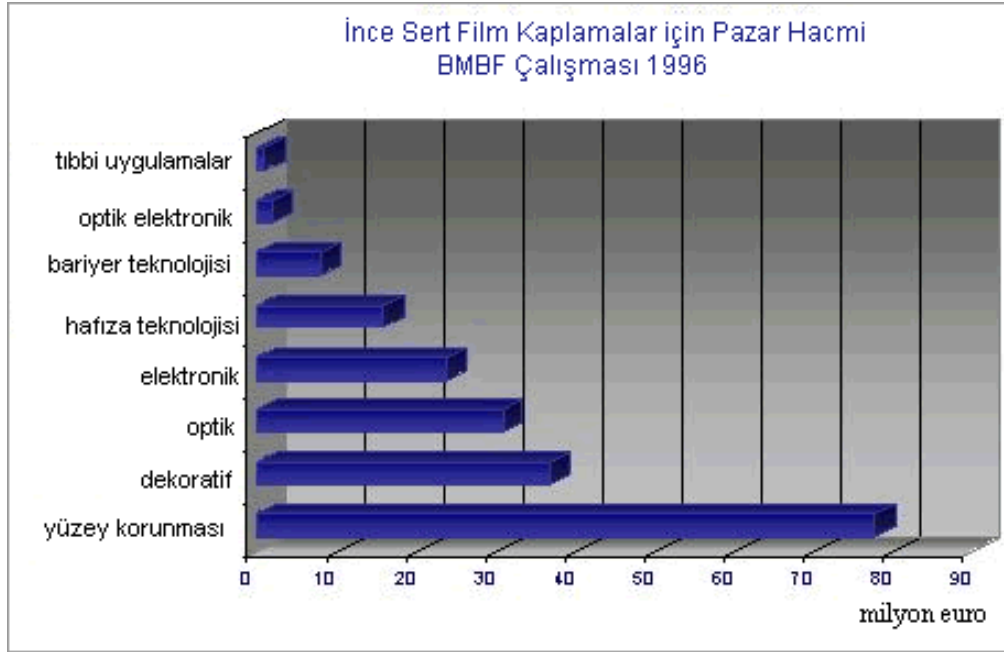
Parçacık sıçratma yönteminde 1970'lerin ortasından itibaren olan gelişmelerle kontrollü reaktif sıçratma biriktirmesi ve kontrollü denk iyonların bombardımanı birer opsiyon olarak kullanılmaya başlanmış ve parçacık sıçratma biriktirmesi çok hızlı ilerlemiştir. Günümüzde parçacık sıçratma biriktirmesi uygulamaları yarı iletkenlerde, mimari uygulamalarda enerjiyi muhafaza eden pencere camları, takım uçları, dekoratif uygulamalar ve dış kaplama korumaları için genişçe uygulanmaktadır. Parçacık sıçratma biriktirmesi, şimdiye kadar çok yaygın kullanılan elektrolizle kaplama gibi birçok kaplama metodunun yerine geçerek çok yeni uygulamalar ve pazarlar oluşturmuştur.

Takım kaplamaları yüzey kaplama teknolojisine paralel olarak uygulamalarda gelişim göstermektedir. Bunun yanında son zamanlarda parçalar için düşük sürtünme, aşınmaya dayanıklı ince nitrür film kaplanması uygulamaları oldukça artmıştır. Özel örnekler yakıt enjeksiyon sistemleri, silindirler, sert koşullar için yataklar, dişliler, pompalar ve kompresörlerdir. 1996 yılında yapılan bir araştırma aşınmaya karşı koruyucu kaplamalar pazarının 83 milyar euro olduğunu göstermektedir.[1]

4.1 İnce Nitrür Film Kaplama Uygulamaları için Pazar Hacmi

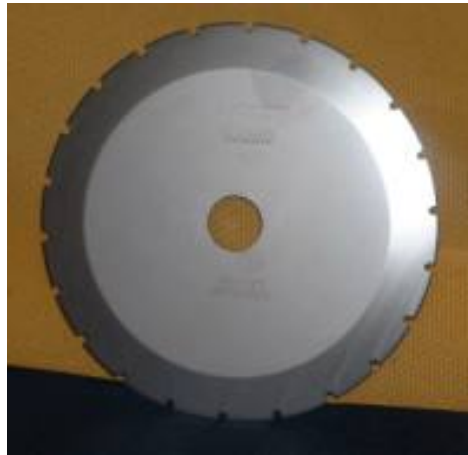
1996 yılındaki araştırmaya göre vakum altında yapılan kaplamalar için dünya çapında pazar yaklaşık 200 milyon € (euro) noktasına gelmiştir. Yine ayrıca belirtmek gerekir ki 1990 yılı için makine parçaları pazarı yaklaşık en az 1,5 milyar € büyüklüğündeydi. 2005 yılı için ise pazar uzmanları tahminde zorlansalar da talaşlı şekillendirme pazarında en az %8'lik bir büyüme beklemektedir. Yine şuan sadece uygun kalitede ve boyutlarda endüstriyel uygulama olmasına rağmen plastiklerin PVD kaplanması mümkün olup ucu açık bir pazar konumundadır ve her an pazara daha geniş biçimde dahil olabilecektir. Çizelge 4.1'de ince nitrür film uygulamaları için pazar hacmi araştırması sonuçları görülmektedir.[1]

Çizelge 4.1 İnce nitrür film uygulamaları için pazar hacmi araştırması.[1]



4.2 Kesici Takımlar için İnce Nitrür Film Kaplamalar

Metal kesme endüstrisinde kesici takımlar için ince nitrür film kaplama uygulaması başlangıcı, son 30 yılda modern kaplama teknolojisindeki endüstriyel uygulamalar içerisinde en büyük başarı hikayesidir. Kesme takımlarında ilk yaygın uygulama 1980'lerin başında TiN PVD kaplamasıyla başlayıp 1990'lardan itibaren keskin uçlar içeren kesme takımlarının çoğu ince nitrür filmlerle kaplanmaktadır. Katı karbür kesme takımları için PVD ince nitrür film kaplama neredeyse standart kaplama metodu olmuştur. Günümüzde TiAlN film kaplama en geniş kullanımı bulmakla birlikte bazı özel kesici takım kaplamaları için TiCN ve CrN daha olumlu sonuçlar vermektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 CrN ince film kaplanmış kesme bıçağı.[1]

İnce nitrür film kaplamalar talaşlı şekillendirme ve kesme alanlarında ömür uzatma ve üretilebilirlik artırma amaçlanarak tüm dünyada çokça rağbet görmekte ve aynı zamanda şirketlerin tasarruf etmelerini de sağlamaktadır. Kesme takımlarında kaplama kullanımıyla tasarruf üç şekilde gerçekleşir:

Hızlı çalışma: İlk olarak ince nitrür film kaplı takımlar daha hızlı çalıştırılarak çevrim süresi kısaltılır ve az zamanda çok işlem yapılmasına olanak sağlar.

Aşınma ve tamirat azaltılır: Çalışma parçası ve malzemesine göre metal kesme işlemlerinde farklı aşınmalar söz konusudur. Bu farklı mekanizmalar yıpranma, krater aşınması, ara yüzeyde kimyasal reaksiyon veya kesme ucunun aşınarak kesme derinliğinin azalması şeklinde olabilmektedir. Bunların hepsi çoğunlukla bir arada olmakla birlikte bir tanesi baskın olmaktadır. Örneğin düşük silisyumlu alüminyum alaşımının kesilmesinde, yapışmaya bağlı oluşumlar ile son kalitenin düşük olması, bunun yanında ise yüksek silisyumlu alüminyum alaşımında yıpranmaya bağlı aşınma söz konusu olur. İnce nitrür film kaplamalar her türde aşınmaya karşı dirençli olup kesme takımının ömrünü uzatır ve takım değişim masraflarını azaltır.

Kesme sıvısı ihtiyacı azaltılır: Kesme sıvıları şirketlerin yaklaşık olarak üretim maliyetinin %15'i kadarını tutmaktadır. Yüksek hızlı kesme ve kuru talaşlı şekillendirme kesme yüzeyinde çok yüksek sıcaklıklar oluşturur. İnce nitrür film kaplamalar, örneğin TiAlN üstün ısı kararlılığı, yüksek sıcaklık sertliğine ve oksidasyon direncine sahiptir. Bu nedenle kaplamalar kuru veya limitli çok az miktar bir kesme sıvısı ile çalıştırılabilirler.[1]

4.3 Otomotiv Endüstrisinde İnce Nitrür Film Kaplamalar

Son yıllarda yakıt ekonomisinin önemi katlanarak artmaktadır. Otomotiv üreticileri ağırlık azaltma ve sürtünmeye bağlı enerji kayıpları konularına büyük ölçüde odaklanmış durumdadır. Bu etkenler motor sporları uygulamaları için ise çok daha önemli olup performans artışının maliyetler yanında çok daha değerli olduğu Formula 1 gibi organizasyonlar ince film kaplamaların öncü uygulayıcıları olmuştur.

Geleneksel olarak otomotiv parçaları karbon çelikleri ve dökme demirden yapılmaktaydı. Bunun yanında ağırlığın azaltılması amacıyla bu geleneksel malzemeler yerlerini alüminyum, titanyum ve magnezyum alaşımları gibi hafif alaşımlara bıraktılar. Örneğin birkaç yıl önce Toyota iki silindir beş valf süper-şarjlı 804cc motoru sadece 85 kg olarak üretmiştir. Motor blok malzemesi alüminyum alaşımı ve salıncak kolları ise titanyumdan üretilmiştir. Ağırlık

azaltılması motor hızının yaklaşık %20 artışını sağlamaktadır. Bunun yanında bu malzemeler üstün özelliklerde olmalarına rağmen tribolojik problemleri zayıf noktalarını oluşturmaktadır. Çoğunlukla ara yüzeyde yapışma, yüksek plastik deformasyon, aşınma gibi kısaca yüksek sürtünmeye bağlı problemler gerçekleşmektedir. Aşırı sürtünme olayı birbiri üzerinde kayan parçalarda, örneğin valf gövdeleri veya piston kolları, kavramaya yol açar. Bu problemin çözümü için hafif alaşımlar bir düşük sürtünme kaplamasına tabi tutularak yüzey aşınması ve sürtünmeye karşı korunma sağlanır, enerji kayıpları azaltılır ve verimlilik artırılmış olur. Bu yeni düşük sürtünme kaplaması uygulamaları üstün tribolojik özellikler sunarlar.[1]

4.4 Şekillendirme Takımları ve Matkaplar için İnce Nitrür Film Kaplamalar

İnce nitrür film kaplamalar, sert ve aşınmaya dirençli olup şekillendirme ve delme takımlarının kullanım ömürlerini oldukça uzatacak biçimde aşınmaya karşı korurlar. Takım ömrü ve darbe dayancının artmasıyla üretim, büyük ölçüde artmakta ve birim maliyetlerde düşüş sağlanmaktadır. Yine ince nitrür film kaplamalar şekillendirme takımları ve matkap yüzeylerini aşınmaya karşı korurlar. Bu beraberinde daha az yağlayıcı kullanımını ve hatta kuru çalışmayı getirir. Bu durum tezgah temizlenmesi olayını ortadan kaldırarak maliyeti azaltır. Son olarak şekillendirme takımları ve matkapların kaplanması aşınmaların azaltılması ile yüzey kalitesini artırır. Şekil 4.2’de TiN kaplanmış bir matkap ucu görülmektedir.[1]



Şekil 4.2 TiN kaplanmış matkap ucu.[2]

4.5 Enjeksiyonla Kalıplama Parçaları için İnce Nitrür Film Kaplamalar

Enjeksiyonla kalıplama plastik granüllerini erime noktasına kadar ısıtarak yüksek basınçla belli bir delikten kalıba enjekte etme işlemidir. Plastik soğuduktan sonra parça çıkartılır. Enjeksiyonla kalıplama, parçalar çok karmaşık veya işlenerek elde edilmesi maliyetli

olduğunda uygulanır. Enjeksiyonla kalıplamada bir kalıptan çok sayıda parça eldesi mümkündür.

Enjeksiyon kalıpları ve enjeksiyonla kalıplama teçhizatı oldukça maliyetli parçalardır. Enjeksiyon kalıplarının ince nitrür film kaplanmasıyla birlikte servis ömürleri önemli ölçüde arttırılmış olur. Bu tamirat zamanlarının ve masraflarının azaltılması, kullanım ömrünün artması şeklinde şirketlerin tasarrufunu sağlar. Yine ince nitrür film kaplamalar yapışmayı azaltır. Bu parçanın tahliye kuvvetlerinin azaltılması anlamına gelmektedir.

Enjeksiyonla kalıplamada çoğunlukla fazla aşındırıcı eriyikler kullanılmaktadır. İnce nitrür film kaplanmış kalıplar aşınmaya karşı çok dirençlidirler ve uzun kullanım ömrü sağlarlar. Gelişmiş kalıp doldurma özelliğinin bir sonucu olarak azaltılan çarpılmalar ve gelişmiş yüzey özellikleri ile ince nitrür film kaplı enjeksiyon kalıplarında ürün kalitesi arttırılmış olmaktadır. Kaplamayla birlikte enjeksiyon kalıplama işlemi sonrası kalıntılar azaltılır ve kalıbın temizlenmesi kolay hale gelir. Yine ince nitrür film kaplanmasıyla birlikte enjeksiyon kalıp parçaları pahalı yağlayıcılara ihtiyaç olmaksızın sürtünmeye bağlı aşınma ve yapışmalara karşı korunurlar.[1]

4.6 Dekoratif Uygulamalar için İnce Nitrür Film Kaplamalar

1990'ların ortalarından beri yüksek kalitede yüzey bitirme özelliği aranan sıhhi uygulamalar ve donanımlar için ince nitrür film kaplamalar birçok üretici tarafından çok uzun garanti süreleriyle pazarlanmaktadır.

İnce nitrür film kaplamalar geleneksel elektroliz ile kaplanmış kaplamalara göre sağladıkları üstün sertlik ve aşınma dayançları, renklerinin değişip solmamaları ve kirlenmemeleri, bariz yüksek korozyon dayançları ve ultraviyole (UV) ışık altında bozunmamaları özellikleriyle çok daha üstündürler.[1]

4.6.1 Dekoratif İnce Nitrür Film Kaplamalarda Sınırlamalar

İnce nitrür film kaplamalar doğaları gereği çok ince ve oldukça düzgün yapıda olup dekoratif amaçlı PVD kaplama biriktirmelerinde daha da ince (yaklaşık 3 mikron) kaplanarak maliyetleri önemli ölçüde azaltılır. PVD kaplamalar bu kadar ince kaplandıklarında bazı ortamlarda bir korozyon bariyeri oluşturamazlar ve korozyon dayanımlı bir nikel veya nikel/krom elektroliz kaplamanın üzerine uygulanmak zorundadırlar. İnce nitrür film kaplama iyi görünümü ve aşınma direncini sağlayan üst kaplama olur.[1]

4.6.2 Dekoratif İnce Nitrür Film Kaplamalarda Geniş Renk Yelpazesi Seçeneği

İnce nitrür film kaplamalar çok geniş yelpazede renk oluşturacak biçimde kaplanabilirler. Dekoratif ince nitrür film kaplamalarında hedef malzeme olarak kullanılan metaller zirkonyum, titanyum, krom, titanyum-alüminyum alaşımları ve niyobyumdur. Dekoratif amaçlı kaplamalarda metal-nitrür, metal-karbür veya metal karbonitrür film üretmek için en sık kullanılan reaktif gazlar azot, metan ve asetilendir. Yine oksitler ve oksinitrürlerin elde edilmesinde oksijen kullanılabilir. Dekoratif kaplamalar kaplamadaki metal-gaz oranına ve kaplama yapısına göre çok kesin renk aralığında üretilebilmektedirler. Bu iki faktörde biriktirme parametreleriyle oynanarak ayarlanmaktadır. Zirkonyum sıhhi ve kapı donanımları ile saat kaplamaları gibi diğer uygulamalarda göreceli çok geniş renk seçenekleriyle dekoratif kaplamalar için en çok seçilen hedef malzemesidir. Örneğin ZrN uygun bileşim tutturulursa aynı altın gibi gözükür.

Çok ayrı basamaklardan ibaret her renkte kaplamanın biriktirilmesine uygun reçeteler, yazılımlar şeklinde işlem parametreleri olarak mevcuttur. Kaplama işlemi sırasındaki tüm ardışık işlem değişkenleri sürekli olarak görüntülenir ve tam otomatik bir bilgisayar sistemi tarafından kontrol edilir. Sonuç olarak mükemmel kaplama kalitesi elde edilebilmektedir. Uygun değişkenlerin ayarlanmasıyla pirinç, çinko ve ABS ürünlerin renkleri kaplamayla birlikte tamamen aynı olabilmektedir.[1]

4.7 Optik Uygulamalar için İnce Nitrür Film Kaplamalar

Cam çok farklı uygulamalar için göz alıcı özellikleriyle geniş kullanım alanı bulmaktadır. Cam oldukça kararlı ve göreceli olarak kazınmaya dirençli bir malzemedir. Optik uygulamalar için ise oldukça önemli olan görülebilir elektromanyetik spektrum geçirgenliğine sahiptir. Bu özellikler camların mimari uygulamalar, modern bilgi ve iletişim teknolojileri için televizyon ekranları ve bilgi görüntüleyicileri gibi uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmalarını sağlamıştır.

Bunun yanında mimari kullanımlar için cam mükemmel bir malzeme değildir. Binalardan ısı enerjisi kaybına yol açan yüksek kızılötesi ışınlarını (oda ısısının dışarıya radyasyonu) düşük yansıtma kabiliyeti ve binaları soğutmayı sağlayan enerjiyi arttıran düşük kızılötesi ışınları (güneş radyasyonu) yüksek geçirgenliği camların mimari uygulamalara uygun olmayan özellikleridir. Yine elektromanyetik spektrumun görülebilen kısmı için bir düz cam levha yüzeyine çarpan ışığın %8,4'ünü yansıtacaktır.

1970'lerin sonlarından itibaren geniş çapta cam levhalar üzerine vakum kaplama

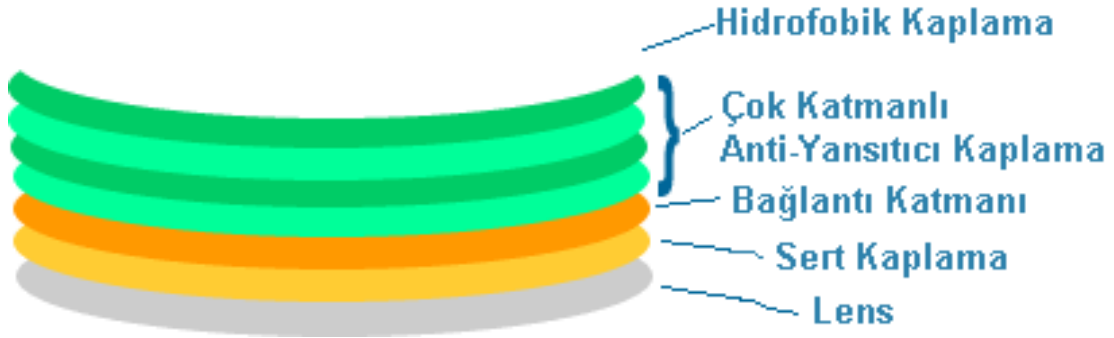
teknolojilerinin kullanımı oldukça artmıştır. Son on yıl içerisinde vakum kaplama sistemlerinin mimari ve otomotiv camları üzerine kullanım kapasitesi dünya çapında iki kattan fazla artarak 120 milyon m² olmuştur. Ağırlıklı uygulamalar düşük emisivite ve güneş ışığı kontrol kaplamalarıdır.

1980'lerin sonlarından itibaren ise düz panel görüntüleyici endüstrisinde sıvı kristal görüntüleyiciler (LCD) için geçirgen ve iletken katmanların kaplanması gibi yeni uygulamalar ortaya çıkmıştır. Yine daha yeni uygulama olarak güneş pilleri için elektrokromik kaplamaların geliştirilmesi söz konusudur.

Tüm bu optik uygulamalar, çok geniş alt maddeler üzerine (3,2m x 6m gibi) hızlı ve kararlı biçimde homojen metal ve metal-oksid/metal-nitrür tabakalarının biriktirilmesini gerektirir.[1]

4.7.1 Gözlükler ve Güneş Gözlükleri için Anti-Yansıtıcı Optik Kaplamalar

Anti-yansıtıcı kaplamalar, yansımaya bağlı göz kamaşmasını önlemek amacıyla gözlükler ve güneş gözlüklerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu anti-yansıtıcı kaplamaların biriktirilmesinde parçacık sıçratma sistemleri tercih edilmektedir. Manyetik alanda parçacık sıçratma sistemi yaygın elektron demeti buharlaştırması yöntemine göre daha enerjik ve dinamik bir teknik olmasından dolayı daha yoğun ve kalıcı optik kaplamaların biriktirilmesinde anahtar teknik olmuştur.[1]



Şekil 4.3 Anti-yansıtıcı optik kaplama.[1]

5. İNCE FİLM BİRİKTİRME YÖNTEMLERİ

İnce film kaplamalar PVD ve CVD adı verilen sırasıyla fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme anlamına gelen iki ana yöntemle biriktirilmektedir. İki yöntem arasındaki temel fark ise kaplama malzemesinin PVD yönteminde fiziksel olarak buhar fazına geçirilmesi, CVD tekniğinde ise bunun bir dizi kimyasal reaksiyon sonucunda gerçekleşmesidir. Bunlardan PVD ince filmlerin kaplanması çeşitli avantajlarıyla daha önde gelen ve gelişime açık olan tekniktir. PVD kaplamaların biriktirilmesi için ise parçacık sıçratılması, ark ile buharlaştırma ve elektron demeti ile koparma gibi birden fazla metot vardır. Bunlar arasında manyetik alanda parçacık sıçratma en fazla olası uygulama için uygun tekniktir. Özellikle kesici takımların kaplanması ise ark ile buharlaştırma tekniği daha yaygındır.

Buhar biriktirme teknikleri belirtildiği gibi iki grupta incelenebilir:

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri; filmi oluşturmak için malzeme buharının oluşturulmasına (buharlaştırma, sıçratma veya lazer yardımıyla) ve alt malzeme üzerinde buhar yoğunlaşmasına dayalı teknikler,

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri ise; filmin belli sayıda kimyasal reaksiyonlar sonucunda buhar fazından çoğunlukla ısıtılmış bir alt malzeme üzerine katı fazda biriktirilerek oluşturulmasına dayalı teknikler olarak adlandırılabilir. PVD ve CVD teknikleri kendi içlerinde Çizelge 5.1'deki gibi ayrılabilirler. (ASM, 1992)

Çizelge 5.1 PVD ve CVD tekniklerinin biriktirilen kaplama cinsine göre sınıflandırılması.

	Metaller		Bileşikler	
Teknik	Basit	Melez	Basit	Melez
<i>Fiziksel Buhar Biriktirme</i>				
Geleneksel	Buharlaştırma Sıçratma	İyon kaplama	_____	_____
Plazma-destekli (PAPVD)	_____	_____	Aktive edilmiş reaktif buharlaştırma (ARE) Reaktif sıçratma (RS)	Reaktif iyon kaplama
<i>Kimyasal Buhar Biriktirme</i>				
Geleneksel	Isıl	_____	_____	_____
Plazma-destekli (PACVD)	_____	_____	Radyo frekansı tahrikli Mikrodalga tahrikli Foton tahrikli	_____

Genellikle CVD yöntemlerinin PVD yöntemlerine göre iyi fırlatma gücü avantajı varken buna karşılık PVD yöntemlerinin de CVD yöntemlerine göre daha yüksek biriktirme hızları avantajı bulunur. Çizelge 5.2’de temel PVD ve CVD yöntemlerinin bazı değişkenleri verilmiştir.

Çizelge 5.2 Temel PVD ve CVD yöntemlerinin bazı değişkenleri.(ASM, 1992)

Değişken	<i>Fiziksel buhar biriktirme</i>		<i>Kimyasal buhar biriktirme</i>
	Buharlaştırma	Sıçratma	
Biriktirme için üretim mekanizması	Isıl enerji	Momentum transferi	Kimyasal reaksiyon
Biriktirme hızı	Çok yüksek olabilir ($7,5 \times 10^5$ Å/dak)	Saf metaller hariç düşük (ör.bakır 10^4 Å/dak)	Orta (200 ile 2500 Å/dak)
Biriktirme cinsi	Atomlar ve iyonlar	Atomlar ve iyonlar	Atomlar
Fırlatma gücü	Zayıf	İyi	İyi
Metal biriktirme	Evet	Evet	Evet
Alaşım biriktirme	Evet	Evet	Evet
Refrakter bileşiği biriktirme	Evet	Evet	Evet
Biriktirme enerjisi	Düşük (0,1-0,5 eV)	Yüksek (1-100 eV)	Plazma-destekli CVD ile yüksek
Alt malzemeye/ kaplamaya bombardıman	Normal şartlarda yok	Var	Olasılık var
Arayüzey gelişimi kaygısı	Normal şartlarda yok	Var	Var (güçlkle)
Alt malz. ısıtılması (harici)	Normal şartlarda var	Genellikle yok	Var

Tüm teknikler için kullanıcı, tam olarak işlemin kendisiyle ve aynı zamanda sonuç

mikroyapısı ile ürün özellikleriyle tam olarak ilgilidir. Bütünüyle farklı buhar biriktirme tekniklerinin anlaşılması için tüm teknikleri kapsayan üç adımlı bir model belirtilebilir:

1.Adım: Buhar fazlı ürünün oluşturulması (bir malzeme buharlaştırma, sıçratma, lazer desteği, elektrolit, kimyasallar, plazma sprey, gazlar, buharlar ve bunun gibi birçok farklı yöntemle buhar fazına geçirilebilir).

2.Adım: Kaynaktan alt malzemeye taşıma (buhar ürünü kaynaktan alt malzemeye moleküller veya atomlar kendi aralarında çarpışarak veya çarpışma olmaksızın taşınabilir ve transfer sırasında bir miktar buhar ürünü plazma oluşturarak iyonize olabilir).

3.Adım: Alt malzeme üzerinde film gelişimi (bu adım buhar ürünün alt malzeme yüzeyinde yoğunlaşmasını ve çekirdeklenme ile film gelişimi adımlarını, sonuç mikroyapısı, bileşim, katışkılar ve kalıntı gerilmeyi büyük ölçüde etkileyen film gelişimine iyon bombardımanının etkisini kapsar).

Bu üç adımın birbirinden bağımsız olarak kontrol edilebilme derecesi biriktirme işleminin çok yönlülüğünü ve esnekliğini belirler. Örneğin PVD tekniklerinde bu üç adım bağımsız olarak kontrol edilerek, yapı, özellik ve biriktirme hızının kontrolünde üstün esneklik sağlar. Bunun yanında bu üç adım CVD prosesinde alt malzeme üzerinde seri şekilde eşzamanlı olarak gelişerek herhangi bir bağımsız kontrol imkanı sağlamaz. CVD yönteminde alt malzeme sıcaklığı gibi bir değişkenin ilk anda seçilmesi, biriktirme hızının kendiliğinden belirlenmesi ve kullanıcının elde edilecek sonuç mikroyapı ve özellikler konusunda limitli olması anlamını taşımaktadır. (ASM, 1992)

5.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) İşlemi

Fiziksel buhar biriktirme teknikleri buharlaştırma, sıçratma ve bu iki yöntemin melez bir karışımı olan üçüncü bir yöntem olarak bir çok kaynağın kabul ettiği iyon kaplama yöntemi olarak sayılabilir. Bu teknikler kendi içlerinde farklı alt gruplara ayrılmaktadır. (ASM, 1992)

Sıçratma PVD işleminin prensiplerine uygun olarak malzemenin hedeften (kaynak) yüksek voltajla hızlandırılmış gaz iyonlarının hedefi bombardımanı sonucunda ayrılarak alt malzeme üzerine taşınmasından ibarettir. Hedeften ayrılan atomlar, bahsedilen iyonlar ve hedef arasındaki momentum transferiyle koparılırlar. Bu ayrılan parçacıklar alt malzeme yüzeyinde birikmek üzere vakum odasında hareket ederler.

Şekil 5.1 sıçratma işleminin bir taslak şematik görüntüsünü vermektedir. En basit şekilde

geniş ölçüde elenmiştir. Sıçratma işlemi türbin kanatlarında yüksek kromlu alaşımların kaplanması gibi korozyon uygulamaları ve diğer birçok yüksek kalitede ve iyi yapışma özelliği istenen kaplama uygulamalarında hızlı gelişmeler kaydetmektedir.

İnce metal filmlerin (1000 Å aralığında) biriktirilmesi için sıçratma en iyi tekniktir. Element ve bileşik hedefler için kontrollü biçimde olası biriktirme tekniğidir. Yapışma oldukça iyi olup alt malzemenin sıçratmayla temizlenmesi ve bias uygulamalı sıçratmayla daha da iyi hale getirilebilir. Endüstriyel geniş boyutlu ekipman mevcut olup sıçratma yüksek oranda otomatik bir işlem haline gelmiştir. Biriktirme kalite, yapı ve eşbiçimliliği mükemmeldir. Sıçratmanın limitli yönleri ise kaplama kalınlığındaki sınırlama ve yüksek fiyatıdır. Eşbiçimli kaplamalar için özel parçalar ve şekillendirilmiş hedefler gerektiren ve dahası kavislerin, çıkıntıların ve deliklerin bileşiklerle kaplanmasının biraz zor olduğu bir tekniktir. (ASM, 1992)

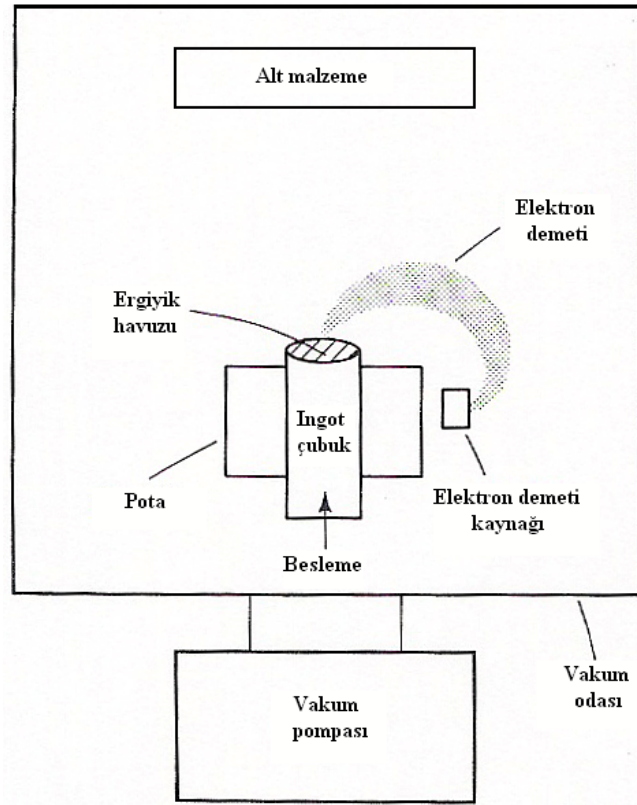
Buharlaştırma plastiklerin alüminyumla kaplanması ve camın dekoratif amaçlı kaplanması için endüstriyel tabanlı olarak kullanılan ilk PVD tekniğidir. Çoğu zaman en fazla kullanılan teknik olan buharlaştırma günümüzde sıçratma tarafından geride bırakılmış durumdadır.

