

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRON DEMETİ BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ
NiTi İNCE-ŞEKLİ FİLMLERİN FAZ YAPILARININ VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgen Aydoğan

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Müh.

Programı : Malzeme Mühendisliği

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRON DEMETİ BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ
NİTİ İNCE-ŞEKLİ FİLMLERİN FAZ YAPILARININ VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgen Aydoğan

(506061431)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Ağustos 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Eylül 2009

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)
Doç. Dr. Levent TRABZON (İTÜ)

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışma 105M059 No'lu Tübitak projesi ve DPT destekli ileri teknolojiler-ileri araştırma ve eğitim programı projesi dahilinde temin edilmiş cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince çok değerli bilgi ve görüşlerini benimle paylaşan, tezimin hazırlanması aşamasında bütün olanakları sağlayan, akademik, mesleki ve kişisel gelişimimdeki katkıları yüksek olan değerli hocalarım Doç. Dr. Kürşat Kazmanlı ve Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sebahattin Güvendik ve Zafer Kahraman'a ve diğer yüzey işlem laboratuvarı çalışanlarına, SEM, EDS, XRD analizlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan Sevgin Türkeli ve Talat Alpak'a, DSC analizlerindeki katkılarından ötürü Yard. Doç. Dr. Nuri Solak'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca gerek manevi gerekse maddi olarak yardım ve desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

AĞUSTOS 2009

ÖZGEN AYDOĞAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. NiTi ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARI	3
2.1 NiTi Alaşımlarının Genel Özellikleri	4
2.2 Şekil Hafıza Etkisi	8
2.3 Süperelastik Davranış	15
2.4 NiTi Faz Diyagramı	17
2.5 NiTi Alaşımlarının Kristal Yapısı ve Faz Dönüşümleri	19
2.5.1 Dönüşüm sıcaklıklarının karakterizasyonu	23
2.6 Isıl İşlemlerin Etkisi	25
2.7 Ni-Ti-X Üçlü Alaşımları	27
2.8 NiTi Alaşımlarının Üretim Yöntemleri	29
2.9 Şekil Hafıza Eğitimi	29
2.10 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımlarının Uygulamaları	32
3. NiTi İNCE FİLMLER	39
3.1 NiTi İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri	40
3.1.1 NiTi ince filmlerin sıçratma yöntemi ile üretimi	41
3.2 NiTi İnce Filmlerde Isıl İşlemlerin Etkisi	44
3.3 NiTi İnce Film Uygulamaları	47
4. ŞEKLİLLİ İNCE FİLMLER	49
4.1 Eğik Açılı Biriktirme Yöntemi	51
4.2 Şekli İnce Film Üretim Yöntemleri	55
4.2.1 Elektron demeti buharlaştırma yöntemi	55
4.3 Şekli İnce Film Uygulamaları	58
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	61
5.1 NiTi Düz İnce Film Kaplamaların Üretilmesi	62
5.1.1 Film bileşimi optimizasyonu	62
5.2 NiTi Şekli İnce Film Kaplamaların Üretilmesi	64
5.3 NiTi Düz ve Şekli İnce Film Kaplamaların Karakterizasyon Sonuçları	66
5.3.1 DSC analizi	66
5.3.2 SEM ve EDS analizleri	67
5.3.3 Isıl işlem sonuçları ve X-ışını kırınım analizleri	71
5.3.4 Optik reflektans ölçümleri	74
5.4 Çok Katmanlı NiTi İnce-Şekli Filmlerin Üretilmesi	75
5.5 Çok Katmanlı NiTi İnce-Şekli Filmlerin Karakterizasyon Sonuçları	78
5.5.1 SEM ve EDS analizleri	78
5.5.2 Isıl işlem sonuçları ve X-ışını kırınım analizleri	82

5.5.3 Optik reflektans ölçümleri	86
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	95

KISALTMALAR

SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
ŞHA	: Şekil hafızalı alaşım
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
XRD	: X ışınları kırınımı
PLC	: Programlanabilir lojik kontrol
MEMS	: Mikro-elektro-mekanik sistemler
MOEMS	: Mikro-opto-elektro-mekanik sistemler
ŞHE	: Şekil hafıza etkisi
NİTİNOL	: Şekil hafızalı NiTi alaşımları
GLAD	: Eğik açılı ince film biriktirme yöntemi
STF	: Şekilli ince film

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 İkili NiTi şekil hafızalı alaşımın genel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 NiTi ve bakır esaslı şekil hafızalı alaşımların karşılaştırılması.....	6
Çizelge 2.3 NiTi alaşımları ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin karşılaştırılması...	7
Çizelge 2.4 NiTi alaşımlarının üretim yöntemleri.....	29
Çizelge 4.1 Şekilli ince film biriktirmede kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin karakteristik özellikleri.....	56
Çizelge 4.2 Şekilli ince filmler için öngörülen bazı uygulama alanları.....	59
Çizelge 5.1 NiTi düz filmler için deney parametreleri.....	62
Çizelge 5.2 45Ni-55Ti wt% bileşimindeki pota ile üretilen NiTi düz ince filmlerin kaplama hızına bağlı bileşimleri.....	63
Çizelge 5.3 34Ni-66Ti wt% bileşimindeki pota ile üretilen NiTi düz ince filmlerin kaplama hızına bağlı bileşimleri.....	63
Çizelge 5.4 Ti ilaveli (58 Ti wt%) pota ile üretilen NiTi düz ince filmlerin kaplama hızına bağlı bileşimleri.....	64
Çizelge 5.5 NiTi şekilli fimler için kaplama parametreleri.....	66
Çizelge 5.6 Şekilli ince filmlerin EDS sonuçları.....	68
Çizelge 5.7 İyon bombardımanına maruz bırakılan NiTi düz kaplamalar üzerine biriktirilen NiTi şekilli ince filmler için kaplama parametreleri....	77
Çizelge 5.8 Çok katmanlı NiTi kaplamaların EDS analizleri.....	79

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Nitinol uydu anteni 3
Şekil 2.2	Ti-51Ni alaşımında uzamanın sıcaklıkla ilişkisi..... 8
Şekil 2.3	Yüke ve sıcaklığa bağlı olarak NiTi alaşımlarının faz ve mikroyapı değişimleri..... 9
Şekil 2.4	Soğutulma ve ısıtılma esnasında, sabit yük altındaki numuneye ait karakteristik dönüşüm-sıcaklık eğrisi. T, dönüşüm histerisisi, M_s , martenzit başlangıç, M_f , martenzit bitiş, A_s , östenit başlangıç, A_f , östenit bitiş..... 10
Şekil 2.5	a) kayma ile yerleşim b) ikizlenme ile yerleşim..... 10
Şekil 2.6	İkizlenmiş martenzitin şematik gösterimi. A,B,C,D farklı ikizlenme bölgelerini gösterirken 1,2,3,4,5 ve 6 farklı oryantasyonlardaki martenzitleri göstermektedir..... 11
Şekil 2.7	Termoelastik martenzitik dönüşüm için basitleştirilmiş model..... 12
Şekil 2.8	a) Ostenit kristali b) Soğuma ile kendiliğinden yerleşen martenzit ikiz varyantları; A,B,C ve D. c) Gerilme uygulanması ile varyant A'nın dokuya hakim olması..... 13
Şekil 2.9	a) Soğutma ile kendiliğinden yerleşen martenzit varyantlarının tipik SEM görüntüsü b) Dört farklı yerleşim düzlemiyle belirlenen varyantlar A,B,C ve D..... 13
Şekil 2.10	Şekil Hafıza Etkisi..... 14
Şekil 2.11	Çift yönlü şekil hafıza etkisi, malzeme M_f sıcaklığının altına ısıtılırken şekil değiştirir ve A_f sıcaklığına ısıtıldığında malzeme başlangıç şekline döner..... 14
Şekil 2.12	Süperelastik davranış..... 15
Şekil 2.13	Paslanmaz çelik ve Nitinol'un elastik gerinim aralıklarının karşılaştırılması..... 16
Şekil 2.14	Nitinol, paslanmaz çelik, kemik ve tendon dokusu için gerilme-gerinim ilişkileri..... 17
Şekil 2.15	NiTi ikili faz diyagramı..... 18
Şekil 2.16	Ti-52Ni Alaşımının sıcaklık-zaman-dönüşüm diyagramı..... 19
Şekil 2.17	Anafaz(B2) ve martenzitin iki çeşidi (B19 ve B19') arasındaki yapısal ilişki. a) sıkı paket ve temel düzlemler kesikli çizgiyle gösterilmiştir. b) temel düzlemlerdeki kayma gerilmesiyle oluşan ortorombik martenzit B19 c) temel düzlemlerde olmayan bir kayma gerilmesiyle oluşan B19' martenzit(B19 ile arasındaki fark β açısıdır)..... 20
Şekil 2.18	Eş atomlu NiTi alaşıma ait DSC grafiği; alaşım %20 soğuk deforme edilip 823K sıcaklıkta 10 dakika tavlanmıştır..... 22
Şekil 2.19	NiTi alaşımlarında görülen üç farklı faz değişim yolu..... 22
Şekil 2.20	Ostenit ve martenzit için serbest enerji eğrileri ve onların M_s ve A_f sıcaklıklarıyla olan ilişkileri; ΔT_s dönüşüm için gerekli aşırı

	soğutma.....	23
Şekil 2.21	Dönüşüme bağlı olarak farklı sıcaklıklarda tipik gerilim-gerinim eğrisi. a) östenit, b)martenzit, c) süperelastik davranış.....	24
Şekil 22:	Sıcak şekillendirilmiş NiTi alaşımın, oda sıcaklığındaki izotermal çekme gerilmesi-gerinim ilişkisi (25 °C): a) sadece sıcak şekillendirilmiş, b) 300 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşlandırılmış, c) 350 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşlandırılmış, d) 400 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşlandırılmış, e) 450 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşlandırılmış, f) 550 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşlandırılmış, g)600 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşlandırılmış.....	26
Şekil 2.23	NiTi alaşımlar için ısıtılma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Martens sertlik değerleri.....	26
Şekil 2.24	Ti-(50-X)Ni-XCu alaşımlarında bakır içeriğinin martenzitik dönüşüm sıcaklığına etkisi.....	28
Şekil 2.25	a) belirli bi şekle hafızalandırılmış alaşım, b) alaşımın M_f sıcaklığı altında deforme edilmesi, c) alaşımın ostenit fazına ısıtılarak hafızadaki şekline dönmesi.....	30
Şekil 2.26	Martenzit fazda deformasyonlar ile çift yönlü şekil hafızası kazandırılmış alaşım.....	31
Şekil 2.27	Ostenit fazda deformasyon yöntemi ile çift yönlü şekil hafızasının kazandırılması.....	31
Şekil 2.28	Şekil hafızalı birleştirme elemanı.....	32
Şekil 2.29	Tek yönlü ŞHA kullanılan aktüatörlerin basit tipleri (a) tek yönlü aktüatör (b) öngerilimli aktüatör (c) çift yönlü aktüatör.....	33
Şekil 2.30	Farklı aktüatörler için güç/ağırlık-ağırlık diyagramı.....	34
Şekil 2.31	ŞHA tahrikli dönen kol.....	35
Şekil 2.32	Doğrudan tahrikli robotik ŞHA aktüatör.....	35
Şekil 2.33	Çıkış sıcaklığı ayarlanabilir Nitinol akışkan sıvı valfi.....	36
Şekil 2.34	İTÜ Robot El'in parmaklarında açılma ve kapanma uygulamaları.....	36
Şekil 2.35	Nitinol gözlük çerçevesi.....	37
Şekil 2.36	Nitinol tüpten lazerle kesilerek üretilen bir stent modeli.....	38
Şekil 2.37	Tıkanık damarın NiTi stentle açılması.....	39
Şekil 3.1	Sıçratma sisteminin basitleştirilmiş şematığı.....	41
Şekil 3.2	Manyetik alanda sıçratma tekniğinin şematığı.....	42
Şekil 3.3	Sabit yük altındaki NiTi filmlerin gerinme-sıcaklık ilişkisi. a) eş atomlu bileşime yakın kompozisyon b) Nikel oranı yüksek kompozisyon.....	43
Şekil 3.4	Kompozisyona ve ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak, NiTi filmlerdeki faz dönüşüm değişimleri.....	44
Şekil 3.5	Si altlık üzerinde biriktirilmiş NiTi filmlerin farklı kristalizasyon sıcaklıklarında tavlınmış örneklerinin X ışını kırınım spektrumları.....	45
Şekil 3.6	Si altlık üzerine kaplanmış NiTi filmlerin farklı kristalizasyon sıcaklıklarına ait dönüşüm sıcaklıkları.....	46
Şekil 3.7	NiTi ince filme uygulanan iki yönlü şekil hafıza eğitiminin şematığı. 1) film M_f altına soğutulmuş, 2) film yüksek oranda deforme edilmiş 3) yük kaldırılmış 4)film A_f üstüne ısıtılmış. 5-8 arası ise önceki adımların tekrarıdır.....	46

Şekil 3.8	Sol tarafta mikro boyuttaki lensleri tutmak üzere tasarlanmış NiTi ŞHA mikto-tutucu. Sağ tarafta 1) Şekil hafıza eğitim süreci 2) Tutucunun çalışma prensibi.....	47
Şekil 3.9	NiTi ŞHA film içeren mikro valf. Sistemin boyutu 5mmx8mmx2mm; filmin kalınlığı 2µm'dir.....	48
Şekil 3.10	TiNi micro ayna yapısı; ayna işlevindeki Si başlık ve TiNi/Si demetinden oluşan aktüatör kollar.....	48
Şekil 4.1	Eğik açılı kolonsal ince filmlerin fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretiminin şematığı.....	49
Şekil 4.2	Sıçratma yöntemiyle üretilmiş amorf silisyum filmlerin SEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.3	Koordinat sistemi, buhar geliş açısı X_v , kolon eğilme açısı X	50
Şekil 4.4	Eğik Açılı Biriktirme Yönteminin Şematik Görünümü.....	51
Şekil 4.5	Altlık üzerindeki buhar akışı: F ; altlığa paralel ve dik bileşenleri...	52
Şekil 4.6	Eğik açılı biriktirme yöntemi sırasında gölgelenme etkisi.....	53
Şekil 4.7	Farklı buhar geliş açılarında elde edilen Si filmler.....	53
Şekil 4.8	Değişik formlardaki şekilli ince filmlerin SEM mikrografları.....	54
Şekil 4.9	Elektron demeti buharlaştırma ünitesi.....	57
Şekil 4.10	Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile şekilli ince film kaplama sisteminin şematığı.....	57
Şekil 4.11	Litografi ile işlenmiş bir altlık üzerine biriktirilmiş silisyum oksit şekilli ince filme ait SEM görüntüsü.....	60
Şekil 5.1	Elektron demeti buharlaştırma sistemi.....	61
Şekil 5.2	Eğik açılı biriktirme sisteminin şematığı	65
Şekil 5.3	Altlık dönüş hızını kontrol eden elektronik düzenek.....	65
Şekil 5.4	Altlık hareketini sağlayan mafsal sistemi.....	66
Şekil 5.5	49,30Ti-50,70Ni bileşimli düz ince filme yapılan DSC analizi.....	67
Şekil 5.6	NiTi düz ince filmlerin kesit görüntüsü.....	67
Şekil 5.7	Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen spiral kolonlu NiTi şekilli ince filmlerin SEM kesit (sol) ve yüzey (sağ) görüntüleri a) 0,075rpm, 3Å/s, b) 0,2rpm, 3,5 Å/s, c) 0,1 rpm, 3,5 Å/s, d) 0,1 rpm, 5 Å/s.....	70
Şekil 5.8	Zikzak ve spiral kolonlardan oluşan hibrit kolonlu şekilli ince filmin kesit(sol), yüzey (sağ) SEM görüntüleri.....	70
Şekil 5.9	Eğik açılı ve spiral kolonlardan oluşan NiTi şekilli ince filmin kesit (sol), yüzey (sağ) SEM görüntüleri	70
Şekil 5.10	Yüksek vakum ısıtma işlem fırını.....	71
Şekil 5.11	Spiral kolonlu NiTi ince filmin 600°C sıcaklıkta yüksek vakumda tavlama sonrası SEM kesit görüntüsü (altlık dönüş hızı:0,2 rpm, kaplama hızı 3,5 Å/sn., film bileşimi at%50,95Ti-49,05Ni).....	72
Şekil 5.12	Eğik ve spiral kolonlardan oluşan hibrit filmin ısıtma işlemsiz (solda) ve 400°C sıcaklıkta 30 dakika tavlama sonrası (sağda) SEM kesit görüntüsü.....	72
Şekil 5.13	Farklı sıcaklıklarda tavllanmış, şekilli ve düz NiTi ince filmlerin X-ışını kırınım grafikleri.....	73
Şekil 5.14	Spiral kolonlu şekilli ince filmlerin kaplama sonrası, 350°C ve 375°C sıcaklıklarda ısıtma işlemleri sonrası elde edilen X-ışını kırınım analizleri (altlık dönüş hızı: 0,1 rpm, kaplama hızı: 5Å/S).....	74

Şekil 5.15	NiTi düz ve şekilli ince filmlerin ısıtma işlem öncesi ve sonrası reflektans değerleri.....	75
Şekil 5.16	İyon tabancası eklenmiş hali ile elektron demeti buharlaştırma sistemi....	76
Şekil 5.17	İyon tabancası ve parçaları.....	76
Şekil 5.18	Elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle üretilen bazı NiTi kaplamaların makro fotoğrafları.....	78
Şekil 5.19	NiTi düz katman üzerine kaplanan NiTi spiral şekilli ince filmler: a) düz katman üzerine iyon bombardımanı uygulanmış kaplamanın kesit (üst) ve yüzey (alt), b) düz katman üzerine iyon bombardımanı uygulanmamış kaplamanın kesit (üst) ve yüzey (alt) SEM görüntüleri.....	80
Şekil 5.20	NiTi düz katman üzerine kaplanan; a) eğik, b) zikzak, c) eğik-spiral, şekilli ince filmlerin SEM kesit görüntüleri.....	81
Şekil 5.21	Üç katmanlı NiTi ince-şekilli filmin SEM kesit görüntüsü.....	82
Şekil 5.22	a) 550°C sıcaklıkta ısıtma işlem uygulanmış, b) 500°C sıcaklıkta ısıtma işlem uygulanmış, c) 400°C sıcaklıkta ısıtma işlem uygulanmış, d) ısıtma işlem uygulanmamış NiTi düz ince film kaplamaların X-ışını kırınım grafikleri. (kaplama hızı: 5Å/S).....	83
Şekil 5.23	a) 400°C'de 1 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuş, b) ısıtma işlemleri yapılmamış şekilli-düz katmanlı ince filmler (altlık dönüş hızı: 0,1 rpm, kaplama hızı: 4,5 Å/S). 84	84
Şekil 5.24	a) 500°C'de 1 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuş, b) ısıtma işlemleri yapılmamış şekilli-düz katmanlı ince filmler (altlık dönüş hızı: 0,1 rpm, kaplama hızı: 4,5 Å/S). 84	84
Şekil 5.25	a) 550°C sıcaklıkta ısıtma işlemine tabi tutulan, b) ısıtma işlem uygulanmamış spiral şekilli-düz katmanlı ince filmlerin X-ışını kırınım grafikleri (altlık dönüş hızı: 0,1 rpm, kaplama hızı: 4,5Å/s).....	85
Şekil 5.26	a) 550°C sıcaklıkta ısıtma işlemine tabi tutulan, b) ısıtma işlemleri yapılmamış üç katmanlı NiTi düz-şekilli ince filmin X-ışını kırınım grafikleri.....	86
Şekil 5.27	Görünür bölge reflektans ölçümleri: a) NiTi düz kaplama, b) Si plaka, c) buharlaştırılan NiTi alaşımı, c) NiTi spiral şekilli kaplama, d) Si plaka üzerine iyon bombardımanı uygulanarak üretilen NiTi spiral kaplama.....	87
Şekil 5.28	Görünür bölge reflektans ölçümleri: a) Eğik üstüne spiral, b) zikzak, c) eğik, d) spiral kolonlardan oluşan düz katman üstüne kaplanan şekilli ince filmler.....	88
Şekil 5.29	Görünür bölge reflektans ölçümleri: a) ısıtma işlemleri yapılmamış, 550°C sıcaklıkta tavllanmış düz ince filmler; c) ısıtma işlemleri yapılmamış, d) 550°C sıcaklıkta tavllanmış, düz katman üstüne kaplanan spiral şekilli ince filmler.....	88

SEMBOL LİSTESİ

α	: Altlık açısı
kV	: Voltaj
°C	: Sıcaklık
nm	: Nanometre
Å	: Angstrom
µm	: Mikrometre
Pa	: Basınç
T	: Sıcaklık
M _s	: Martenzit başlangıç sıcaklığı
M _f	: Martenzit bitiş sıcaklığı
A _s	: Östenit başlangıç sıcaklığı
A _f	: Östenit bitiş sıcaklığı
kW	: Güç
X _v	: Buhar geliş açısı
X	: Kolon eğilme açısı

ELEKTRON DEMETİ BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ NiTi İNCE-ŞEKİLLİ FİMLERİN FAZ YAPILARININ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Isıtma ve/veya soğutmaya bağlı olarak şekil değişimi gösteren alaşımlara şekil hafızalı alaşımlar denir. ŞHA'lar martenzit bitiş sıcaklığı altında deforme edilip ostenit bitiş sıcaklığına ısıtıldıklarında deformasyon öncesi şekillerine dönerler. Faz dönüşümleri sırasındaki birim hücre (kafes) şekil değişiminden kaynaklanan bu şekil hafızası hareket ettirici güç olarak kullanılabilir. ŞHA'lar arasında NiTi alaşımları, yüksek güç/ağırlık oranlarıyla yüksek güç çıkışı sağlayabildikleri, yüksek geri kazanılabilir gerinimleri, yüksek elektrik ve korozyon dirençleri ve uzun şekil hafızalı çevrim ömürlerinden dolayı en çok ilgi çekenlerdir.

İnce film NiTi alaşımları daha az kütleye sahip olduklarından faz dönüşüm süreleri oldukça kısadır. NiTi ince filmlerde faz dönüşümleri aynı zamanda, alaşımın fiziksel, kimyasal, elektriksel, mekanik ve optik özelliklerini de değiştirmektedir. NiTi alaşımlarının nano boyutlu şekilli ince filmler olarak eğik açılı biriktirme yöntemiyle kaplanması da alaşımın bir çok özelliğini değiştirecektir. Bu çalışmada farklı şekillerde NiTi ince ve şekilli ince filmlerin elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle üretilmesi ve üretilen filmlerin faz yapılarının ve optik özelliklerinin saptanması amaçlanmıştır.

Öncelikle eş atomlu NiTi bileşimi elde etmek ve kaplama hızının hedef malzeme bileşimi ve film bileşimi ile bağıntısının saptanması için tek kristal Si plaka üzerine düz ince film kaplamalar denenmiştir. Kaplama hızı düştükçe filmdeki Ti miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Daha sonra yine tek kristal Si plaka üzerine sabit buhar geliş açısında, düz ince, spiral, zikzak ve spiral ile eğik ve spiral kolonlardan oluşan NiTi şekilli ince filmler elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile biriktirilmiştir. En boşluklu yapının eğik ve spiral kolonlardan oluşan hibrit NiTi filmlerde görüldüğü tespit edilmiştir. Üretilen düz ve şekilli ince filmlerin kaplama sonrası amorf benzeri bir yapıda oldukları görülmüştür. Düz filmler 600°C sıcaklıkta kristalize edilerek martenzik NiTi fazı ve ikincil fazlar gözlemlenmiştir. Bu filmlerin DSC analizleriyle faz dönüşüm sıcaklıkları saptanmıştır. Şekilli filmler önce 600°C sonra 500 ve 400°C sıcaklıklarda tavllanmış ancak her seferinde altlık ile film arasında difüzyon gerçekleştiği saptanmıştır. Düz filmlerde optik reflektansın tavlama ile bir miktar değiştiği, şekilli filmlerin ise boşluklu yapılarından dolayı düz filmlere göre çok düşük optik reflektans değerleri sergiledikleri saptanmıştır. Şekilli filmlerde tavlama sırasında difüzyon sonucu Ni_3Si oluşmasıyla, reflektans değerlerinin bir miktar daha düştüğü görülmüştür. Şekilli ince filmleri, Si difüzyonuna izin vermeksizin kristalleştirmek amacıyla, 300°C ve 350°C sıcaklıklarda birer saat boyunca tavlama yapılmış ancak kristalleşmenin başlangıç aşamasında olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, şekilli ince filmleri yüksek sıcaklıkta tavlatabilmek için Si plakalar üzerine önce 100 nm kalınlığında NiTi ince filmler kaplanmış ve bunların üzerine değişik kolon yapılarında şekilli ince filmler biriktirilmiştir. 100 nm'lik düz

katmanların yüzeyleri, şekilli ince film biriktirilmesinden hemen önce iyon bombardımanına maruz bırakılmış, yüzey temizliği ve pürüzlülüğü artırılarak daha ince kolonlu şekilli ince filmler elde edilmesi hedeflenmiştir. Nihayetinde de bu işlem sonrası eğik kolonlardan oluşan şekilli ince filmlerin kolon kalınlıklarının 20 nm'ye kadar düştüğü gözlemlenmiştir. NiTi düz katmanlar üzerine biriktirilen şekilli ince filmler ve NiTi düz ince filmler 400, 500 ve 550°C sıcaklıklarda 1'er saat tavllanmış ve artan sıcaklık ile beraber kristalizasyonun da arttığı gözlemlenmiştir. Düz ve şekilli ince filmlerin 550°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma işlemi sonucunda kristalin hale geldikleri saptanmıştır. Kristalin numunelerin X ışınları kırınımı analizlerinde NiTi, Ni₂Ti, Ni₄Ti₃, Ti₂Ni fazları gözlemlenmiştir. NiTi şekilli filmlerin, düz filmlere göre çok düşük optik reflektans değerleri gösterdikleri görülmüştür. Ayrıca NiTi düz ve şekilli filmlerin optik reflektanslarının faz değişimleri ve film morfolojisine duyarlı olduğu saptanmıştır. NiTi şekilli ince filmler üzerine yapılacak ileriki çalışmalarda, alaşımın ŞHE ve süperelastisite gibi özelliklerini ne oranda sergileyebildiklerinin kapsamlı incelenmesi olası MEMS ve MOEMS uygulamalarının geliştirilmesinin önünü açacaktır.

DETERMINATION OF PHASE STRUCTURES AND OPTICAL PROPERTIES OF NiTi THIN-SCULPTURED THIN FILMS PRODUCED BY E-BEAM EVAPORATION

Shape memory alloys exhibit shape recovery characteristics upon heating and/or cooling. SMAs deformed below martensite finish temperature can recover their initial shape when heated above austenite start temperature. This shape recovery caused by unit cell shape change during phase transformation can be used as an actuating force. Among the SMAs, TiNi alloys has received most attention because of its ability to generate large forces with large power/weight ratio, high recoverable strain, high electrical and corrosion resistivity, low power consumption, and long SME cycle lifetime.

Thin film TiNi alloys have only a small amount of thermal mass to heat or cool, thus transformation time can be reduced significantly. The phase transformation in TiNi thin films also cause substantial changes in the physical, chemical, electrical, mechanical and optical properties. Deposition of thin films with GLAD technique as nano-sized sculptured thin films also causes dramatical changes of film properties from many aspects. In this dissertation, the aim is determination of phase structures and optical properties of NiTi STFs produced in various shapes by E-beam evaporation.

First of all, to obtain equiatomic composition and to determine the relation between deposition rate, film composition and target material, NiTi thin films produced on single crystal Si wafers. As a result it is determined that amount of Ti in thin films increases with decreasing deposition rates. Then NiTi thin films and STFs are deposited on single crystal Si wafers with spiral, zigzag and spiral, inclined and spiral column shapes by E-beam evaporation. It is determined that STFs with inclined and spiral columns show the higher porosity rate. As coated thin films and STFs have amorphous-like structure. Thin films crystallized at 600°C have a phase distribution of martensitic NiTi phase and secondary phases. Phase transformation temperatures of these films are determined by DSC analysis. STFs annealed at 600°C, 500°C and 400°C. However it is observed that diffusion occurs between the substrate and the film. Optical reflectance of thin films slightly changes by annealing. STFs exhibit much lower optical reflectance than thin films because of their high porosity. After annealing STFs, Ni₃Si phase observed due to diffusion. This phase also slightly lowered the optical reflectance of NiTi STFs. In order to crystallize the STFs, samples were annealed for 1 hour at 300°C and 350°C respectively, however only premature crystallization was observed. To overcome this problem, Si substrates were first coated with 100 nm thick NiTi thin films, then STFs with varying column structures were deposited on this layer. Surfaces of the 100 nm thick layers were subjected to ion bombardment prior to STF deposition, further cleaning the surface and increasing it's roughness enabling STF columns of 20 nm diameter to be deposited. NiTi thin films and multi layered STFs were annealed for 1 hour at 400, 500 and 550°C respectively. It was observed that crystallization ratio of the films increased with the increasing annealing temperature. Annealing at 550°C

led to a fully crystallized structure. XRD analyses of crystallized samples revealed NiTi, Ni₂Ti, Ni₄Ti₃, Ti₂Ni phases. NiTi STFs exhibit much lower optical reflectance than thin films. It is observed that optical reflectance of NiTi STFs and thin films are dependent on phase structure and morphology. Further studies on NiTi STFs should focus on SME and super-elasticity performance of the alloy system. This hopefully will create the opportunity to evaluate the possible applications of NiTi STFs in MEMS and MOEMS.

1. GİRİŞ

Şekil hafızalı alaşımlar içinde nikel-titanyum alaşımları bilimsel ve ticari alanda en çok ilgi çeken alaşım sistemi olmuştur. Bunun nedeni, alaşımın genel özelliklerinin diğerlerinden üstün olmasıdır. Bu özellikler yüksek oranda geri kazanılabilir gerinim sergilemeleri, termomekanik hareket mekanizmasının basitliği, yüksek güç/ağırlık oranına sahip olmaları, yüksek biyouyumluluk, uzun ısı çevrim ömürlerinde şekil hafıza özelliklerini korumaları, yüksek elektrik ve korozyon direnci olarak sıralanabilir.

Şekil hafızalı alaşım terimi, uygun ısı işleme maruz bırakıldığında, önceden tanımlanmış şekline ya da boyutuna dönebilme becerisine sahip metalik malzeme grupları için kullanılır. Temel olarak martenzit ve ostenit olmak üzere iki farklı faza sahip olan şekil hafızalı alaşımlar martenzit fazda deforme edildikten sonra ostenit faz sıcaklığına ısıtma sonucu, %8 uzamaya karşılık gelen şekil değişimlerini toparlayarak deformasyon öncesi şekline dönebilir veya ostenit fazda deforme edildiklerinde %10'a varan elastik uzamalar gösterebilirler. Faz dönüşümleri sırasındaki birim hücre (kafes) şekil değişiminden kaynaklanan bu şekil hafızası mühendislik alanlarında hareket ettirici güç olarak kullanılabilir.

İnce film NiTi alaşımları düşük kütle ve geniş yüzey alanına sahip olduklarından, ısıtılmaları ve soğutulmaları ve dolayısıyla faz dönüşümleri çok daha hızlı gerçekleşir. Bu da dökme (bulk) malzemelere göre çok daha kısa cevap süresi demektir. NiTi ince filmler aynı zamanda standart litografi teknikleri ile işlenebildiklerinden ve mikro sistemler için gerekli olan güç çıkışını sağlayabildiklerinden ötürü mikro valfler, mikro tutucular gibi farklı uygulamaları mikro-elektro-mekanik sistemlerde denenmiştir. NiTi ince filmler geleneksel aktüatör mekanizmalarına göre mikro sistem uygulamaları için tasarımda esneklik sağlayarak bir alternatif olmuşlardır.

Şekilli ince filmler ise ince film teknolojisine yeni bir perspektif kazandırmıştır. Şekilli ince film üretiminde kullanılan eğik açılı biriktirme yöntemi ile nanometre

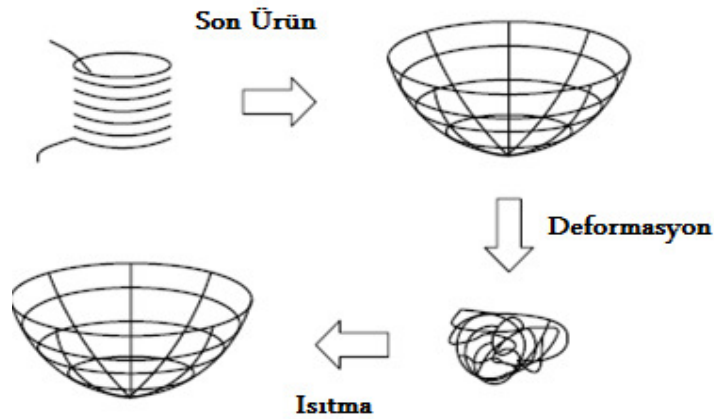
boyutlarında, boşluklu; kolonsal, zikzak, spiral, gibi şekillerde; nanometre boyutlarında tanelerden oluşan filmler elde edilebilmektedir. Şekilli ince filmlerin en büyük avantajları istenilen morfolojinin kontrollü olarak elde edilebilmesi, istenilen düzende boşluklu yapıya sahip olabilmeleri ve kontrol edilebilir boşluklu yapısı sayesinde de yüzey alanının istenilen oranda genişletilebilmesidir.

NiTi ince filmlerde faz dönüşümleri hareket üretmesi dışında; alaşımın fiziksel, kimyasal, elektriksel, mekanik ve optik özelliklerini de değiştirmektedir. NiTi alaşımlarının eğik açılı biriktirme yöntemiyle şekilli ince film olarak biriktirilmesinin de geleneksel ince filmlere göre farklı özellikte sonuçlar doğuracağı öngörülmektedir.

Bu çalışmanın amacı elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle NiTi ince filmlerin eş atomlu bileşime yakın bileşimlerde üretilmesi, daha sonra bu bileşimlerde, ince ve şekilli ince filmlerin üretilmesi, elde edilen amorf yakın nano kristal yapıdaki şekilli ince filmlerin uygun sıcaklıkta kristalize edilerek faz yapılarının belirlenmesi ve faz yapısı ve film morfolojisine bağlı olarak optik özelliklerinin saptanmasıdır. NiTi şekilli ince filmlerin faz yapılarının ve optik özelliklerinin belirlenmesi, olası MEMS uygulamaları için önemli bir altyapı oluşturacaktır.

2. NiTi ŞEKİL HAFIZALI ALAŞIMLARI

NiTi alaşımları şekil hafızalı alaşımlar grubundan en üstün özellikleri gösteren sistemdir. Plastik deformasyona maruz bırakılıp, uygun bir ısı işlem sonucu, deformasyon öncesi şekline geri dönebilen metalik malzeme grubuna şekil hafızalı alaşımlar denir. Şekil hafıza özelliği ve süperelastik davranış şekil hafızalı alaşımların en önemli iki özelliğidir. Şekil hafıza özelliği en basit haliyle Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Temel karakteristikleri, çeşitli mekanizmalarla belirlenebilen bir dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında iki farklı şekle ve/veya kristal yapısına sahip olabilmeleridir. Bu dönüşüm sıcaklığının üzerinde östenitik fazda (ana faz), altındaki sıcaklıklarda ise martenzit fazda bulunurlar. Alaşım martenzit fazda iken deformasyona uğradıktan sonra dönüşüm sıcaklığı üzerine ısıtıldığında ana faza dönüşürken ilk şekline geri döner[1]. Bu şekil hafıza özelliği olarak bilinen özelliktir. Şekil hafıza özelliği tek yönlü ve çift yönlü olmak üzere iki alt başlıkta incelenebilir.



Şekil 2.1: Nitinol uydu anteni[2].

İlk kayıtlı şekil hafıza dönüşümü gözlemi Chang ve Read tarafından 1932 yılında metalografik gözlemler ve dayancındaki değişikliklere dayanarak Au-Cd alaşımlarında gözlemlenmiştir. 1938 de pirinçte şekil hafıza dönüşümü görülmüş, ardından 1951’de şekil hafıza etkisi bükülmüş bir Au-Cd çubukta saptanmıştır. 1962 de Buehler ve çalışma arkadaşları ABD Donanma Silah Laboratuarlarında (Naval

Ordnance Laboratory) eş atomlu Ni-Ti alaşımlarında şekil hafıza etkisini keşfedene kadar yapılan çalışmalar metalurjik ve pratikte kullanıma yönelik değildi. Buehler' in çalışmasının üzerinden 10 yıl geçmeden, bir dizi ürün piyasaya sürüldü ve şekil hafıza etkisinin anlaşılmasında büyük bir ilerleme kaydedildi[3]. Çalışmalar sonucunda şekil hafıza özelliği gösteren alaşımlar arasında ilgiyi en çok çeken ve geliştirilmek için en çok uğraşılana Ni-Ti alaşımları olmuştur. Yüksek şekil hafıza ve süperelastik özellik gösteren Ni-Ti alaşımları ticari olarak Nitinol (*Ni-Ti Naval Ordnance Laboratory*) adıyla tanınır.