Temel buharlaştırma tekniği kaplama oluşturacak malzemenin oluşturulmasını yani buhar fazına geçirilmesini ve taşınmasını aslında sadece fiziksel kurallar içerisinde gerçekleştirir. Pratikte buharlaştırmayı metaller için evrensel bir teknik olarak değerlendirmek gerekir ki tüm metaller buharlaştırılabilir. Sıçratma gibi buharlaştırma da narin bir tekniktir ve dolayısıyla kaplama verimliliği ve eşbiçimliliğini sağlamak için farklı buharlaştırma kaynaklarının kullanımı ve alt malzemenin tüm alanlarının eşbiçimli olarak döndürülmesi ve hareket ettirilmesi önemlidir.

Diğer buhar biriktirme tekniklerine nazaran, örneğin sıçratmada 10 ile 40 eV arası enerji söz konusudur, buharlaştırma tanecik enerjisinin 0,2 ve 0,3 eV arasında değiştiği düşük enerjili bir tekniktir. Bu değer iyon kaplamada 200 eV ve yukarısı, iyon aşılama tekniği için ise 100 eV civarındadır. Düşük enerji terimi tanenin alt malzemeye yapışmasının sınırda bir değer olduğu anlamına gelir. Daha da fazlası biriktirmeyle birlikte alt malzeme sıcaklığı yükselmeyecek, çok az veya hiç yayınma (difüzyon) olmayacaktır. Arayüzeyde tam olarak güçlü bir fiziksel veya kimyasal reaksiyon gerçekleşmeyeceği için (örneğin iyon kaplama veya CVD tekniğinin tam zıttı olarak) kusursuz temizlikte bir alt malzeme yüzeyinin sağlanmasına ve biriktirme odasındaki tüm katışkıların dışarı atılmasına özellikle önem verilmelidir. Temel sıçratma işlemi Şekil 5.2’de taslak olarak verilmiştir.

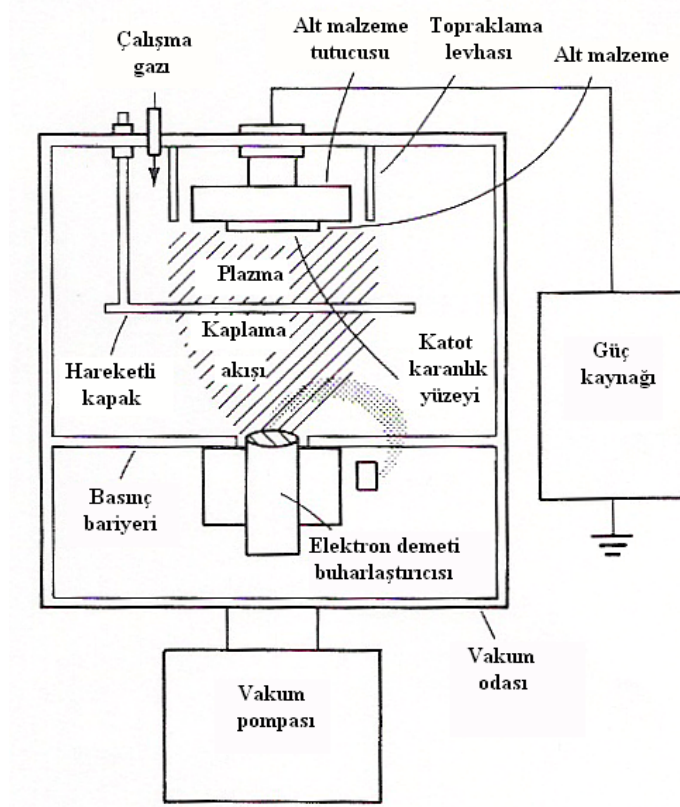
Optik endüstrisinde kullanılmak üzere geliştirilmiş çok büyük buharlaştırma ekipmanı ticari

olarak kullanımda mevcuttur. Mikronlarca kalınlıkta kaplamalar bu yöntemle hızlıca biriktirilebilmektedir. Bu yöntemin dezavantajları olarak bakış açısına bağlı olmakla birlikte eşbiçimsiz kaplama ve parıltılı deşarj (boşalım) temizlemesi kullanılmazsa (parıltılı deşarj temizlemesi alt malzemeden yüzey atomlarını uzaklaştırır) göreceli düşük yapışma özellikleri sayılabilir. Buharlaştırma tekniği yapışma ve üstün yapısal özelliklerin çok kritik olmadığı dekoratif ve optik kullanımlarda oldukça başarılıdır. Alüminyum öncelikli prensip buharlaştırma malzemesidir, krom ve paslanmaz çelikte oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. (ASM, 1992)



Şekil 5.2 Temel buharlaştırma işlemi taslak görüntüsü.(ASM, 1992)

İyon kaplama aslında parıltılı deşarj (boşalım) ile birleştirilmiş buharlaştırma (veya sıçratma) mekanizması üzerine kurulu melez (hibrit) bir kavramdır (Şekil 5.3). Üç tane olası biriktirme sistemi mevcuttur; dirençle buharlaştırma, elektron ışın demetli buharlaştırma ve sıçratma. Her üç sistemde parıltılı deşarj (boşalım) ile plazma üretir ve biriktirme türünün enerjisinde çok geniş ölçüde artış sağlarlar.



Şekil 5.3 İyon kaplama işlemi taslak görüntüsü.(ASM, 1992)

Genel olarak plazmanın, kaplamanın aktivitesini arttırarak yapışma özelliklerini geliştirmede yüksek sıcaklıkla birlikte rol aldığı kabul edilir. 100 eV potansiyelin içerisinde geçen bir iyonla yaklaşık olarak 106 °C sıcaklık denk gelmektedir. İyon kaplamanın en basit şekilleri azot ve karbon iyonlarının azot ve hidrokarbonun iyonizasyonundan elde edildiği iyon nitrürleme ve iyon karbürlemedir. Bunlar çelik alt malzemeye nitrür veya karbür oluşturmak üzere birleşir. Biriktirme türü reaktif bir gazla iyonizasyona dayalı ise bazı gaz atomlarıyla bileşik oluşumu söz konusu olur ve bileşik olarak birikme gerçekleşir. İyon kaplama geniş kullanım bulmakta ve yavaş yavaş kutu sementasyon ve yayınının (difüzyonun) yerini almaktadır.

İyon kaplamanın, plazmanın olduğu bir parıltılı deşarj işlemi olmasından dolayı, plazmanın sağlanması açısından en az bir eşik gaz basıncı sağlanması önemlidir. Bu standart, iyonizasyonun olmadığı, sağlanabilen en küçük basıncın tercih edildiği buharlaştırmadan farklıdır. Bu yüksek gaz basıncının net olarak etkisi, gaz molekülerinin çarpışmasını arttırmak ve dolayısıyla biriktirme ürününün daha fazla dağılmasını sağlayarak kaplamayı geliştirmektir.

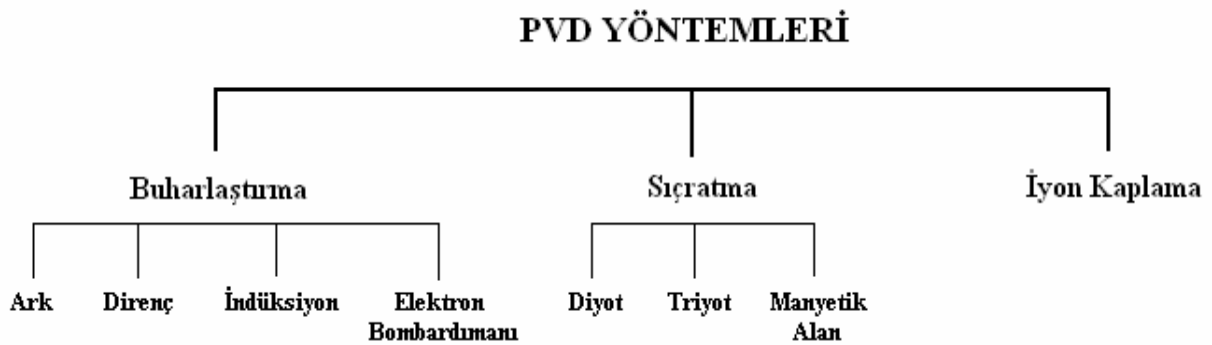
İyon kaplamada biriktirilen ürünün buharlaştırma ve sıçratma tekniklerinin ürünlerine göre

daha yüksek enerjileri vardır. Bu durum daha geliştirilmiş yapışma ve yapısal özelliklerde biriktirme ve daha az sayıda yapısal bozukluk sonucunu beraberinde getirir. Dahası sıçratma sistemi seçilirse biriktirmeden önce alt malzeme yüzeyini sıçratarak temizlemek daha kolaydır. Negatif yön olarak sıçratma veya buharlaştırma tekniklerine göre daha karmaşık ve daha pahalı ekipmanın olması ve işlemin çok daha kesin olması sayılabilir. İyonizasyon seviyesinin kontrolü oldukça zordur ve bunun sonucunda biriktirme kararsız ve eğri olabilmektedir. Bu teknik, hali hazırda otomatik operasyon için önemli olan güvenilirliğini tam anlamıyla sağlayamamakla birlikte avantajlarıyla büyük hızla popülerite kazanmaktadır. (ASM, 1992)

5.2 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemleri

Günümüzde meydana gelen gelişmelerle birlikte fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin çeşitliliği oldukça artmıştır. Buhar bulutunun eldesi sıçratma ve buharlaştırma adları altında değişik yöntemlerle yapılabilmektedir. Fiziksel buhar biriktirmenin temelini oluşturan buharlaştırma ve sıçratma yöntemleri de Çizelge 5.3’de görüldüğü gibi kendi içlerinde yapılaşlarına göre alt gruplara ayrılırlar. Bu iki ana yöntemin dışında melez PVD yöntemleri de mevcuttur. Bunlardan en önemlisi iyon kaplama yöntemidir. İyon kaplama yönteminde atomlar iyonize edilmekte ve kaplanan kütleye negatif potansiyel (bias gerilimi) uygulanmaktadır.

Çizelge 5.3 PVD yöntemlerinin sınıflandırılması.



Belirtildiği gibi PVD yöntemlerinin büyük bir kısmı buharlaştırma veya sıçratma mekanizmaları ile gerçekleştirilmektedir. Buharlaştırma ve sıçratma yöntemlerinin ikisine de sistemde reaktif gazın bulunması durumunda ismin başına ‘reaktif’ tanımlaması getirilerek, sistemde reaktif gazın bulunmaması durumunda ise ‘direk’ tanımlaması getirilerek isim verilir.

Direk kaplamada kaplanacak malzeme vakum ortamda herhangi bir yöntemle buharlaştırılır. Buharlaştıran malzeme atomlarının veya molekülerinin alt malzeme yüzeyinde birikmesi sonucu kaplama elde edilir. Bu yöntem ile daha ziyade metal kaplamalar gerçekleştirilir.

Reaktif kaplama yönteminde ise metal buharlaştırma sırasında ortama reaktif bir gazın verilmesi söz konusudur. Bu durumda buharlaştırılan malzemenin alt malzeme yüzeyinde sisteme verilen gaz ile (azot gibi) bileşik oluşturması sağlanır. Yöntem ince film kaplamaların ve sert seramik malzemelerin kaplanmasında kullanılan oldukça yaygın bir yöntemdir. Çizelge 5.4’de direk ve reaktif yöntemlerin buharlaştırma ve sıçratma teknikleri için uygulama farklılıkları verilmiştir. (Candemir, 1995; Avunduk, 2004)

Çizelge 5.4 Direk ve reaktif buharlaştırma ile sıçratma tekniklerinin uygulamadaki karakteristik farkları.(Candemir, 1995)

Yöntem	Direk Buharlaştırma	Reaktif Buharlaştırma	Direk Sıçratma	Reaktif Sıçratma
Operasyon Basıncı (Torr)	10^{-4} - 10^{-5}	10^{-3} - 10^{-4}	10^{-2} - 10^{-3}	10^{-2} - 10^{-3}
Alt malz. sıc. (°C)	500-1000	500-1000	200-500	200-500
Hedef-alt malz. mesafesi (mm)	25	25	5-10	5-10
Biriktirme hızı (Å/dak.)	300	200	500	1000

5.2.1 Buharlaştırma Yöntemi

Buharlaştırma yönteminde kaplama malzemesi çeşitli şekillerde ısıtılarak buharlaştırılır ve alt malzeme yüzeyinde birikmesi sağlanır. Sistem vakum olduğundan buharlaşan atomlar alt malzemeye doğru enerjilerini kaybetmeden ilerleyebilmektedir ve burada çekirdeğin oluşumu ve çekirdeğin gelişimi safhalarını gerçekleştirerek kaplamayı oluşturmaktadır.

Hedefin sıvı veya katı fazdan buhar fazına geçmesi için gerekli olan ısıtma işlemini gerçekleştiren kaynaklara, buharlaştırma kaynakları adı verilmektedir. Buharlaştırma kaynakları olarak geleneksel katı ve sıvı yakıtların kullanılması teknik açıdan mümkün

değildir. Genellikle ısıtma işlemleri ark, direnç, indüksiyon veya elektron bombardımanı yardımıyla sağlanmaktadır. (ASM, 1992)

5.2.1.1 Direnç ile Buharlaştırma

Malzemenin yüksek sıcaklıklara dayanıklı potalara sarılmış direnç telleri yardımıyla ısıtılarak buharlaştırılması ile gerçekleşen bir yöntemdir. Direnç ile buharlaştırma alüminyum, bakır, gümüş ve kurşun gibi düşük ergime sıcaklıklarına sahip malzemeler için uygun bir yöntemdir. (Türküz, 1997)

5.2.1.2 İndüksiyon ile Buharlaştırma

İndüksiyon ile yapılan ısıtılarda buharlaştırma pota etrafına su soğutmalı olarak sarılmış bakır tellere uygulanan indüksiyon akımı sonucunda üretilen ısı neticesinde meydana gelir. Ergime sıcaklığı 2100 °C'ye kadar olan tüm malzemelere uygulanabilir. Yüksek maliyetlerin söz konusu olması önemli bir dezavantajdır. (Türküz, 1997)

5.2.1.3 Elektron Bombardımanı ile Buharlaştırma

Malzemenin bir elektron kaynağı tarafından sağlanan elektronlarla bombardıman edilerek buharlaştırılması esastır. Yüksek ergime sıcaklıklarına sahip (4000 °C'ye kadar) malzemeler bu yöntemle buharlaştırılabilmektedir. Elektronların yönlendirilebilmesinin getirdiği avantajla düzenli buharlaştırma oluşturabilen bir bombardıman söz konusudur. Elektronlar, elektron tabancası veya oyuk katot kullanılarak üretilmektedir.

Elektron tabancası ile elektronların üretimi, bir flamanın akım geçirilmesi neticesinde flamanın ısınarak elektron yayması prensibine dayanmaktadır. Elde edilen elektronlar bir manyetik alan yardımı ile hızlandırılır ve yönlendirilir. Bu taranarak buharlaştırma yapılmasına olanak sağlar. Oyuk katot kullanımı ile elektron üretimi ise oyuk bir silindir içerisinde soy gazların kullanılması ile oluşturulan plazma sayesinde gerçekleştirilir. (Türküz, 1997)

5.2.1.4 Katodik Ark Yöntemi ile Buharlaştırma

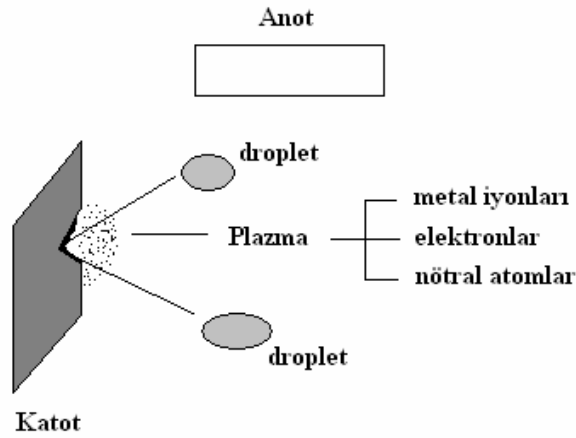
Katodik ark yönteminde katot olarak sisteme bağlanmış olan hedef malzemesine iyonizasyon potansiyeline yakın bir gerilim uygulanır ve yüzeyinde noktasal bir ark deşarjı oluşturarak buharlaşma ve iyonizasyon sağlanır.

Buharlaştırma işlemi katodun yakınına yerleştirilmiş elektroda yüksek voltaj uygulanmasıyla başlatılır. Katot yüzeyinde yüksek hızlarda rasgele hareket eden katodik ark spotlarının

sonucu olarak buharlaşma oluşur. Bir ark spotu 1-3 μm çapındadır ve ortalama 10 $\text{A}/\mu\text{m}^2$ akım yoğunluğu taşır. Bu yüksek akım yoğunluğu katodun ani buharlaşmasına neden olur. Tipik ark akımı 30-400 A arasında olabilmektedir. Katodik malzeme metal, yarı iletken veya yalıtkan olabilir. Ark ile buharlaştırma sonucu üretilen plazma; elektronları, iyonları, nötral buhar atomlarını ve dropletleri içerir.

Katot spotu bölgesinde malzeme %100 iyonize olabilir. İyonlar katot yüzeyinden dik olarak fırlarlar. Bunun yanında dropletlerin katot yüzeyinden yaklaşık 30° açı ile fırladıkları görülmüştür. Dropletlerin ve iyonların farklı açılarda katotdan ayrılmaları, dropletlerin uygun teknikler ve sınırlayıcılar ile plazmadan ayrılabilmesi fikrini geliştirmiştir (Şekil 5.4).

Buharlaşan malzeme negatif olarak bias voltajı uygulanan alt malzeme yüzeyine doğru harekete geçer ve alt malzeme yüzeyinde birikir. Plazma içinde hareket eden iyonların kinetik enerjileri 40-100 eV arasındadır. Bunun sonucunda oldukça yüksek biriktirme hızlarına ulaşılabilmektedir. Katodik ark yöntemi ile yüksek iyonizasyon miktarı, yüksek biriktirme hızı, düşük alt metal sıcaklıklarında iyi yapışma ve yüksek yoğunluğa sahip ince film kaplamalar üretilebilmektedir. (Türküz, 1997)



Şekil 5.4 Katot spotu bölgesi ile plazma ve dropletlerin şematik gösterimi.

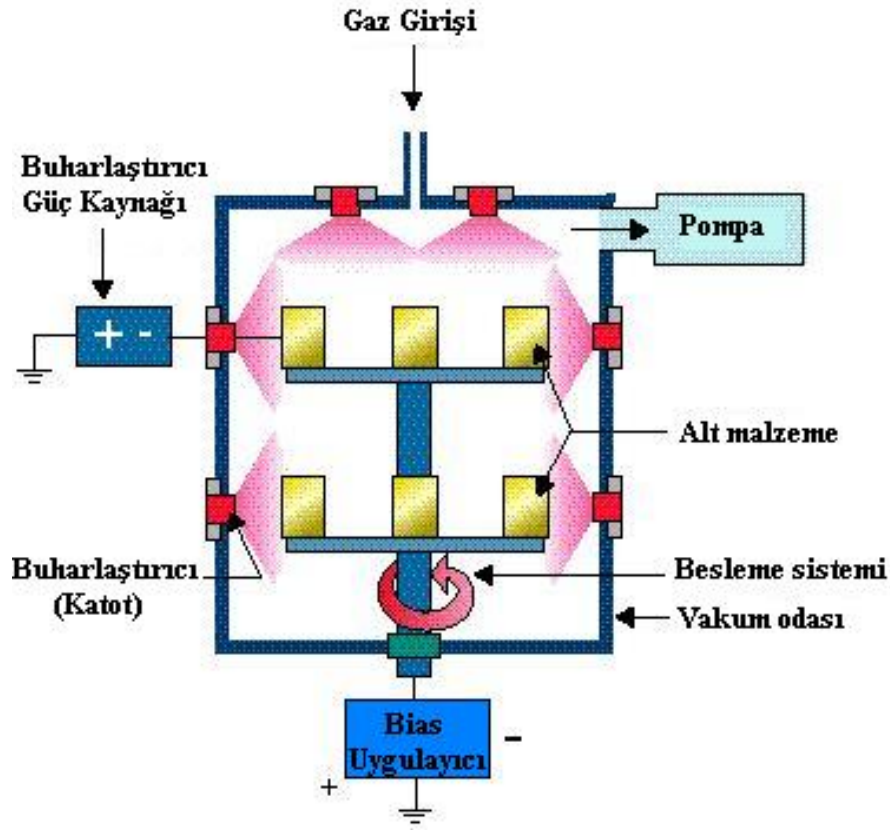
Katodik ark yönteminin karakteristik özellikleri;

- Plazma bir ark spotu ile oluşur,
- Katot yüzeyinden buharlaşan malzemenin %30 ile %80'i iyonize olur,
- Plazmada farklı yüklerde iyonlar mevcuttur (Ti^+ , Ti^{+2} , Ti^{+3}),
- İyonlar 40-100 eV arası kinetik enerjiye sahiptirler,
- Biriktirme sırasında droplet oluşumu söz konusu olabilmektedir.

Katodik ark kaplama yönteminin diğer PVD yöntemlerine göre üstünlükleri ise;

- Metaller, alaşımlar ve bileşikler yüksek kaplama hızlarında biriktirilebilir,
- Alt malzemenin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması zorunlu değildir,
- İstenilen bileşimde alaşımlar biriktirilebilir,
- Bileşik şeklinde filmler kolaylıkla üretilir (TiAlN gibi),
- Geniş kaplama parametrelerinde iyi kalitede filmler elde etmek mümkündür,
- Karmaşık şekilli parçaların eşbiçimli kaplanması mümkündür.

Temel bir katodik ark biriktirme sistemi; vakum odası, kaynak olarak kullanılacak katot malzemesi (hedef), bir güç kaynağı ünitesi, gaz ve vakum pompaları, anot (alt malzeme) ile alt malzemeye uygulanacak bias voltajı güç kaynağından oluşmaktadır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 Katodik ark PVD yönteminin şematik gösterimi.[3]

Katodik ark PVD yönteminde, biriktirme başlamadan önce kaplanacak parçalar kaplama kalitesini olumsuz etkileyecek her türlü kirleri ve kalıntıları gidermek amacıyla oldukça sıkı kontrollü bir temizleme işlemine tabi tutulurlar. Temizleme işlemi sonrasında numuneler vakum odasına yerleştirilir ve vakuma alma işlemi başlatılır. Katodik ark kaplama yönteminde vakum odasının basıncı 10^{-5} mbar seviyelerine kadar düşürülmektedir. Vakum

kalitesi, üstün performansta ark kaplamaların eldesinde en önemli koşullardan birisidir. Kötü kalitede bir vakumda biriktirme sırasında birçok problemler ile karşılaşılır. Artık gazların iyonlarla reaksiyona girerek yüzeyi oksidasyona uğratması bunlardan sadece birisidir. Bu oksidasyon tabakası filmin zayıf yapışmasına ve düşük yoğunlukta olmasına sebep olmaktadır. (ASM, 1992)

Isıtma işlemi; alt malzeme sıcaklığını belirli bir değere yükseltmek, kaplanacak yüzey üzerindeki organik maddeleri ve oksit tabakalarını uzaklaştırmak amacıyla uygulanmaktadır. Alt malzeme sıcaklığı, gelişecek filmin mikroyapısını etkileyecek başlıca parametredir. Isıtma alt malzeme tutucusundan ısı iletimi, radyasyon, direnç veya hızlandırılmış parçacıkların (elektronlar veya metal iyonları) yardımıyla yapılabilmektedir.

Kaplama işlemi öncesinde katot iyonlarıyla yapılan yüzey temizleme işlemi (ön sıçratma) katodik ark prosesinin önemli bir avantajıdır. Diğer proseslerde bu işlem için argon gibi ek bir iyonla ihtiyaç vardır. Katodik ark prosesinde ise yaklaşık 1000 V'luk bias voltajıyla hızlandırılan metal iyonları, yüzeyi temizleyerek geri saçılır ya da yüzeye gömülür. Bu gömülmeyle birlikte alt malzemede 200-300 Å seviyesinde karışık bir bölge oluşarak kaplamanın alt malzemeye yapışmasını kolaylaştırır. Bu nedenle katodik ark prosesinde diğer PVD yöntemlerine göre kaplamanın daha iyi yapışma özelliği söz konusudur. Bu özellik katodik ark yöntemini özellikle tribolojik amaçlı yapılan kaplamalarda üstün kılmaktadır.

Katodik ark yönteminin karakteristik özelliklerinden birisi de üretilen kaplamaların çok sayıda droplet içermeleridir. Ark buharlaştırma sırasında ark spotunun kaynak malzemesini ani olarak ısıtması sonucunda katottan elektronlar, metal iyonları ve nötral buhar atomlarının yanı sıra sıvı halde metal damlacıkları (dropletler) da saçılarak plazmaya karışmaktadır. Dropletler kaplama sırasında perdeleme etkisi yaparak altlarında kaplanmamış bölgelerin oluşmasına sebep olurlar. Bu sıvı damlacıklar kaplama kalitesini birçok açıdan olumsuz yönde etkilemektedir. Dropletler kaplamalara özellikle dekoratif uygulamalar için istenmeyen mat bir görünüm vermektedirler.

Daha az sayıda droplet içeren yönlendirilmiş ark tekniği ile üretilen kaplamalarda yapışma ve aşınma özelliklerinde gelişmelerin gözlenmesi de dropletlerin olumsuz yanlarını ortaya çıkarmaktadır. Optik ve mikroelektronik uygulamalarda da dropletlerin olumsuz etkileri görülmektedir. Optik kaplamalarda dropletler saçılma merkezleri olarak davranmakta ve optik kaybı arttırırken kontrastı azaltmaktadırlar.

Kaplamaların droplet içeriğini azaltmada iki yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar droplet

oluşumunu azaltma ve plazmadan dropletleri ayırma olarak isimlendirilebilir. Katot sıcaklığını azaltma, arkın reaktif gaz ortamında çalıştırılması ve yönlendirilmiş ark tekniğinin kullanılması droplet saçılmasını büyük oranlarda azaltmaktadır. Dropletlerin kontrolünde diğer bir yaklaşım ise dropletleri plazmadan ayırma olgusudur. Dropletlerin sayısı katot çevresine yerleştirilmiş droplet toplayıcıları ile en aza indirilmektedir.

Katodik ark ile buharlaştırmada, iyon bombardımanı ısıtması düşük ısı kapasiteli bir alt malzeme ile çalışıldığında yüzey sıcaklığının kolayca artması nedeniyle yeterli olmaktadır. Ancak yüksek ısı kapasiteli bir metal iyon bombardımanına tabi tutulduğunda yüzey sıcaklığı hemen artmaz. Isıtma başladığında, iyonlar ve dropletler soğuk alt malzeme yüzeyine doğru harekete geçerler. İyonlar soğuk yüzeye çarptıklarında yoğunlaşarak tane haline geçerler ve daha fazla hareket edemezler. Tane halindeki bu tabaka düşük yapışmaya ve kubbe şeklinde kaba taneli bir mikroyapıya sahip olacaktır. Bu tür mikroyapı malzemenin özellikle korozyon direncinin düşük olmasına sebep olur.

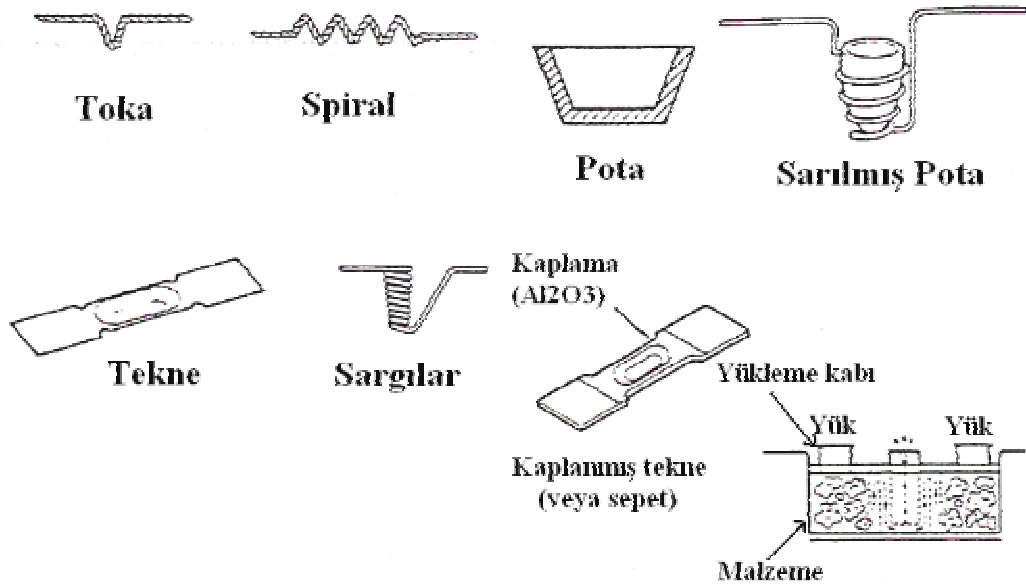
Alt malzeme sıcaklığının yüksek olduğu durumda yapışma çok iyi olacak ve dropletler yüzeyde bulunarak dökülmeyecektir. İlave ısıtıcı ünitelerin ark buharlaştırma sisteminde kullanılması ile birlikte üretilen kaplamaların yüzeyinde droplet izine rastlanmadığı ve daha pürüzsüz bir yüzey olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak yüksek ısı kapasiteli metaller için sadece iyon bombardımanı ısıtması kullanılması uygun değildir. Bu tip malzemeler ile çalışıldığında ilave ısıtma birimleri kullanılarak yapışma, gözeneklilik ve yüzey pürüzlülüğü özelliklerini geliştirecek yüksek alt malzeme sıcaklığı elde edilmelidir. Isıtma kademesinde film bileşenlerinden olan reaktif gazların ilave edilmesi, droplet oluşumunu ve ark kaplamaların pürüzlülüğünün azalmasını sağlayan geliştirilmiş bir prosestir. (Candemir, 1995)

5.2.1.5 Buharlaştırma Kaynakları

Buharlaştırma ve süblimleştirme kaynakları, radyo frekanslı, lazer uygulamalı gibi farklı tekniklerin varlığına rağmen çoğunlukla direnç veya elektron demetli ısıtma ile ısıtılırlar. Dirençle ısıtma buharlaştırılacak malzemenin 1500-1800 °C sıcaklıkların altında hızlıca buharlaştığı durumlarda kullanılır. 1800 °C ve üstündeki buharlaşma sıcaklıkları için genellikle malzeme yüzeyinin odaklanmış elektron demeti ile ısıtılması kullanılır. Bazı durumlarda çoklu buharlaştırma kaynakları kullanılarak farklı malzemelerin ardışık olarak biriktirilmesi sağlanır.