2.1 NiTi Alaşımlarının Genel Özellikleri

NiTi alaşımları ikili alaşım sistemidir ve eşatomlu intermetalik bir bileşiktir. İntermetalik bir bileşik olarak sıra dışıdır. Çünkü bu tür bir bileşik, kabul edilmiş sınırlar içerisinde fazladan nikel veya titanyum çözebilir ve alışılagelmiş intermetalik alaşımlara göre oldukça yüksek derecede sünekliliğe sahiptir. Bu aşırı çözebilme yeteneği sayesinde alaşım sisteminin hem dönüşüm özelliklerini hem de mekanik özelliklerini istenilen tarzda değiştirmek için diğer elementler katılabilir. Yaklaşık %1 oranında nikel ilavesi bile alaşım sisteminin özelliklerini etkiler. Ancak düşük sıcaklıklarda çözünürlük çok azaldığı için, NiTi alaşımları genellikle Ti_3Ni_4 veya $TiNi_3$ gibi ikincil intermetalik faz çökeltileri içerir[4]. Bünyedeki fazla nikel, dönüşüm sıcaklığını önemli ölçüde düşürür ve ostenitik durumda akma dayanımını artırır. Sıkça kullanılan diğer alaşımlandırma elementlerinden demir ve krom daha düşük dönüşüm sıcaklığı için, bakır ise histerizisi azaltmak için kullanılır. Oksijen ve karbon gibi safsızlıkların, dönüşüm sıcaklığını değiştirdiği ve mekanik özellikleri zayıflatığı için bünyede bulunması istenmez. Oksijen varlığı Ti_4Ni_2O gibi Titanyumca zengin bileşikler oluşumuna neden olarak matristeki Ti miktarının azalmasına neden olur[4-5].

NiTi ikili alaşım sisteminin temel fiziksel özellikleri ve tavlanmış alaşımın mekanik özelliklerinin bazıları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

NiTi alaşımların tek yönlü ve çift yönlü şekil hafıza özelliği sergileyebilmesi, yorulma ve korozyon dayançlarının bakır esaslı şekil hafızalı alaşımlara göre yüksek olması, elektrik dirençlerinin $80-100\mu\Omega.cm$ olması (bu sayede akım verilerek şekil hafıza değişimi için gerekli sıcaklığa hızlı ulaşılabilmektedir) alaşımın kullanım

alanlarını yaygınlaştırmaktadır. Nikel ve bakır esaslı şekil hafızalı alaşımların karşılaştırılması Çizelge 2.2’de verilmiştir.

NiTi alaşımların özellikleri bazı alanlarda 300 serisi paslanmaz çeliklerin yerini almasını sağlamıştır. Özellikle ortodontik uygulamalarda diş telleri olarak kullanılan 300 serisi paslanmaz çelikler artık yerlerini tamamen nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımlara bırakmıştır. Çizelge 3.3’de Ni-Ti ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.1 : İkili NiTi şekil hafızalı alaşımın genel özellikleri[4].

Özellik	Değer
Erime sıcaklığı (°C)	1300
Yoğunluk (g/cm ³)	6.45
Elektrik direnci (micro-ohm*cm)	<i>Yaklaşık</i>
Ostenit	100
Martenzit	70
Isıl iletkenlik (W/cm*°C)	
Ostenit	18
Martenzit	8.5
Korozyon direnci	300 serisi paslanmaz çeliklere veya titanyum alaşımlarına yakın
Young modülü (GPa)	<i>Yaklaşık</i>
Ostenit	83
Martenzit	28~41
Akma dayanımı (MPa)	
Ostenit	195~690
Martenzit	70~140
Maksimum çekme dayanımı (MPa)	895
Dönüşüm sıcaklığı (°C)	-200~110
Dönüşüm sırasındaki gizli ısı (kJ/kg*atom)	167
Şekil hafıza gerinimi (%)	Maksimum 8.5%

Çizelge2.2: NiTi ve bakır esaslı şekil hafızalı alaşımların karşılaştırılması[1].

Özellik	NiTi	CuZnAl	CuAlNi
Dönüşüm Sıcaklık Aralığı (°C)	-50 ile +100 arası	-200 ile +100 arası	-150 ile+200 arası
Histerisis	30	15	20
Maksimum Şekil Hafızalı Uzama(%)	8	4	6
Yorulma Dayanımı (N/mm ²)	800-1000	400-700	700-800
Yorulma Sınırında Uygulanabilir Gerilme (N/mm ²)	150	75	100
Yorulma Ömrü	>100000	10000	5000
Yoğunluğu (g/cm ³)	6,45	7,9	7,15
Elektrik Direnci (μ.Ω.cm)	70-100	7-12	10-14
Elastisite Modülü (Gpa)	30-80	70-100	80-100
Korozyon Direnci	Çok Yüksek	Düşük	Yüksek

Nikel-Titanyum alaşımların elastik uzamaları 300 serisi paslanmaz çelikten yaklaşık 10 kat daha fazladır. Görüldüğü üzere, Ni-Ti alaşımların yoğunluğu paslanmaz çelikten düşüktür. Ayrıca alaşımın östenit fazda iken elastisite modülü martenzit fazdaki elastisite modülünden 3 kat daha büyük olabilir.

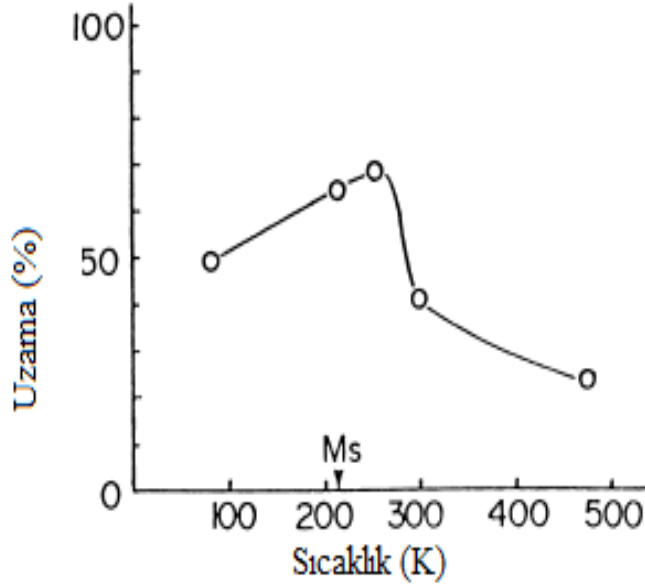
Çizelge 2.3: NiTi alaşımları ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin karşılaştırılması [6].

Özellik	NiTi	Paslanmaz Çelik
Geri dönüşümlü uzama	% 8	% 0.8
Çekme Dayanımı	Martenzit 103-1100 Mpa Östenit 800-1500 Mpa	yaklaşık 760 MPa
Elastisite Modülü	Martenzit 28 - 41 Gpa Östenit 83 GPa	yaklaşık 193 GPa
Yoğunluk	6.45 g/cm ³	8.03 g/cm ³
Özdirenci	Martenzit 80 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ Östenit 100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	72 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
Isıl Genleşme Katsayısı	Martenzit $6.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ Östenit $11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	$17.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

NiTi alaşımlarının süneklikleri çoğu gevrek olan intermetallikler arasında kaydadeğer bir özelliktir. Tipik olarak Şekil 2.2’de görüldüğü gibi %50’den fazla uzama kolayca elde edilebilir. Ayrıca uzamanın sıcaklığa bağımlılığı da önemlidir. Buna göre uzama M_s sıcaklığı civarında en yüksektir. Bu da yüksek sünekliğin martenzitik dönüşüme yakından bağlı olduğunun bir kanıtıdır. NiTi alaşımlarda yüksek sünekliği sağlayan faktörleri sıralamak gerekirse;

1. Gerilim nedenli martenzitik dönüşüm üzerinde 24 farklı yerleşim düzlemi vardır.
2. Birçok farklı ikizlenme modu vardır.
3. Anizotropi faktörü A, Ni-Ti alaşımlarda ~ 2 değerindedir. Böylelikle elastik anizotropiye bağlı tane sınırı kırılmalarından sakınılabılır.
4. Tane boyutu genelde çok küçüktür ($\sim 30\mu\text{m}$)
5. Kayma için kritik çekme gerilmesi M_s civarında çok düşüktür (50 Mpa’ dan az). Ana faz için bu gerilme değeri 400 Mpa civarındadır.

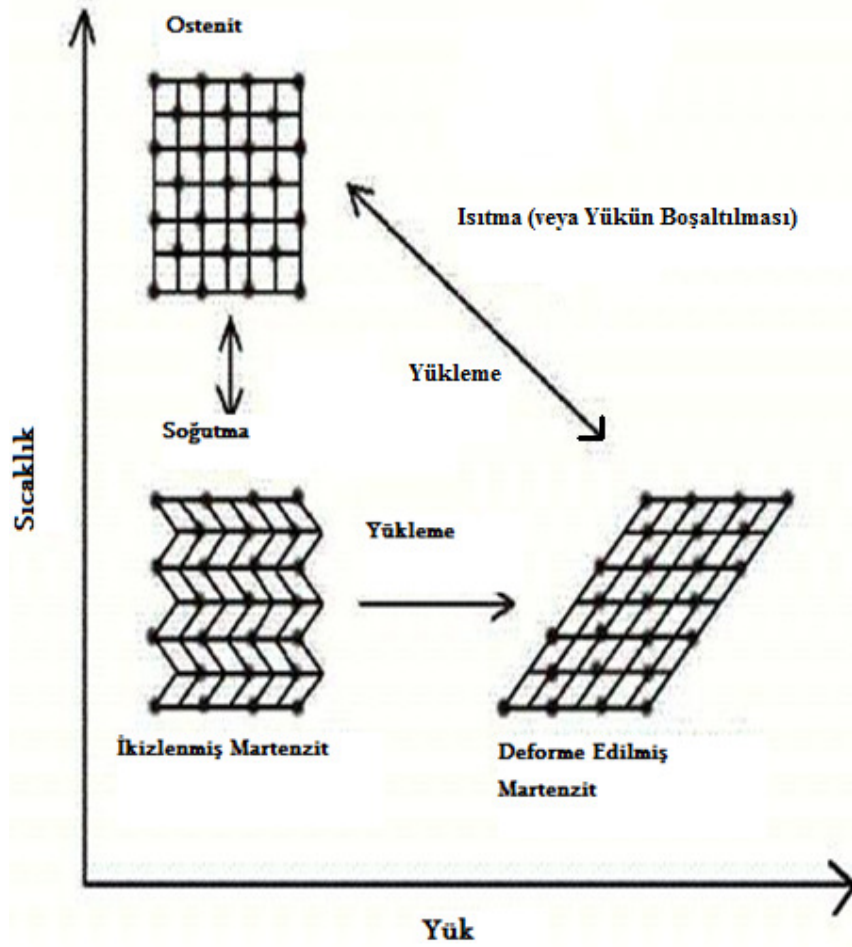
Aslında bütün bu faktörlerin kombinasyonu Ni-Ti alaşımları sünek kılar. Östenit fazda süneklik artan sıcaklıkla düşer ama hala daha diğer intermetallik alaşımlara göre yüksektir ($\sim 20\%$ uzama). Gerilim nedenli dönüşümler ve martenzitteki ikizlenmeler yüksek sıcaklıklarda etkin olmadığından 3 ve 4 numaralı maddeler bu sıcaklıklardaki sünekliğin nedeni olarak gösterilebilir.



Şekil 2.2: Ti-51Ni alaşımında uzamanın sıcaklıkla ilişkisi[7].

2.2 Şekil Hafıza Etkisi

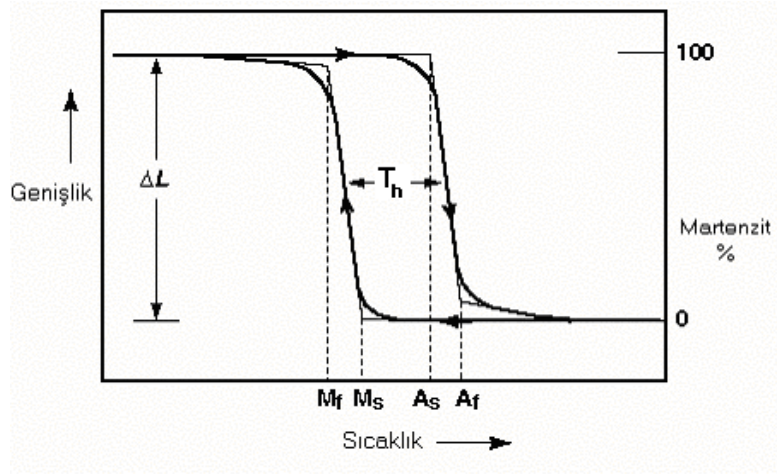
Sıradan bir metal, akma noktasının üzerinde deformasyona maruz bırakıldığında plastik şekil değiştirir. Bir çok metalde akma noktası çok düşük oranda yüzde gerinime denk gelir ve akma noktasını aşan gerinimler kalıcıdır. Şekil hafızalı alaşımlarda ise %8-10 oranlarına varan gerinimler, alaşımın ısıtılması yoluyla geri kazanılabilir ya da toparlanabilir olarak ifade edilir. Şekil hafızalı alaşımlar katı halde sıcaklığa bağlı olarak değişen iki farklı faza sahiptirler; martenzit ve östenit (anafaz). NiTi ŞHA'lardaki martenzit fazı görece yumuşak ve kolay deforme edilebilen, düşük simetricali, birden çok formda bulunabilen (ikizlenmiş, ikizlenmesi bozulmuş) ve düşük sıcaklıklarda görülen fazdır. Östenit, yüksek sıcaklıkta gözlemlenen, görece sert, pek ve yüksek simetricali kübik fazdır. Deforme edilmemiş martenzit makroskopik olarak kübik östenit ile aynı şekil ve büyüklüktedir[8]. Yüke ve sıcaklığa bağlı olarak NiTi ŞHA faz değişimleri şekil 2.3'de gösterilmiştir.



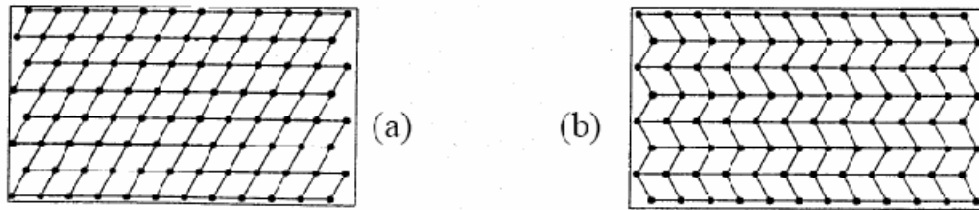
Şekil 2.3: Yüke ve sıcaklığa bağlı olarak NiTi alaşımlarının faz ve mikroyapı değişimleri[8].

Martenzitik faz dönüşümü, difüzyonsuz bir katı hal dönüşümüdür. Şekil hafızalı alaşımlarda görülen martenzitik dönüşüm termoelastik martenzitik dönüşüm olarak adlandırılır. Termoelastik martenzitik dönüşüm hareketli ikiz arayüzeylerinden oluşan ve kristalografik olarak geri dönüşüm gösterebilen bir mekanizmadır[1]. Bu termoelastik martenzitik dönüşüm, alaşımda sıcaklığın düşmesi ile martenzit plakaların oluşması ve büyümesi, sıcaklığın artması ile ise büyüme yönün tersinde bu plakaların kaybolmasıyla açıklanabilir. Dolayısıyla şekil hafızalı alaşımlarda martenzitik dönüşüm tek bir sıcaklıkta değil, alaşıma göre değişen bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bu dönüşüme ait önemli noktaların tanımlanması Şekil 2.4'deki gibidir. Dönüşüm sürecinde ısıtma ve soğutma sıcaklıkları arasında oluşan fark histerisis olarak isimlendirilir ve bu histerisis alaşımdan alaşıma değişir. Termoelastik martenzitik dönüşüm, çeliklerdekinin aksine kayma ile değil, ikizlenme

mekanizması ile gerçekleşir. Bu fark Şekil 2.5’de şematik olarak gösterilmektedir. Ayrıca Termoelastik martenzitik dönüşüm Şekil 2.3’de de görüldüğü gibi sıcaklık değişimi dışında gerilme uygulanması ile gerçekleştirilebilir. Çekirdeklenen martenzit kristalleri, soğuma hızıyla veya uygulanan gerilmedeki artış ile orantılı olarak büyürler. Benzer olarak bu kristaller ısıtmayla küçülür ve ilk oluşan martenzit kristalleri ters dönüşümde en son olarak östenite dönüşecek olanlardır. Bundan dolayı faz dönüşümü sırasında oluşan dislokasyon ve diğer yapısal hatalar, kayma ile gerçekleşen martenzitik dönüşümlere göre oldukça sınırlıdır[4,8].



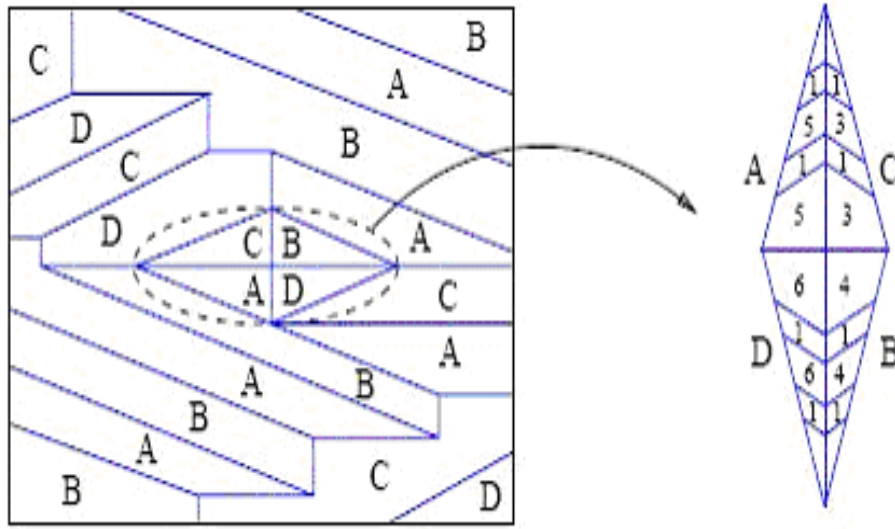
Şekil 2.4 Soğutulma ve ısıtılma esnasında, sabit yük altındaki numuneye ait karakteristik dönüşüm-sıcaklık eğrisi. T_h , dönüşüm histerisisi, M_s , martenzit başlangıç, M_f , martenzit bitiş, A_s , östenit başlangıç, A_f , östenit bitiş[5].



Şekil 2.5: a) kayma ile yerleşim b) ikizlenme ile yerleşim[6].

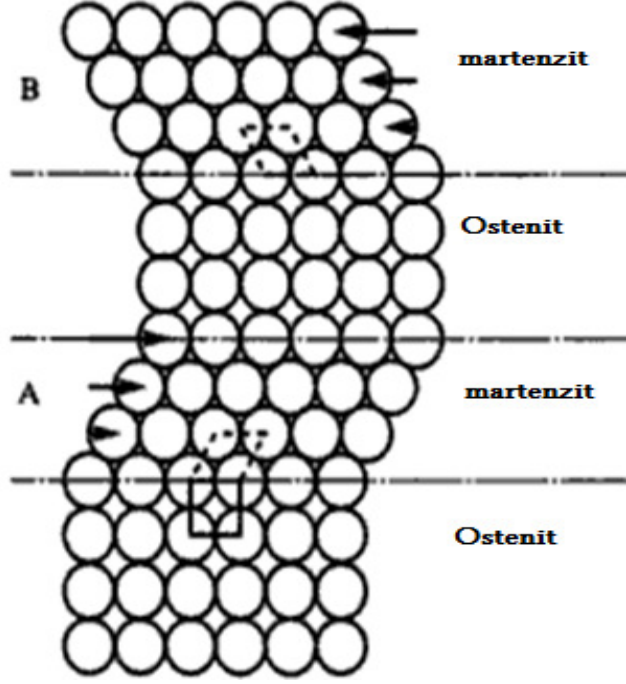
Östenit-martenzit arayüzeyi tamamen uyumlu olduğundan, bir östenit kristalinin ve ona komşu olan martenzit kristalinin yönlenimi (oryantasyon) arasında bir ilişki vardır[5]. Bu bir östenit kristalinden 24 değişik oryantasyonda martenzit (NiTi) alaşımları için sadece 12) oluşabileceği anlamına gelir. Bu farklı martenzit kafesleri, kristalografik olarak eşit olmalarına rağmen, yönlenimleri ve kayma düzlemleri

birbirinden farklıdır. Bu farklı yönlenmiş martenzit kafesleri, Şekil 2.6'da gösterildiği üzere iç gerilimleri en aza indirmek için kendilerini farklı ikizlenme bölgeleri içinde düzenlerler. Dış gerilimlerden bağımsız olarak, herhangi bir ikizlenme bölgesindeki şekil değişiminin üreteceği gerilimin bazı belirli yönlenimdeki martenzit kafeslerini geliştirmesinden dolayı, bütün dönüşümler kendiliğinden gelişmeye meyillidir[5]. Dönüşüm sırasında bir varyantın yarattığı şekil değişimi, karşı yönlenimdeki başka bir varyant tarafından kompanse edilir[4]. Bu nedenle makroskopik bir şekil değişimi gerçekleşmez.



Şekil 2.6 İkizlenmiş martenzitin şematik gösterimi. A,B,C,D farklı ikizlenme bölgelerini gösterirken 1,2,3,4,5 ve 6 farklı oryantasyonlardaki martenzitleri göstermektedir[2]

Termoelastik martenzitik dönüşüm için basitleştirilmiş model Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Martenzit A ve B aynı kristalografik yapıda fakat farklı yönlenimlerdedir. Dolayısıyla bunlar martenzit varyantı olarak adlandırılır. Ters dönüşüm sırasında bütün varyantlar orijinal yönlenimleriyle ostenit faza dönüşürler. Şekil hafızalı alaşımlarda martenzit bir çok farklı yönlenime sahip ikiz varyantlarından oluşan bir yapıdadır. Bu durumdaki bir malzemeye gerilim uygulanmasıyla varyantlar gerilimle aynı doğrultudaki ya da ona en yakın doğrultudaki varyanta dönüşürler.

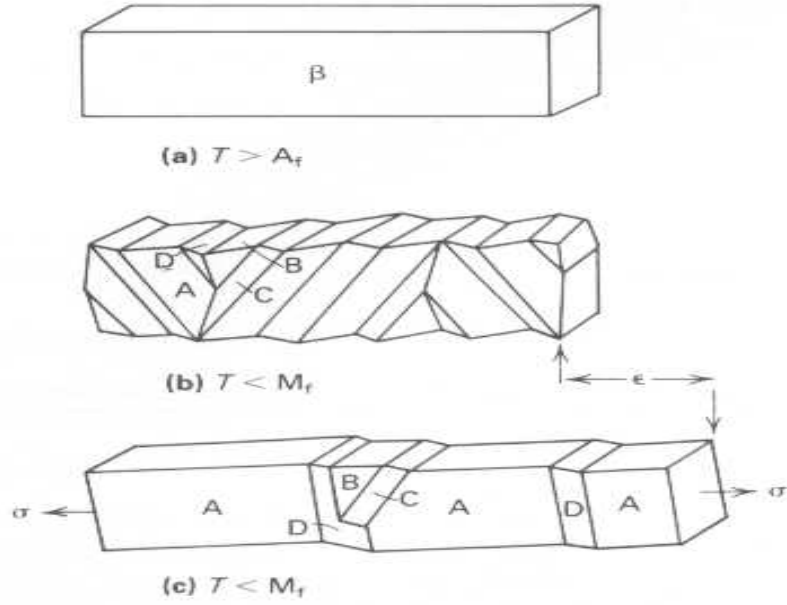


Şekil 2.7: Termoelastik martenzitik dönüşüm için basitleştirilmiş model[9].

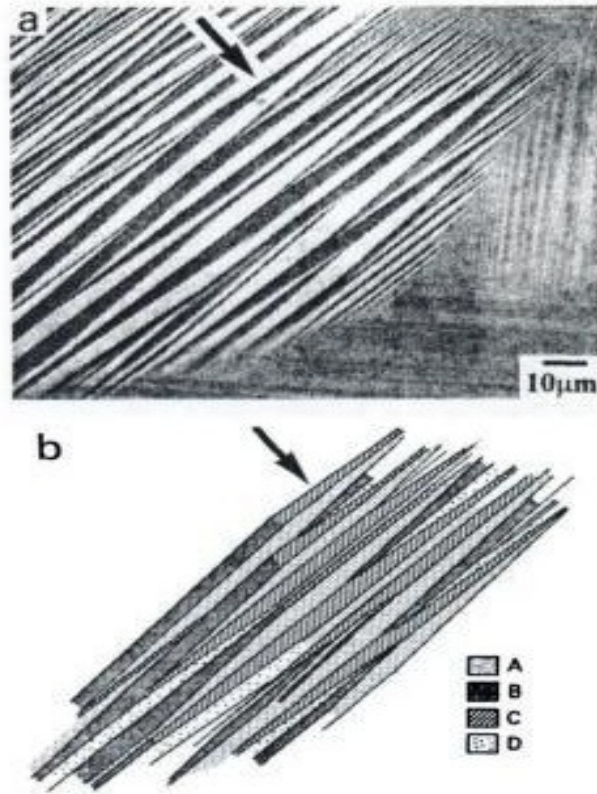
Gerilme nedenli martenzit oluşumu durumunda, ya da soğutma ile kendiliğinden yerleşmiş martenzit varyantlarına gerilme uygulanması durumunda, uygulanan gerilmeye en uygun yönelimdeki varyant en büyük şekil değişimini göstererek dengelenir ve konfigürasyona hakim olur[5]. Şekil 2.8’de gösterilen bu süreç ikizlenmenin bozulması veya martenzitin yeniden oryantasyonu olarak adlandırılabilir ve makroskopik bir gerinime neden olur. Soğutma ile kendiliğinden yerleşen martenzit varyantlarının tipik SEM görüntüsü ise Şekil 2.9’da gösterilmektedir.

Bütün martenzit varyantları ısıtma ile ostenite dönüşürken, orijinal yönelimleriyle (oryantasyon) dönüştüklerinden, ikizlenmenin bozulması sırasında oluşan gerinme ostenit bitiş sıcaklığına ısıtılarak geri kazanılabilir. Bu tek yönlü şekil hafıza etkisi olarak bilinir. Gerinme-gerilme diyagramı üzerinde Şekil 2.10’da gösterilmiştir.

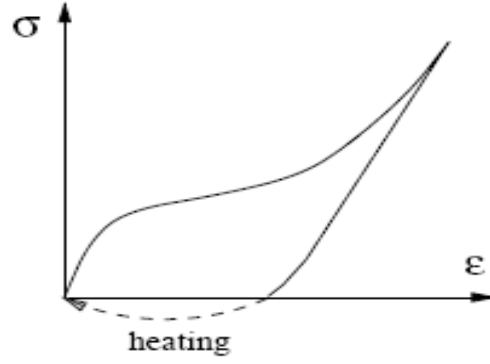
İki yönlü şekil hafıza etkisinde ise malzeme, hem ostenit fazdaki şeklini hem de martenzit fazdaki şeklini hatırlayabilir. Ancak iki yönlü ŞHE durumunda geri kazanılabilir gerinim tek yönlü ŞHE’nin yaklaşık yarısı kadardır (yaklaşık%4-5). İki yönlü ŞHE Şekil 2.11’de şematik olarak gösterilmiştir.



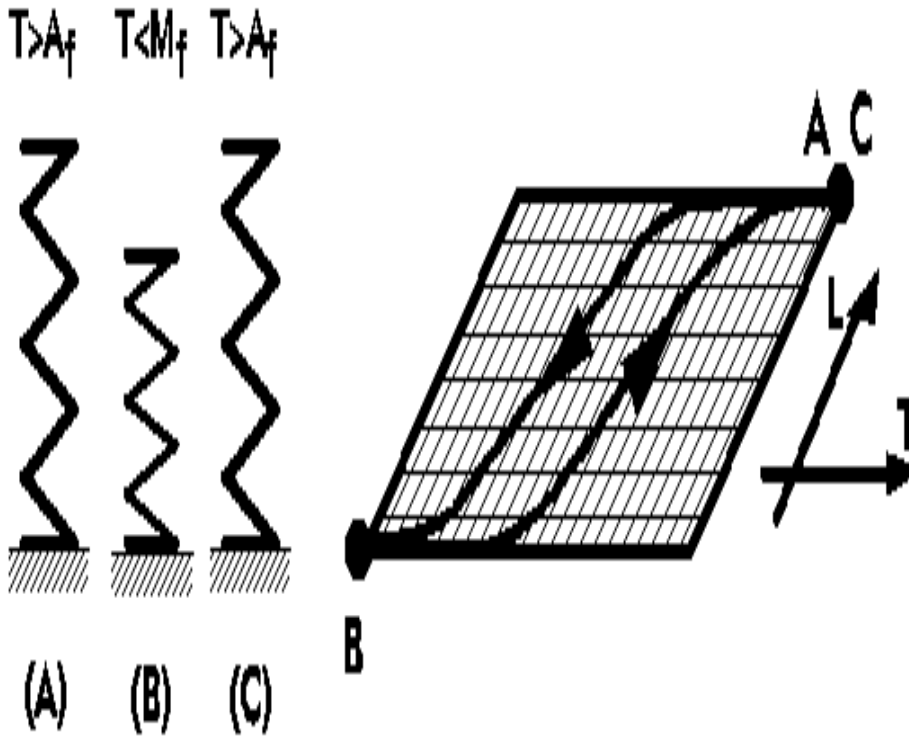
Şekil 2.8: a) Ostenit kristali b) Soğuma ile kendiliğinden yerleşen martenzit ikiz varyantları; A,B,C ve D. c) Gerilme uygulanması ile varyant A'nın dokuya hakim olması[3].



Şekil 2.9: a) Soğutma ile kendiliğinden yerleşen martenzit varyantlarının tipik SEM görüntüsü b) Dört farklı yerleşim düzlemiyle belirlenen varyantlar A,B,C ve D[9].



Şekil 2.10: Şekil Hafıza Etkisi[2].



Şekil 2.11: Çift yönlü şekil hafıza etkisi, malzeme M_f sıcaklığının altına ısıtılırken şekil değiştirir ve A_f sıcaklığına ısıtıldığında malzeme başlangıç şekline döner[10].

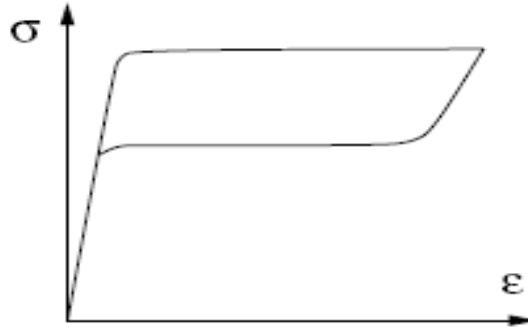
Tek yönlü ve çift yönlü şekil hafıza etkisi özel termomekanik işlemlerle malzemeye kazandırılır. Tek yönlü SHE, yükleme ile ikizlenmenin bozulması sırasında oluşan gerinmenin; ostenite dönüşüm sırasında, kristallerin orijinal ostenit yönelimine geri dönmesi sırasında toparlanması ile açıklanır[2,9,11]. Buna göre malzemeye şekil hafızası kazandırmak için esas olan ikizlenmenin bozulması sürecinin gerçekleşmesidir. Çift yönlü şekil hafıza etkisi ise hala daha tam olarak

açıklanamamaktadır çünkü bu durumda malzemeye ikiz yapıyı bozacak herhangi bir dış gerilme uygulanmamaktadır. Termomekanik işlemler sırasında oluşan iç gerilmeler ve ikinci faz partiküllerinin ikizlenmenin bozulması sürecini tetiklediğine inanılmaktadır[2,11].

Şekil hafıza etkisi sayesinde, faz dönüşümü sırasında, malzemenin orijinal şekline dönmesi engellenerek 700 MPa'a varan gerilmeler veya malzemenin şekil değiştirmesi ile sağlanan hareket sayesinde 5 j/g kadar enerji üretilebilir[10].

2.3 Süperelastik Davranış

NiTi ŞHA'ya M_s sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta gerilme uygulanması, martenzit fazının serbest enerjisini düşürerek, mevcut ostenit hacminin ikizlenme yolu ile ostenite dönüşümüne neden olur. Uygulanan gerilmenin ikincil bir etkisi olarak ikizlenmiş martenzit, neredeyse eş zamanlı olarak ikizlenmesi bozulmuş martenzite dönüşür. Yükün kaldırılmasıyla ikizlenmesi bozulmuş martenzit, başlangıçtaki yönelimi (oryantasyonu) ile ostenite dönüşür ve bu sayede ikizlenmenin bozulması sırasında ortaya çıkan gerinim toparlanır[1,2,9]. Şekil 2.12'de gerilme-gerinim diyagramı üzerinde süperelastik davranış gösterilmektedir.



Şekil 2.12: Süperelastik davranış[2].

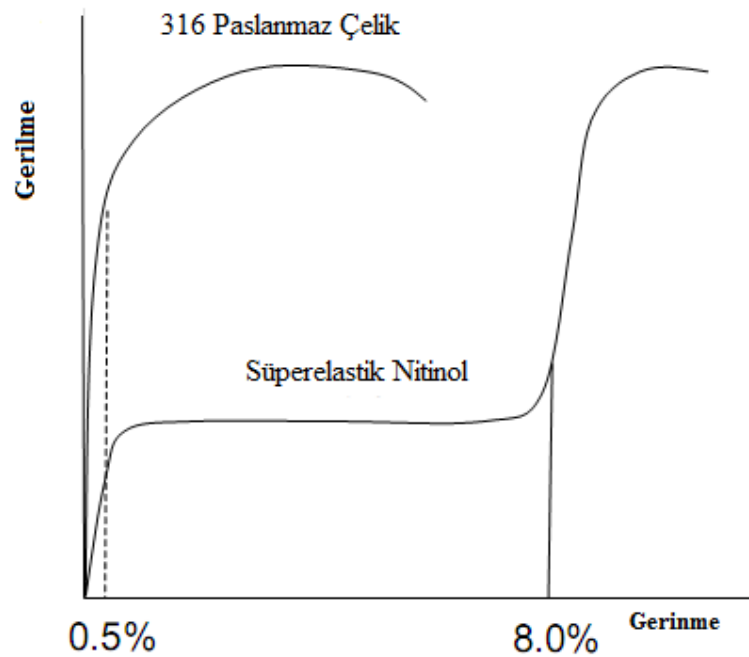
Yük etkisi ile gerçekleşen bu martenzitik dönüşüm “gerilme nedenli” (stres induced) martenzitik dönüşüm denir. Bu mekanizma ile kalıcı şekil değişimi olmadan geri kazanılabilen gerinim oranı yaklaşık %8 ile sınırlıdır.

Uygulamada ise bu özellikten faydalanmak için A_f sıcaklığı oda sıcaklığının altında bulunan alaşımlar tercih edilir. Buna örnek olarak A_f sıcaklığı -5 ila 10 °C arasında değişen Ni-Ti diş telleri verilebilir.

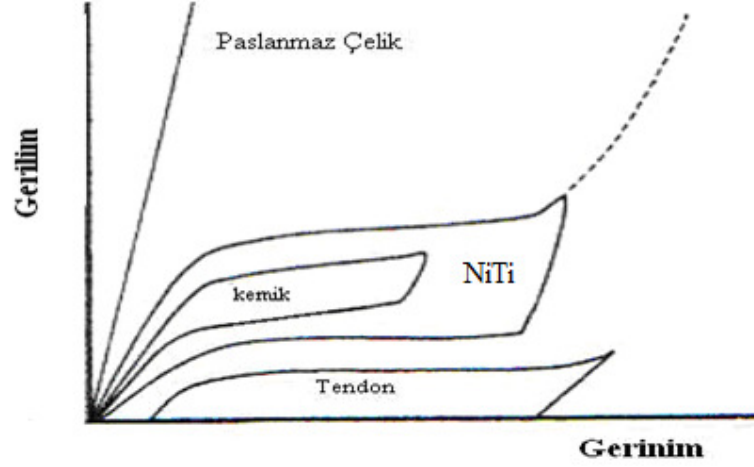
Gerilme etkisi ile martenzit elde edilebilecek sıcaklığın bir üst sınırı bulunmaktadır ve bu sıcaklık M_d sıcaklığı olarak adlandırılır. M_d sıcaklığının üzerinde malzeme deforme edildiğinde, ikizlenme ile martenzit dönüşümü için gerekli gerilim, kayma için gerekenden daha fazla olacaktır. Dolayısıyla, gerilme nedenli martenzitik dönüşümü sağlayabilmek için malzemenin sıcaklığı M_s ve M_d sıcaklıkları arasında olmalıdır[1].

Gerilme etkisiyle martenzitik dönüşüm için kaymanın olmaması gerekir. Bu yüzden kaymanın başladığı kritik gerilme değeri süperelastik davranışın gerçekleşmesinde son derece önemlidir. Termomekanik işlemler ile kaymayı başlatan kritik gerilme değeri artırılabilir.

Süperelastik NiTi alaşımlarının elastik uzamalarının paslanmaz çelik ve insan dokularıyla karşılaştırılması Şekil 2.13 ve Şekil 2.14’de gösterilmiştir.