Elektriksel iletken olan buharlaştırma kapları, içlerinden bir akım geçirmek veya hızlandırılmış elektronların bombardımanı vasıtasıyla ısıtılabilirler. Yalıtkan kaplar ise sıcak bir yüzey ile temasla ısıtılabilirler. Elektriksel iletken kaplar refrakter metalleri veya tungsten, tantal, molibden alaşımı olabileceği gibi karbon, karbür, borür, silika gibi elektriksel iletken seramik malzemeler veya kısmi olarak ısıtma kaplarıyla reaksiyona giren alüminyumun buharlaştırılması için geliştirilmiş özel TiB_2 -BN malzemesi benzeri seramik kompozit olabilmektedir. Metalik kaplar pota, tekne gibi bükülmüş filaman tellerle sarılmış birçok şekilde olabilmektedir. Elektriksel yalıtkan seramik kap malzemeleri BN, ThO_2 , BeO, stabilize ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO veya ergitilmiş silika gibi seramik türlerini içermektedir. Seramik kaplar genellikle pota şeklinde olurlar. Şekil 5.6'da örnek bazı buharlaştırma kaynak düzenekleri görülmektedir. (Donald,1994)



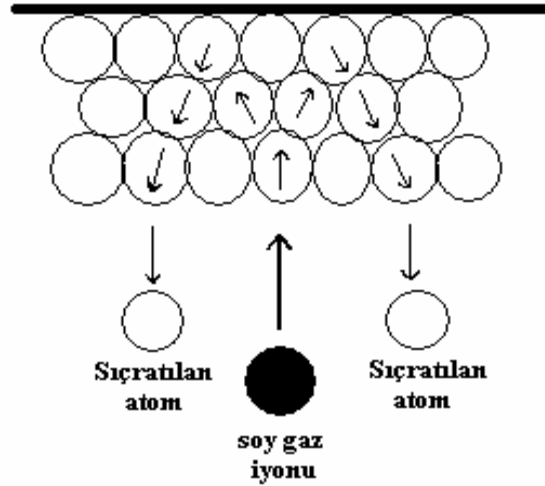
Şekil 5.6 Dirençle ısıtılan buharlaştırma kaynak düzenekleri.(Donald, 1994)

5.2.2 Sıçratma Yöntemi

Vakum ortamında katı haldeki kaplama metali (hedef malzeme) yüzeyinin enerjili iyonlarla bombardıman edilerek malzemenin buharlaştırıldığı sıçratma yöntemi, ince film kaplamaların biriktirilmesinde kullanılan çok önemli proseslerden biridir. Sıçratma ile altmetal yüzeyi istenen bir metalle kaplanabildiği gibi, reaktif kaplama denilen ve buharlaştırılan malzemenin istenilen bir gazla alt malzeme yüzeyinde bileşik oluşturması sağlanabilir. Böylece sert seramik filmler veya bileşik malzemelerden üretilen kaplamalar yapılabilir.

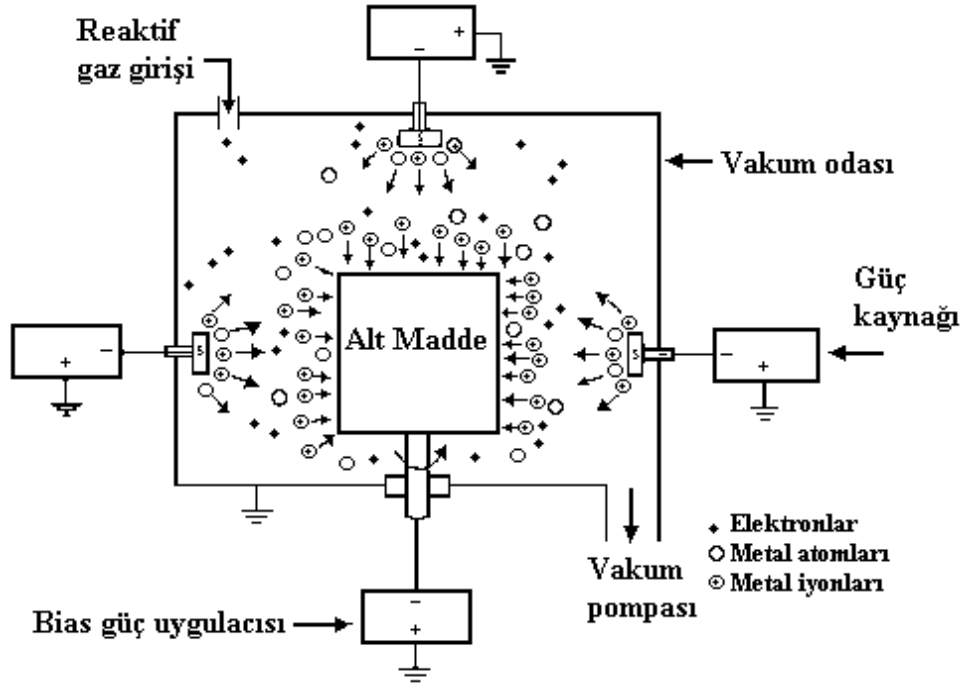
Sıçratma yönteminde kullanılan soygaz iyonları, hedef malzeme yüzeyine çarparak sahip oldukları enerjiyi malzemeye verirler ve böylece malzeme yüzeyinden atomları sıçratırlar

(Şekil 5.7). Yöntem düşük basınçlarda soygaz ortamında gerçekleştirilir. Soygaz olarak çoğunlukla argon gazı kullanılmaktadır çünkü argon diğer soygazlardan (örneğin neon veya helyum) daha ağırdır ve de iyonize olması daha kolaydır. Ağırlığın yüksek oluşu sıçratma oranının artmasına yol açmaktadır. Sıçratıcı gaz olarak oksijen veya azot gibi gazlarda kullanılabilir fakat bunlar hedef metalle reaksiyona girmektedirler.



Şekil 5.7 Gaz iyonları-hedef arasındaki momentum transferi ile sıçratmanın gerçekleşmesi.(Türküz, 1997)

Sıçratma yönteminin (Şekil 5.8) mekanizmasını özetlemek gerekirse; hedef ve alt malzeme vakum odasına yerleştirilir ve basınç 10^{-4} mtorr civarına düşürülür. Burada hedef (katot) negatif güç kaynağına bağlıdır ve alt malzeme genellikle hedefin karşısındadır. İşlem, elektrik boşalımı (deşarjı) meydana getirildiğinde, argon iyonize olurken başlamış olur. Düşük basınçta elektrik boşalımı (deşarjı) parıltılı boşalım olarak bilinir ve iyonize olmuş gaz da plazma olarak adlandırılır. Negatif güç uygulanan hedef parıltılı boşalım içerisinde hızlandırılmış pozitif yüklü argon iyonlarını kendisine doğru çeker ve bunun neticesinde argon iyonları hedefe hızla çarparlar. İyonların hedefe doğru çekilmesi (bombardıman) hedefi sıçratmaya neden olur. Momentum değişimi neticesinde hedef yüzeyinden malzeme atomları kopmaya zorlanmaktadır. Hedefi bombardıman eden iyonların daha yüksek enerjili olmaları atom kopmasına neden olur. (ASM, 1992)



Şekil 5.8 Sıçratma yönteminin şematik görüntüsü.[1]

Sıçratma ile, birçok malzeme başarılı bir şekilde biriktirilmesine rağmen, birikme hızının ve plazma içindeki iyonlaşma etkisinin düşük olması, alt malzeme sıcaklığının yükselmesi sistemin kullanımını sınırlamıştır. Son yıllarda sıçratma teknolojisindeki gelişmelerin çoğu, manyetik alanda yapılmıştır. Bunun nedeni, manyetik alanda sıçratma yöntemi ile yapılan kaplamaların, mikroelektronik, optik, türbin bıçakları, manyetik ve optik diskler, kesici takımlar ve solar kontrol endüstrisi gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmasıdır.[1]

Sıçratma yönteminin en önemli avantajı farklı buhar basınçlarında farklı buharlaşma hızlarına sahip alaşımların, bileşimleri değişmeksizin başarıyla biriktirilebilmesidir. Ayrıca bu yöntemde film yapısına makro partiküllerin girme olasılığı çok düşüktür. Elde edilen kaplamaların alt malzemeye yapışması oldukça iyidir ve alt malzemenin sıçratma ile temizlenmesi ile daha da iyi hale getirilebilir. Sonuç olarak sıçratma ile elde edilen filmin kalitesi, yapısı ve eşbiçimliliği mükemmeldir. Yöntemin dezavantajları olarak ise limitli kaplama kalınlığı ve yüksek maliyeti sayılabilir.

Sıçratma yönteminde enerji tüketimi buharlaştırma yönteminden 3-10 kat arasında daha fazladır. Sıçratma yönteminde, buharlaştırma yöntemine göre basınç yüksek olmasına rağmen çekirdek oluşumu ve gelişimi yaklaşık olarak aynıdır. (Türküz, 1997)

Sıçratma teknikleri olarak; düzlemsel diyot sıçratma, triyod sıçratma, manyetik alanda sıçratma, radyo frekanslı sıçratma ve iyon demetli sıçratma sayılabilir. Bunların dışında son

yıllarda geliştirilen bazı sıçratma teknikleri de oldukça büyük önem taşımaktadır.(ASM,1992)

5.2.2.1 Düzlemsel Diyot Sıçratma Yöntemi

Düzlemsel diyot sıçratmada kullanılan hedef düz yüzeylidir ve hedef ile vakum odası arasına 1-5 kV'luk bir gerilim uygulanmaktadır. Kaplama hızı diğer yöntemlere göre düşüktür. İnce karmaşık kaplamalar ve küçük boyutlu laboratuvar tipi uygulamalar için uygundur. Çok basit bir sistem olması bu yöntemin en büyük avantajıdır.

Bu yöntemde anot ile katot karşılıklı yerleştirilmiştir. Genellikle su soğutmalı olan hedefin iki önemli görevi vardır. Bunların biri kaplama malzemesinin kaynağı olması, diğeri de parıltılı boşalım destekleyici elektrot olmasıdır. Katot ile anot arasındaki mesafe yaklaşık 50-100 mm arasındadır. Uygulanan gerilim ile boşalım (deşarj) akımı artırılır ve böylece sıçratma oranı artırılmış olur. Eğer uygulanan gerilimde çalışma gaz basıncı artarsa sıçratma oranı da artabilir. Fakat biriktirme oranı, yüksek gaz basıncında sıçratılan atomlarda meydana gelen gaz sapmasına bağlı olarak azalma gösterir.

Biriktirme oranı hedef yüzeyindeki güç yoğunluğu, aşınma bölgesinin boyutları, hedef-alt malzeme mesafesi, hedef malzemesi türü ve çalışma basıncı ile belirlenmektedir. Bu etkenlerden bazıları örneğin basınç ve güç yoğunluğu birbiriyle bağıntılıdır. Bu yüzden kırılmaya, süblimleşmeye veya erimeye sebep olmaksızın hedefe uygulanabilen maksimum güç akışının elde edilmesi için değişkenlerin kontrolü yoluyla optimum çalışma koşulları elde edilmelidir.

Düzlemsel diyot sıçratma yöntemi kolaylığı nedeniyle yaygın şekilde kullanılmasına rağmen birçok dezavantaja sahiptir. Düşük biriktirme hızı, yüksek enerjili partiküllerin bombardımanına bağlı olarak alt malzemenin fazla ısınması ve oldukça sınırlı biriktirme yüzey alanı bu dezavantajlar arasında sayılabilir. (ASM, 1992; Avunduk, 2004)

5.2.2.2 Triyod Sıçratma Yöntemi

Triyod sıçratma sisteminde düzlemsel diyot sistemine ilave olarak ısıtıcı ve pozitif potansiyelli bir elektrot vardır. Isıtıcı ve elektrot, gaz iyonizasyon derecesini arttırarak sıçratma verimini yükseltmektedir.

Katodun karşısına yerleştirilen birincil anot, plazmanın oluşmasını sağlayan gaz iyonizasyonu potansiyeline yakın bir potansiyele sahiptir. Bu şartlar altında düşük basınç değerlerinde dahi homojen bir plazma elde etmek mümkün olmaktadır. Eğer anot negatif potansiyele kaydırılırsa (polarize sıçratma), anot tarafından taşınan alt malzeme plazmanın iyonları

tarafından bombardıman edilir. Bu teknik, plazmanın oluşmasında kullanılan gazın cinsine göre, oluşturulan ince tabakalara değişik özellikler kazandırabilmektedir.

Triyod sıçratmada vakum pompa sistemi, kirlenme problemlerini en alt seviyede tutmak için en az 10^{-7} torr bir nihai basınç sağlayabilmektedir. İyi bir vakum sağlandıktan sonra boşalım (deşarj) gazı (genellikle argon) difüzyon pompasına zarar vermeyecek bir miktarda sisteme gönderilir. Hücreye kabul edilebilir bir miktarda pompalanan argonla denge durumuna kolayca ulaşılır.

İstenilen vakum ortamı elde ettikten sonradeşarj gazı ile istenilen çalışma basıncı ayarlanır ve katot elektronları emerekdeşarjı destekleyeceği bir sıcaklığa kadar elektriksel olarak ısıtılır. Anoda güç uygulandığı zaman elektronlar anoda doğru hızlanır, argon atomları elektron çarpışmaları ile uyarılır veya iyonize edilir ve böylece tüm hücre plazma ile doldurulmuş olur.

Triyod sıçratmanın temel mahsuru, sıcak filamanın kullanım süresinin kısa olması nedeniyle reaktif gazlarla çalışılmasının zorluğudur. Bu teknik basit bir teknoloji ile düşük basınçlarda hızlı ve iyi kalitede biriktirme yapılmasını sağlar. (ASM, 1992; Avunduk, 2004)

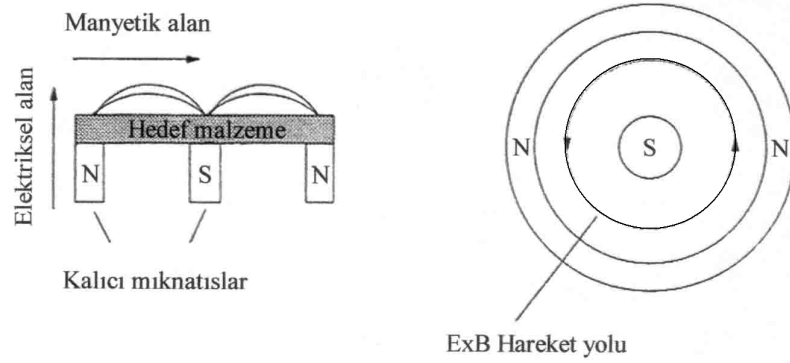
5.2.2.3 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi

Manyetik alanda sıçratma, ince filmlerin fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle kaplanmasında çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin ilk kullanılmaya başlandığı yıllarda elde edilen kaplamaların özellikleri istenildiği gibi olmasa da, bugüne kadar yapılmış olan çeşitli gelişmeler sayesinde istenilen özellikte metal, alaşım, seramik, yalıtkan malzemelerden tek ve çok katlı kaplamalar yapmak ve büyük yüzey alanına sahip parçaların kaplanmasında eşbiçimli bir kaplama elde etmek mümkün hale gelmiştir. (Avunduk, 2004)

Manyetik alanda sıçratma yöntemi, farklı bileşimde sert kaplamalar biriktirmek için kullanılmasına rağmen, önceleri takım kaplama prosesi olarak başarılı olamamıştır. Ancak daha sonra, manyetik alanda sıçratma sisteminde yapılan değişiklikler, yöntemi en gelişmiş sıçratma sistemi haline getirmiştir. Bu yöntemde hedef malzemesi, su soğutmalı mıknatıs veya elektromıknatıslardan oluşan tutucunun üzerine yerleştirilmiştir. Hedefin merkez eksen, mıknatısın bir kutbunu oluşturur. İkinci kutbu ise, hedefin kenarlarına yerleştirilen mıknatıslar tarafından halka şeklinde oluşturulur. Mıknatısların bu şekilde düzenlenmesi, elektrik ve manyetik alanların hedef üzerinde birbirine dik olmasını sağlar. Manyetik alanlar dairesel veya dikdörtgen şeklinde düzenlenebilir. Dairesel düzenli manyetik alanlardaki manyetik alanın şekli ve hareket yolu Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Hareket yolunu ifade eden $E \times B$

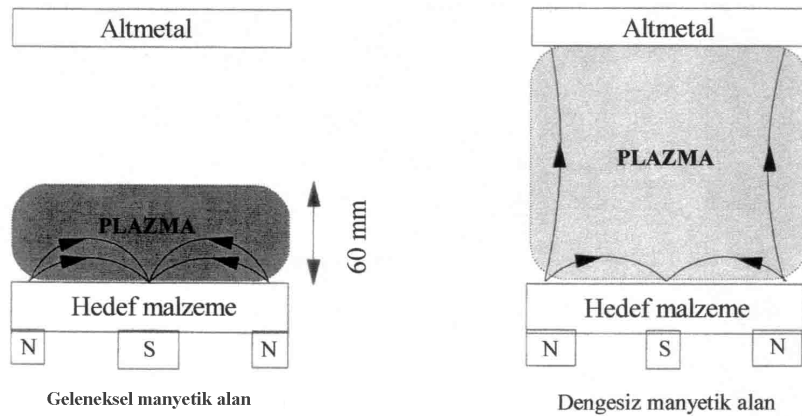
değerinde, E elektrik alanı, B ise manyetik alanı ifade etmektedir. $E \times B$ hareket yolu hedef yüzeyine paraleldir ve kapalı halka oluşturur. Böylece iyon bombardımanı ile katot yüzeyinden yayınan ikincil elektronlar, bu bölgede özellikle tutularak iyonizasyonun artmasına ve plazmanın daha yoğun olmasına neden olurlar.

İyonizasyon etkisinin artması, ana sıçratma sistemlerinden daha düşük çalışma basınçlarında plazma oluşturabilen manyetik alanlar meydana getirir. Çalışma basıncının düşürülmesi ile, sıçratılan hedef atomlarının gaz fazındaki saçılması daha az olacağından alt malzemeye ulaşan tanecik sayısı artar ve bunun sonucunda birikme hızları nispeten yüksek (dakikada birkaç mikron) olur. Pratikte birikme hızını kontrol eden faktörler ise, hedef malzemesi, alt malzeme-hedef mesafesi, hedef bölgesindeki güç yoğunluğu, hedef alanı ve basınçtır.



Şekil 5.9 Dairesel düzenli manyetik alan şekli ve hareket yolu.(Cansever, 2001)

Manyetik alanda sıçratma yöntemleri, dengeli (geleneksel) ve dengesiz manyetik alanda sıçratma adı altında iki genel grupta toplanır (Şekil 5.10). Yöntemler temelde aynı olmasına rağmen, hedef malzeme önünde oluşturulan plazmanın kapanma şeklindeki farklılık nedeniyle birbirinden ayrılmaktadır.



Şekil 5.10 Geleneksel ve dengesiz manyetik alanda plazma kapanmasının karşılaştırılması.(Cansever, 2001)

Geleneksel dengeli manyetik alanda sıçratma yönteminde, hedef metalinin ön kısmında oluşan kapalı plazma, plazmanın yoğun olduğu bölgededir ve normal çalışma koşullarında hedeften itibaren yaklaşık 60 mm. mesafededir. Yoğun plazma bölgesi içine yerleştirilen alt malzemeler, film büyümesi sırasında yeterli miktarda iyon bombardımanına uğradıklarından filmin fiziksel ve kimyasal özellikleri istenildiği gibi değiştirilebilir. Film özelliklerindeki değişimler, yüzeye çarpan iyon enerjisi, birikme hızı ve alt malzemede ölçülen iyon akım yoğunluğu ile kolayca kontrol edilebilir. Ancak alt malzeme plazma bölgesinin dışına yerleştirilirse, burada plazma yoğunluğu az olacağından (iyon akım yoğunluğu 1 mA/cm^2) filmin mikroyapısını ve özelliklerini etkileyen iyon bombardımanı yetersiz olacaktır (Şekil 5.10). Bu nedenle geleneksel manyetik alanda sıçratma ile büyük ve karmaşık parçalar üzerine çok yoğun ve kaliteli kaplamalar yapmak çok zor olacaktır. Ancak bu yöntemle alt malzeme fazla ısınmadığından plastikler gibi sıcaklığa hassas malzemeler üzerine de kaplama yapmak mümkündür.

Geleneksel manyetik alanda sıçratma yönteminde, film birikmesi sırasında iyon bombardımanını arttırmak için alt malzemeye negatif potansiyel uygulanır. Ancak iyon bombardımanını daha fazla arttırmak amacıyla negatif potansiyelin büyük seçilmesi, hem tane içi hataların oluşumuna hem de film içindeki gerilmeyi arttıracığından, özellikle sert kaplamaların birikmesi sırasında istenmeyen etkiler ortaya çıkabilir. Alt malzemeye iyi yapışmayan kötü kalitede kaplamalar elde edilir. Filmin mikroyapısını ve yapışmasını geliştirmek için, “düşük negatif potansiyel-yüksek akım yoğunluğu” tavsiye edilmektedir. Düşük negatif potansiyel değerinde 2 mA/cm^2 'den daha yüksek akım yoğunluklarının, tamamen yoğun, sert kaplamalar verdiği tespit edilmiştir. Yine de çok kaliteli kaplamaları bu yöntemle elde etmek mümkün olmamıştır. Kaplama kalitesini geliştirmek amacıyla iyonizasyonu arttırılmış yeni sıçratma sistemleri geliştirilmiştir. Sıçratma sistemlerinde plazma iyonizasyonunu arttırma iki şekilde mümkün olmuştur:

- 1) İlave gaz iyonizasyonu
- 2) Plazma kapanması (kapalı plazma alanı kullanımı)

İlave gaz iyonizasyonu, sıcak katot elektron emisyon kaynağı veya delik katot ark elektron kaynağı kullanarak sağlanabilir. Plazmanın kapanması ise, dengesiz manyetik alanlar veya manyetik aynaların kullanımı ile mümkün olmuştur.

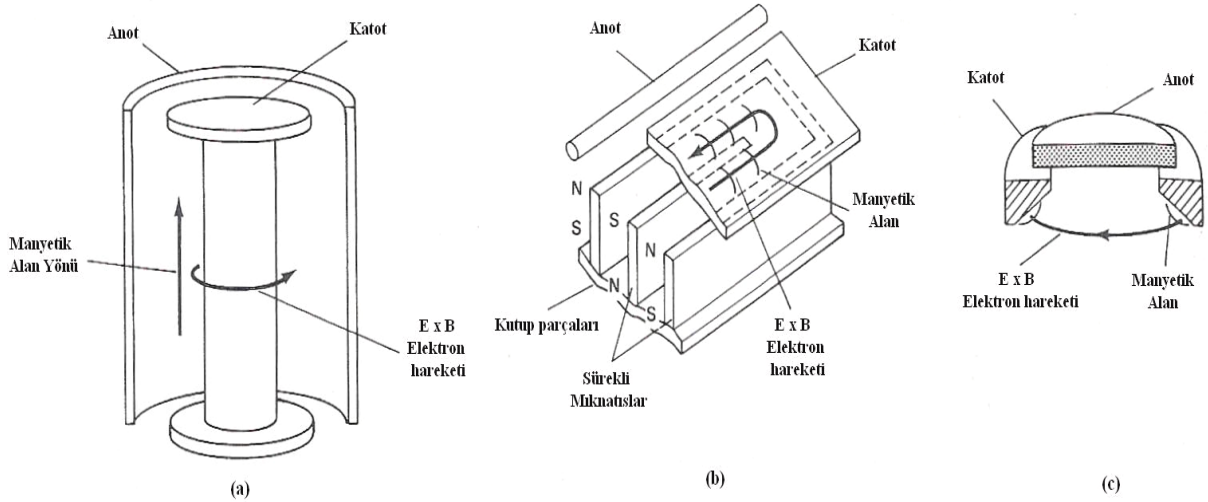
Dengesiz manyetik alan yönteminde, manyetik alanın dış mıknatısları, merkezdeki mıknatısa göre daha kuvvetli seçilerek plazmanın manyetik alan çizgilerini takip etmesi ve alt metale

kadar yayılması sağlanabilir (Şekil 5.10). Manyetik alanın dengesini bu şekilde bozarak, plazmanın, hedef ve alt malzeme arasında, manyetik alan yardımıyla kapanması sağlanır. Böyle bir yerleşim, sıçratma sırasında üretilen ikincil elektronlardan çoğunun, manyetik alan çizgileri boyunca hedef metalden alt malzemeye doğru gitmesini sağlar. Pozitif iyonlar da elektrostatik çekimle elektronları takip edeceğinden alt malzeme yakınında iyonizasyon gelişir ve alt malzeme yüzeyindeki iyon bombardımanı artar. (Cansever, 2001)

Manyetik alanda sıçratma yönteminde vakum ortamda hızlandırılan gaz iyonlarının manyetik alan içinde bulunan hedefe çarpmasıyla buhar elde edilir. Buhar elde edildikten sonra yüksek gerilim altında ve manyetik alanda iyonize edilerek kaplanacak malzeme üzerinde istenilen tipte kaplama üretilir. Avrupa’da oldukça yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Ark metodu ile karşılaştırıldığında bu yöntem ile elde edilen kaplamanın yüzey kalitesinin daha yüksek fakat kaplanan malzemenin taban metale yapışmasının ise daha zayıf olduğu görülmektedir. (Avunduk, 2004)

Manyetik alanda sıçratma yöntemi yüksek sıçratma oranları ve enerjili taneciklerle alt malzeme üzerine düşük bombardıman avantajlarına sahip olmasına rağmen, bu yöntemin kullanılması hedefin üretimindeki zorluklar ve hedef malzemesinin seçimindeki sınırlamalar nedeniyle zor olmaktadır. Örneğin hedef olarak ferromanyetik malzeme kullanılacaksa, hedef malzemenin manyetik alana tamamen doyacak kadar ince olması gerekir. Çünkü manyetik alanda sıçratma yönteminde belirli bir bölgede yüksek güç vardır, bölgesel ergime ve sıçramaları engellemek için hedefler boşluksuz veya kabarcıksız olarak hazırlanmalıdır.

Manyetik alanda sıçratma ile biriktirme yönteminin birçok çeşidi bulunmaktadır. Şekil 5.11’de silindirik manyetik alan, düzlemsel manyetik alan ve S-gun manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin taslak şekilleri görülmektedir. Geleneksel manyetik alanda sıçratma yöntemlerinin dışında yine dengesiz manyetik alanda kaplama gibi yeni tekniklerin gelişimi söz konusudur.



Şekil 5.11 Manyetik alanda sıçratma yönteminde manyetik alan kaynakları: a) silindirik manyetik alan b) düzlemsel manyetik alan c) s-gun manyetik alan şekilleri.(ASM, 1992)

Silindirik manyetik alan yöntemi büyük boyutlardaki alanların eşbiçimli şekilde kaplanması için oldukça elverişli bir yöntemdir. Bu yöntemde uzun katotlar kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra silindirik-oyuk manyetik alan yöntemi karmaşık şekilde parçaların kaplanması için etkili bir yöntemdir.

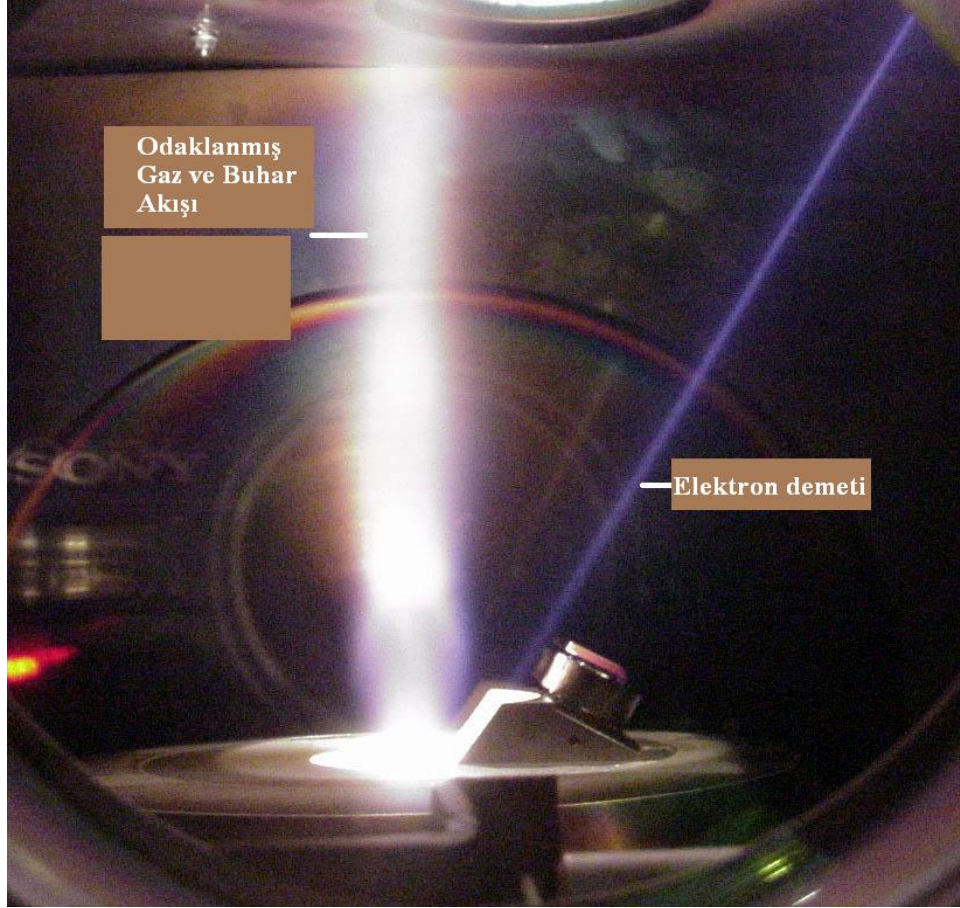
Düzlemsel manyetik alanda sıçratma yöntemi ile metalik ve dielektrik filmler, yüksek biriktirme oranları ile biriktirilebilirler.