Şekil 2.13: Paslanmaz çelik ve Nitinol'un elastik gerinim aralıklarının karşılaştırılması[12].

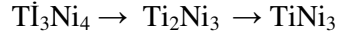


Şekil 2.14: Nitinol, paslanmaz çelik, kemik ve tendon dokusu için gerilme-gerinim ilişkileri[12].

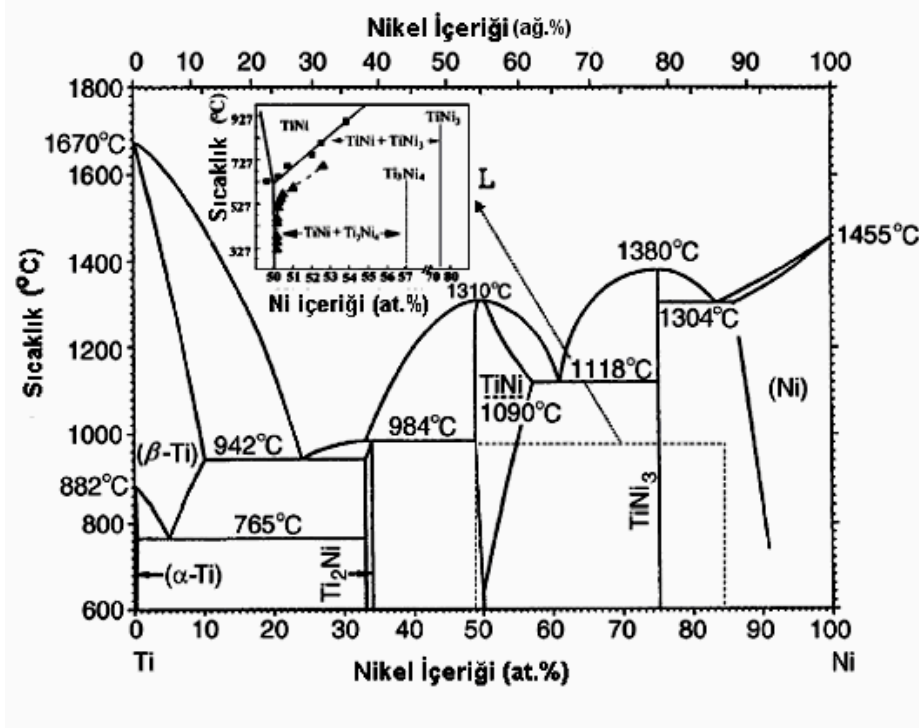
2.4 NiTi Faz Diyagramı

NiTi alaşım sisteminin faz diyagramı alaşımlara yapılacak ısı işlemler ve şekil hafıza özelliği ile süperelastik özelliğin geliştirilebilmesi açısından önemlidir. Ni-Ti ikili faz diyagramı Şekil 2.15'deki gibidir. Bu diyagramda bizim ilgilimiz Ti_2Ni ve $TiNi_3$ fazları ile sınırlanan bölge üzerinedir. Çünkü şekil hafızası ve süperelastik özellik atomik %50Ni ve civarındaki (yaklaşık $\pm 5\%$) bileşimlerdeki alaşımlar için geçerlidir. Faz diyagramının bu bölgesi yıllardır tartışmalara yol açmıştır. Ana problem $630\text{ }^{\circ}C$ de $TiNi \rightarrow Ti_2Ni + TiNi_3$ ötektoit bozunmasının gerçekleşip gerçekleşmediğine ve nikelce zengin bir alaşımın uygun şartlarda bir ısı işleme maruz bırakılmasıyla ortaya çıkan Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 fazları ile ilgilidir. Destekleyecek hiçbir kanıt olmadığından ötektoit reaksiyonun gerçekleşmediği kabul edilmiştir[11]. Yapılan bir çok araştırma ile belirlenmiş ve faz diyagramından görülebileceği üzere TiNi fazın Titanyum'ca zengin bölgeye sınırı neredeyse dikeydir yani çözünürlüğü çok düşüktür; Nikel'ce zengin kısımdaki sınır ise düşen sıcaklıkla beraber dikeyleşmekte ve çözünürlük $500^{\circ}C$ den aşağıda önemsiz düzeye gelmektedir[11].

Nikelce zengin bir alaşımın yaşlandırılması sırasında Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 yarı kararlı fazlarının çökeldiği görülmüştür (artan yaşlanma süresi ve/veya zamanı ile $TiNi_3$ kararlı fazı oluşana kadar). Yani yaşlanma sürecindeki dönüşümler aşağıdaki gibidir[7,11].



Bu dönüşümler ayrıca Şekil 2.16'da zaman sıcaklık dönüşüm diyagramında da özetlenmektedir. Bu diyagram aynı zamanda her bir çökeltinin var olabileceği üst sıcaklık sınırını da göstermektedir.



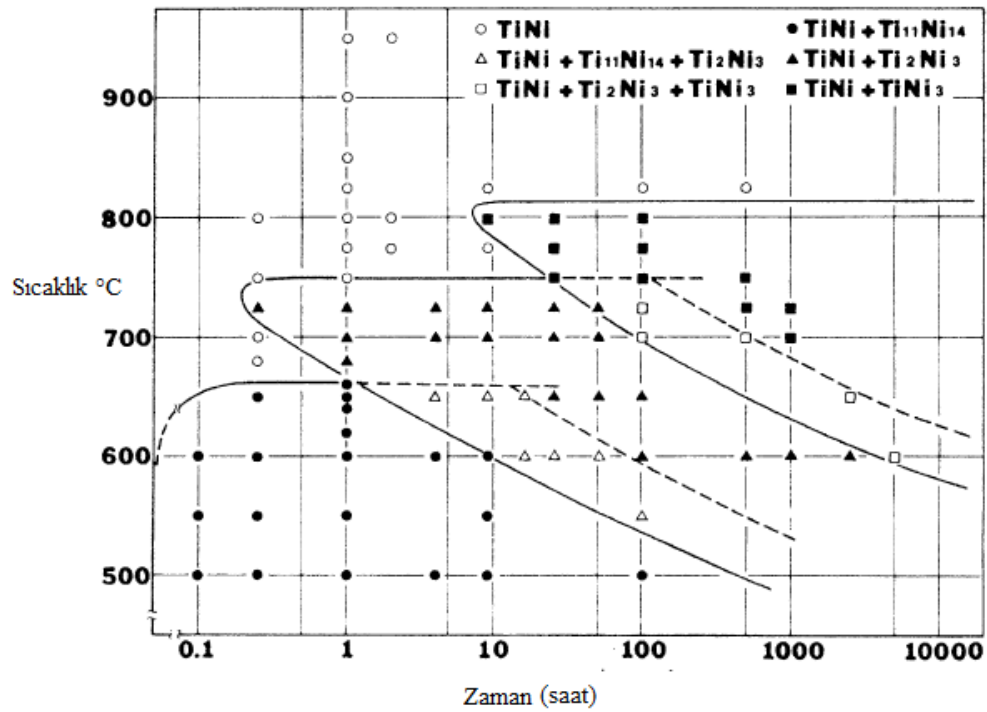
Şekil 2.15 NiTi ikili faz diyagramı [13].

Ni-Ti faz diyagramında atomca %50-%75 nikel oranının bulunduğu bölge üzerinde yapılan en son deneysel çalışmalar ısıtma işlemleri sürecinde yapıda Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluştuğunu göstermesi üzerine faz diyagramının bu bölgesi Şekil 2.15'de görüldüğü gibi Ti_3Ni_4 intermetalik yapıyı da gösterecek şekilde yeniden düzenlenmiştir.

NiTi alaşımların dönüşüm sıcaklıkları Ti/Ni oranı ile yakından ilişkilidir ve bileşimdeki at. %0.1 Nikel artışı ile yaklaşık olarak 10°C düşer. Ayrıca Titanyum oksijene çok haris olduğundan, sistemdeki O ve N gibi safsızlıklar $\text{Ti}_4\text{Ni}_2(\text{O},\text{N})_x$ gibi bileşikler oluşturarak matrisin Titanyumca fakirleşmesine ve sünekliğin düşmesine yol açarlar[4,14]. Karbon pota kullanılarak üretilen alaşımlar için ise genellikle karbon oranı at. %0.5'in altında olmakta ve karbon bünyede TiC veya Ti(C,N) formlarında bulunmaktadır[4].

Nikelce zengin alaşımların M_s sıcaklıkları bileşime çok hassas olmakla beraber bu durum Titanyumca zengin alaşımlar için geçerli değildir; çünkü Ti-zengin çökeltiler matris kompozisyonunun değişmesini oldukça güçleştirirler[14].

Nikel oranı yüksek alaşımları 300-550°C sıcaklık aralığında ısıtılma tabi tutmak Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşmasını sağlayarak matrisin Nikelce fakirleşmesine ve dönüşüm sıcaklığının yükselmesine neden olur (Ni oranı >at%50.5Ni alaşımlar için). Daha düşük oranda Nikel içeren alaşımlar için ise soğuk deformasyon sonrası kristalleşme sıcaklığı altında tavlama mekanik özellikleri ve şekil hafıza özelliklerini geliştirir[14].

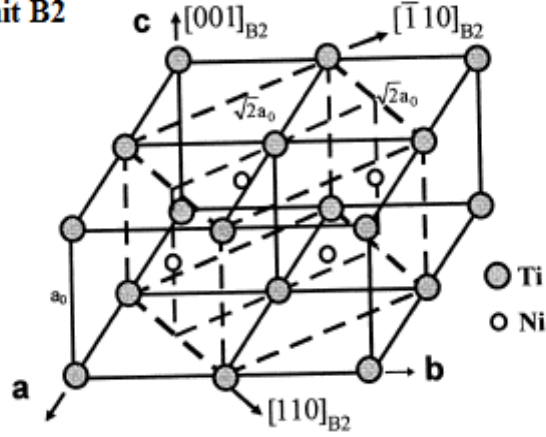


Şekil 2.16: Ti-52Ni Alaşımının sıcaklık-zaman-dönüşüm diyagramı[13].

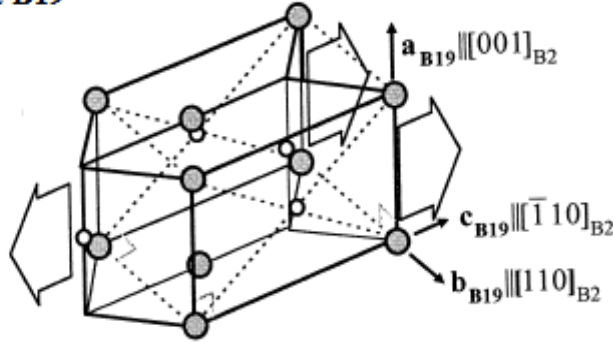
2.5 NiTi Alaşımlarının Kristal Yapısı ve Faz Dönüşümleri

Nikel-titanyum alaşımının kafes yapısı östenit fazda (ana faz) iken kübik, martenzit fazda iken monoklinik' dir. Östenit fazın (KYM) kafes parametresi; $a_0=0,3015$ nm'dir. Martenzit fazın kafes parametreleri ise; $a=0,2889$ nm, $b=0,4120$ nm, $c=0,4622$ nm ve $\beta=96.8^\circ$ dir. NiTi alaşımlardaki termoelastik martenzitik dönüşümün temel ilkeleri Bölüm 2.2'de anlatıldığından burada tekrar değinilmeyecektir.

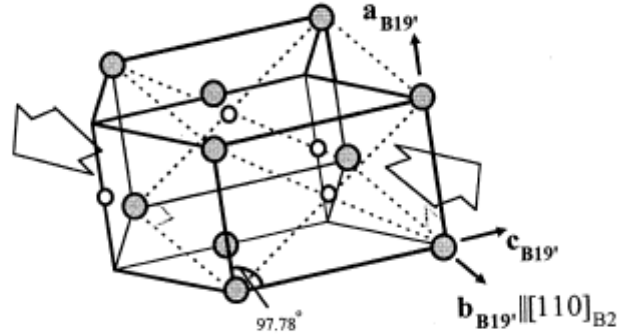
a) Ostenit B2



b) Martenzit B19
(R Fazı)



c) Martenzit B19'

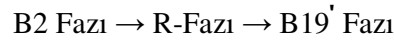


Şekil 2.17: Anafaz(B2) ve martenzitin iki çeşidi (B19 ve B19') arasındaki yapısal ilişki. a) sıkı paket ve temel düzlemler kesikli çizgiyle gösterilmiştir. b) temel düzlemlerdeki kayma gerilmesiyle oluşan ortorombik martenzit B19 c) temel düzlemlerde olmayan bir kayma gerilmesiyle oluşan B19' martenzit(B19 ile arasındaki fark β açısıdır)[7].

NiTi alaşımların ana faz (ostenit) yapısı B2 düzenindedir. İkili Ni-Ti martenzitin kristal yapısı ise 1961'de keşfedildiğinden beri tartışılmaktadır. Ancak sonuçta tek kristalin x ışını difraksiyon yöntemi ile analizi sayesinde uzay kümesinin $P2_1/m$ olduğu ve monoklinik birim kafese sahip olduğu anlaşılmıştır. Yapı Şekil 2.17'de gösterilmiştir. İlginç olarak monoklinik martenzit, sıkı paketlenmiş düzlemlerin uzun

periyot istiflenme düzeninde olduğu, β -faz alaşımların martenzit yapısından farklıdır. Ni-Ti alaşımlar genellikle β -faz alaşım olarak nitelendirilmesine rağmen elektron/atom oranının (e/a) β -faz için öngörülen 1,5'ten uzak olması nedeniyle aslında böyle nitelendirilmeleri uygun değildir[7].

Titanyum oranı fazla ya da tamamen kristalize eş atomlu alaşımlar kübik B2 fazından (ostenit) monoklinik B19' fazına (martenzit) tek basamaklı dönüşüm sergilerler Bazı üçlü alaşımlar, Nikel oranı fazla alaşımlar ve termomekank işlemler görmüş eş atomlu alaşımlar ise iki aşağıdaki gibi bir 2 basamaklı dönüşüm sergilerler[7,14].

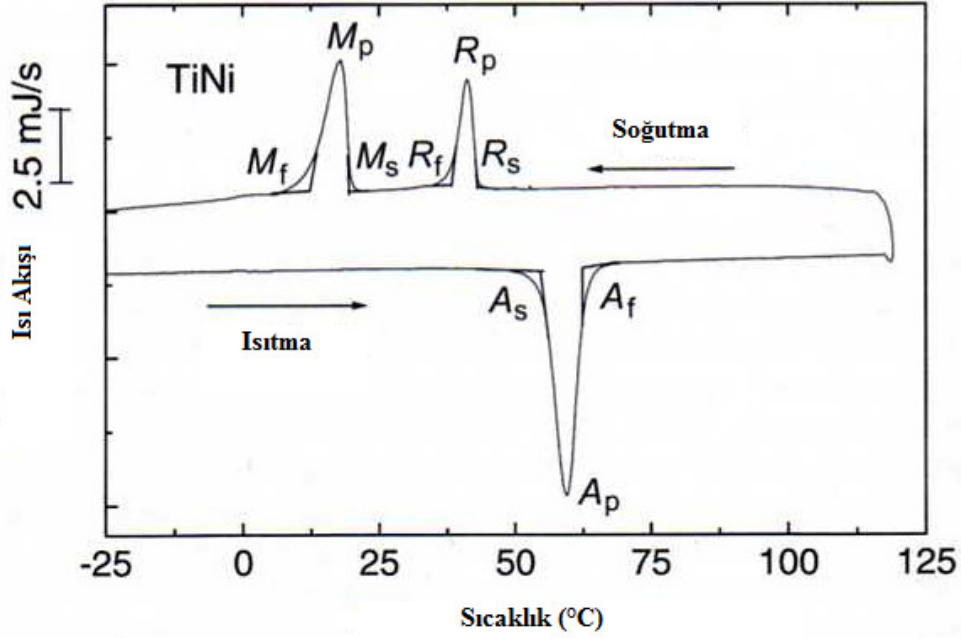


R-fazı dönüşümünde kafes kübikten, rombohedral yapıya dönüşür. R faz (rombohedral) kafesi, kübik kafesin $\langle 111 \rangle_{B2}$ boyunca uzamasıyla elde edilir. Düşük bir dönüşüm histerisine ($\sim 2^\circ\text{C}$) neden olduğundan bu fazın ortaya çıkması aktüatör (eyleyici) uygulamaları için çok kullanışlıdır. Bu yapı da uzun süre tartışmalara neden olmuş ancak X ışınları difraksiyonu ile R fazı varlığı kesinleştirilmiştir. R fazın uzay kümesi P_3 olup ve Au-Cd alaşımlarındaki martenzite benzerdir[7].

R-fazı dönüşümü sergileyen bir NiTi alaşıma ait tipik DSC (diferansiyel Taramalı Kalorimetre) grafiği Şekil 2.18'de gösterilmektedir. Bu alaşımın soğutulması M_s ve M_f sıcaklıkları arasında kesintiye uğratılıp akabinde ısıtılacak olursa, R-fazı içeren iki aşamalı dönüşüm ısıtma esnasında da gözlemlenir[14].

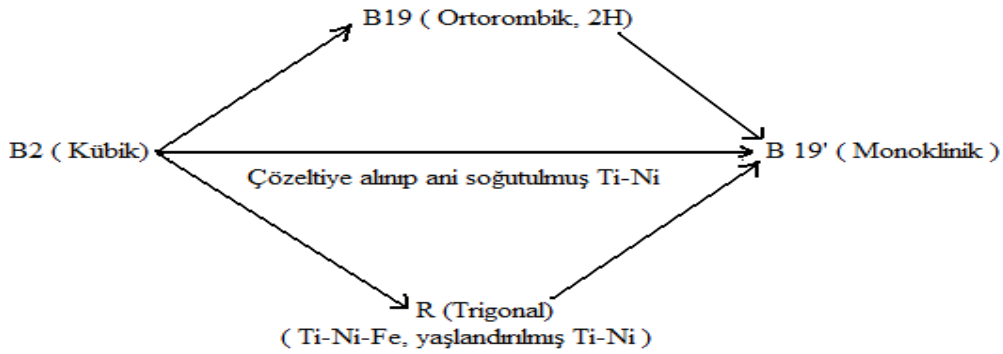
Aktüatör uygulamalarında R fazı oluşturmak için yapılan ısı işlemler ise şunlardır:

- Alaşıma soğuk şekil verme sonrasında $400\text{-}500^\circ\text{C}$ arasında tavlama işlemi yapmak
- Atomca nikel oranının %50.5 ve daha fazla olduğu bölgeye $900\text{-}1050^\circ\text{C}$ arasında çözeltiye alma işlemini takiben $400\text{-}500^\circ\text{C}$ arasında yaşlandırma işlemi yapmak.



Şekil 2.18: Eş atomlu NiTi alaşıma ait DSC grafiği; alaşım %20 soğuk deforme edilip 823K sıcaklıkta 10 dakika tavlınmıştır[15].

R-fazı bazı durumlarda B19 yapı yerine trigonal yapıda gözlemlenebilir. Trigonal fazı da içeren bir dönüşüm sınıflandırması Şekil 2.19’da gösterilmektedir.



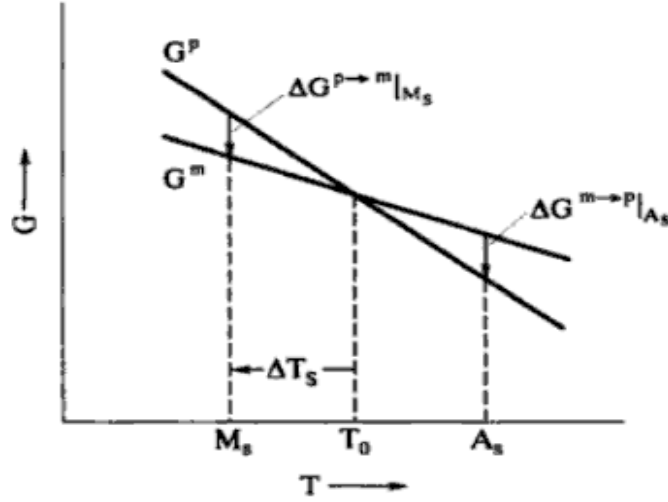
Şekil 2.19: NiTi alaşımlarında görülen üç farklı faz değişim yolu[11].

NiTi alaşımlardaki faz dönüşümlerinin temel termodinamik eşitlikleri ise aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (1)$$

Burada ΔG_c : kafes yapısı değişikliktan kaynaklanan kimyasal enerjiyi, ΔG_s : yüzey enerjisini, ΔG_e : martenzit kafesi etrafında oluşan elastik enerjiyi gösterir. ΔG_e ise ΔG_s ve ΔG_e terimlerinin toplamından oluşan kimyasal olmayan serbest enerjidir[8].

Ostenit ve martenzit fazlarının serbest enerji eğrileri ise Şekil 2.20’de gösterilmektedir. Burada aşırı soğutma martenzitin çekirdeklenmesi için gerektiği gibi, M_s ve M_f sıcaklıkları aynı değerde olmadığından martenzit çekirdeklerinin büyümesi için de gerekmektedir. Aksi takdirde martenzit çevresindeki elastik enerji çekirdeklerin büyümesine engel olacaktır[9].



Şekil 2.20: Ostenit ve martenzit için serbest enerji eğrileri ve onların M_s ve A_f sıcaklıklarıyla olan ilişkileri; ΔT_s dönüşüm için gerekli aşırı soğutma [9].

2.5.1 Dönüşüm sıcaklıklarının karakterizasyonu

Şekil hafızalı alaşımlarda dönüşüm karakteristiklerini belirlemede kullanılan dört ana yöntem vardır ve genel olarak önem teşkil etmeyen farklı yöntemlerden bahsedilebilir.

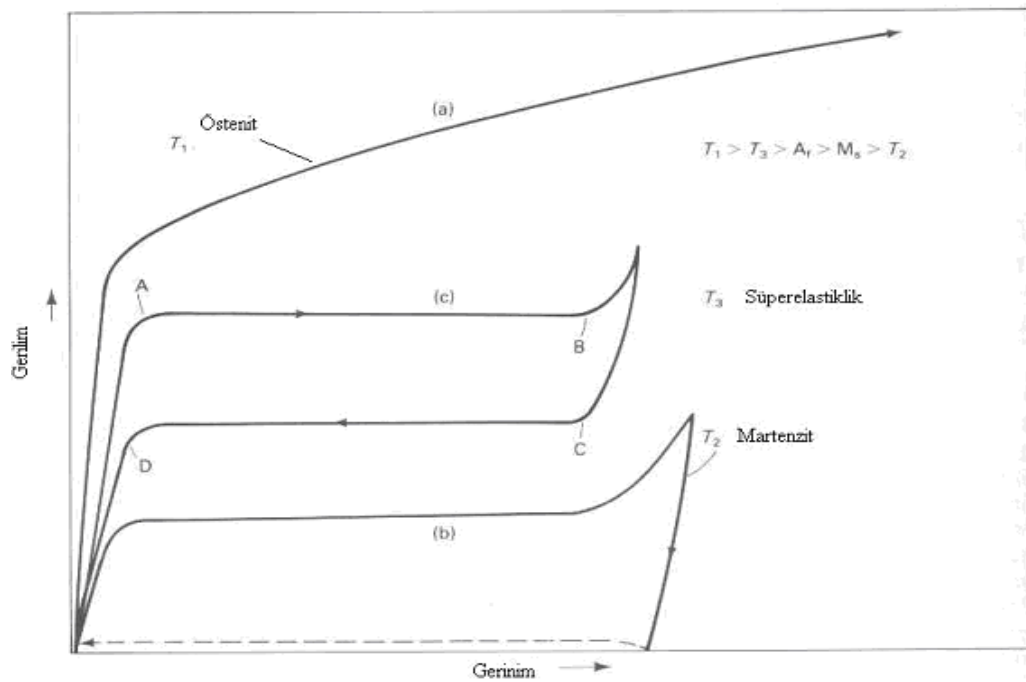
En kullanışlı yöntem diferansiyel taramalı kalorimetredir (DSC). Bu teknikte dönüşüm sıcaklıkları arasında ısıtılıp soğutulan küçük bir numunenin absorbe ettiği ve dışarı saldıgı ısı ölçülür. Şekil 2.18 DSC testi analizlerine dayanan bir örnektir. Genelde birkaç miligramlık küçük numuneler kullanılır ve gerilim uygulaması yoktur. Faz değişimlerinin başlangıç ve sonlarında malzemenin ısı absorbe etmesi ve salmasına göre oluşan her yöndeki endotermik ve ekzotermik pikler kolayca ölçülür.

İkinci önemli bir yöntem de malzemenin soğutma ve ısıtma sırasındaki dayancını ölçmektir. Şekil hafızalı alaşımlar dönüşüm sıcaklığının üzerinde ilginç oranda dayanç değişimi sergilerler. Bu değişimler mekanik özellikler ve faz değişimleriyle ilişkilendirilse de her zaman çok başarılı sonuçlar elde edilmemektedir. Bu yüzden

alaşımın dayancı başlı başına bir olgu olarak ölçülmekte fakat alaşımları birbirleri ile kıyaslama da pek kullanılmamaktadırlar.

Mekanik olarak bir şekil hafızalı alaşımı karakterize etmenin yaygın bir yolu da, uygun bir numune hazırlayıp, numuneye sabit bir gerilim uygulamak ve dönüşüm sıcaklıklarından geçen bir ısı çevrime tabi tutmaktır. Şekil 2.21 böyle bir testten alınan sonuçlara dayanmaktadır. Bu testten elde edilen M_s ve A_f gibi dönüşüm noktaları DSC testi ile elde edilenlerden biraz daha yüksektir. Bunun nedeni DSC testinde numuneye gerilim uygulanmaması ve gerilim nedenli dönüşüm olmamasıdır. Bu test mekanik araçlarda şekil hafıza uygulaması gerektiren parçaların özelliklerini belirlemekte kullanılır. Dezavantajları ise numune hazırlamanın zorluğu ve sonuçların testin yapılışına çok hassas olmasıdır.

Son olarak gerilim-gerinim özellikleri farklı sıcaklıklarda (dönüşüm sıcaklıkları da dahil) yapılan standart bir çekme testi ile ölçülür ve elde edilen sonuçlardan dönüşüm sıcaklık aralığı tayin edilebilir.



Şekil 2.21 Dönüşüme bağlı olarak farklı sıcaklıklarda tipik gerilim-gerinim eğrisi. a) östenit, b)martenzit, c) süperelastik davranış[3].

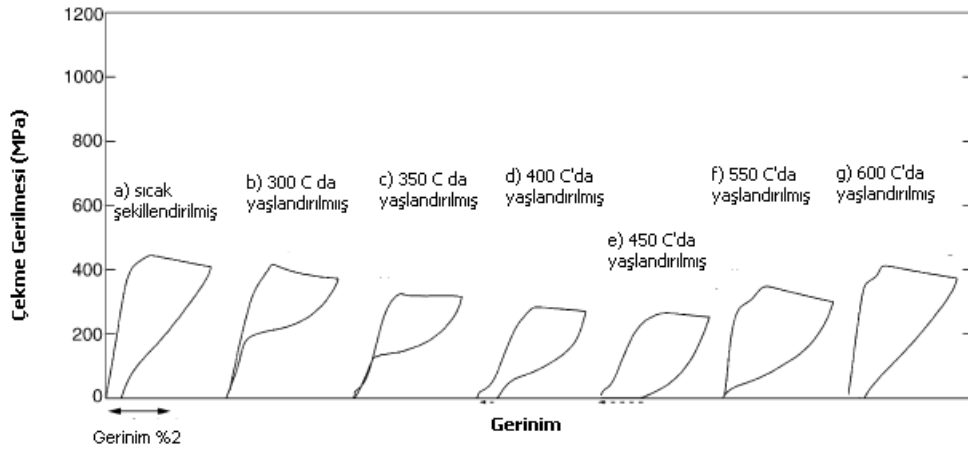
2.6 Isıl İşlemlerin Etkisi

Nikelce biraz zengin Ti-50.9Ni gibi bir alaşımda yaşlandırmanın dönüşüm sıcaklığını etkileyen Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşmasına neden olduğu bilinir. Ti_3Ni_4 partiküllerin boyutu ve koherantlığından etkilenen iç gerilmeler ve matrisin nikelce fakirleşmesi dönüşüm sıcaklığını değiştirir. Daha da ilerisi, yaşlanmadan doğan iç gerilmeler Rombohedral R-fazının oluşumunu kolaylaştırır. Esas olarak çökeltiler ve dislokasyonlar martenzit oluşumuna bir enerji engeli oluştururlar ve R-fazını düşük enerjili bir alternatif yaparlar. İlginç olarak R-fazının Ti_3Ni_4 çökeltileri etrafında çekirdeklendiği görülmüştür[16,17]

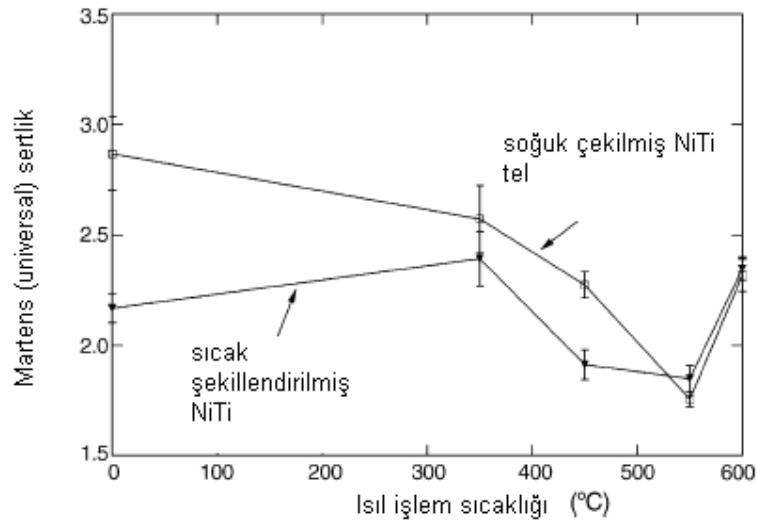
Ti_3Ni_4 çökeltilerinin yarattığı iç gerilmeler gerilme-gerinim davranışını da etkiler. Koherant Ti_3Ni_4 çökeltiler plastik akma için gerekli gerilimi artırdığı gibi martenzit dönüşümü için gerekli gerilimi de düşürürler. Esas olarak, çökeltilerden dolayı gerilme yığılması olan alanlar, uygulanan dış gerilmenin etkisiyle faz dönüşümü için seçili yerler olurlar[16,17].

Sıcak veya soğuk şekil verme tipik olarak dislokasyon yoğunluğunu artırır. Bu oluşan dislokasyonlar da reoryantasyon işlemi engelleyerek martenzit dönüşümünü zorlaştırır ve martenzitik dönüşüm için gerekli kritik gerilme miktarı artar. 600°C üzerindeki işlemlerde ise yeniden kristalleşmeye bağlı olarak dislokasyon azalmasından dolayı durum tam tersi olur.

Şekil 2.22’de sıcak şekil verilmiş Ti- ağırlıkça%55,7Ni alaşımı için farklı sıcaklıklarda yaşlandırma sonrası elde edilmiş çekme gerilmesi - gerinim diyagramları gösterilmektedir. 600 °C civarında yaşlandırılmış parçanın gerinimi ısıtma etkisi ile tamamen toparlayamadığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 2.23’de sıcak ve soğuk şekillendirilmiş NiTi parçaların Martens cinsinden sertlikleri yaşlandırma sıcaklığına bağlı olarak verilmiştir. Sıcak şekillendirilmiş NiTi alaşımlarda mikroyapıdaki temel değişim ısıl işleme bağlı olarak Ti_3Ni_4 partiküllerin büyümesi ile ilgilidir[17]. Bu çökeltilerin boyutu ve koherantlığı direk olarak gerinim davranışlarını etkilemektedir. Özellikle, koherant çökeltilerin neden olduğu iç gerilmeler, izotermal martenzit dönüşüm gerilimini ve M_s sıcaklığını düşürürler. Isıl işlemin bir sonucu olarak sıcak şekillendirilmiş NiTi alaşımlar mekanik özellikler açısından çeşitlilik sergilerler.



Şekil 2.22: Sıcak şekillendirilmiş NiTi alaşımın, oda sıcaklığındaki izotermal çekme gerilmesi-gerinim ilişkisi (25 °C): a) sadece sıcak şekillendirilmiş, b) 300 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşılandırılmış, c) 350 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşılandırılmış, d) 400 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşılandırılmış, e) 450 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşılandırılmış, f) 550 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşılandırılmış, g) 600 °C sıcaklıkta 1,5 saat yaşılandırılmış [17].



Şekil 2.23: NiTi alaşımlar için ısıt işlem sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Martens sertlik değerleri [17].

Soğuk çekilmiş NiTi teller ise yüksek dislokasyon yoğunluğuna sahiptir ve bünyede artık martenzit bulundurur. Bunlara uygulanan ısıt işlem mikroyapıyı iki şekilde değiştirir; dislokasyonların yok edilmesi ve çökeltilerin büyümesi. Soğuk çekilmiş NiTi tellere uygulanan ısıt işlem mekanik özellikleri, artık martenzit varlığı ve yüksek dislokasyon yoğunluğuna rağmen, sıcak şekillendirilmiş NiTi parçalara

benzer şekilde etkiler. Bu da çökeltilerin mekanik özellikler üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu gösterir[17].

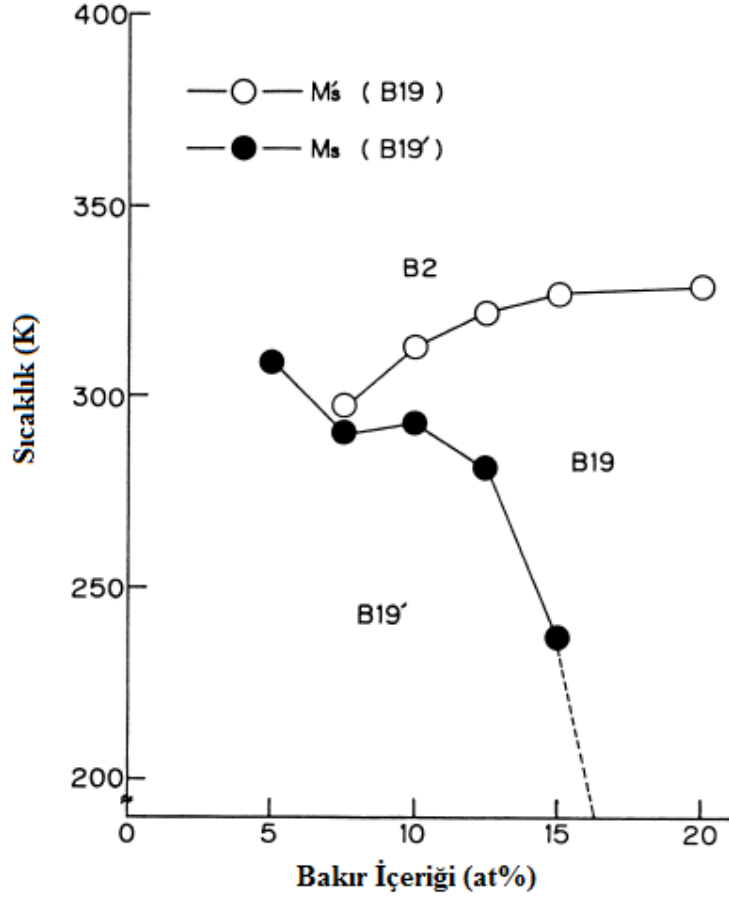
Küçük partiküllerin, sertliği en yükseğe çıkarmasına rağmen Ti_3Ni_4 çökeltilerin boyutça büyümesi martenzitik dönüşüm için gerekli gerilimi en aza indirmektedir. Ayrıca yüksek dislokasyon yoğunluğu plastik akmayı engellemede küçük partiküller kadar etkilidir ve sertliği artırır ama aynı zamanda dislokasyonlar gerilme nedenli martenzit dönüşümünü engeller.

2.7 Ni-Ti-X Üçlü Alaşımları

Nikel-titanyum alaşımlarına üçüncü bir element ilavesi faz dönüşümlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Genel olarak Cr, Mn, Fe, V, Nb ve Co ilavesi M_s sıcaklığını düşürürken, Au, Pt, Pd, Hf, ve Zr ilaveleri ise M_s sıcaklığını yükseltir[4]. Dönüşüm sıcaklığını, fiziksel özellikleri yada mekanik özellikleri değiştirmek için geliştirilen çeşitli alaşımlar arasında Ti-(50-X)Ni-XCu ve Ti-Ni-Nb alaşımları bir hayli ilgi çekmiştir.