Sıcaklığa duyarlı alt malzemelerin üzerindeki filmlerin biriktirilmesi için S-gun manyetik alan kullanılır. Çünkü bu yöntem alt malzemenin parıltılı boşaltım plazmasından izolasyonuna olanak sağlar. (ASM, 1992)

Bu anlatılan yöntemler dışında alternatif sıçratma yöntemleri de mevcuttur. Bunlar radyo frekanslı ve iyon demeti destekli sıçratma metotlarıdır.

Radyo frekanslı sıçratma ile yalıtkan malzemelerin kaplanması mümkün olmaktadır. Bu yöntemde uygulanan akım “rf” (radyo frekanslı) akımdır. Bu akım sayesinde yalıtkan olan hedef malzeme yüzeyinde kapasite oluşturulur ve Ar^+ iyonlarının yüzeye çarpması sağlanır. Düzlemsel doğru akımlı deşarj ile karşılaştırılacak olunursa radyo frekanslı sıçratmada biriktirme işlemi oldukça düşük basınçlarda yapılabilmektedir. Bu yöntem rf güç kaynağının karmaşıklığına rağmen çeşitli malzemelerin biriktirilmesinde (örneğin iletken, yarı iletken, yalıtkan) yaygın olarak kullanılır. Bu yöntem ayrı bir başlık olarak kabul edilebileceği gibi manyetik alanda sıçratma olarak da tanımlanabilir.

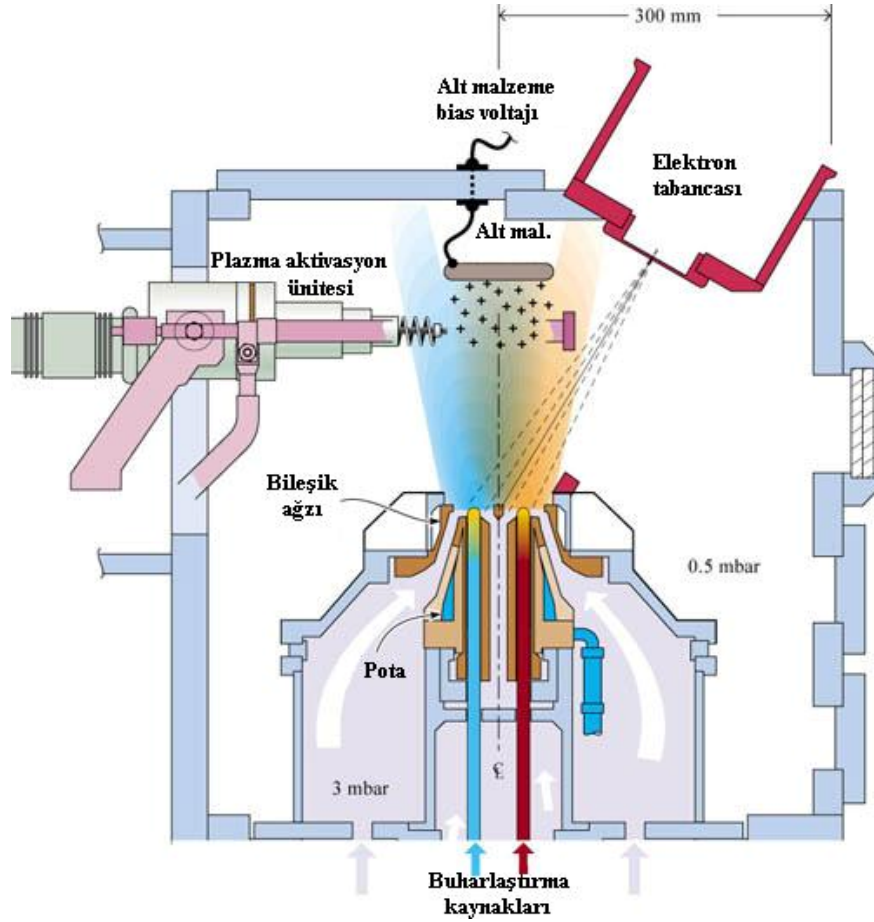
İyon demeti ile sıçratma metodu yüksek basınçlarda çalışma imkanını sağlar ve hedefin dolaylı olarak bağımlı bir iyon kaynağı tarafından bombardımana tutulması ile sıçratılması prensibine dayanır (Şekil 5.12). Yine kaplamadan önce kaplanacak parça yüzeyi iyon bombardımanı ile temizlenir. (Candemir, 1995)



Şekil 5.12 İyon demeti destekli sıçratma.[4]

5.2.3 İyon Kaplama

Kaplanacak malzeme herhangi bir yöntemle buharlaştırılır ve plazma kullanılarak buhar fazındaki atomların enerjileri yükseltilerek iyonizasyon sağlanır. Kaplanacak parçaya uygulanan negatif potansiyel (bias voltajı) sayesinde ortamdaki iyonlar parçaya doğru yönlendirilir ve hızlandırılır. Kaplama öncesi uygulanan yüksek bias voltajı ile hem kaplanacak parçanın yüzeyi temizlenir hem de parça ısıtılır. Isıtma özellikle kaplamanın alt malzeme üzerine yapışma özelliğini geliştirir. İyon kaplama yöntemi PVD teknikleri arasında en yüksek enerjili parçacıkların kaplama işleminde kullanıldıkları (70-80 eV), en hızlı ve en yoğun kaplama tabakası elde edilebilen yöntemdir. Şekil 5.13’de iyon kaplama yönteminin şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.13 İyon kaplama tekniği şematik gösterimi.[4]

İyon kaplamada atomların enerjilerinin yüksek olması sayesinde iyi bir yapışma elde edilebilmesinin yanında kaplama yapısı da değişmektedir. İyon kaplamanın avantajları olarak:

- Düşük sıcaklıklarda iyi yapışma
- Karmaşık şekilli parçaların eşbiçimli bir kalınlıkta kaplanabilmesi
- Parçanın ilave bir ısıtıcı kaynak ile bütün olarak ısıtılmasına ihtiyaç duyulmaması
- Yüksek enerjili atomlar sayesinde daha yoğun kaplama yapısı sağlanması ve perdeleme etkisinin kısmen önlenmesi sayılabilir.

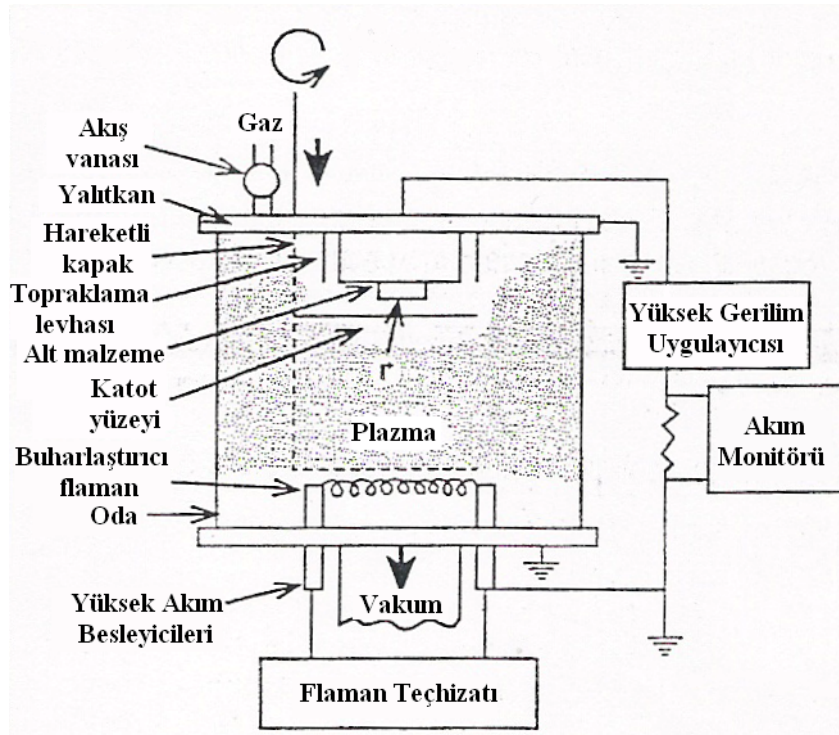
İyon kaplamanın dezavantajları olarak ise:

- Yüksek gaz basınçlarında çalışma gerekliliği
- Maskeleme yapmanın zorluğu
- Biriktirme enerjilerinin çok geniş bir aralıkta değişmesi ve kontrolünün zorluğu
- Tüp şeklinde içi boşluklu yapıların kaplanmasının zorluğu söylenebilir. (Candemir, 1995)

Film özelliklerinin kontrolünde eş zamanlı enerjik tane bombardımanını kullanan teknikler iyon kaplama veya bazen iyon destekli biriktirme adıyla anılırlar. İyon kaplamanın en sık

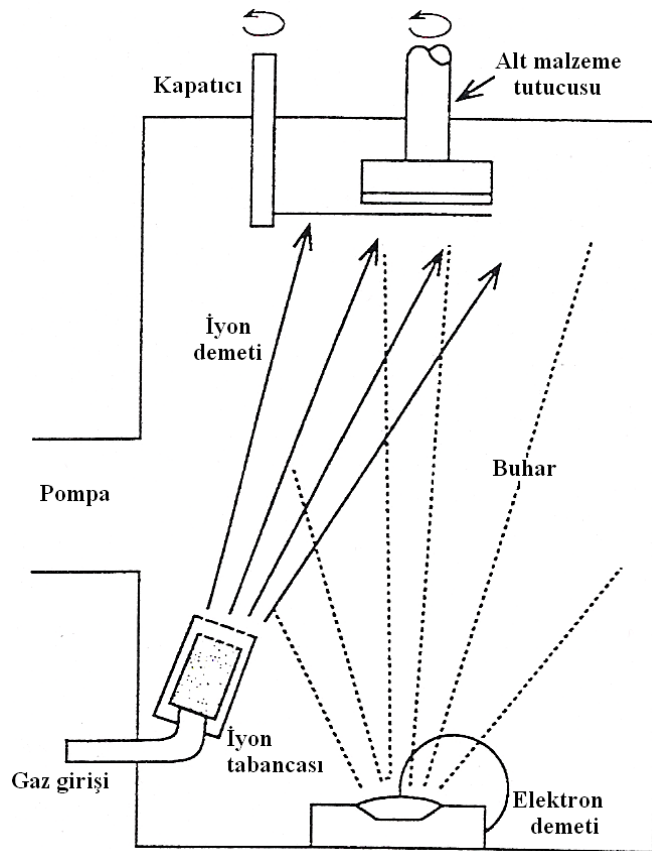
kullanılan türü Şekil 5.14’de gösterilen alt malzemenin bir elektrot olarak doğru akım veya radyo frekansıyla plazmayı oluşturduğu ve kaplanacak yüzeyle temasta olduğu plazma tabanlı işlemdir. Element veya alaşım malzemenin kullanılması durumunda plazma argon gibi soygaz olmaktadır. Reaktif iyon kaplama yönteminde ise plazma oksitler, nitrürler, karbürler veya karbonitrürler gibi bileşiklerin oluşması amacıyla azot, oksijen veya karbon gibi reaktif numune iyonlarını içerirler. Plazma alt malzemedan bağımsız olarak oluşturularak iyonlar gelişen film yüzeyinde üretilebilir. İşlemin Şekil 5.15’de görüldüğü gibi vakumda gerçekleşmesi durumunda soy veya reaktif gaz iyonları bir “iyon tabancası” ile üretilirler ve işlem vakum iyon kaplama, vakumda iyon kaplama veya iyon demeti destekli biriktirme adlarından birini alır. İyon kaplamada kaplama malzemesi kaynağı ısı buharlaştırma, sıçratma (sıçratma iyon kaplaması) veya kimyasal buhar biriktirmede (CVD) olduğu gibi kimyasal buhar oluşturucu gazının kullanılmasından (kimyasal iyon kaplama) sağlanabilir. (Donald, 1994)

Film gelişimi sırasında filmin eşzamanlı veya periyodik bombardımanı biriken atomların çekirdeklenmesini etkileyerek ve birleşmelerle filmin yoğunlaşmasını sağlayarak film özelliklerini geliştirir. Plazma tabanlı iyon kaplamada, reaktif biriktirmede veya reaktif taneciklerden oluşan bir plazmada iyon kaynakları aynı zamanda reaktif tanecikleri de aktive ederek yüzeydeki kimyasal reaksiyonların kinetiklerini geliştirir.



Şekil 5.14 Plazma tabanlı iyon kaplama tekniği şematiği.(Donald, 1994)

Film özelliklerinin etkili olarak geliştirilebilmesi için argon iyon bombardımanında, bombardıman yapan iyonların enerjisinin yaklaşık olarak 50 eV'dan büyük ve 300 eV'dan düşük olması gerektiği belirlenmiştir. Düşük iyon enerjileri için film atomlarının koparılmasında momentum transferi yeterli olmayacak, yüksek iyon enerjileri için ise düşük alt malzeme sıcaklıklarında bombardıman tanelerinin filme dahil olması söz konusu olacaktır. Bu filme gaz karışımı boşluk oluşumu veya filmde mikrogözeneklere sebep olabilmektedir. Refrakter malzemelerin biriktirilmesinde, filmlerin morfolojisinde kolonsal büyümenin tam olarak önlenmesi için eşzamanlı olarak yaklaşık 20 eV civarında enerjili biriktirme atomlarının eklenmesine ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 5.15 Vakum tabanlı iyon kaplama tekniği şematiği.(Donald, 1994)

Atomik boyutta enerjili tanelerin oluşturulması; 1) plazmadaki pozitif iyonların negatif yüklenmiş (bias uygulanmış) alt malzemeye doğru hızlandırılması, 2) hedefin sıçratılmasında yüksek enerjili iyonların bombardımanından yansıma ve nötralizasyon, 3) vakum arkın elektrotları arasında olduğu gibi boş yüklemeli pozitif iyonların hızlandırılması, 4) oksit sıçratılan katottan O^- gibi negatif iyonların hızlandırılması, 5) iyon tabancasından iyonların üretilerek oluşturulması şekillerinde olabilmektedir. Genellikle iyon kaplamada yüksek enerjili bombardıman taneleri plazmadan üretilerek gelişen film yüzeyine hızlandırılan veya

bir iyon tabancasından üretilerek hızlandırılan tanelerden oluşur. Alt malzeme yüzeyindeki negatif potansiyel, elektriksel iletken yüzeye doğru akım potansiyeli uygulanması veya yalıtkan bir yüzeye radyo frekansı uygulanması ile veya bu ikilinin kombinasyonu ile uygulanabilmektedir. İyon tabancasının kullanımında, yüksek enerjili iyonlar serbest alanlı bölgeye alınmak suretiyle yüzeyin yüksek enerjili bombardımanı için alt malzemeye bias uygulanması ihtiyacı ortadan kaldırılabilir.

Filmin büyümesinde eşzamanlı bombardıman nerdeyse tüm film özelliklerini etkiler. Önemle etkilenen özellikler ise; film-alt malzeme yapışması, yoğunluk, yüzey alanı, gözeneklilik, yüzeyin örtülmesi, artık film gerilmesi, kırılma indeksi ve elektriksel özelliklerdir. Reaktif iyon kaplamada eşzamanlı bombardımanın kullanılması ile birlikte, TiN ve ZrN gibi bileşiklerin, düşük alt malzeme sıcaklıklarında eşekslenli ve yüksek yoğunlukta filmlerinin biriktirilmesine olanak sağlanmaktadır. (Donald, 1994)

İyon kaplama yöntemi kaplama malzemesinin buharlaştırılma yöntemine göre sınıflandırılır;

a) Ergimiş metalin buharlaştırılması: Düşük voltaj elektron demeti yöntemi (LVEB) olarak da bilinmektedir. Bu yöntemde kaplama malzemesi ısı veya elektron demeti ile ertilir. Vakum altında buharlaşan malzeme parıltılı boşalım ile iyonize edilir ve kaplanacak malzemeye uygulanan negatif gerilim (bias voltajı) etkisi ile hızlandırılır. Bu yöntemde buharlaştırma yönteminden farklı olarak karşılıklı yerleştirilmiş iki elektrot arasında sağlanan elektron akışı ve ortamdaki atomlar plazma alanını oluşturmaktadır. Bu sayede buharlaştırma yönteminde ulaşılabilenden çok daha fazla iyonizasyon sağlanmaktadır.

b) Sıçratma ile buhar fazının oluşturulması: Metalin buhar fazına geçişi hedefin yüksek enerjili gaz iyonları ile bombardımanı sonucu gerçekleştirilir. Atomik halde gaz fazında bulunan metal, parıltılı boşalım ile iyonize edilir ve kaplanacak malzemeye doğru bias voltajı ile hızlandırılır. Sıçratma ile iyon kaplama yöntemindeki bu parıltılı boşalımın etkisi ile sıçratma yöntemine nazaran iyonizasyon yüzdesi arttırılmaktadır.

c) Katodik ark ile buhar fazının oluşturulması: Bu yöntemde metal ark etkisi ile buharlaştırılır. Buharlaştırma sırasında ark etkisi altında kalan bölgede iyonize olan atomlar diğer yöntemlerde olduğu gibi bias voltajı etkisi ile hızlandırılır. Çizelge 5.5 iyon kaplama tekniklerinin özelliklerini göstermektedir. Şekil 5.16'da ise örnek bir uygulama resmi görülmektedir. (Candemir, 1995)

Çizelge 5.5 İyon kaplama tekniklerinin özellikleri.(Candemir, 1995)

Kaplama Değişkenleri	Kaynak tipi		
	<i>Anodik</i>	<i>Katodik</i>	
	LVEB kaynak	Manyetik alan kaynak	Ark kaynak
Kaynak malzemesi tipi	Metaller	Metaller, alaşımlar, bileşikler, yalıtkanlar	Metaller, alaşımlar, bileşikler
Çalışılan gaz basıncı (mbar)	_____	$7-50 \times 10^{-3}$ (Ar)	_____
Reaktif gazın basıncı (mbar)	5×10^{-3} (N ₂)	$2-50 \times 10^{-4}$ (N ₂)	$5-500 \times 10^{-4}$ (N ₂)
Kaynak gerilimi (V)	70-100	300-800	10-40
Kaynak akımı (A)	140	<10	40-400
Ortalama parçacık enerjisi (eV)	<50	10-40	5-150
İyonizasyon derecesi (%)	10-50	<10	50-80
Alt malzeme gerilimi (V)	100	100-2000	50-1000
Alt malzeme akım yoğ. (mA/cm ²)	<5	2-5	<7,5



Şekil 5.16 İyon kaplama tekniğine ait bir uygulama örneği.[4]

5.3 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) İşlemi

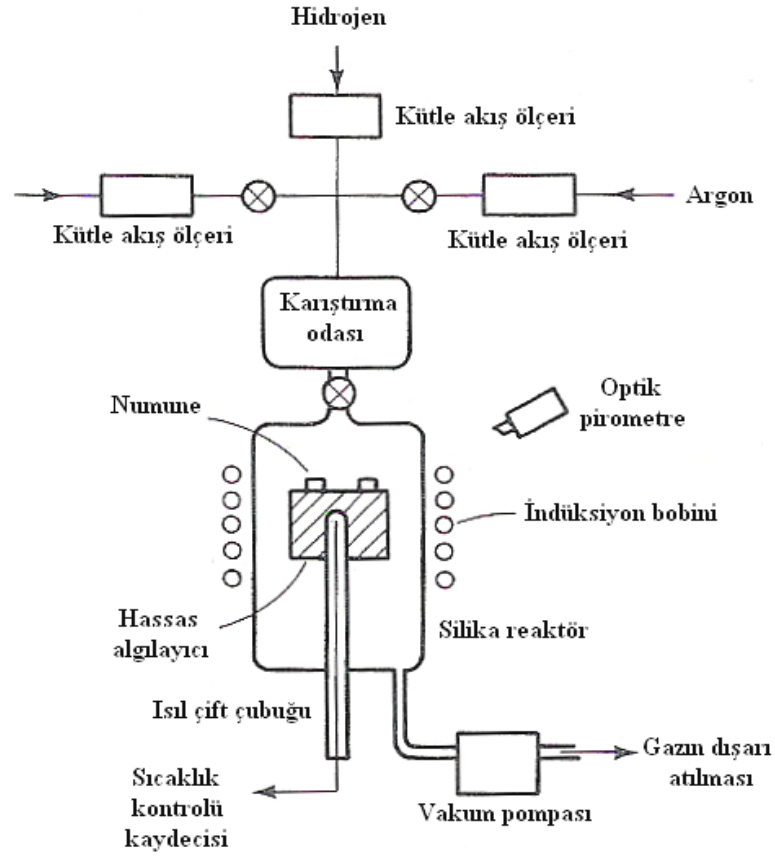
Geniş ölçüde, yarı iletken ve kesme takımları endüstrilerinde kendini tam anlamıyla kabul ettirmiş biriktirme tekniğidir. İnce, yoğun, yüksek kalitede 6,4 mm kalınlığa kadar filmleri genellikle PVD tekniklerinden çok daha az maliyetle biriktirme özelliğine sahiptir. Diğer taraftan CVD işlemlerinin sağladığı iyi yapışma özelliği için önemli olan yüksek sıcaklık (yaklaşık 1000 °C), kaplanabilecek alt malzeme cinsini seramikler, refrakterler ve özel alaşımlar olmak üzere oldukça sınırlamaktadır.

Çoğu durumda çelik, CVD kaplamadan sonra vakum veya korumalı bir atmosferde ısıtılma işlemi ihtiyaç duyar ve sıkı toleranslar içinde çalışılıyorsa boyutsal bir değişimin sonunda yeniden talaşlı işleme ihtiyacı ortaya çıkar. Biriktirmenin yüksek sıcaklığından dolayı ortaya çıkan diğer bir kısıtlama ise alt malzeme ve kaplama arasındaki ısı genleşme nedeniyle kaplamadaki gerilimdir. Bu gerilimler kırılma, burulma ve yapışma kaybı için yeterli olabilmektedir. Yeni teknik olan plazma CVD, örneğin yarı iletken endüstrisi uygulamalarında daha düşük sıcaklıklarda kullanılabilmekte fakat sonuç filmde katışkıların varlığı ve birleşme eğilimleri gözlenmektedir.

CVD ile kolayca kaplanabilecek malzemelerin sayısı PVD yöntemine göre oldukça sınırlıdır. Kimyasal buhar biriktirme kısmen bileşiklerin ve refrakterlerin biriktirilmesine uygundur ve korozyon uygulamaları için oldukça elverişlidir.

Şekil 5.17 laboratuvar tipi CVD ekipmanının taslak bir görüntüsünü vermektedir. Reaktif gazlar karıştırma odasında ölçülmektedir. Daha sonra biriktirme odasına geçerek numunenin kaplanacak ısıtılmış bölümüne temas ederler. Bu noktada reaksiyon olur ve birikme gerçekleşir. Yan ürünler vakum sisteminden dışarı alınırlar.

Kimyasal buhar biriktirme reaksiyonları çok geniş bir basınç yelpazesinde gerçekleşebilir. Düşük basınç, sınır katmanlarında yayılımı (difüzyonu) ve eşbiçimliliği yükseltir ve çoğunlukla biriktirme verimliliğinde artış sağlar. Biriktirme için optimum koşulların sağlanması için her adım ve her reaksiyon analiz edilmelidir. (ASM, 1992)



Şekil 5.17 Laboratuvar tipi bir CVD reaktörü taslak görüntüsü.(ASM, 1992)

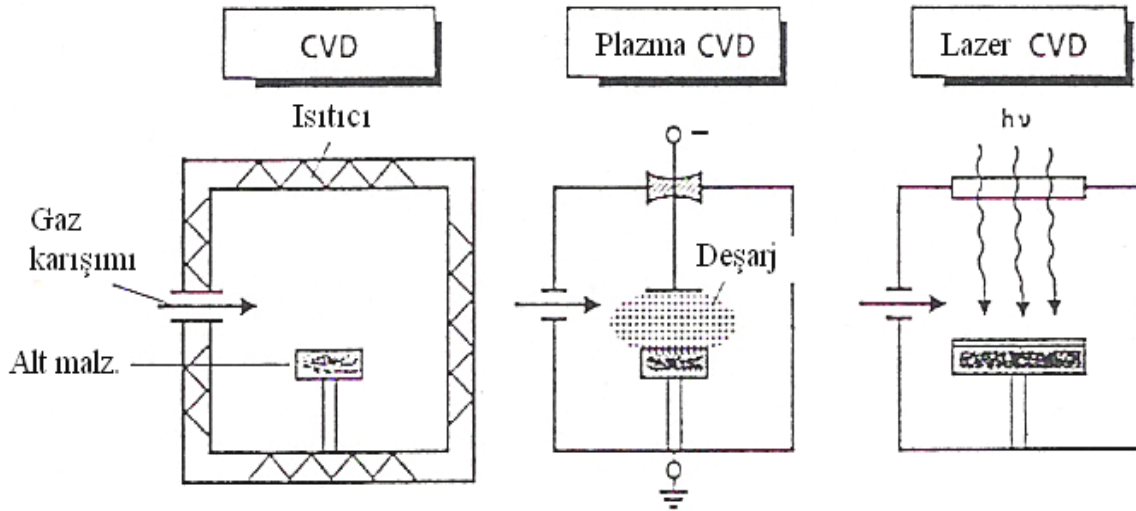
Kimyasal buhar biriktirme (CVD) prosesleri gaz halindeki kimyasal bileşiklerin alt malzeme yüzeyi çevresinde ani reaksiyonları ve oluşan ürünlerin ardışık olarak biriktirilmesi ana prensibini taşımaktadır. Malzeme kaynakları için temel gereksinim kararlı fakat uçucu, metal oluşturuucu gaz (donör) denilen, örneğin $TiCl_4$ gibi verilen enerji sonucunda hemen parçalanana bir öncül bir bileşiktir. Bu genellikle kendi anlamında katalizör gibi çalışır ve ısıtılmış alt malzeme yüzeyinde görev gerçekleştirir. Bunun yanı sıra yine reaktif donör bir gaz, N_2 , NH_3 , CH_4 gibi reaksiyonda yer alarak kaplama bileşiğinin oluşumuna öncülük eder. Son olarak ise daha yüksek bir yüzdeyle Ar, H_2 gibi tampon bir gaz, etkili olarak işlemin kontrolü ve gaz karışımının çalışma parçasına taşınması ve filmin büyüme hızı üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Reaksiyonda görev alabilmekle birlikte gaz hacminde gereksiz ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engelleyerek reaksiyonun gaz ürünlerini dışarı almak asıl görevleridir. Her üç bileşende bir gaz karıştırıcı ve vana yardımıyla çalışma parçalarının bulunduğu reaksiyon odasına alınırlar.

Reaksiyon için gerekli enerjinin sisteme verilmesi normalde ısıl olarak, örneğin alt malzemenin 700-1500 °C aralığına radyasyonla ısıtılması ile sağlanır. Güncel gelişmeler, farklı prensiplerin (dc, rf, plazma-CVD) veya optik radyasyon, lazer ışınlama gibi elektriksel

gaz deşarjlarını kullanmaktadır (Şekil 5.18). Lazer demetinin kullanımı ile birlikte farklı kimyasal içeriklerin kontrol altında tutularak seçilen bölgelere biriktirilmesi ve dolayısıyla göreceli düşük alt malzeme sıcaklıklarında bölgesel sert kaplamaların yapılabilmesi sağlanmaktadır.

CVD işlemlerinin ortak avantajları olarak; eşboyutsallık, biriktirilen katmanın yüksek yoğunluğu, üstün yapışma, göreceli yüksek çalışma basınçlarının (10 ile 1000 mbar) sonucu olarak üç boyutlu çalışma parçaları üzerine iyi örtme gücüyle kaplama yapabilme sayılabilir.

Diğer taraftan dezavantaj olarak ise, çalışma parçasının karakteristik malzeme özellikleri üzerine ısı CVD yönteminin yüksek biriktirme sıcaklıklarının (700-1500 °C) negatif etkileri sayılabilir. Sementit karbür teknolojisinde bile, CVD sert kaplamaların uygulanmasını limitleyici, kesintili çalışmalar ve kesin metal şekillendirme gibi uygulamalarda görülen, kırılma özelliklerinde olumsuzluklar mevcuttur. Yine güncel gelişmeler sayesinde plazma aktivasyonlu CVD (PACVD), kimyasal buhar biriktirmenin avantajlarını kaybetmeksizin biriktirme sıcaklıklarında belirgin düşüşlerin sağlanmasına imkan vermiştir.

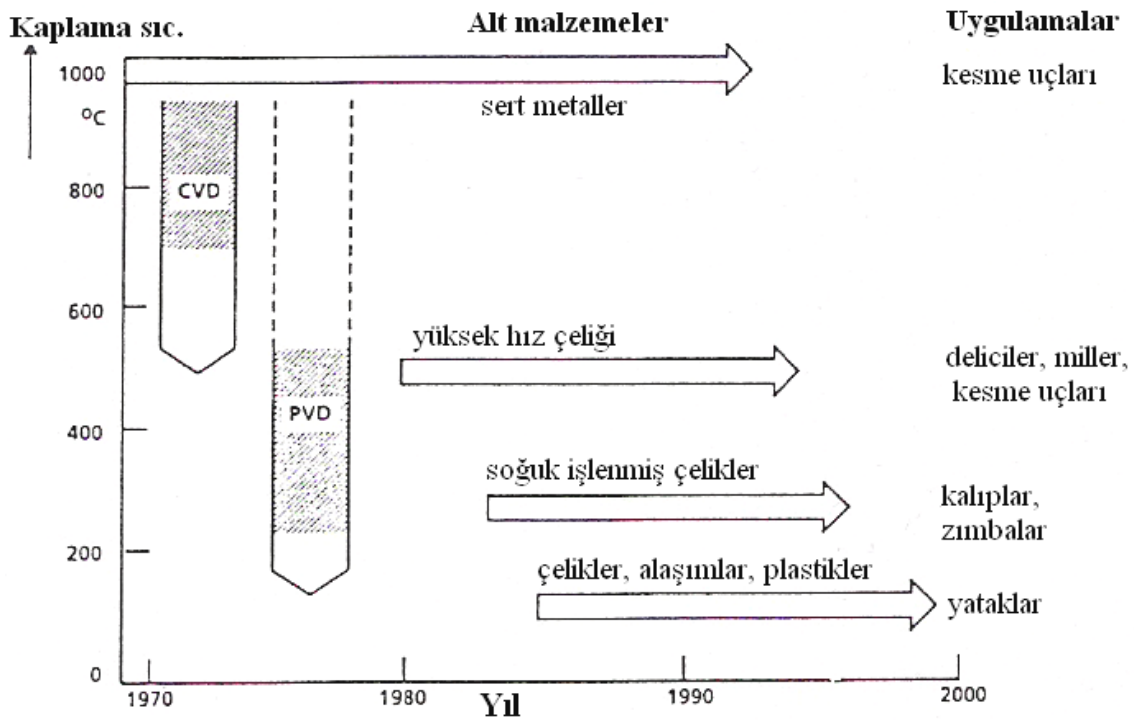


Şekil 5.18 Bazı CVD tekniklerinin şematik gösterimi.(Freller, 1993)

CVD işlemleri spektrumu halen değişmekte olmakla beraber çok geniş yelpazede malzemelerin biriktirilmesine imkan vermektedir. Yeni plazma aktivasyonlu CVD (PACVD) işlemleriyle birlikte c-BN ve elmas gibi çok sert kaplamaların yapılması olağanüstü ilgi görmektedir. Elmas kaplamaların yapılabilmesi amacıyla farklı CVD metotlarının kullanımı da başarıyla sağlanmaktadır. Bu metotların mikrodalga plazma CVD, sıcak flaman CVD veya dc-jet CVD gibi bazıları baya zamandır tecrübe edilmektedir fakat teknik olarak farklı alt malzemelere göre ve farklı bakış açılarına göre her metodun üstünlükleri vardır. Bu noktada

üstünlükler aşınma dayanımlı kaplamalar için özellikle doğrudur. Tüm CVD varyasyonlarında alt malzeme sıcaklıkları, takım çelikleri üzerine başarıyla biriktirme yapabilmek için hali hazırda oldukça yüksektir. Hangi metodun seçileceği spesifik uygulama özelliklerine göre değişmekle birlikte orta büyüklükte alt malzemeler üzerine katıksız, eşbiçimli kaplamalar göreceli düşük giderle yapılmak isteniyorsa mikrodalga CVD yöntemi iyi bir seçim olacaktır. Bazı durumlarda örneğin aşınma dayançlı kaplamaların bazılarında filme flaman malzemesinin bir miktar katışkısının sorun olmaması halinde ve geniş alanlı üç boyutlu alt malzemelere kaplamanın söz konusu olduğu durumlarda sıcak-flaman metodu kendi belirgin avantajlarına sahiptir.

Bu teknolojiye, üstün sert kaplamaların endüstriyel boyutta biriktirilebilmesi için hedeflenen ana çalışmalar dolayısıyla; biriktirme sıcaklıklarında daha fazla azalma, geniş ölçülerde biriktirmelerde kalite garantisi veren biriktirme ayarlarının belirlenmesi ve elmas benzeri kaplamalar için üretim harcamalarının azaltılması noktalarında yoğunlaşmıştır. Kübik bor nitrür gibi kaplamaların biriktirilmesinde halen ilk araştırma aşamalarında olunmakla beraber bu gibi kaplamaların gelişiminde CVD teknolojisi olası biriktirme prosesi olarak önemli bir rol oynayabilir. Şekil 5.19'da yıllara ve kaplama sıcaklığına göre CVD ve PVD yöntemlerinin alt malzemeler ve uygulamalar olarak karşılaştırmalı bir grafiği verilmiştir. (Freller, 1993)



Şekil 5.19 CVD ve PVD yöntemlerini yıllara ve kaplama sıcaklığına göre uygulama alanları ve alt malzemeler yardımıyla karşılaştıran bir grafik. (Freller, 1993)

6. İNCE FİLM OLUŞUMUNDA GÖRÜLEN MEKANİZMALAR ve YAPISAL BÖLGE MODELLERİ

İnce filmlerin oluşturulmasında başlıca iki evreden söz etmek gerekir. Bunlar filmin oluşumu ve filmin büyümesi olarak adlandırılabilir. Filmin oluşumu safhasını da çekirdeklerin oluşumu ve çekirdeklerin gelişimi olarak iki bölümde açıklamak gerekmektedir. Bunun dışında filmlerin bazı yapısal özelliklerini açıklamak amacıyla geliştirilmiş olan yapısal bölge modellerinden de yine bu bölümde bahsedilecektir.

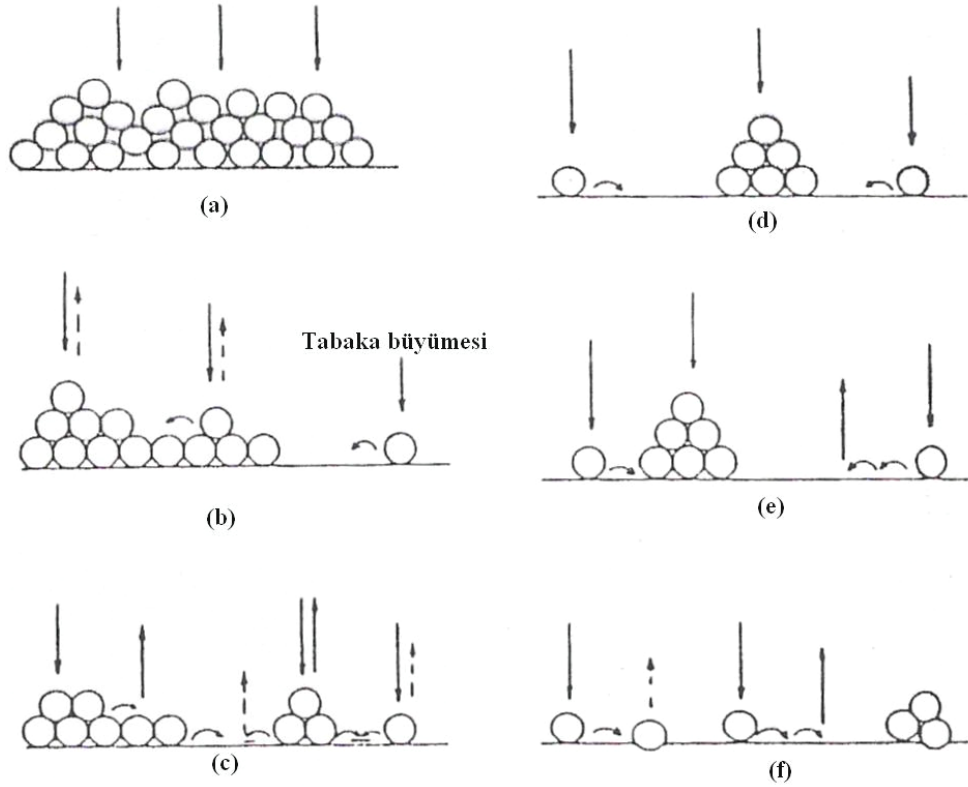
6.1 Filmin Çekirdeklenmesi

Buhar biriktirme yöntemleriyle elde edilen bütün filmlerin yapıları temel olarak çekirdeklenme prosesleriyle kontrol edilir.

Gaz fazındaki atomlar yüzeye R hızıyla çarpmakta ve yüzeye absorbe olmakta yada yüzeyden yansımaktadır. Yüzeye absorbe olan atomlar yüzeyde belli bir mesafeye kadar yayınabilir veya buharlaşabilir. Absorbsiyon süresi ve yayınma (difüzyon) mesafesi, yayınma ve yüzeyden ayrılma aktivasyon enerjilerine bağlıdır. Çok düşük yüzeye çarpma hızlarında çekirdeklenme ve film oluşumu meydana gelmez. Yüksek çarpma hızlarında kararlı ve yarı kararlı atom demetleri oluşabilir ve yayınan atomların bağlanması sonucunda büyüyebilir. Yüksek çarpma hızlarında oluşan kritik çekirdek çok küçüktür ve sadece 2-3 atomdan meydana gelmektedir. Çekirdeklenme hızı terimi, kararlı çekirdeğin oluşma hızı olarak tanımlanır. Çekirdeğin büyümesi; çekirdekçilerin karşılıklı teması, kaynaşması ve sıkı (kompakt) bir film oluşturması sonucu meydana gelir. Çekirdeklenmenin atomik teorisinde, yayınma aktivasyon enerjileri ile film-film ve film-taban malzeme atomları arasındaki bağlanma enerjileri büyük öneme sahiptir. Yüzeye biriktirilen atomlar için üç tip bağ enerjisi göz önüne alınmalıdır:

- 1) Taban malzemeye absorbsiyon enerjisi (E_a)
- 2) Biriktirilen atomların üst katmanındaki absorbsiyon enerjisi (E_a')
- 3) Absorbe olan iki atom arasındaki bağ enerjisi (E_2)

Farklı biriktirme koşulları için çekirdeklenme ve büyüme tarzları elde edilebilir. Düşük taban malzeme sıcaklığı ve yüksek çarpma hızları ($R/N_0^2 \cdot D \geq 1$) için çarpan atomlar yoğunlaşma bölgesine bağlanır ve bunun sonucunda oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelir. Burada R çarpma hızı, N_0 taban malzeme yüzeyindeki muhtemel bölge sayısı, D ise yüzey yayınma katsayısıdır. Bu durum Şekil 6.1a'da gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Çekirdeklenme türleri.(Türküz, 1997)

Daha yüksek sıcaklık ve düşük biriktirme hızlarında ($R/N_0^2 \cdot D < 1$) ve taban malzeme üzerinde yüksek bir absorpsiyon enerjisi mevcut olması durumunda ($E_a > E_a'$) atomik katmanlar oluşur. İkinci katmandaki atomlar yüzeyden yansıma eğilimindedir (Şekil 6.1b). Ayrıca tabaka sayısı arttıkça E_a' azalır. Bu kuvvetli atom-taban malzeme bağı Frank-van der Merwe modeli olarak isimlendirilir.

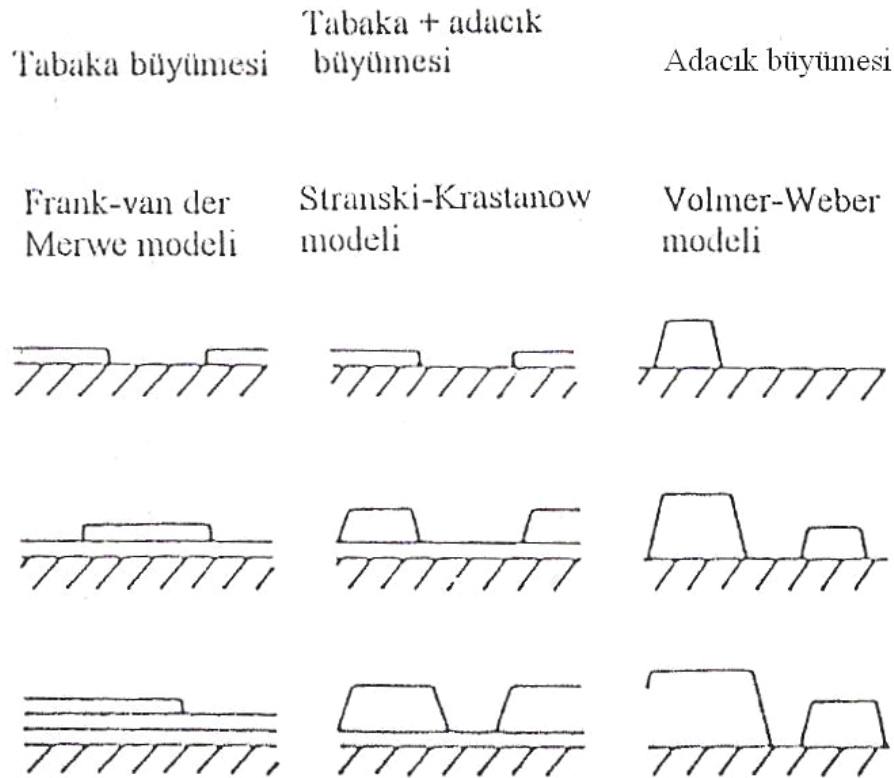
Atomların bağ enerjilerinin, absorpsiyon enerjisinden daha yüksek olması durumunda ($E_2 > E_a'$), ilk tabakanın üzerinde adacıklar oluşur. Atomlar üst kısımlardan hızla yansılar ve böylece film kalınlığı çok düşük seviyede kalır. Bir kristal birlikteliği oluşmaz. Bu filmler kararlı bir mikroyapıya sahip değildir. Bu durum Stranski-Krastanow modeli olarak adlandırılır (Şekil 6.1c).

Atomlar arasındaki bağ enerjisi, taban malzeme üzerine absorpsiyon enerjisinden daha yüksek ise ($E_2 > E_a$), başlangıç itibarıyla üç boyutlu çekirdek oluşur. Film oluşumu, adacığın bütünüyle büyümesi şeklinde gerçekleşir. Bu durum genel olarak, yalıtkan taban malzemeler üzerine metalik filmlerin biriktirilmesi sırasında gerçekleşir. Film yüzeyinden atomların yansıyıp yansımamasına bağlı olarak, tam yada kısmi yoğunlaşma meydana gelir (Şekil 6.1d ve 6.1e). Çekirdeğin kritik boyutu, E_2 bağ enerjisiyle ilişkilidir. E_2 değeri yükseldikçe kritik

boyut azalır. Çok yüksek E_2 değerlerinde, kritik boyut tek atom boyu bile olabilir (Volmer-Weber modeli).

E_a ve E_2 değerlerinin çok düşük olması durumunda absorpsiyon meydana gelmez ve bunun sonucunda çok düzgün bir yüzeyde çekirdeklenme de oluşmaz. Yüzeyde hatalı bölgeler mevcutsa, bu bölgeler daha yüksek absorpsiyon enerjisine sahip oldukları için çekirdeklenme merkezleri olarak davranırlar (Şekil 6.1f). (Türküz, 1997)

Sözü edilen üç temel model için film çekirdeklenme durumları Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2 Çekirdeklenme modelleri.(Türküz, 1997)

6.2 Çekirdek Gelişimi

Fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilen filmlerin büyümesiyle ilgili üç model mevcuttur. Bunlar yayınma (difüzyon) modeli, yapışma modeli ve göç modelidir. Yayınma modeline göre, taban malzeme yüzeyinde geliş güzel oluşan kararlı çekirdekler, atomların bu çekirdeklere yayınmasıyla büyürler. Özellikle yüzeye çarpan atomların tamamen yoğunlaşması yani yüzeyden yansımaması durumunda bu model geçerlidir. Yapışma modeline göre oluşan çekirdekler üzerine çarpan atomların yapışmasıyla büyüme gerçekleşir. Bu model, kısmi yoğunlaşma durumunda etkin hale gelir. Göç modeline göre ise atomlar

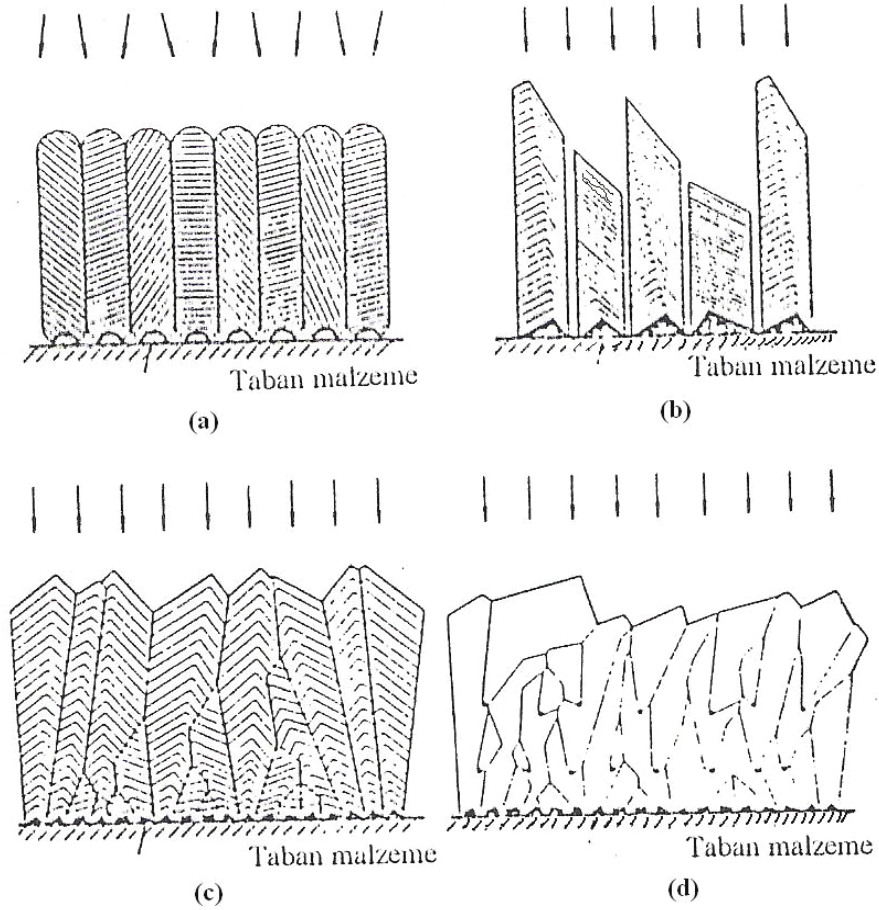
küçük çekirdeklerden büyük çekirdeklere yayınırlar. Bu durumda, kararlı çekirdeklerin komple göçü gözlenir. Çekirdeklerin büyümesi sırasında; çekirdeklerin sayısında azalma ve çekirdeklerin boyutunda artış meydana gelir.

Çekirdek oluşumu ve büyümesiyle ilgili açıklanan modeller buharlaştırmayla yapılan fiziksel buhar biriktirme teknikleri için geçerlidir. Sıçratmayla yapılan tekniklerde ve iyon kaplamada partiküller buharlaştırmaya göre daha yüksek enerjiye sahip oldukları için; taban malzeme yüzeyine absorpsiyon olasılığı artar ve yüzeyde tek atomlu kararlı çekirdekler meydana getiren hatalı bölgeler oluşabilir. Bu nedenle, çekirdeklenme hızı ve çekirdek yoğunluğu artar. Çekirdeklerin büyümesi ise buharlaştırma teknikleriyle aynı mekanizmalara sahiptir.(Türküz, 1997; Avunduk, 2004)

6.3 Filmin Büyümesi

Önceki bölümde sadece tek çekirdeklerin ve birkaç atomik katmanın büyümesi incelenmiştir. Bu bölümde ise kaplama yapısının ve oluşan proseslerin açıklanmasına yetecek kalınlıkta film oluşumu yani filmin büyümesi incelenecektir.

Film büyümesi için, çekirdek oluşumunda olduğu gibi yoğunlaşma, yüzey yayılımı (difüzyonu) ve yüzeyden yansıma adımları büyük önem taşır. Yüksek sıcaklıklarda, hacimsel yayılım da ilave rol oynar. Bu nedenle kaplama yapısı, biriktirme hızı ve taban malzeme sıcaklığıyla belirlenir. Şekil 6.3’de PVD buharlaştırma teknikleriyle üretilen filmlerin yapısal gelişimleri verilmiştir.



Şekil 6.3 Filmlerin yapısal gelişimleri.(Türküz, 1997)

Genel olarak film büyümesi her bir çekirdek üzerinde bağımsız olarak başlar. Yayınmanın meydana gelmediği düşük taban malzeme sıcaklıkları için bağımsız kristaller oluşur. Yüksek yoğunlaşma olasılıklarına sahip kristal düzlemleri tercihli olarak büyür. Kaplama gözenekli bir yapıya ve kaba bir yüzey topografyasına sahiptir (Şekil 6.3b).

Biraz daha yüksek taban malzeme sıcaklıklarında, yüzeye çarpan atomların daha değişken yönde olması ve komple yoğunlaşması durumunda, ilk olarak küresel çekirdekler büyür, sonra kaynaşır ve oldukça düzgün yüzey topografyasına sahip yoğun bir kolonsal yapı oluşur. Kristallerin yerleşimleri (oryantasyonu), oluşan ilk çekirdeklerin yerleşimleriyle ilişkilidir (Şekil 6.3a).

Daha yüksek taban malzeme sıcaklıklarında, yoğunlaşma katsayılarındaki farklılıklar dengelenir ve tüm kristal düzlemleri aynı oranda büyür. Böylece oyuklu yüzeye sahip, yoğun yapılar oluşur (Şekil 6.3c). Tekrarlı çekirdeklenme meydana gelirse Şekil 6.3d'deki yapı gözlenir.

Düşük taban malzemesi sıcaklıklarında, yani yüzey yayınının oluşmadığı durumlarda (Şekil 6.3a) gözenekli kaplama yapısının oluşumuna sebep olan “gölgeleme” etkileri meydana gelir. Gölgeleme, yoğunlaşmanın çekirdekler ve yüzey pürüzleri üzerinde gerçekleşmesi sonucu oluşur. (Türküz, 1997; Avunduk, 2004)

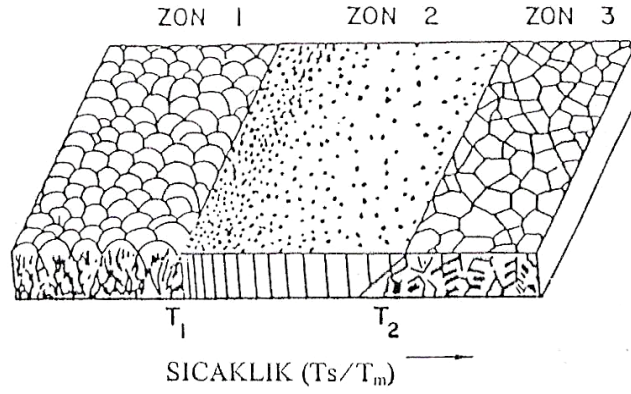
6.4 İnce Filmlerin Mikroyapısı ve Yapısal Bölge Modelleri

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle biriktirilen filmler tek bir tabaka halinde oluşup, kalınlaşmaya ve büyümeye başlamazlar. Öncelikle taban malzeme yüzeyinde üç boyutlu çekirdekler oluşur; sonra bu çekirdekler yanal olarak ve kalınlık yönünde büyümeye başlarlar, son olarak temas haline gelen çekirdekler birbirleriyle kaynaşarak sürekli bir film oluştururlar.

Sürekli filmin meydana geldiği andaki ortalama film kalınlığı, biriktirme sıcaklığı ile biriktirme hızına bağlıdır ve 10-1000 Å arasında değişir. Sürekli film oluştuktan sonra kalınlaşmaya devam eder. Filmlerin mikroyapısı ve morfolojisi konusunda metaller, alaşımlar ve refrakter bileşikler için geniş çaplı araştırmalar yapılmıştır. İlk yapısal model Movchan ve Demchishin tarafından oluşturulmuş; daha sonra Thornton tarafından geliştirilmiştir. Bu iki model sırasıyla Şekil 6.4 ve 6.5’de verilmiştir.

Movchan ve Demchishin’in modeli, saf metallerin biriktirilmesi üzerine yaptıkları çalışmalar sonucu elde edilmiştir ve Thornton’un modelindeki geçiş bölgesini kapsamamaktadır. Geçiş bölgesi saf metallerin biriktirilmesi sırasında belirgin olarak oluşmaz, kompleks alaşımların ve refrakter bileşiklerin biriktirilmesi sırasında net bir şekilde gözlenebilir.

Düşük sıcaklıklarda atomların yüzey hareketliliği düşüktür ve yapı çekirdeklerin konik kristaller halinde büyümesiyle meydana gelir. Kristaller birbirleriyle temas halinde değildir. Aralarında birkaç yüz angstron genişliğinde boşluklar vardır. Bu nedenle yapıda gözenek miktarı fazla ve yapının yoğunluğu düşüktür. Ayrıca yapıda dislokasyon (aykırı yerleşim) yoğunluğu ve artık gerilme miktarı da yüksektir. Yüzey yayını ihmal edilebilir seviyede olduğu için bahsedilen gölgeleme etkileri meydana gelir. Bu yapı Zon-1 yapısı olarak adlandırılır.



Şekil 6.4 Movchan-Demchishin yapısal bölge modelleri.(Türküz, 1997)

Taban malzemesi sıcaklığı arttıkça yüzey hareketliliği ve atom yayınımları artar ve yayınan atomlar boşlukları doldurabilirler. Bunun sonucunda Zon-2 olarak adlandırılan kolonsal taneleri içeren yoğun bir yapı oluşur. Zon-2 yapısı oldukça düzdür. Kolonsal tanelerin boyutu sıcaklığın yükselmesiyle artar. Bazı malzemelerin biriktirilmesinde Zon-1 ve Zon-2 arasında Zon-T olarak isimlendirilen bir geçiş bölgesi oluşur. Bu bölgede morfoloji zayıf tane sınırlarına sahip, sıkı paketlenmiş fiber tanelerden oluşur. Saf metaller ve tek fazlı alaşımlar için Zon-1 ve Zon-2 arasındaki geçiş sıcaklığı T_1 , Zon-2 ve Zon-3 arasındaki geçiş sıcaklığı T_2 simgeleri ile gösterilmiştir. Movchan-Demchishin modeline göre, metaller için $T_1=0,3.T_m$ ve T_2 ise $0,3-0,45.T_m$ arasındadır. Burada T_m taban malzemesinin Kelvin cinsinden ergime sıcaklığıdır. Oksitler için ise T_1 , $0,22-0,26.T_m$ aralığındadır. Benzer bir yapısal bölge sınıflandırılması Sanders tarafından da yapılmıştır. Bu modelde T_1 ve T_2 sıcaklıkları daha düşük ($T_1<0,1.T_m$, $0,1.T_m<T_2<0,3.T_m$) olarak belirtilmiştir. (Türküz, 1997)



Şekil 6.5 Thornton yapısal bölge modeli.[1]

Thornton'un modeline göre, biriktirme işlemindeki asal gaz basıncı arttığında, T_1 geçiş sıcaklığı da artmaktadır. Bu durum Şekil 6.5'de görülmektedir. Yüksek basınçta soygaz atmosferinin etkisi detaylı olarak açıklanamamıştır. Ancak bu durumda, yüzeye katışkı absorpsiyonunun kolaylaştığı ve bu katışkılarının atomların yüzey hareketliliğini önemli oranda azalttığı gözlenmiştir. Çok yüksek sıcaklıklarda ise katışkı absorpsiyonu meydana gelmediği için soy gaz basıncı yüzey morfolojisi üzerindeki önemini kaybetmektedir. Konuyla ilgili bir diğer yaklaşıma göre; yüksek basınçta gaz varlığı, kaynaktan taban malzemeye taşınım süresince gerçekleşen çok sayıda çarpışmaya bağlı olarak, buharlaşan atomların kinetik enerjilerinde yani hareketliliğinde net bir azalmaya yol açar. Bu da mikroyapıyı olumsuz yönde etkiler ve gevşek yapılı kolonsal taneler meydana gelir (Zon-1 yapısı). Yüksek gaz basıncı varlığının kaplamanın yüzey morfolojisi üzerindeki olumsuz etkileri, taban malzeme negatif yönde polarize edilerek yani bias voltajı uygulanarak yada taban malzeme daha yüksek sıcaklığa ısıtılarak giderilebilir. Zon-1, Zon-T, Zon-2 ve Zon-3 bölgeleri özetlenirse:

Zon-1; düşük alt malzeme sıcaklıklarında yüksek çekirdeklenme yoğunluğu sebebiyle ortaya çıkan ince kolonlu bir yapıdır. Düşük alt malzeme sıcaklıklarında yüzey yayılımı çok azdır. Bu nedenle yapıda; birkaç nanometrelik boşluklarla birbirlerinden ayrılan, 10-100 nm çapında, yuvarlak başlı (kubbe gibi) ve gittikçe incelen kolonsal kristaller oluşur. Kristaller arasındaki bu boşluklar gözeneklilik miktarının fazla olmasına ve yoğunluğun düşük olmasına neden olur. Kaplanan film kalınlaştıkça yüzey yayılımı az olduğundan hatalar büyümekte ve kalıcı hale gelmektedir.

Zon-T; Alt malzeme sıcaklığının artmasıyla yüzey yayılımı artar. Bu da Thornton modelindeki geçiş yapısı olan zon-T'nin (ince taneli yoğun fiber kristalli yapı) oluşumuna neden olur. Film, alt malzemenin yüzey düzlemine dik büyüyen kristallerin oluşturduğu lifli bir yapıdadır. Kristaller, birbirlerine yakın olduğu için bu yapıdaki film yoğunluğu hemen hemen kaba malzemeye eşittir. Bu yapı yükselen sıcaklıkla birlikte sütunsal yapıya doğru değişim gösterir. Zon-T'de elde edilen kolonlar arasında, zon-1'deki gibi boşluklar bulunmamaktadır. Elde edilen bu geçiş bölgesinin özellikleri yüksek dayanım ve sertlik, düşük şekillendirme kabiliyeti, yüksek yüzey pürüzlülüğü ve yüksek basınç gerilmesidir.