Cu ilavesi Şekil 2.24'de görüldüğü üzere çeşitli etkilere yol açar. İlk olarak, bakır içeriğindeki değişim ile dönüşüm sıcaklıklarında kayda değer bir değişim olmaz.. ikinci olarak; dönüşüm tipi artan bakır içeriğiyle değişir; atomca $Cu \leq 7,5$ için $B2 \rightarrow B19'$, $7,5 \leq Cu \leq 15$ için $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$, $Cu \geq 15$ için $B2 \rightarrow B19$ olarak dönüşümleri gerçekleşir. $B2 \rightarrow B19$ dönüşümü, $B2 \rightarrow B19'$ dönüşümünden daha küçük bir dönüşüm histerisisi gerektirir[7]. Yani dönüşüm histerisisi artan bakır içeriği ile ters orantılıdır. Buna göre Ni-Ti-Cu alaşımları aktüatör uygulamaları için kullanışlıdır. Daha önce anlatılan R-fazı en küçük sıcaklık histerisisine yol açar ama R-fazı varlığı durumunda şekil hafızalı gerinim düşüktür, Ti-Ni-Cu alaşımları daha yüksek oranda şekil hafızalı gerinim ve R-fazı dönüşümü sergileyen ikili Ni-Ti alaşımlara göre çok az yüksek dönüşüm histerisisi sergilerler.

Yukarıda anlatıldığı gibi şekil hafızalı alaşımlar aktüatör (eyleyici) uygulamalarında kullanıldığında düşük dönüşüm histerisisi istenir. Fakat birleşim elemanı olarak kullanıldıklarında daha yüksek bir dönüşüm histerisisi daha iyidir, çünkü martenzit fazda deforme edilen elemanlar oda sıcaklığında kolayca depolanabilir. Buna göre Ti-Ni-Nb alaşımları en kullanışlılardır, çünkü A_s sıcaklıkları alaşım martenzit fazda deforme edildiği zaman bir hayli yükselir.



Şekil 2.24: Ti-(50-X)Ni-XCu alaşımlarında bakır içeriğinin martenzitik dönüşüm sıcaklığına etkisi[7].

Ni-Ti alaşımların X ışınlarıyla görülebilirliği düşüktür. Ayrıca yüksek nikel oranı insan vücudu için toksik etki yaratmaktadır. Bu yüzden medikal uygulamalarda Ni-Ti alaşımların biyo uyumluluğunu ve X ışınlarıyla görülebilirliğini artırmak için üçlü alaşımlar kullanılmaktadır. Tantalum elementi yapay kalp kapakçıklarında, dizlerde ve eklem bağlantıları gibi yerlerde yüksek biyo uyumluluğu ve X ışınları görülebilirliği yüzünden kullanılmaktadır. Dolayısıyla Ni-Ti şekil hafıza alaşımların medikal uygulamalarında ilk seçilen üçüncü alaşım elementi Tantalum olmuştur[18].

$Ni_{50}Ti_{45}Ta_5$ alaşımında belirli bir ısıl çevrim sonunda, dönüşüm sıcaklıklarının düşüşü aynı ısıl çevrime maruz kalan ikili NiTi alaşımına göre daha fazla olmaktadır. Bu durum Ta içeren alaşımda daha fazla ikinci faz partikülünün bulunması ve dolayısıyla daha fazla iç gerilme varlığıyla ilişkilendirilmiştir[18].

2.8 NiTi Alaşımlarının Üretim Yöntemleri

Alaşımların üretiminde öncelikli olarak %99,5'ten daha yüksek ticari saflıkta titanyum ve nikel kullanılması gerekir. Ergimiş titanyum, oksijene karşı çok hassas olduğundan dolayı Ni-Ti alaşımlar yüksek vakum ortamında veya asal gaz atmosferinde eritilmelidir. Pota malzemesi olarak grafit veya kalsiyumoksit tercih edilir. Alüminyum oksit veya magnezyum oksit uygun değildirler, çünkü potada bulunan oksijen erimiş alaşıma bulaşmaktadır. Grafit pota kullanılması durumunda, oksijen kirlenmesi ihmal edilebilir düzeyde olur, fakat bu sefer de karbon kontaminasyonu dikkate alınmalıdır. Ergime sıcaklığı 1723 Kelvin'den yüksek olan alaşımlar için grafit pota kullanımı uygun değildir. Ancak eş atomlu Ni-Ti alaşımların ergime noktası 1510 K dolaylarındadır. Karbon potada eritilerek uygun olarak hazırlanan ingotlar 200-500 ppm arasında karbon içerir. Bu seviyedeki karbon safsızlığı alaşımların şekil hafıza özelliklerini etkilemez[1].

Döküm yöntemine alternatif olarak, sinterlemenin yine vakum veya asal gaz ortamında yapılması koşuluyla toz metalurjisi teknikleri de kullanılabilir. Çizelge 2.4 Ni-Ti alaşımları için genel üretim akış şemasını göstermektedir[1].

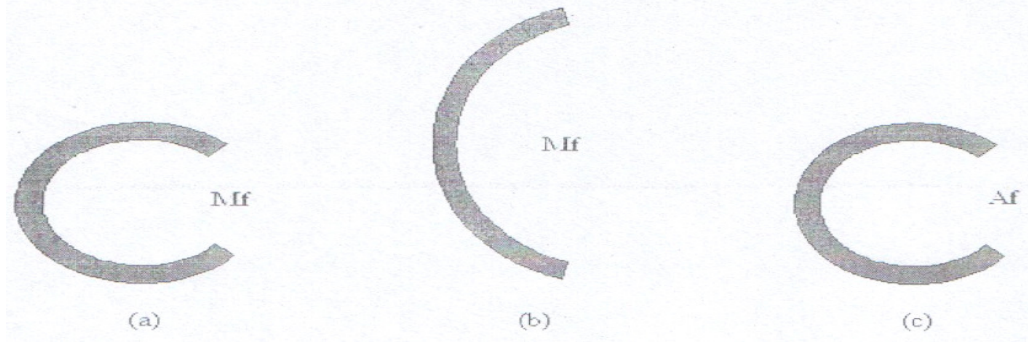
Çizelge 2.4: NiTi alaşımlarının üretim yöntemleri

Döküm Yöntemiyle Üretim	Toz metalurjisi ile Üretim
Sıcak/Soğuk Şekil Verme	
Isıl İşlemler	
Şekil Hafıza Eğitimi	

2.9 Şekil Hafıza Eğitimi

İstenilen bir şeklin, alaşıma hafızalandırılması için, kesinlikle ısıl işlemler ve yükleme işlemlerinden oluşan termomekanik bir şekil hafıza eğitimi gereklidir. Birincil olarak bir NiTi alaşımına tek yönlü şekil hafıza özelliği kazandırmak için, alaşım martenzit fazda hafızaya kazandırılmak istenen şekle deforme edilir. Daha sonra alaşım deformasyon öncesi şekline geri dönmesini engelleyecek bir kalıp ya da bir düzeneğin içinde 500-600°C sıcaklığı civarında bir sıcaklığa ısıtılır. Burada bir süre tavlanan alaşım kalıp içindeyken su verilerek soğutulur. Kalıptan çıkartılan alaşım bu yeni şeklini tek yönlü olarak hafızasına

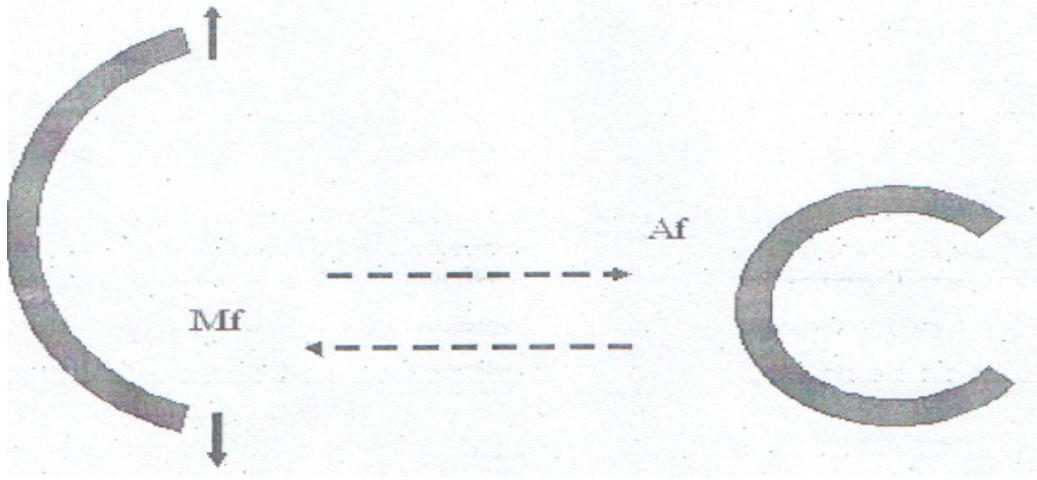
kazanmıştır[1]. Yani artık bu alaşım M_f sıcaklığı altında deforme edilip A_f sıcaklığı üstüne ısıtılırsa bu hafızalandırılmış şekline dönecektir. Örnek olarak Şekil 2.25’de “C” şekline deforme edilip, kalıba alınmış ve 500-600°C arasında tavlanarak “C” şekli hafızasına kazandırılmış bir alaşımın tek yönlü şekil hafıza özelliği gösterilmektedir.



Şekil 2.25: a) belirli bir şekle hafızalandırılmış alaşım, b) alaşımın M_f sıcaklığı altında deforme edilmesi, c) alaşımın ostenit fazına ısıtılarak hafızadaki şekline dönmesi[1].

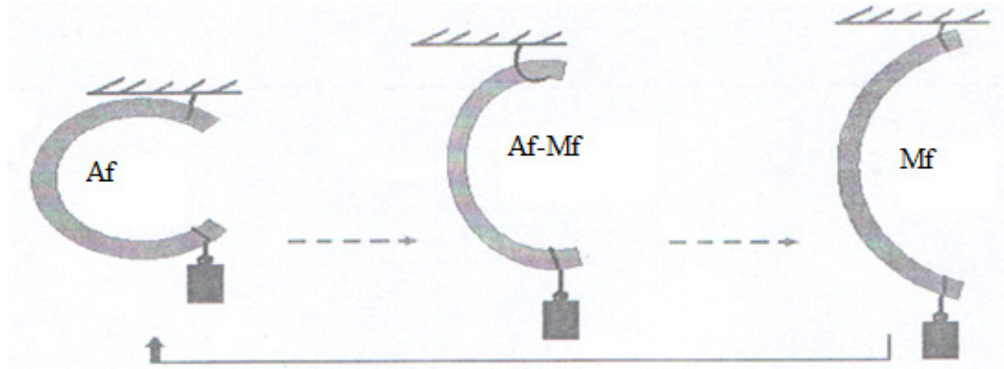
Çift yönlü şekil hafıza eğitimi ise tek yönlü şekil hafızası kazandırılmış bir alaşıma uygulanır. Ancak bu işlemden önce, yarattığı iç gerilmeler ile çift yönlü şekil hafızası üzerinde önemli etkisi olduğu bilinen Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluşturulması için alaşım 550°C’nin altında yaşlandırma ısı işlemine tabi tutulmalıdır[1]. Daha sonra işlemler martenzit fazda veya ostenit fazda deformasyon ile alaşımın ikinci şekli hafızaya kazandırılır.

Tek yönlü olarak bir şekil hafızasına işlenmiş bir alaşım martenzit fazda istenilen ikinci şekil doğrultusunda deforme edilip ostenit faza ısıtılırsa hafızaya işlenmiş şekline döner. Martenzit fazdaki deformasyonlar aynı yönde tekrarlandığında, alaşıma bu yönde de hareket yeteneği kazandırılmış olur. Şekil 2.26’da “C” şekli hafızasına kazandırılmış alaşım deformasyonla düz hale getirildikten sonra ostenit faz sıcaklığına ısıtılıp tekrar “C” şekline dönüştürülmüş ve bu işlem tekrarlanmıştır. Sonuçta; alaşım ostenit faza geçerken “C” şekline; soğuyarak martenzit faza geçerken kendiliğinden, martenzit fazdaki deformasyonlar yönünde şeklini değiştirir. Buna çift yönlü şekil hafıza davranışının martenzitik fazda deformasyona uğratarak kazandırılması tekniği denir.



Şekil 2.26: Martenzit fazda deformasyonlar ile çift yönlü şekil hafızası kazandırılmış alaşım[1].

Ostenit fazda deformasyon yönteminde ise ilk şekli hafızalandırılmış alaşım Ostenit faz sıcaklığına ısıtılır ve alaşıma kazandırılmak istenen ikinci şekil yönünde bir yük uygulanarak alaşım oda sıcaklığında soğutulur. Bu işlemin üçüncü tekrarından sonra alaşım çift yönlü şekil hafızası kazanmış olur[1]. Bu teknik Şekil 2.27’de gösterilmiştir. Bu teknik birinci teknikten daha etkili olarak değerlendirilmekte ve özellikle tel ve levha alaşımların ikinci şeklini daha belirgin bir şekilde kazandığı bildirilmektedir[1].



Şekil 2.27: Ostenit fazda deformasyon yöntemi ile çift yönlü şekil hafızasının kazandırılması[1].

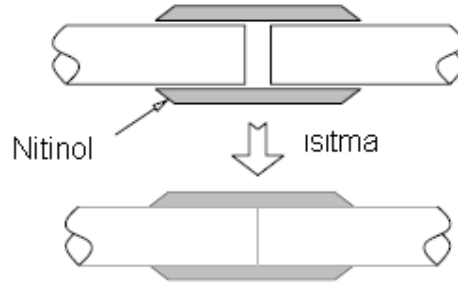
2.10 NiTi Şekil Hafızalı Alaşımlarının Uygulamaları

Nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımlar eşsiz termomekanik özelliklerinden ötürü geniş uygulama alanları bulmuşlardır. En basit başarılı Nitinol uygulamalarına örnek olarak gözlük çerçevesi ve mobil telefon anteni uygulamaları verilebilir.

Nitinol bağlantı elemanları senelerdir kullanılan ürünlerdir. Şekil 2.28’de gösterilen bağlantı elemanlarından yüz binden fazlası F-14 gibi gelişmiş uçaklarda uygulanmış ve bugüne kadar rapor edilen bir hata olmamıştır[2]. Benzer şekilde Nitinol perçin, kelepçe ve conta gibi bağlantı elemanları da yapılmaktadır.

Nitinol yüksek iç sürtünmesinden dolayı titreşim sönümlendirici ve izolasyon elemanı olarak da kullanılır. Aiken ve arkadaşları Ni-Ti şekil hafızalı alaşımların pasif enerji sönümlendiricisi olarak deprem sırasında yapıların sönümlendirme histersislerini artırmak için kullanılmalarını önermişlerdir. Maclean ve arkadaşları Ni-Ti alaşımları geniş uzay yapılarında; titreşim ve şekil kontrolü geri beslemesinde kullanmışlardır[2].

Nitinol ayrıca yüksek biyo uyumluluğundan ötürü birçok medikal cihaz yapımında kullanılmaktadır. Örnek olarak, Nitinol tellerden silindirik şekillerde örülerek damarları desteklemek için üretilen vasküler stentler verilebilir.

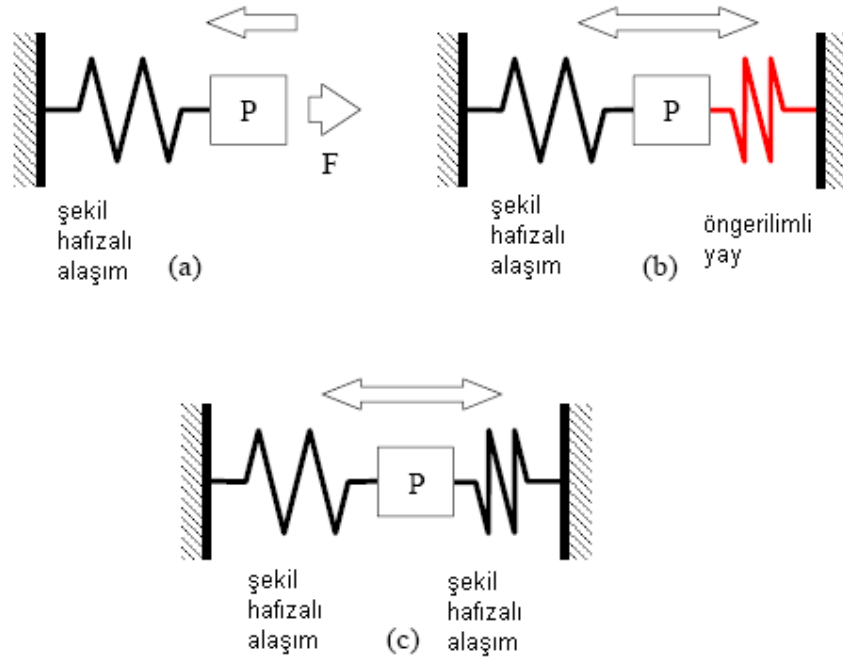


Şekil 2.28: Şekil hafızalı birleştirme elemanı [2].

Geleneksel olarak uzay yapılarını yerleştirmek için iki yöntem kullanılır; kontrollü yerleştirme ve serbest yerleştirme. İlk yöntem aktüatörler ya da elektrik motorlara bağlı kablolar kullanılarak yapılır. İkinci yöntem ise katlanmış yapıdaki elastik gerinim enerjisini kullanır. İki yöntem arasındaki en büyük fark birincisi geri dönüşümlü olabilirken, ikincisinin geri dönüşümü mümkün değildir, çünkü ikinci yöntem açılma-katlanma işlemini başlatmak ve gerinim enerjisini sisteme aktarmak için dış parçalara ihtiyaç duyar. Bu geleneksel aktüatör, kablo ya da katlanmış

yapılar yerine şekil hafızalı alaşımlar sönümleme kabiliyetlerinden ötürü bu yerleştirme programlarında kullanılabilir. İkinci yöntemde Ni-Ti alaşımlar kullanılarak yapı yüksek oranda deformasyonla katlanabilir. Yerleştirme sırasında ise ŞHA düşük bir akım verilerek dönüşüm sıcaklığının üzerine ısıtılıp orijinal şekline döndürülebilir.

Şekil 2.29’da tek yönlü şekil hafızaya sahip Ni-Ti aktüatörlerin üç temel tipi görülmektedir.