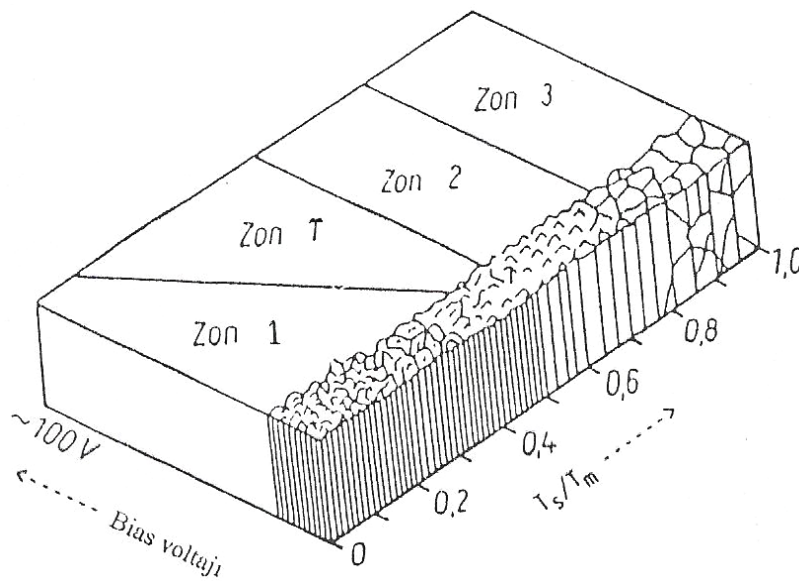
Zon-2; bu yapının oluştuğu sıcaklık, yüzey yayılımı mekanizmasını önemli miktarda etkileyebilecek kadar yüksektir. Başlangıçta oluşan ince taneler, tane sınırı taşınımı nedeniyle gittikçe büyüyerek birleşirler ve böylece tane büyümesi meydana gelir. Tane sınırı taşınımına neden olan itici güç, komşu kristal yüzeylerinin yönlenme ilişkilerine bağlı olarak gelişen yüzey enerjileri ve tane sınırı enerjilerindeki farklılıktır. Zon-2 birbirleriyle sıkı sıkıya

yapışmış tane sınırları olan kolonlara sahiptir. Kolon çapları zon-1'e göre büyüktür ve çap, T/T_m oranı arttıkça büyümektedir. Zon-2, zon-1 ve zon-T'ye göre daha az hatalı kristal yapısına ve daha düzgün yüzey morfolojisine sahiptir. Yüzey düz ve mat görünür.

Zon-3; Yapısı ve özellikleri, tavlanmış metalinkine benzer olup parlak yüzeyli, kaba, eşeksiz tanelerden meydana gelir. Alt malzeme sıcaklığının yüksek olması nedeniyle böyle bir yapının oluşmasında kütle yayılımı ve yeniden kristalleşme etkili olmaktadır.

Taban malzemeye bias voltajı uygulanmasının kaplama morfolojisi üzerine etkisi Messier tarafından model haline getirilmiştir. Bu model Şekil 6.6'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi biriktirme sırasında yüksek bias voltajı uygulanması ve atomların iyonize edilmesi durumunda zon-1 yapısının oluşma aralığı önemli oranda daralmaktadır. Bu olay şu şekilde açıklanabilir; bias voltajı uygulanması durumunda buharlaşan atomların kinetik enerjilerinde önemli bir artış meydana gelmektedir. Ayrıca oluşan iyon bombardımanı yüzeyde biriken atomların hareketliliğini ve çekirdeklenme hızını arttırmaktadır.

Zon-3 yapısı yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerde genellikle gözlenmemektedir. Zaten zon-3 yapısı tercih edilen bir yapı değildir çünkü yüksek biriktirme sıcaklıklarında taban malzemede yumuşama meydana gelmektedir. Aynı problem yüksek sıcaklıklarda (800-1200 °C) yapılan CVD kaplamalarda da söz konusudur. PVD kaplamalarda çok iyi yüzey özelliklerine sahip olan zon-T ve zon-2 yapıları tercih edilmektedir ve kaplamalar bu yapı bölgelerinin olduğu koşullarda gerçekleştirilmektedir. Prensip olarak hem çok bileşenli filmlerde hem de tek elementli filmlerde aynı yapı bölgeleri gözlenmektedir. (Türküz, 1997)



Şekil 6.6 Messier yapısal bölge modeli.(Türküz, 1997)

7. ZrN İNCE FİLM KAPLAMALAR

Zirkonyum nitrid (ZrN) kesici takım endüstrisi kaplamalarında titanyum nitride (TiN) benzer biriktirme teknikleriyle biriktirilmektedir. Titanyum ve zirkonyumun periyodik tablonun aynı grubunda elementler olmaları da benzer özelliklerin bir açıklaması olmaktadır. Özel uygulamalarda ZrN, TiN'e göre daha iyi performans sunmakla birlikte genelde bakıldığında çelik alt malzemeye zor sağlanabilen iyi yapışabilme özelliği ve çelikle ısıl genleşme katsayısının uyuşmaması gibi özellikleri onların bazı avantajlarını sınırlamaktadır. Bu noktada ZrN'ün üstün özellikleri çok katlı kaplamalarda kullanılarak farklı uygulamaların doğmasına neden olmuştur. ZrN, çok katlı kaplamaların ara katmanları olarak oldukça geniş kullanım görmektedir. Yine üstün korozyon özellikleri ve oldukça popüler olan açık altın sarısı rengi onları dekoratif uygulamaların odak noktası haline getirmiştir. Birçok kuyumculuk uygulamalarında, kazımalı aşınma dayanımlarının iyi olmasıyla geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Yeni gelişen uygulamalar olarak ise güneş enerjisi pilleri ve çevreçlerinde kullanımları ile radyoaktif atıkların taşınmasında nakil elemanlarının kaplanması uygulamaları sayılabilir. (Zhitomirsky vd.,1997)

7.1 Zirkonyum Elementinin Özellikleri

Zirkonyum, Alman kimyacı M. H. Klaproth tarafından 1789'da, Sri Lanka' da oksit üretmek için zirkon taşlarını alkali ile reaksiyona soktuğu çalışmasından sonra keşfedilmiştir. Aynı araştırmacı tarafından da adı, altın renkli anlamında "Zargün" konulmuştur.

Zirkon magmatik kayalarda, özellikle bileşimi granitten tonalite kadar değişen kayalarda ve ayrıca ara kayalarda, bunların volkanik ve piroklastik karışımlarında bileşen olarak görülen olağan bir mineraldir. Zirkonyum, $ZrSiO_4$ yani Zirkon minerali şeklinde bulunur. Zirkonyum tetra klorürün magnezyum ile indirgenmesi ile saf halde elde edilir. En çok bulunan +4 yükseltgenme basamağındaki zirkonyum bileşiklerinden biri ZrO_2 'dir. Erime noktasının yüksek olması nedeniyle ateşe dayanıklı kapların yapılmasında kullanılır. Zirkonyum metali, yüksek korozyon dayanımı ve nötron soğurma yatkınlığının çok düşük olması nedeniyle nükleer reaktörlerde kullanılan önemli bir yapı maddesidir.

Zirkonyum için en fazla rezerve sahip olan ülkeler Avustralya ve Güney Afrika Cumhuriyeti' dir. En fazla üretim de yine bu ülkelerde yapılmaktadır. Bu ülkeleri Amerika takip etmektedir. Amerika' nın Atlantik ve Körfez sahillerinde titanyum ile ilişkili ağır mineral kum yatakları aynı zamanda zirkon kaynağıdır. 14 milyon tonluk bir kaynaktır. Tanımlanan dünya zirkon kaynakları 60 milyon tonu geçmektedir.

Çelik eldesinde, vakum tüplerinde, cerrahi uygulamalarda, flaş ampullerinde, patlayıcılarda ve yapay ipek eldesinde kullanılır. Paslandırıcı maddelerle çalışan kimya dallarında da geniş kullanımı vardır. Niyobyumla birleştğinde, düşük sıcaklıklarda süperiletken özellik gösterir. Zirkonyum oksit, ısı şokuna dayanıklı laboratuvar malzemeleri üretiminde, metalürjik fırınların kaplanması ve ısıya dayanıklı madde olarak cam-seramik endüstrilerinde kullanılır. Ayrıca, vurmalı çalgıların ve fırın tuğlalarının yapımında da zirkonyumdan faydalanılır. Zirkonyum elementinin bazı özellikleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.[5]

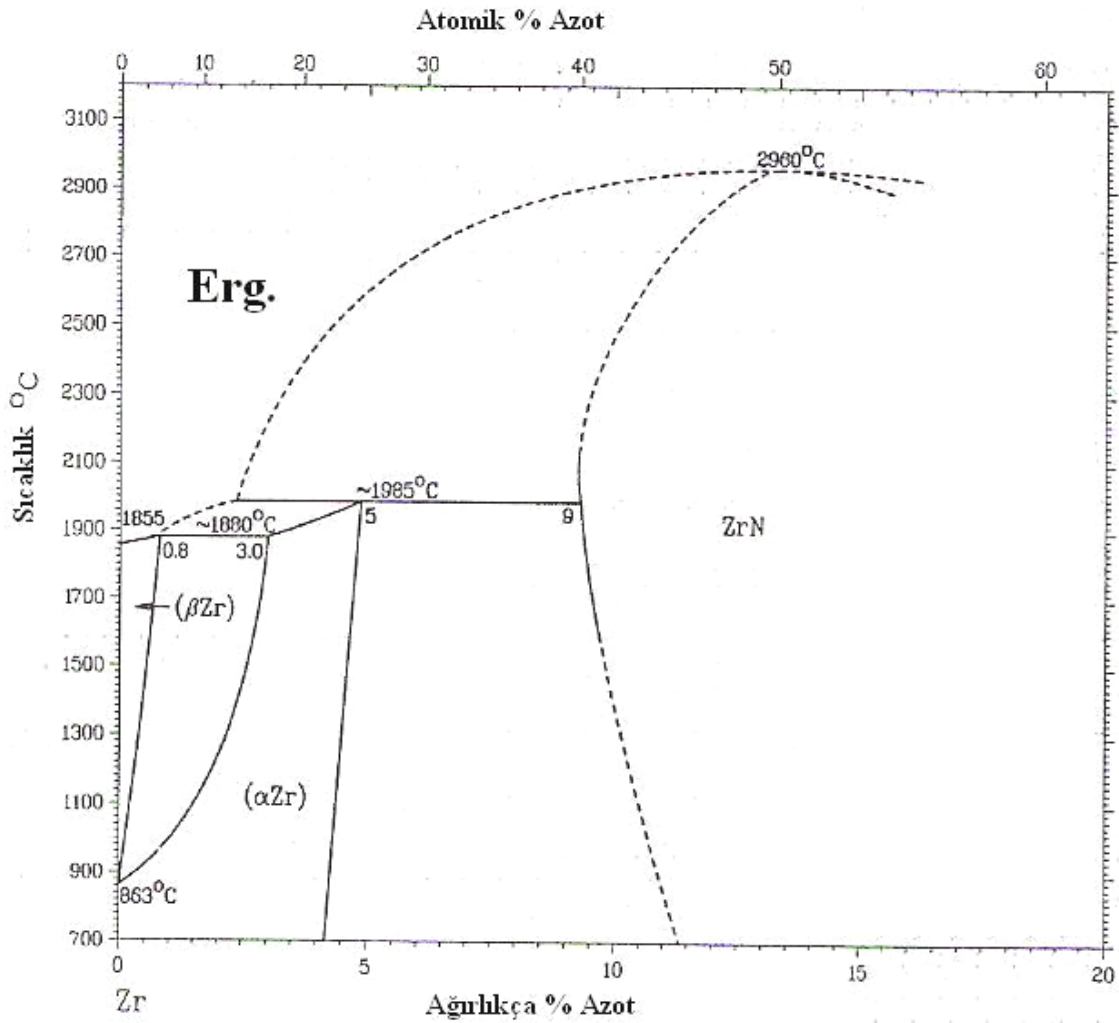
Çizelge 7.1 Zirkonyum elementinin özellikleri.[5]

Grubu	4B (geçiş elementi)
Atom numarası	40
Bağıl atom kütlesi	91,224 akb
Oda sıcaklığında	Katı
Erime noktası	1852 °C
Kaynama noktası	4377 °C
Yoğunluğu	6,51 gr/cm ³
Atom çapı	2,16 Å
Elektronegatifliği	1,33
Yükseltgenme basamağı sayısı	4
Nötron sayısı	51
Kristal yapısı	Hegzagonal
Molar hacmi	14,02 ml/mol

7.2 ZrN İnce Filmin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Reaktif triyod iyon kaplama, reaktif plazma demetli sıçratma biriktirmesi, reaktif manyetik alanda sıçratma, vakum ark biriktirmesi ve diğer PVD teknikleri ile hazırlanan ZrN kaplamaların yapı ve özellikleri fazla çalışılmamıştır. Titanyum ve zirkonyumun periyodik

tablonun aynı grubunda bulunmasından dolayı ZrN kaplamalar TiN kaplamalarla benzer yapı ve özellikler taşır. Bundan başka çok-elemanlı ve çok-katlı nitrür kaplamaların bir elemanı olarak kullanılan ZrN birçok durumda geleneksel TiN kaplamalara göre daha iyi talaşlı işleme ve tribolojik performansa sahiptir. Katodik ark biriktirmesi ile üretilen ZrN kaplamaların ve ZrN bazlı çok-katlı kaplamaların yapı ve özelliklerine işlem parametrelerinin etkisi hakkında sadece sınırlı sayıda bilgi bulunmaktadır. (Zhitomirsky vd.,1997) Şekil 7.1’de zirkonyumun azot ile yaptığı bileşiğin denge diyagramı verilmiştir.



Şekil 7.1 Zirkonyum-azot denge diyagramı.(Binary Alloy Phase Diagrams, 1990)

Çeşitli PVD teknikleriyle üretilmiş zirkonyum nitrür (ZrN) filmler kesme takımları ve talaşlı şekillendirme malzemeleri için aşınmaya dayançlı kaplamalar olarak titanyum nitrür (TiN) kaplamalar ile birlikte kullanılmaktadır. Sürtünme performansının gerekli olduğu bazı koşullarda üstün tribolojik özelliklere sahip zirkonyum nitrür ince film kaplamalar TiN yerine

tercih edilmektedir. Potansiyel bir uygulama olarak radyoaktif atıkların taşınmasında kullanılan kapların kimyasal koruyucu kaplanarak kullanılması üzerinde çalışılmaktadır. Yarı iletken teknolojisinde kullanım alanları bulmaktadır. Mikroelektronik ve manyetik kayıt cihazları kullanımları da oldukça yaygındır. Görülebilir manyetik alan yansıtmasının yüksek olmasıyla birlikte camların kaplanması uygun ısı bir bariyer oluşturmada kullanılmaktadır. Yine üstün ısı ve kimyasal kararlılıklarıyla havacılık endüstrisi türbin motorları kanatlarında ve uzay sanayinde optik enstrümanlar olarak ZrN ince filmler kullanılmaktadır. Zorlu korozyon koşullarının söz konusu olduğu denizcilik uygulamalarında aynı zamanda güzel dekoratif görüntüsüyle yer bulmaktadır. Ülkemizde ise henüz endüstride ince film kaplamaların uygulanmasına yeni yeni geçilmektedir. Öncelikli olarak uygulama gören filmler TiN, TiAlN ve CrN filmlerdir. ZrN kaplamalar ancak çok nadir bazı dekoratif uygulamalarda kullanım alanı bulabilmektedir.

7.3 ZrN İnce Filmlerle İlgili Yapılmış Diğer Çalışmalar

Katodik ark buharlaştırma PVD tekniği ve diğer tekniklerle ZrN biriktirilen ve çeşitli karakterizasyon deneylerinin yapıldığı diğer çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

7.3.1 Gruss ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma

%58,41 Zr ve %41,59 N bileşimine sahip çok kristalli ZrN kaplamalar katodik ark buharlaştırma tekniği kullanılarak Incoloy 825, Hastelloy C22 ve Titanyum-12 alt malzemeler üzerine biriktirilmiştir. Alt malzeme bileşimleri Çizelge 7.2’de görülmektedir. Kaplamalar yukarıda bileşimi verilen alt malzemeler üzerine yaklaşık olarak 425 °C sıcaklıkta, -150 V alt malzeme bias voltajı uygulanarak ve 15mTorr azot kısmi basıncı ile biriktirilmiştir. Her alt malzeme yüzeyi 5 dakika boyunca argon ile ön sıçratılarak temizlenmiş ve kalıntı hidrokarbon ve metal oksit içerikleri giderilmiştir. Biriktirmeye yakın sistem ana basıncı yaklaşık olarak 1.10^{-7} Torr civarında elde edilmiştir.

Çizelge 7.2 Gruss vd. çalışmasındaki alt malzeme bileşimleri.

Metal	Ti	Ni	Fe	Cr	Mo	Cu	Co	W
Incoloy 825	0,98	44,3	26,8	21,7	3,2	22,15	---	---
Hastelloy C22	---	56,4	4,2	21,2	13,2	---	1,44	3,2
Titanyum 12	98,6	0,76	0,15	---	0,38	---	---	---

Kaplamaların tarama elektron mikroskobu ve Auger elektron spektroskopisi ile analizleri 1-8 μm çapta Zr metali makro partiküllerinin varlığını ortaya çıkarmıştır. Sırasıyla incoloy, hastelloy ve titanyum alt malzemeler üzerine biriktirilen kaplamalar için 4,06, 3,88, ve 2,69 GPa bası gerilimleri hesaplanmıştır. Nano indentasyon yöntemi ile 458 GPa Young modülü ve 27,65 GPa sertlik değerleri elde edilmiştir. Auger elektron spektroskopisi ve transmisyon elektron mikroskobu ile yapılan arayüzey kimyası çalışmaları kimyasal olarak kaba arayüzeylere ve zirkonyum nitrür kaplamanın kalınlığı itibarıyla iyi bir bileşim eşbiçimliliğine işaret etmiştir. (Gruss vd.,1998)

7.3.2 Cheng-Shi ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma

ZrN filmler doğru akım manyetik alanda parçacık sıçratma tekniği kullanılarak Si alt malzemeler üzerine -45 ve 50 V arasında bias voltajları kullanılarak biriktirilmiştir. Sonuçlar farklı bias voltajlarıyla biriktirme yapılmasının negatif veya pozitif bias olmak üzere yapışma özelliklerinde azalmaya neden olduğunu ve en iyi yapışma özelliklerinin sıfır bias voltajıyla gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bunun yanında pozitif bias gerilimi sertlik ve elastiklik modülünde artışa, negatif bias gerilimi ise yine sertlik ve tokluğun ZrN ince filmler için gelişimine işaret etmektedir (Çizelge 7.3). Gelen ve depolanan numune iyon enerjileri oldukça önemli rol oynamakta ve sonuç mekanik özellikleri etkilemektedir. (Cheng-Shi vd., 2004)

Çizelge 7.3 Cheng-Shi vd. yaptığı çalışma için mikro mekanik özelliklerin farklı ZrN numuneler için bias voltajı ile değişimi.

Bias (V)	Sertlik (GPa)	Elastiklik modülü (GPa)	Kritik yük (N)	Kırılma tokluğu (MPa.m^{1/2})
-45	17,1	166,4	14,2	1,11
-30	14,1	185,5	13,1	0,97
-20	13,8	187,2	17,6	1,02
0	13,4	13,5	23,2	1,15
20	17,7	196,3	13,5	0,65
35	23,3	197,3	12,3	0,27
50	23,5	197,8	11,3	0,21

7.3.3 Pilloud ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma

Bu çalışma alt malzeme bias voltajı etkisinin ZrN filmler için yapı, morfoloji, sertlik, iç gerilmeler, optik sabitler ve elektriksel direnç gibi özelliklerin değişimindeki rolünü göstermektedir. Kaplamalar, reaktif Ar-N₂ gaz karışımı ile zirkonyum hedefin manyetik alanda sıçratılarak çelik ve silisyum alt malzemeler üzerine biriktirilmesi ile elde edilmiştir. Alt malzemeye bias voltajı uygulanması ile birlikte yerleşim (111) şeklinde gerçekleşmektedir. -110V'dan daha büyük negatif bias voltajı değerleri için kafes sabitesi azalmakta ve filmlerin yüzeyinde gözeneklilik gözlenmektedir. Bu gözenekler yüksek negatif bias voltajı değerlerinde görülen tekrar sıçratma olgusunun bir sonucu olarak gözlenmektedir. Bias voltajının değiştirilmesi ile birlikte ortalama kristal boyutunda nerdeyse hiçbir değişim gözlenmemekle birlikte filmler bu değişkenin değiştirilmesi ile maksimum bir sertlik değeri (39,5 GPa) göstermektedir. ZrN filmlerin optik özellikleri ise tam olarak filmlerin yapıları ve sertlikleriyle bağlantılı şekilde gerçekleşmektedir. Kaba ZrN malzemenin optik özelliklerine yakın değerler -110 V bias voltajı ile biriktirilen filmler için elde edilmiştir. Son olarak da reaktif sıçratma ile üretilen ZrN kaplamaların elektriksel dirençleri 4-noktadan prob metoduyla ölçülmüş ve çeşitli değerler elde edilmiştir. Alt malzemeler olarak 32CrMoV13 çeliği ve silisyum (100) kullanılmıştır. Zirkonyum hedef 200 mm çapında seçilmiştir. 10⁻⁴ Pa ana basınca ulaşıldığında saf argon ve azot kullanılarak biriktirilme yapılmıştır. Zirkonyum hedef ve alt malzemeler arası mesafe ise 60 mm olarak sabitlenmiştir. Hedef akımı 1,5 A olarak seçilmiştir. Azot ve argon gazı akışları 5 sccm olarak ayarlanmıştır. Bias voltajları ise 0 ve -160 V arasında seçilerek alt malzemelere uygulanmıştır. (Pilloud vd., 2003)

7.3.4 Del Re ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma

Borosilikat numuneler üzerine reaktif manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak ZrN filmler biriktirilmiştir. Filmler x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılarak analiz edilmiştir. Kısmi azot basıncının, alt malzeme sıcaklığının ve bias voltajının ZrN filmlerin yönelimlerindeki etkileri incelenmiştir. ZrN, Zr₃N₄ ve ZrN₂ gibi zirkonyum nitrürün varolan üç fazı belirlenmiştir. Elektriksel direnç özellikleri 4-prob tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Bir spektrofotometre ile filmlerin yansıtma aralıkları belirlenmiştir. Yansıtma ve elektriksel direnç özellikleri arasında bir bağıntı kurulmuştur. Filmlerin pürüzlülükleri atomik kuvvet mikroskobu yardımı ile incelenmiştir. Bias geriliminin filmin yüzey pürüzlülüğü ve filmlerin yansıtması üzerinde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Deşarj parametreleriyle birlikte ZrN filmlerin yapı ve morfolojilerinin değişimleri incelenmiştir. (Del Re vd., 2003)

7.3.5 Zhou ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma

Bu çalışmada ZrN kaplamaların oksidasyon direnci üzerine iyon aşılmasının etkisi incelenmiştir. Katodik ark biriktirme tekniği kullanılarak 304 paslanmaz çeliği üzerine kaplamalar yapılmıştır. Yttriyum aşılması 150 °C sıcaklıkta vakum metal buharı ark iyon aşılama yardımıyla yapılmıştır. Biriktirilmiş ve Y-aşılanmış ZrN kaplamaların oksidasyon davranışları ağırlık artış ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir. ZrN kaplamanın oksidasyon direnci az miktarlarda yttriyum aşılması ile azalmış ancak daha fazla miktarlarda bir direnç artışı görülmüştür. X-ışını fotoemiyon spektroskopisi ve x-ışını difraksiyonu uygulamaları ile oksit tabloları oluşturularak ve oksit tabakalarının faz bileşimleri yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Yttriyum aşılması ile birlikte ZrN kaplamaların oksidasyon dirençleri oldukça fazla geliştirilebilmektedir. (Zhou vd., 2004)

7.3.6 Zhitomirsky ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma

İnce ZrN, çift katlı TiN/ZrN ve ZrN/TiN kaplamalar eksenel manyetik alan bulunan direk plazma kanalına bağlı üçlü-katot vakum ark plazma tabancası kullanılarak 3 µm kalınlığa kadar biriktirilmiştir. Alt maddeler %90 WC, %1,8 TaC, %0,2 NbC ve %8 Co bileşime sahip sementit karbür çubuklardır. Kaplamalar 200 A ark akımı, 0,4-2 Pa azot basıncı, 200-600 °C alt madde sıcaklıkları ve 0 ile -200 V aralığında alt madde bias voltajları kullanılarak biriktirilmiştir. Tüpteki manyetik alan 1-10 mT aralığındadır. Kaplamanın yapı ve bileşimi ile arayüzey morfolojisi x-ışını difraksiyonu, Auger elektron spektroskopisi, enerji dağılımlı spektroskopi ile birlikte tarama ve transmisyon elektron mikroskopisi analizleri ile incelenmiştir. 0,4 Pa'dan daha yüksek azot basınçları için NaCl tipte tek-fazlı ZrN kaplama yapısı elde edilmiştir. ZrN kaplama ve çift katlı ZrN/TiN kaplamanın katmanları için mikroyapının kaplama-alt malzeme arayüzeyine yakın yerlerde rasgele yerleşim taneleri görülmesine rağmen ağırlıklı olarak (111) yerleşimli kolonsal tanelerden ibaret olduğu belirlenmiştir. Çift katlı kaplamalarda TiN ve ZrN katmanları arasında içsel karışımın söz konusu olmadığı keskin bir arayüzey görülmüştür. Tercihli tane yerleşimi alt madde bias voltajı ve sıcaklığından bağımsızdır. Bunun yanında kaplamanın tane boyutu alt madde sıcaklığıyla artmakta ve alt madde bias voltajı ile azalmaktadır. Yine sementit karbür alt malzemeden kaplamanın serbest yüzeyine Co yayındığı ve konsantrasyonun biriktirme sıcaklığıyla arttığı tespit edilmiştir. (Zhitomirsky vd.,1997)

7.3.7 Hermann ve Arkadaşlarının Yaptığı Çalışma

Geçiş elementi metal nitürleri (ZrN_x , NbN_x , MoN_x) reaktif doğru akımla manyetik alanda

sıçratma tekniği ile biriktirilmiştir. Morfoloji, bileşim, fazlar, kafes parametreleri ve sertlik gibi kaplama özellikleri parametre değişkenlerinin (sıçratma atmosferi, alt madde sıcaklığı, bias voltajı) birer fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bileşim ve biriktirme oranları, metallerin, periyodik tablodaki yerleri ile ilişkilendirilebilir. Reaktivite, zirkonyum, niyobyum, molibden sırasıyla yani IVa-VIa şeklinde artan grup numarasıyla azalmaktadır.

Biriktirme hızı, artan N_2 kısmi basıncıyla bilinen azalmasını göstermiştir. Azalmanın başlangıcı sırasıyla zirkonyum, niyobyum, molibden yani elementlerin periyodik sistemdeki artan grup numarası sırasındadır. Metal nitrür filmlerin morfolojisi ağırlıklı olarak sıcaklık ve bias etkisi altında olup neredeyse filmlerin azot içeriğinden kesin olarak bağımsız bir durumdadır. Aynı sıçratma koşullarının uygulanması ile birlikte filmlerin azot içeriği ZrN_x , NbN_x , MoN_x sırasıyla azalmaktadır. (Hermann vd., 1988)

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada katodik ark ile buharlaştırma tekniği kullanılarak direk ZrN kaplama ve ince saf zirkonyum tabaka üzerine ZrN kaplama yapılması (Zr/ZrN) ve bu kaplamaların çeşitli özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Alt malzemeler olarak bileşimi verilen yüksek hız çeliği ve düşük karbonlu çelik numuneler kullanılmıştır. Hedef malzemesi olarak %99,9 saflıkta zirkonyum katot kullanılmıştır.

Kaplama işlemleri AFS Bıçak Ltd. Şti. Beylikdüzü tesislerinde gerçekleştirilmiş olup, karakterizasyon çalışmaları ise Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi ilgili laboratuvarlarında yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ile kaplamaların yapı ve özellikleri, alt malzemeye ve bias gerilimine bağlı olarak belirlenen özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

8.1 Alt Malzemelerin Kaplama İşlemine Hazırlanması

Kaplamalar için HSS (yüksek hız çeliği) ve DKÇ (düşük karbonlu çelik) numuneler alt malzeme olarak seçilmiştir. HSS alt malzemeler 40x30x5mm boyutlarında olup 65 HRC ortalama sertlik değerine sahiptir. DKÇ alt malzemeler ise 40mm çaplı, 5mm kalınlıkta disk şeklinde ve 88 HRB ortalama sertlik değerine sahiptir. Alt malzemelerin bileşimleri Çizelge 8.1 ve 8.2’de verilmiştir. Kaplama yapılmadan önce alt malzemeler sırasıyla 60,120, 180, 240, 320, 400, 600, 800 mesh’lik zımparalarla kabadan inceye doğru zımparalanmış ve sonrasında alümina, kromoksit ve 6 mikronluk elmas pasta ile parlatılmışlardır.

Çizelge 8.1 Yüksek hız çeliği alt malzemenin bileşim değerleri.

Fe	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Nb	Ti	V	W
97,64	1,17	,303	,230	,015	,020	,013	,126	,009	,166	,010	,005	,017	,030

Çizelge 8.2 Düşük karbonlu çelik alt malzemenin bileşim değerleri.

Fe	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	Ni	As	Co	Cu	Nb	Sn	W
98,09	0,48	,258	,601	,0107	,05	,004	,049	,015	,009	,157	,007	,023	,049

Hedef malzemesi olarak AFS Bıçak Ltd.Şti.’ye ait %99,9 saflıkta zirkonyum katot kullanılmıştır.

8.2 Kaplama İşlemi

Kaplama işlemleri Bulgaristan montajı Saip markalı katodik ark tekniğiyle çalışan PVD makinası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistem Bulgaristan montajı olup, vakum ve gaz pompaları Alman, vakum odası ise Rus tasarımı ve yapımıdır. Kaplama öncesinde alt malzemeler son kez temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. 65-70 °C civarında 15 dakika boyunca ultrasonik temizleyicide temizlenen alt malzemeler hemen sonrasında argon gazı tutularak kurutulmuşlardır.

Hedef malzeme olan zirkonyum katodun cihazın vakum odasına yerleştirilmesinden sonra alt malzemeler teker teker tutucu döner sisteme ön yüzeyleri katoda paralel olacak düzlemde yerleştirilmişlerdir. Vakum odası son kez temizliği kontrol edildikten sonra sıkıca kapatılarak vakuma alma işlemi başlatılmıştır.

Kaplama işlemleri öncesinde farklı bias voltajları kullanılarak çok sayıda biriktirmenin yapılması planlanmıştır. Bunun yanında kaplama işlemlerine geçildiğinde sistemin laboratuvar tipi olmamasından dolayı bazı sıkıntılarla karşılaşmıştır. Düşük bias voltajlarında cihazın çalıştırılmaması planlanan kaplama sayısının gerçekleştirilememesine neden olmuştur. Sistemin elverdiği ölçüde kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Kaplamalar üç farklı şekilde HSS ve DKÇ alt malzemeler üzerine biriktirilmiştir. Birinci kaplama -150V bias gerilimi kullanılarak ZrN kaplama şeklinde, ikinci kaplama -100V bias gerilimi kullanılarak önce çok ince saf zirkonyum tabakası ve üzerine ZrN kaplama şeklinde (Zr/ZrN), üçüncü kaplama ise bu kez -150V bias gerilimi kullanılarak yine Zr/ZrN şeklinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm kaplamaların resimleri Şekil 8.1’de görülmektedir.



Şekil 8.1 Kaplanan numunelerinin tümünün bir arada çekilmiş fotoğrafı.

Vakuma alma işlemleri gerekli seviyede gerçekleştikten sonra, her kaplama öncesinde aynı şartlarda ön sıçratma işlemleri yapılarak hem son kez numune yüzeylerinin temizlenmesi gerçekleştirilmiş, hem de yüzeyde kaplama yapışmasını olumlu etkileyecek bir yüzey bölgesi oluşturularak aynı anda alt malzeme sıcaklığının da yükseltilmesi sağlanmıştır. Bu ön sıçratma işlemleri kaplama işlemine başlamadan önce her üç kaplamada da aynı şartlar altında saf argon gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ön sıçratmada, 1000-1100V arası yüksek bir bias voltajı uygulanması ve 6-7 dakikalık işlem süresi söz konusudur. Bu şartlar altında alt malzeme sıcaklığı yaklaşık olarak 350 °C civarı bir sıcaklığa yükselmiştir.

1.Kaplama (Numune numaraları: 1-11)

İlk kaplama işleminde -150V bias voltajı kullanılarak ZrN kaplama yapılmıştır. Vakum basıncının $1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa seviyesine gelmesiyle kaplama işlemine başlanmıştır. Ark akımı 3,5 A olarak ayarlanmıştır. Azot ve argon gazlarının verilmesiyle vakum basıncı $3,5 \cdot 10^{-3}$ Pa seviyesine yükselmiştir. Azot kısmi basıncı %15'dir. Katodik akım değeri 105 A ve gerilim ise 60 V'dur. Vakum odasında döner bir numune tutucu sistem olup ortalama numune-katot mesafesi 200mm olarak belirlenmiştir. Kaplama süresi 20 dakika olarak ayarlanmıştır (Şekil 8.2). Yüzeyde özellikle DKÇ alt malzemeler üzerine yapılan kaplamalarda, ark izleri görülmüştür (Şekil 8.3).



Şekil 8.2 $V_{bias} = -150V$ kullanılarak ZrN biriktirilen numunelerin toplu fotoğrafı.



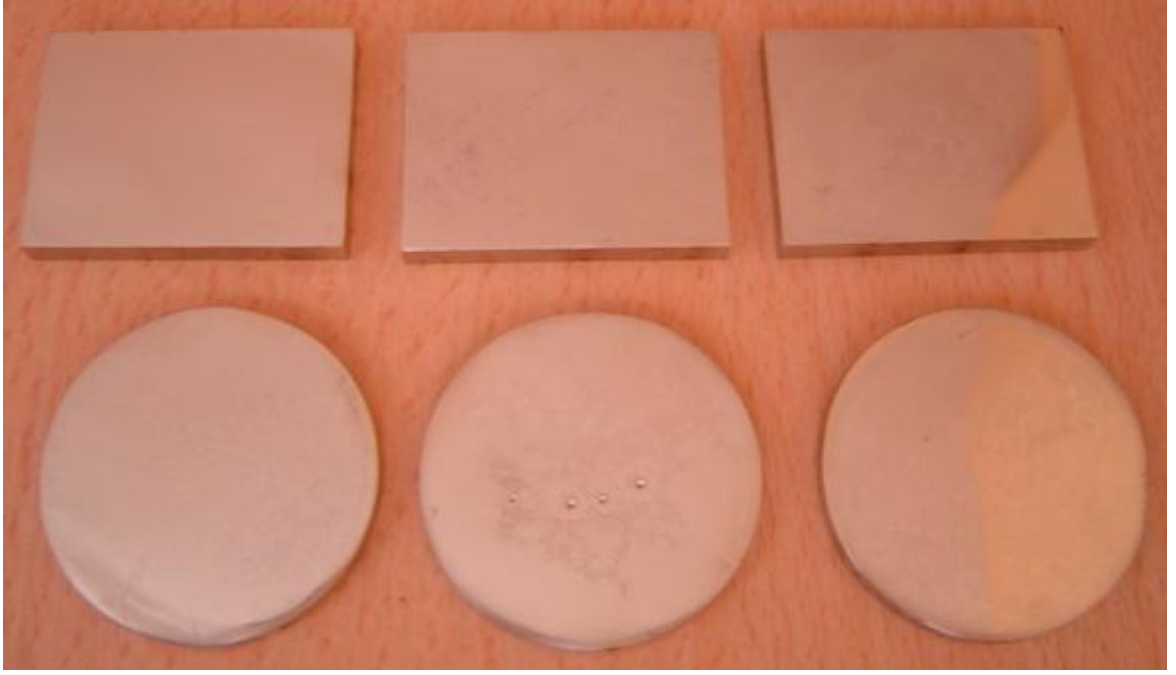
Şekil 8.3 $V_{\text{bias}} = -150\text{V}$ kullanılarak ZrN biriktirilen numunelerin fotoğrafları.

2.Kaplama (Numune numaraları: 12-17)

İkinci kaplama işleminde -100V bias voltajı kullanılarak önce ince bir saf zirkonyum tabakası ve üzerine ZrN kaplaması (Zr/ZrN) gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.4 tasarlanan kaplama yapısının bir şematüğünü göstermektedir. Vakum basıncının $2 \cdot 10^{-4}$ Pa seviyesine gelmesiyle kaplama işlemine başlanmıştır. Ark akımı $3,5\text{ A}$ olarak ayarlanmıştır. Azot ve argon gazlarının verilmesiyle birlikte vakum seviyesi $5 \cdot 10^{-3}$ Pa seviyesine yükselmiştir. Azot kısmi basıncı %18'dir. Azot akış hızı ise 480 sccm 'dir. Katodik akım değeri 115 A ve gerilim ise 65 V 'dur. Kaplama süresi yine 20 dakika olarak ayarlanmıştır. İnce tabaka halinde saf zirkonyum üzerine yapılan ZrN kaplama ile daha iyi yapışma özellikleri ve dolayısıyla mekanik özellikler elde edilmesi amaçlanmıştır. Yine özellikle DKÇ alt malzemeler üzerinde oldukça yoğun ark izlerine rastlanmıştır (Şekil 8.6).



Şekil 8.4 İnce saf zirkonyum tabakası üzerine yapılan ZrN kaplamanın (Zr/ZrN) taslak görüntüsü.



Şekil 8.5 $V_{\text{bias}} = -100\text{V}$ kullanılarak Zr/ZrN biriktirilen numunelerin toplu fotoğrafı.



Şekil 8.6 $V_{\text{bias}} = -100\text{V}$ kullanılarak Zr/ZrN biriktirilen numunelerin fotoğrafları.

3.Kaplama (Numune numaraları: 18-26)

Üçüncü kaplama işleminde -150V bias voltajı kullanılarak Zr/ZrN kaplanması hedeflenmiştir. Vakum basıncının $1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa seviyesine gelmesiyle kaplama işlemine başlanmıştır. Ark akımı $3,5\text{A}$ olarak ayarlanmıştır. Azot ve argon gazlarının verilmesiyle birlikte vakum seviyesi $2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa seviyesine yükselmiştir. Azot kısmi basıncı %19'dur. Azot akış hızı ise yaklaşık 400 sccm 'dir. Katodik akım değeri 117 A ve gerilim ise 68 V 'dur. Kaplama süresi yine 20 dakika olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.7). İkinci kaplamaya göre negatif yönde daha yüksek bias voltajı uygulanmasıyla birlikte yüzeydeki ark izlerinde belirgin bir azalma

tespit edilmiştir (Şekil 8.8).



Şekil 8.7 $V_{bias}=-150V$ kullanılarak Zr/ZrN biriktirilen numunelerin toplu fotoğrafı.



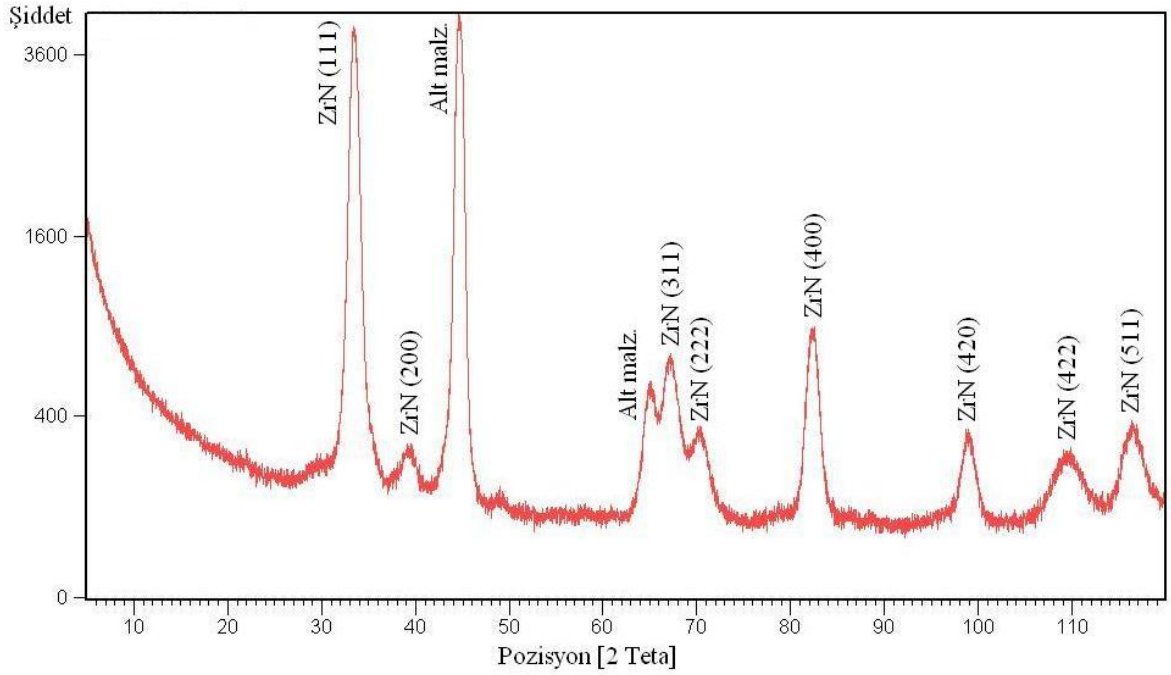
Şekil 8.8 $V_{bias}=-150V$ kullanılarak Zr/ZrN biriktirilen numunelerin fotoğrafları.

8.3 Karakterizasyon İşlemleri

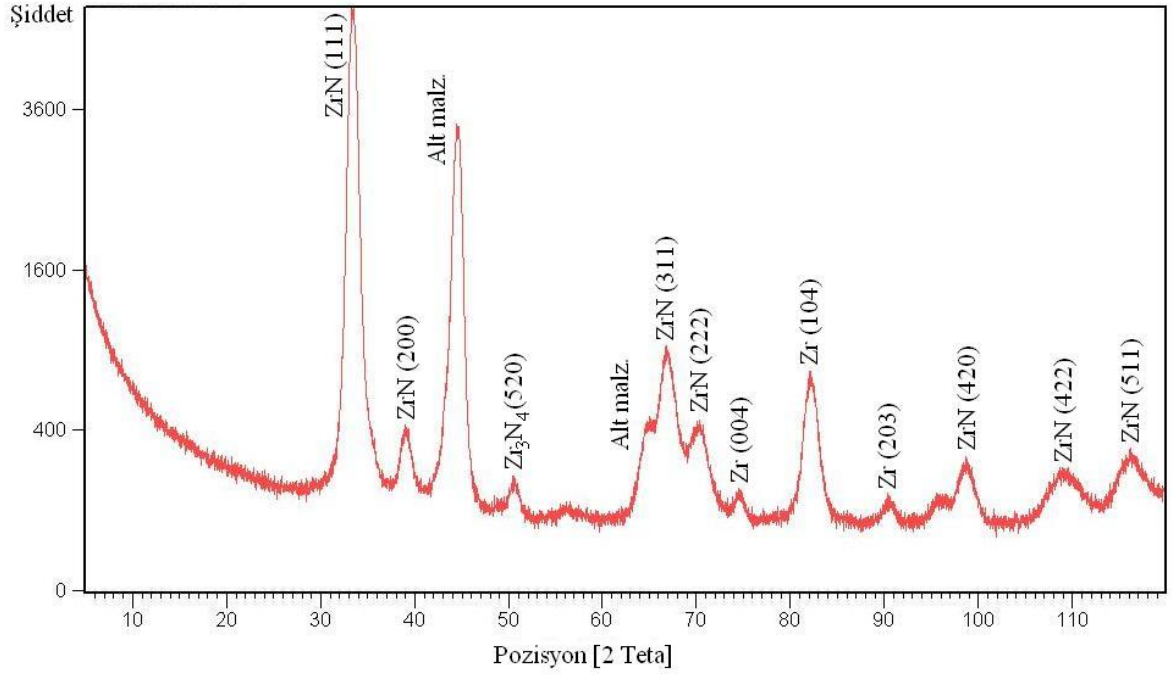
Kaplama işlemi sonunda, kaplamanın bileşimini ve yönlenmeleri tespit etmek amacıyla x-ışını difraksiyon (XRD) analizi, yapışma özelliklerinin tayin edilebilmesi için Rockwell-C indentasyon testi yapılarak SEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

8.3.1 X-ışını Difraksiyon Analizleri

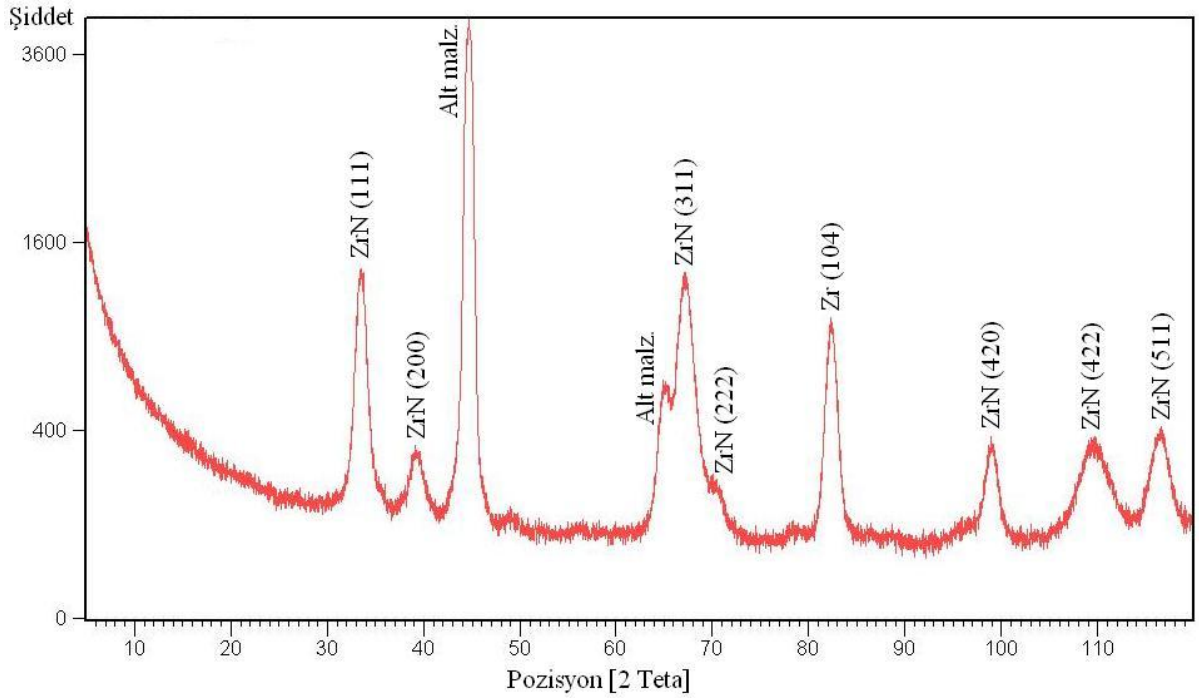
Kaplanmış numunelerin x-ışını difraksiyon analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesinde XRD analiz laboratuvarında Perkin Elmer markalı cihazda gerçekleştirilmiştir. X-ışınları geliş açısı olarak 2° seçilmiş ve cihazın ayarları ince film kaplama incelemeye uygun şekilde yapılmıştır. Kaplama numunelerinden analizler $0-120^\circ$ pozisyon aralığında alınmıştır. Yapılan analiz sonucunda alınan grafikler Şekil 8.9, 8.10 ve 8.11’de verilmiştir. Elde edilen pikler, pozisyonları doğrultusunda Icdi veri tabanı verilerine göre eşleştirilerek oluşan fazlar ve yönlenmeleri grafikler üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 8.9 HSS alt malzeme üzerine $V_b=-150V$ ile ZrN biriktirilen numuneye ait x-ışını analizi grafiği (numune no:1).



Şekil 8.10 HSS alt malzeme üzerine $V_b = -100V$ ile Zr/ZrN biriktirilen numuneye ait x-ışını analizi grafiği (numune no:12).



Şekil 8.11 HSS alt malzeme üzerine $V_b = -150V$ ile Zr/ZrN biriktirilen numuneye ait x-ışını analizi grafiği (numune no:18).

Analizi yapılan ZrN ve Zr/ZrN kaplamalarda tercihli yönlenme tespiti Valvoda ve Jarvinen'in "Powder Diffract" (1990) çalışması esas alınarak yapılmıştır. XRD analizleri kullanılarak

yapılan hesaplamalardan elde edilen değerler Çizelge 8.3'te verilmiştir.

Çizelge 8.3 X-ışını difraksiyon analizi yapılan HSS üzerine kaplama yapılmış 1, 12 ve 18 no'lu numunelerde ZrN fazının tercihli ve rasgele yönlenme değerleri (T_{hkl}^*).

HSS alt malzeme üzerine kaplamalar	T_{hkl}^* Tercihli veya rasgele yönlenme değerleri							
	(111)	(200)	(311)	(222)	(400)	(420)	(422)	(511)
Numune No:1 (ZrN, $V_b=-150V$)	2,477	0,1935	0,7172	0,622	2,645	0,4722	0,3659	0,5063
Numune No:12 (Zr/ZrN, $V_b=-100V$)	4,1218	0,1907	0,7358	0,951	-----	0,465	0,3969	0,1377
Numune No:18 (Zr/ZrN, $V_b=-150V$)	1,9963	0,4501	2,1754	0,0819	-----	0,6457	1,0317	0,6187

Çizelge 8.3'de verilen T_{hkl}^* değerleri bir fazın rasgele veya tercihli yönlenmesini belirlemede kullanılan değerlerdir. Bu değerlerin 0,5-2 arasında olmasıyla yönlenmenin rasgele olduğu, 2'den büyük olması ise tercihli yönlenmenin varlığını göstermektedir. (Valvoda ve Jarvinen, 1990) Çizelgeden görüldüğü gibi 1 numaralı numune için (111) ve (400) yönlenmeleri tercihli yönlenmelerdir. 12 numaralı numunede ZrN faz yönlenmesi çok ağırlıklı olarak (111) şeklinde gerçekleşmiştir. 18 numaralı numunede ise baskın yönlenme (311) şeklinde gerçekleşmiştir.

8.3.2 Yapışma Deneyi

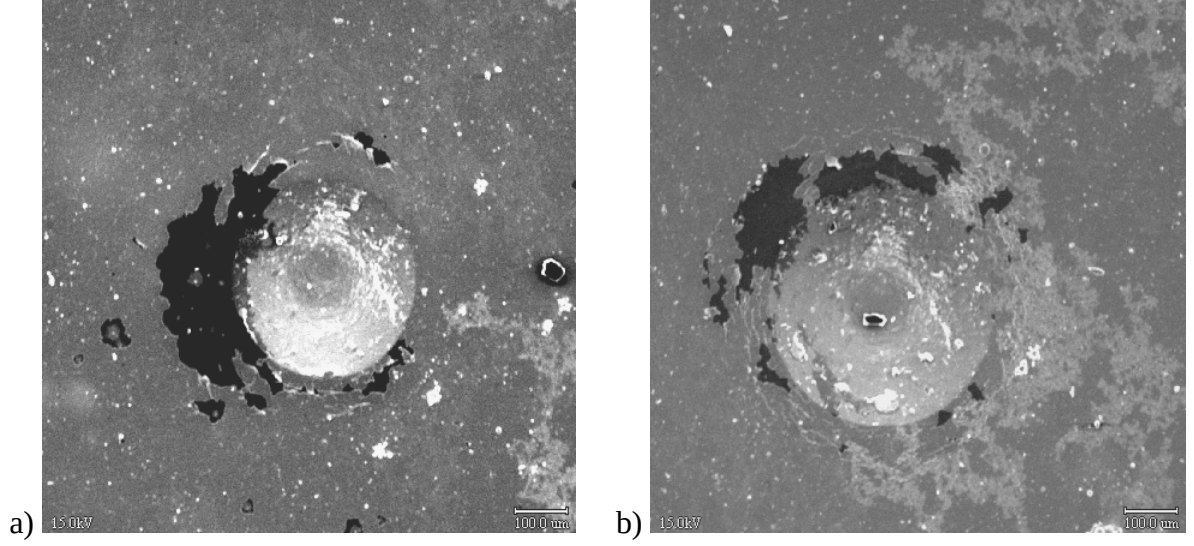
İnce filmlerin üstün özellikleri olarak bilinen aşınmaya ve korozyona karşı dirençlerinin tam olarak sağlanabilmesi için ilk şart kaplama ve alt malzemenin birbirine iyi ve kuvvetli şekilde yapışmasıdır. İnce filmlerin alt malzemeye yapışma özelliği yapışma mukavemeti olarak adlandırılır. İnce filmlerin yapışma özellikleri alt malzeme, kaplama cinsi, kaplama yöntemi ve kaplama değişkenlerine bağlı olarak değişmekle beraber çoğu zaman üst düzeydedir. Filmlerin alt malzeme yüzeyinden kalkması durumunda ise kaplamada önemli ölçüde sorunlar meydana gelmektedir.

Kaplama bünyesindeki iç gerilme miktarının artması yapışmayı olumsuz yönde etkileyen

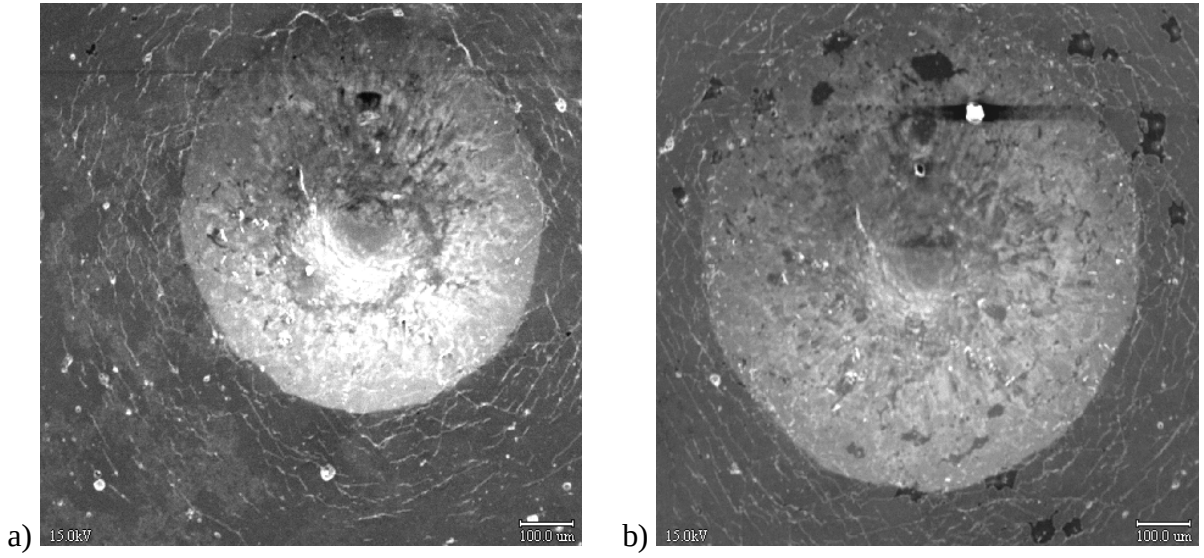
faktörlerdendir. Film yapısındaki iç gerilmeyi arttıran sebepler dolayısıyla yapışma mukavemetini de azaltır. Alt malzemenin sertliğinin artmasıyla yapışma mukavemeti artmaktadır. Bunun nedeni alt malzeme sertliğinin artmasıyla plastik deformasyon direncinin yükselmesidir. Kaplama işlemi sırasında alt malzeme sıcaklığının artması, belli bir seviyeye kadar yapışmayı arttırır. Bunun sebebi ise orta seviyedeki sıcaklıklarda kaplama yapısındaki boşluk, gözeneklilik ve diğer yüzey hatalarının azalması, artan yayılım sonucu daha düzgün arayüzey bağlarının oluşmasıdır. Çok yüksek sıcaklıklar ise alt malzemenin yumuşamasına veya ısıl deformasyonuna yol açtığından yapışmayı olumsuz etkiler. Yine alt malzemenin yüzey temizliği de iyi yapışma özelliğinin elde edilmesinde kilit olgulardandır.

Yapışma mukavemetinin değerlendirilmesinde değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan en fazla uygulananlar Rockwell-C indentasyon testi ve çizik testidir. Rockwell-C indentasyon yönteminde geleneksel Rockwell-C elmas uç malzeme yüzeyine batırılır ve oluşan izlerin durumu incelenir. Kaplama sertliğine ve film kalınlığına bağlı olarak oluşan izler değerlendirilir. Çizik testi ise daha farklı olarak bir kritik yük değerinin hesaplanmasına dayalıdır. Yine Rockwell-C elmas uç, malzeme yüzeyinde belli doğrultuda hareket ederek sürekli veya kademeli olarak arttırılan bir yük miktarı ile çizik oluşturur. Belli bir yük miktarına ulaşıldığı veya aşıldığı zaman kaplamanın yüzeyden kalkmaya başladığı görülür. Bu kaplamanın kalkmaya başladığı anda okunan yük değeri kritik yük (L_c) olarak adlandırılır. Çizik daha sonra tarama elektron mikroskopunda incelenerek filmin yüzeyden ayrılma karakteri değerlendirilebilir. (Gruss vd., 1999, Avunduk, 2004)

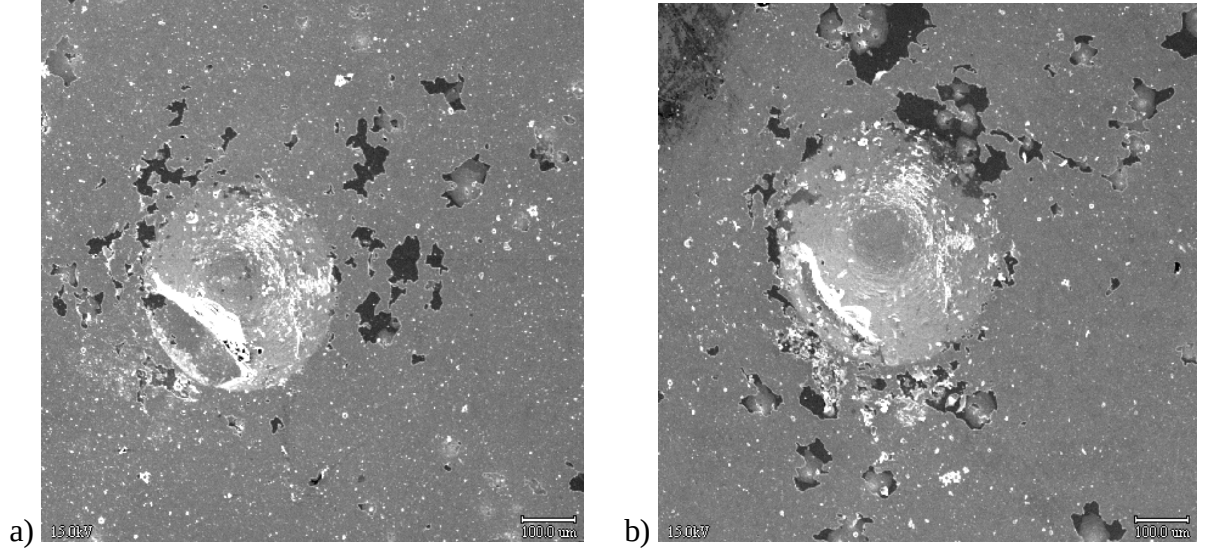
Bu çalışmada Rockwell-C indentasyon yöntemi kullanılarak kaplamaların yapışma özelliklerinin değerlendirilmesi yapılmıştır. VDI 3198 Alman standardına (1991) göre elde edilen izler incelenmiştir. Rockwell-C elmas uç ile 100kp ve 150kp yüklerin ayrı ayrı uygulanması ile oluşturulan izlerin daha sonra Jeol JSM 5410LV tarama elektron mikroskopunda 100 büyütmede görüntüleri alınmıştır (Şekil 8.12, 8.13, 8.14, 8.15, 8.16, 8.17).



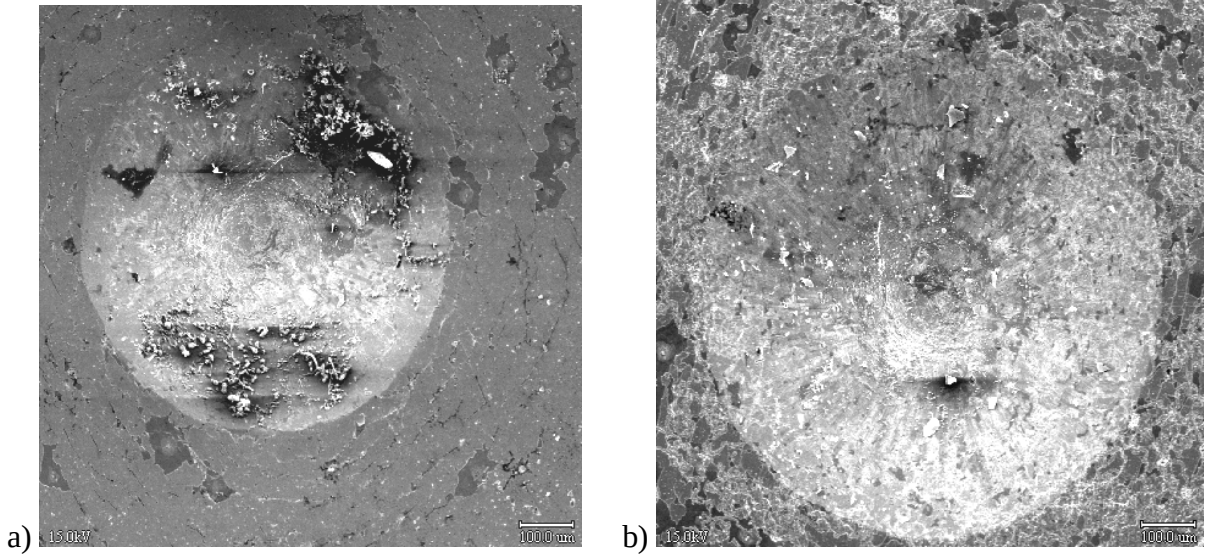
Şekil 8.12 HSS alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:2).



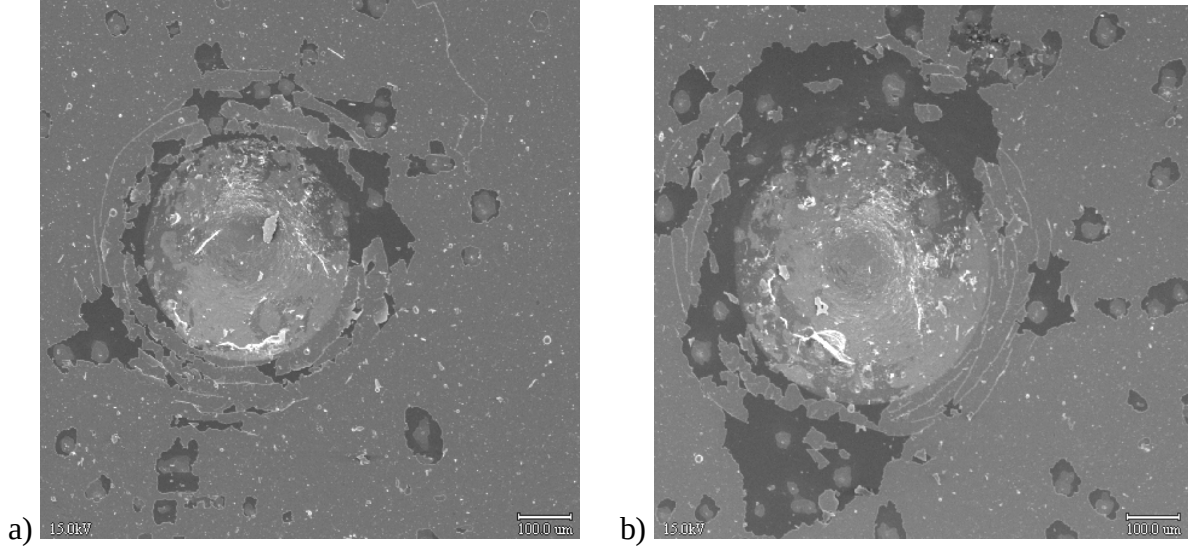
Şekil 8.13 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:5).



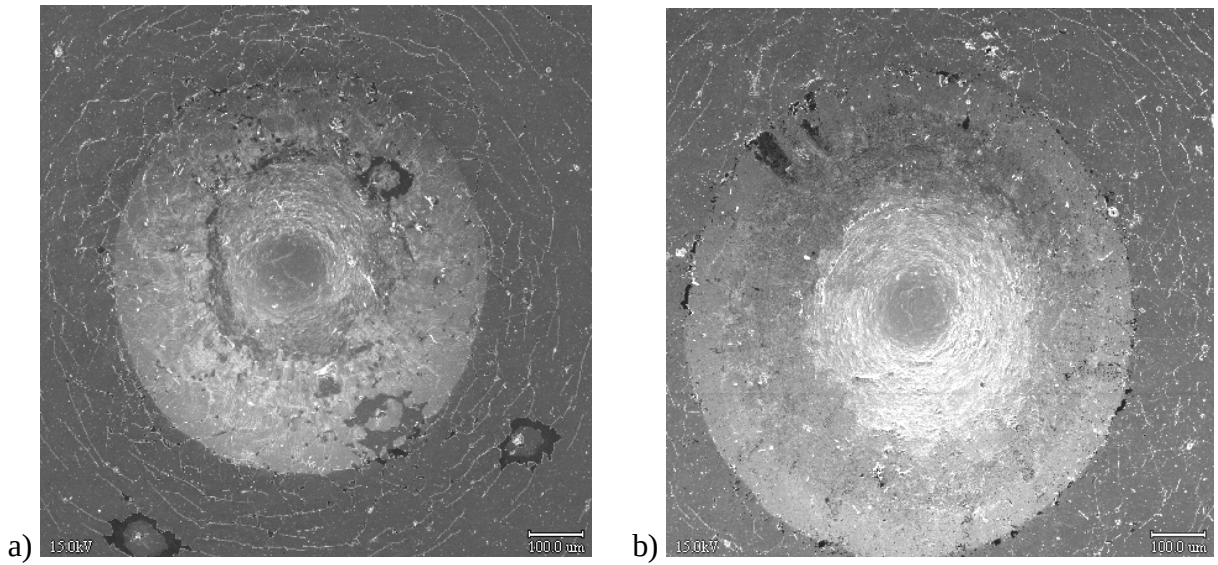
Şekil 8.14 HSS alt malzeme üzerine $V_{bias}=-100V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:13).



Şekil 8.15 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-100V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:16).



Şekil 8.16 HSS alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:19)



Şekil 8.17 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-150V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için: a)100kp b)150kp yükleme ile oluşturulan izler (numune no:23)

VDI 3198 Alman standartlarına göre değerlendirmeler DKÇ alt malzemeler üzerine yapılan biriktirmelerin daha olumlu yapışma özellikleri gösterdiğini belirtir şekildedir. VDI standardına göre kraterin çevresinde oluşan izlerin çok fazla bir önemi yoktur. Biriktirme türü ve şartlarına, uygulanan iz oluşturma kuvvetine, alt malzeme ve kaplama cinsine göre bu izlerin yoğunluğu ve kalınlığı artabilmektedir. Bu oluşan izlerin yanında kaplamanın krater bölgesinde sökülmesi ve kalkması gibi durumların tespiti çok önemlidir. HSS alt malzemeler üzerine yapılan kaplamalarda belli bölgelerde izlerin kalktığı görülmektedir. Bu ilgili

kaplamaların yapışma yönünden yetersiz olduğunu göstermektedir. Kaplama ve alt malzemenin uyumsuzluğunun bir sonucu olarak kaplamada kalkma ve sökölme bölgeleri görölmektedir. Yine ZrN kaplama ve HSS alt malzeme arasındaki yüksek ısı genleşme katsayısı farkının artık ısı gerilmeler oluşturması yapışma özelliklerini olumsuz etkilemiştir. Kaplama kalınlığının ve sertliğinin tespitinden sonra yapılacak değeriendirmeler ile bu durum daha net olarak anlaşılabilecektir. Bunun yanında DKÇ alt malzemelerin kaplamalarının negatif yönde yüksek bias voltajlı biriktirmelerde yeterli yapışma özelliklerini sağladığı görölmektedir (Şekil 8.13 ve Şekil 8.17, 5 ve 23 nolu DKÇ alt malzeme üzerine biriktirilen numuneler).

8.3.3 Kaplama Kalınlıklarının Tespiti

Kaplama kalınlıklarının tespiti Tübitak Marmara Araştırma Enstitüsü'nde yapılan SEM ince film analizlerinin sonucu ile belirlenmiştir. DKÇ numunelerden farklı şartta biriktirilen 6, 16 ve 23 numaralı numuneler sıvı azotta soğutularak daha sonra kırılmak suretiyle kesit görüntüleri incelenmiştir (Şekil 8.18, 8.19, 8.20). Bu incelemeler sonucunda bulunan ortalama film kalınlık değeri Çizelge 8.4'de verilmiştir.

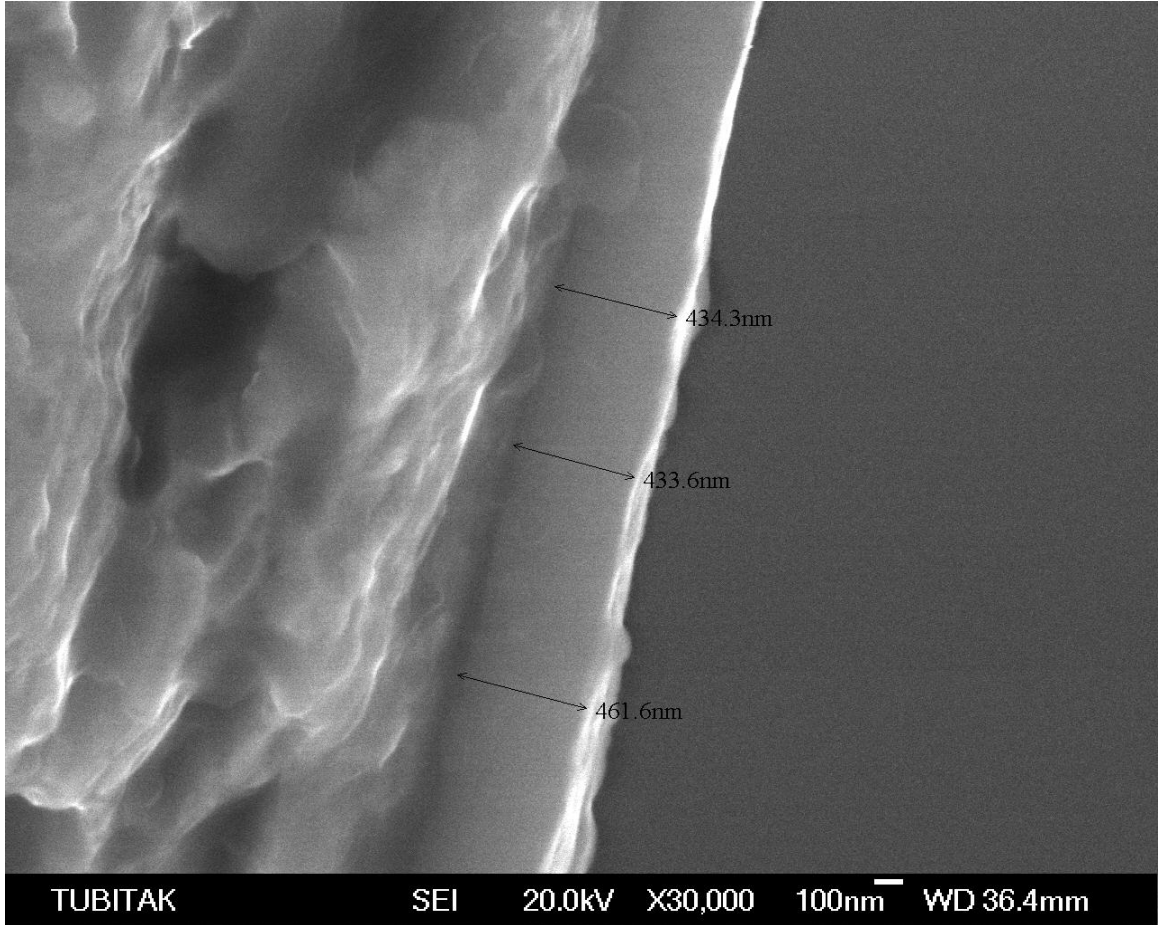
Çizelge 8.4 DKÇ numuneler için ortalama film kalınlıkları (6, 16 ve 23 numaralı numuneler).

DKÇ numune numaraları	Ortalama kalınlık değeri (µm)
Numune no:6 (ZrN, $V_b=-150V$)	0,45
Numune no:16 (Zr/ZrN, $V_b=-100V$)	0,57
Numune no:23 (Zr/ZrN, $V_b=-150V$)	0,71

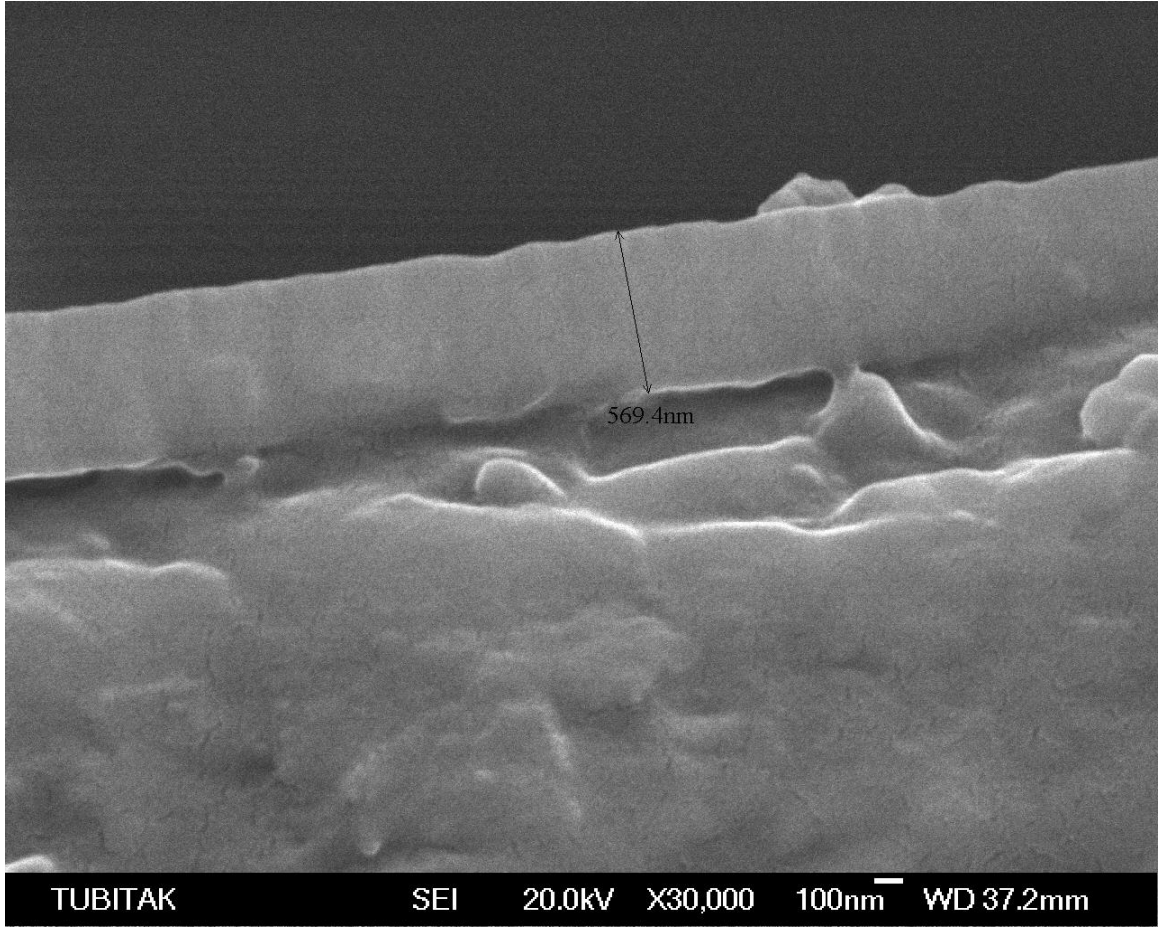
8.3.4 Kırık Yüzeyin Tarama Elektron Mikroskopunda İncelemesi

DKÇ alt malzemeler üzerine biriktirilmiş numunelerden üç adet seçilerek (6, 16 ve 23 numaralı numuneler) Tübitak Marmara Araştırma Enstitüsü'nde Jeol JSM 6515 marka SEM cihazında 20 kV flaman geriliminde kırılma yüzeylerinin görüntüleri alınmıştır. Sıvı azotta

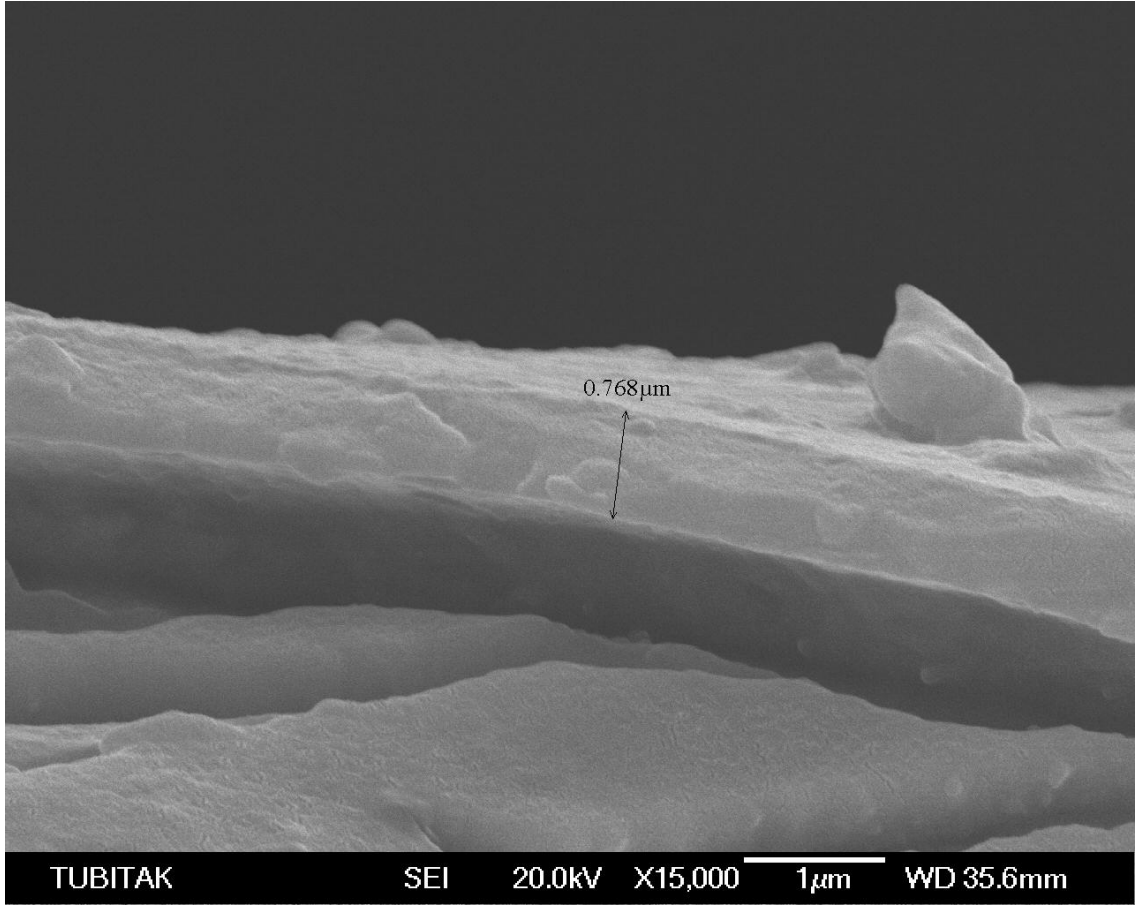
soğutulan numuneler kaplama olmayan arka yüzeylerinden çekiçle vurulmak suretiyle kırılarak hazırlanmıştır. Yüzeyde iletkenliği sağlamak amacıyla 0,5nm altın kaplama yapılmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 8.18, 8.19 ve 8.20’de verilmiştir. Elde edilen görüntüler ışığında kaplamaların lifli yapıda olmadıkları ve ortalama 20 dakika biriktirme süresi sonunda beklenenden daha ince kalınlıkta oldukları belirlenmiştir. Kırılma yüzeyinin tamamıyla altın kaplanmasından dolayı çelik alt malzeme yapısı çok net görüntü vermemiştir.



Şekil 8.18 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias} = -150V$ ile biriktirilen ZrN kaplama için (numune no.6) SEM kırık yüzey görüntüsü.



Şekil 8.19 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{bias}=-100V$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için (numune no.16) SEM kırık yüzey görüntüsü.



Şekil 8.20 DKÇ alt malzeme üzerine $V_{\text{bias}}=-150\text{V}$ ile biriktirilen Zr/ZrN kaplama için (numune no.23) SEM kırık yüzey görüntüsü.

9. SONUÇLAR

ZrN ve Zr/ZrN kaplamalar HSS ve DKÇ alt malzemeler üzerine katodik ark PVD yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Ark akımı olarak her üç kaplamada da 3,5A kullanılmıştır. ZrN kaplama için bias voltajı -150V, Zr/ZrN kaplamalar için -100V ve -150V seçilmiştir. Kaplama süresi 20 dakika olarak her üç kaplamada da sabit tutulmuştur. Alt malzemeler biriktirmeye başlamadan önce -1000V bias voltajı civarında önsıçratma işlemine tabi tutulmuş, bu işlemin sonunda alt malzeme sıcaklığı yaklaşık 350 °C olarak gerçekleşmiştir. Alt malzemeler ayrıca bir ısıtma işlemine tabi tutulmamışlardır.

Biriktirme işlemleri sonunda yapılan XRD analizleri, kaplamaların ZrN olduğunu göstermiştir. XRD analiz piklerinin orijinal değerlerinden kayma göstermesi, kaplamada gerilme olabileceğini düşündürmektedir. Bunun için ince filmdeki gerilme miktarının ölçülmesi gerekmektedir.

XRD analiz pikleri yardımıyla hesaplanan yönlenme katsayıları, (111), (400) ve (311) yönlerinde tercihli yönlenme olduğunu göstermektedir. ZrN için yapılan analizin daha önce yapılmış diğer çalışmalarla benzer şekilde (111) ve (400) tercihli yönlenmelerini gösterdiği anlaşılmıştır. Zhitomirsky vd. (1997) yaptıkları çalışmada 400 °C alt malzeme sıcaklığına kadar ve 0 ile -250V arası her bias voltajı için (111) tercihli yerleşimini tespit etmişlerdir. Hermann vd. (1988) yaptığı çalışmada da ZrN kaplamalar için baskın (111) tercihli yönlenmesini belirlemişlerdir. Zr/ZrN kaplamalar için yapılan XRD analizlerinde ise -100V için (111) tercihli yönlenmesi oldukça baskın olmuştur. Bu yönlenme bias voltajının -150V'a yükselmesi ile birlikte sönümlenerek yerini (311) tercihli yönlenmesine bırakmıştır.

ZrN kaplamaların yapışma özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, çok ince saf zirkonyum kaplama üzerine ZrN kaplama (Zr/ZrN) çalışılmıştır. Rockwell-C indentasyon deneyi ile, ZrN ve Zr/ZrN kaplamaların yapışma özelliklerinin, DKÇ alt malzemelerde, HSS alt malzemeler üzerine gerçekleştirilen kaplamalara göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. VDI 3198 Alman standardına göre yapılan değerlendirmede, HSS alt malzemelerin üzerindeki kaplamalarda, iz bölgesi ve çevresinde kaplamanın kalkması ile birlikte yetersiz yapışma özellikleri sergiledikleri görülmektedir. DKÇ alt malzemeler üzerine biriktirilen kaplamalarda ise, iz etrafında dairesel çatlaklar oluşmuş ve kaplamada herhangi bir kalkma tespit edilmemiştir. Standarda göre böyle bir görüntü, yapışmanın iyi olduğunun bir göstergesidir. -150V bias voltajında DKÇ alt malzemeler üzerine yapılan kaplamalarda oldukça iyi yapışma özellikleri elde edilmiştir. Gruss vd. (1999) yaptıkları çalışmada katodik ark yöntemiyle

yüksek hız çeliği üzerine 4,7µm kalınlıkta gerçekleştirilen ZrN kaplama için 26-36 N arası kritik yük değerleri ölçmüşlerdir. Bu değerler incoloy ve hastelloy alt malzemeler ile elde edilen 41,2 ve 44,1 N değerlerine göre daha düşük, ancak titanyum alt malzeme üzerine gerçekleştirilen kaplamadaki 29,4 N değerine göre daha iyidir. Bu çalışma göstermektedir ki, aynı yöntem ve şartlarda gerçekleştirilen kaplamalar için bile, alt malzeme özelliklerinin yapışma özellikleri üzerinde etkisi oldukça fazladır. Bu noktadan hareketle HSS alt malzemeler üzerine biriktirilen kaplamaların yapışma özelliklerinin yetersizliği, alt malzeme ile kaplamanın uyumsuzluğu veya kaplamadaki artık gerilmenin yapışmayı engellemesi olarak değerlendirilebilir. Kaplamaların sertlik ve gerilme ölçümü ile bu konuda daha iyi yorum yapmak mümkün olacaktır.

Katodik ark yöntemi ile HSS ve DKÇ alt malzemeler üzerine biriktirilen ZrN ve Zr/ZrN ince filmlerin XRD analizleri yapılarak tercihli yönlenmeleri belirlenmiş ve Rockwell-C indentasyon yöntemi ile yapışma özellikleri irdelenmiştir. Kaplama kalınlığı tespiti ve kaplamaların SEM ile kesit görüntülerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- ASM Handbook, (1992), Volume 18-Friction, Lubrication, Coatings and Surface Treatments, ASM International-USA, PVD and CVD Coatings:840-849.
- ASM Handbook, (1992), Volume 13-Corrosion, ASM International-USA, CVD/PVD Coatings:456-457.
- Avunduk, A. İ., (2004), “Ark PVD Yöntemiyle Biriktirilen NbN Kaplamalar ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Barata, A., Cunha, L. ve Moura, C., (2001), “Characterisation of Chromium Nitride Films Produced by PVD Techniques”, Thin Solid Films, 398:501-506.
- Candemir, L., (1995), “Katodik Ark PVD Yöntemi ile Üretilmiş TiAlN ve TiN Kaplamaların Korozyon Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Cansever N., (2001), “Manyetik Alanda Parçacık Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler”, Mühendis ve Makine, 496.
- Chen, C., Liu, C., Tsao, C. A. ve Yang, H., (2004), “Study of Mechanical Properties of PVD ZrN Films Deposited Under Positive and Negative Substrate Bias Conditions”, Scripta Materiala, 51:715-719.
- Chiang, C. I., Linker, G. ve Meyer, O., (1997), “Preparation and Properties of Boron Nitride Films by Sputtering”, Materials Chemistry and Physics, 48:178-185.
- Del Re, M., Gouttebaron, R., Dauchot J. P., Leclere, P., Terwagne, G. ve Hecq, M., (2003), “Study of ZrN Layers Deposited by Reactive Magnetron Sputtering”, Surface and Coatings Technology, 174-175:240-245.
- Demirler, U., (2003), “Fiziksel Buhar Biriktirilmiş TiN, CrN ve ZrN Kaplamalarında Proses Parametreleri ve Taban Malzemesinin Kalıntı Gerilme Üzerine Etkisi”, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Donald, M., (1994), “Vacuum Evaporation: Vaporization Sources”, Educational Guide to Vacuum Deposition Technology, Society of Vacuum Coaters.
- Donald, M., (1994), “Ion Plating”, Educational Guide to Vacuum Deposition Technology, Society of Vacuum Coaters.
- Freller, H., (1993), “Vapour-phase Coating Processes for Hard Coatings”, Vacuum, 10/11:997-998.
- Gruss, K. A., Zheleva, T., Davis, R. F. ve Watkins, T. R., (1998), “Characterization of Zirconium Nitride Coatings Deposited by Cathodic Arc Sputtering”, Surface and Coatings Technology, 107:115-124.
- Gruss, K. A. ve Davis, R. F., (1999), “Adhesion Measurement of Zirconium Nitride and Amorphous Silicon Carbide Coatings to Nickel and Titanium Alloys”, Surface and Coatings Technology, 114:156-168.
- Guruvenket, S. ve Mohan, R. G., (2004), “Bias Induced Structural Changes in Tungsten Nitride Films Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering”, Materials Science and Engineering, B106:172-176.
- Handbook of Thin Film Process Technologies, (1995), ZrN: Reactive Magnetron Sputtering.

Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams, (1990), Zr-N Phase Diagram.

Hermann, A. J., (1988), "Composition and Properties of Transition Metal Nitride Thin Films (ZrN, NbN, MoN)", Surface and Coatings Technology, 36:715-727.

Logothetidis, S., Charitidis, C. ve Patsalas, P., (1999), "A Comparative Study of Composition, Structure and Elastic Properties of Boron Nitride Films Deposited by Magnetron and Ion Beam Sputtering", Diamond and Related Materials, 8:410-414.

Pilloud, D., Dehlinger, A. S., Pierson, J. F., Roman, A. ve Pichon, L., (2003), "Reactively Sputtered Zirconium Nitride Coatings: Structural, Mechanical, Optical and Electrical Characteristics", Surface and Coatings Technology, 174:338-344.

Radhakrishnan, K., Geok, I. ve Gopalakrishnan, R., (1999), "Reactive Sputter Deposition and Characterization of Tantalum Nitride Thin Films", Materials Science and Engineering, B57:224-227.

Türküz, C., (1997), "Ark PVD Yöntemi ile TiN Kaplanmış Kesici Takımların Karakterizasyonu ve Performanslarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Valvoda, V. ve Jarvinen, M., (1990), "Powder Diffract", Vacuum, 5:200.

Zhitomirsky, V. N., Grimberg, I., Boxman, R. L., Travitzky, N. A., Goldsmith, S. ve Weiss, B. Z., (1997), "Vacuum Arc Deposition and Microstructure of ZrN-based Coatings", Surface and Coatings Technology, 94/95:207-212.

Zhou, Q. G., Bai, X. D., Xue, X. Y., Ling, Y. H., Chen, X. W., Xu, J. ve Wang, D. R., (2004), "The Influence of Y Ion Implantation on the Oxidation Behaviour of ZrN Coating", Vacuum, 76:517-521.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.pvd-coatings.co.uk

[2] www.unimerco.com

[3] www.dynacer.com/coatings.htm

[4] www.ipm.virginia.edu/.../PVD/Exp/pvd_exp_fac.htm

[5] www.maden.org.tr

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 25.09.1980

Doğum yeri İstanbul

Lise 1992-1998 Adnan Menderes Anadolu Lisesi

Lisans 1999-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak.
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2004-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji Müh. Anabilim Dalı, Malzeme Programı