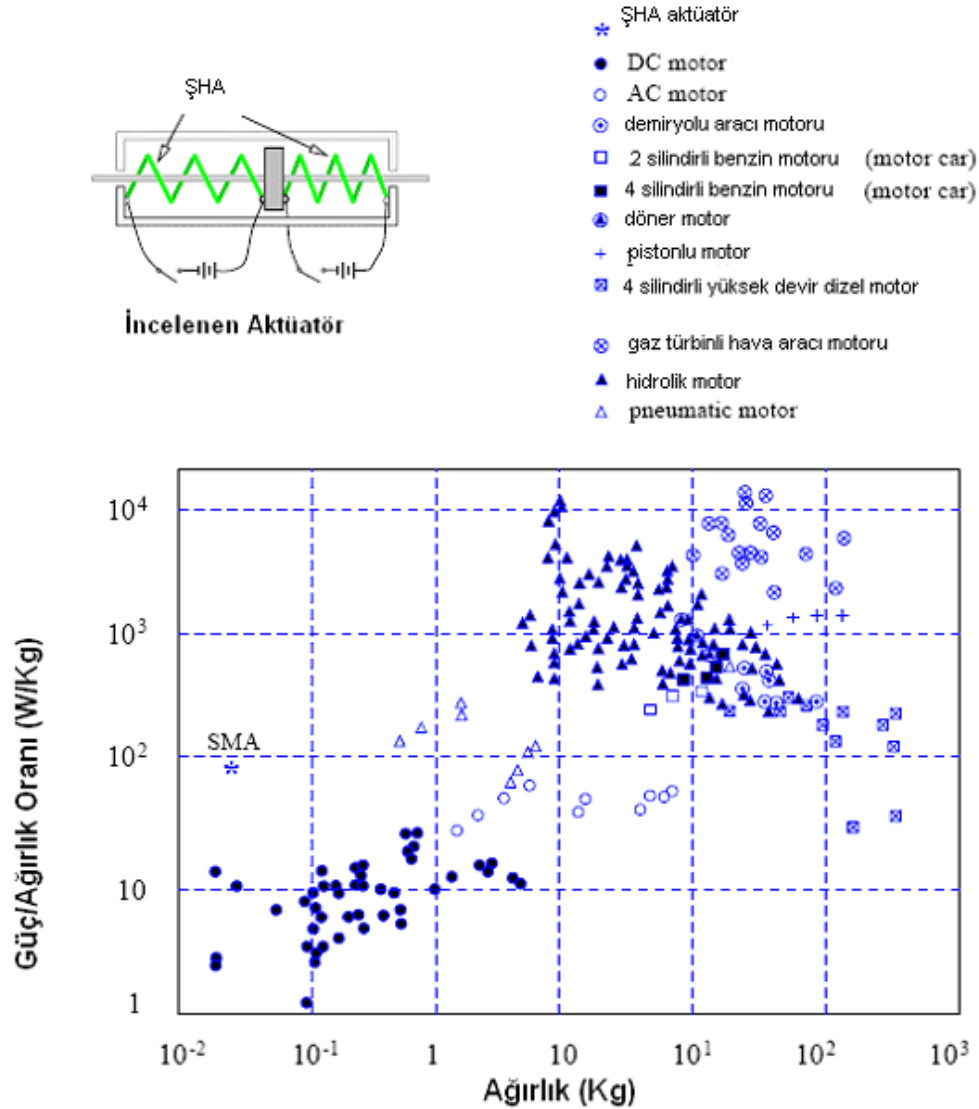


Şekil 2.29: Tek yönlü ŞHA kullanılan aktüatörlerin basit tipleri (a) tek yönlü aktüatör (b) öngerilimli aktüatör (c) çift yönlü aktüatör[2].

Şekil 2.29 (a) tek yönlü aktüatörü gösterir. ŞHA parça başlangıçta düşük sıcaklıkta deforme edilmiştir. Isıtmayla P elemanını ok yönünde iter Şekil 2.29 (b) öngerilimli aktüatörü gösterir. P elemanı ileri ve geri hareket ettirilebilir. ŞHA eleman öncesinde düşük sıcaklıkta deforme edilmiştir, ısıtılmasıyla elde edilen güç yayı çeker ve yayda enerji depolanmasını sağlar. ŞHA eleman soğutulunca, yaydaki enerji salıverilir ve ŞHA eleman eski şekline deforme edilmiş olur. Şekil 2.29 (c) iki yönlü aktüatör iki ŞHA eleman içerir. Herhangi bir hareket uygun ısıtma ve soğutma işlemleri ile elde edilebilir.

Bazı uygulamalarda, Ni-Ti parçalar elektrikli motorların alternatifi olmuştur. Şekil 2.30’ da çeşitli aktüatörler için güç/ağırlık-ağırlık diyagramı görülmektedir. Ni-Ti

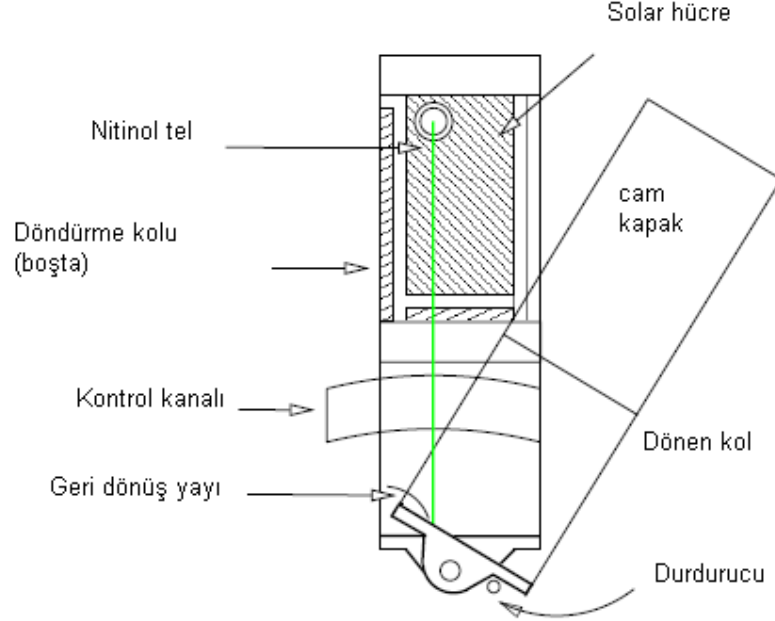
parçaların kullanıldığı yapıların avantajları ise; Kütle ve hacimden tasarruf, hareketin sonundaki şok yüklemelerden kaçınma ve dolayısıyla sönümlendirici ekipmana gerek kalmaması, gürültüsüz çalışma, yüksek geri kazanılabilir gerinim (uzun menzilli hareketlerin gerçekleştirilmesine ve yüksek güç üretilmesine olanak tanır.), yüksek elektrik direnci (düşük akımlar vasıtasıyla hareketlerin gerçekleştirilmesi) ve dizaynda esneklik olarak sıralanabilir [2].



Şekil 2.30: Farklı aktüatörler için güç/ağırlık-ağırlık diyagramı[2].

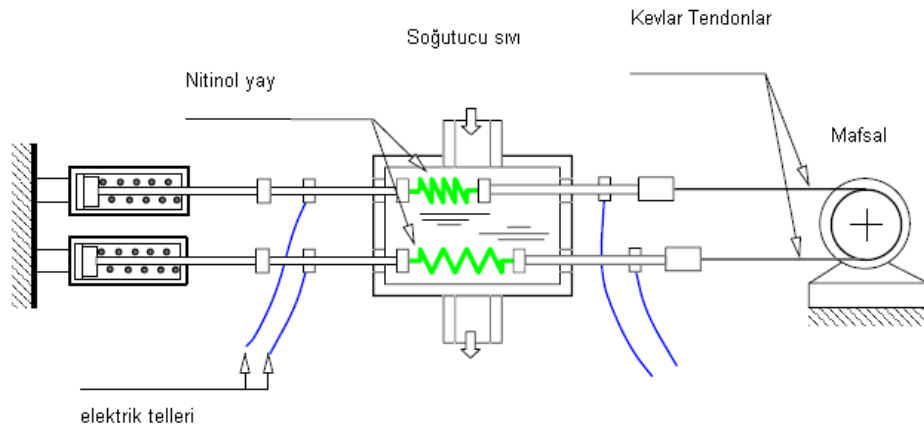
Yakın tarihlerde Ni-Ti parçalar; Hubble Uzay Teleskopu'nun güneş panellerinin açılmasını tetikleyen mekanizmada, Mars Pathfinder Rover uzay aracının solar panellerinin cam kapaklarının açılmasında (Şekil 2.31'de gösterilmektedir), 0,06 Kg

ağırlığındaki, -100° den $+100^\circ$ 'ye dönebilen, maksimum 0,34Nm çıkış torkunda çok ekseninde dönme yapabilen çok hafif cihazlarda ve güneş paneli ve anteni pozisyon ayarlama mekanizmalarında kullanılmışlardır [2].



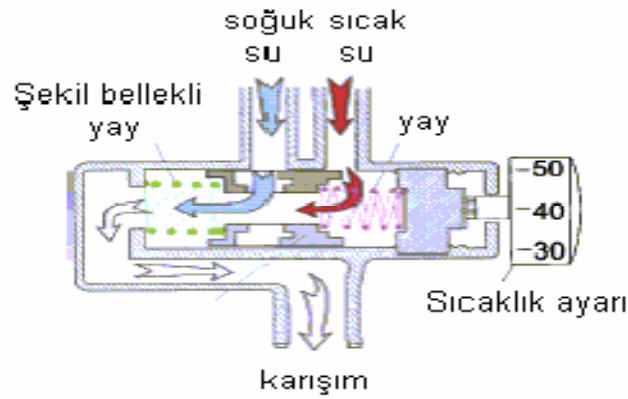
Şekil 2.31: ŞHA tahrikli dönen kol [2].

Robotik alanda da bir çok ŞHA uygulaması gerçekleştirilmektedir. Örneğin Şekil 2.32’de gösterilen doğrudan tahrikli bir robotik aktüatördür. Mafsal, Nitinol yayların ısıtılmasıyla ileri ve geri hareket ettirilebilir[2].



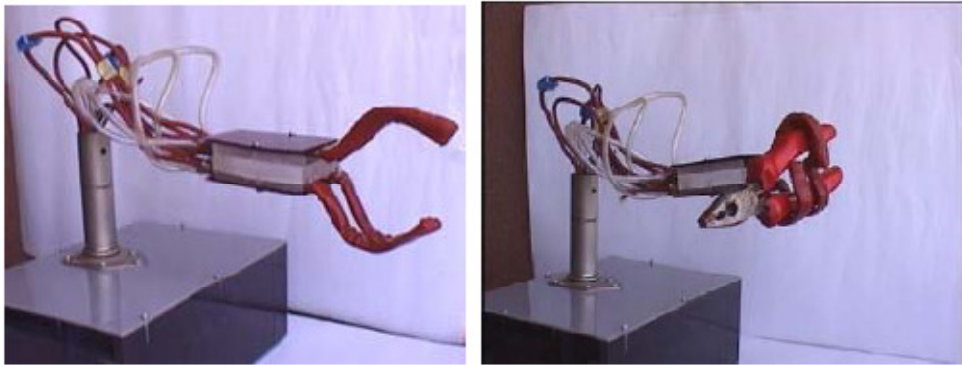
Şekil 2.32: Doğrudan tahrikli robotik ŞHA aktüatör[2].

Ni-Ti alaşımların aktüatör olarak kullanıldığı uygulamalardan biri Şekil 2.33’de görülen çıkış sıcaklığı ayarlanabilir sıvı valfidir. Sistemin çalışma prensibi içinde bulunan yayların soğuk ve sıcak su girişlerini serbest bir parça sayesinde açıp kapatarak istenilen sıcaklıkta sıvı çıkışını sağlamaktır. Sistemdeki suyun sıcaklığı arttığında şekil hafızalı yay faz dönüşümü ile östenite dönüşürken uzayarak parçayı ileri doğru hareket ettirir ve sıcak su girişini azaltır. Sistemdeki suyun sıcaklığı düştüğünde ise tam tersi olarak şekil hafızalı yay kısalarak diğer yayın baskısıyla kayan parça soğuk su girişini azaltmaktadır. Uygun yay boyutları ve uygun dönüşüm sıcaklıklarındaki ŞHA seçilerek istenilen sıcaklıkta sıvı çıkışı sağlanabilmektedir[6].



Şekil 2.33: Çıkış sıcaklığı ayarlanabilir Nitinol akışkan sıvı valfi [6].

Nitinol aktüatörler ayrıca Şekil 2.34’de gösterilen İTÜ Robot El’in parmak hareketlerini sağlamada kullanılmışlardır.



Şekil 2.34: İTÜ Robot El’in parmaklarında açılma ve kapanma uygulamaları[6].

Nitinol’ün süperelastik özelliğinden faydalanılarak yapılan ve en yaygın ticari uygulamalarından biri olan gözlük çerçevesi de Şekil 2.35’de gösterilmektedir[6].

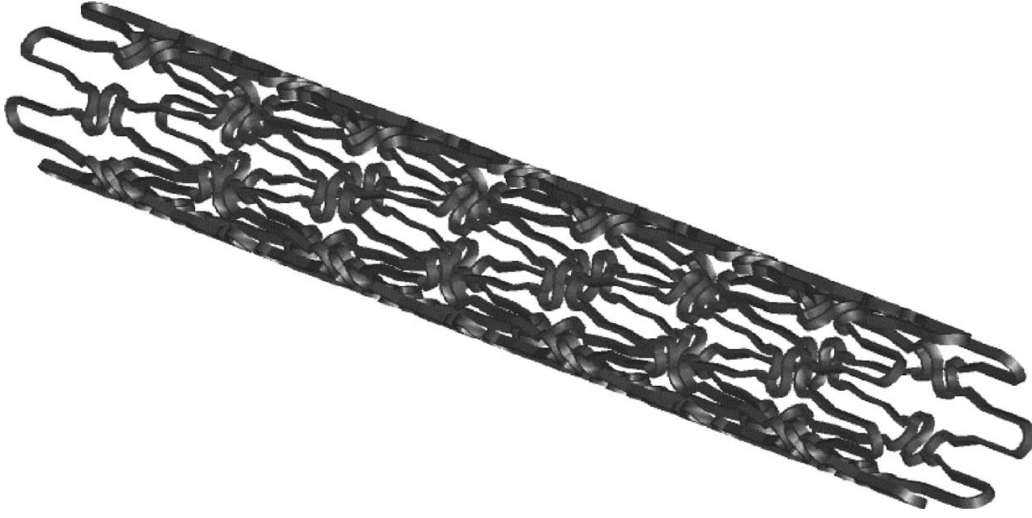


Şekil 2.35: Nitinol gözlük çerçevesi[6].

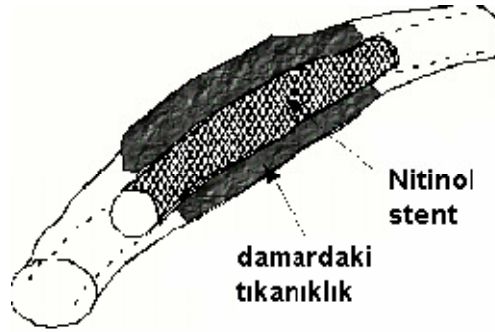
NiTi alaşımları için diğer bir kullanım alanı da kalp damar tıkanıklarının tedavisinde, anjiyoplasti tekniğinde kullanılan stentlerdir. Stent olarak bilinen kalıcı implant metal silindirler, damar duvarlarını desteklemek amaçlı kullanılır. Stentler iki tip olarak üretilir; balonla genişletilenler ve kendiliğinden genişleyenler. Balonla genişletilenler anjiyoplasti sırasında balonun stentin içinde yerleştirilmesi ve balonun şişirilmesiyle hem damarın hem de stent in genişletilmesi işlemiyle uygulanır. Balon ve kılavuz telin çekilmesiyle stent damar içinde yerleşik kalır ve damar duvarlarının geri büzülmesini önler. Nitinol stentler ise kendiliğinden genişleyen stentlerdir açık şeklinde üretilen Nitinol stent sıkıştırılır ve iletilici sondanın içine yerleştirilir. Sonda hedef noktaya varınca, stent dışarı itilir ve dışarı doğru açılarak orijinal şekline döner ve damar duvarlarını destekler. Anlaşılabacağı üzere Nitinolün stent olarak kullanılmasındaki temel sebep süperelastik özelliğidir. Nitinol ve paslanmaz çeliğin elastik davranışlarının karşılaştırılması Şekil 2.13 ve 2.14’de verilmiştir. Nitinol stentler telden, sarmal şeritlerden, tüpten lazerle kesilerek ya da saçların asitle işlenmesiyle üretilir [12]. Şekil 2.36’da tüpten lazerle kesilerek üretilmiş bir Nitinol stent gösterilmektedir. Şekil 2.37’de ise Nitinol stentin damardaki konumu şematik olarak gösterilmektedir.

Damarlarda oluşan kan pıhtılarının kopması ve akciğere taşınması ile kalp krizi ile sonuçlanabilecek damar tıkanıkları, nefes darlıkları ortaya çıkabilmektedir. Akciğer embolisi denilen bu vaka için Bazı hastalarda bu ilaçlar etkisizdir. Bu hastalarda pıhtılar akciğerlere ulaşmadan önce toplardamar filtreleri ile gerçekleştirilen mekanik bir müdahale ile yakalanabilir. Bu filtrelerin farklı tipleri mevcuttur. Çelik ve titanyum filtreler giriş için hastanın vücudunda 3.3-4.0 mm lik bir delik açılmasını

gerektirir. Nitinol filtrelerde ise bu sadece 2.0mm dir. Bunun yanı sıra Nitinol filtrelerle yapılan operasyonlar daha kolay uygulanır ve kontrol edilebilirdir[12].



Şekil 2.36: Nitinol tüpten lazerle kesilerek üretilen bir stent modeli[12].



Şekil 2.37: Tıkanık damarın NiTi stentle açılması[2].

NiTi alaşımlarının burada bahsedilemeyen daha birçok farklı kullanım alanı ve uygulaması mevcuttur; özellikle savunma teknolojileri ve uzay araştırmalarında yaygın hale gelmektedir. Ortodonti ve anjiyooplastide ise çoktan geleneksel malzemelerin yerini almıştır[6,12].

En son olarak gelecek bölümün konusu olan NiTi ince film kaplama çalışmaları ile şekil hafızalı alaşım araştırmaları yeni bir boyut kazanmış, mikro boyutlarda aktüatör uygulamalarıyla mikro-elektro-mekanik sistemler için yeni tasarım kolaylıkları sağlamıştır.

3.NiTi İNCE FİLMLER

Şekil hafızalı alaşımların ince film olarak üretilmesi özellikle MEMS alanında yeni bir başlangıç olmuştur. Diğer tüm ŞHA'lar arasında NiTi alaşımları; yüksek güç/ağırlık oranıyla yüksek miktarda güç üretebilmeleri, yüksek toparlanabilir gerinimleri, yüksek elektrik ve korozyon dirençleri, düşük enerji tüketimleri ve uzun şekil hafıza çevrim ömürleri ile ince film olarak da en çok ilgi çeken ve geliştirilmeye çalışılan alaşım sistemi olmuştur [19]. İnce film NiTi alaşımlarının kütlesi de çok daha düşük olduğundan, ısıtılmaları ve faz dönüşümlerinin gerçekleşme süresi de önemli ölçüde kısalmaktadır. Ancak belirlenmiş geri dönüşümlü gerinim oranları ve dönüşüm sıcaklıklarında kitlesel olarak üretilmeleri hala daha problemli bir konu olmakla beraber standart litografi teknikleriyle işlenebilmekte ve mikrosistemler için yeterli oranda güç çıkışı sağlayabilmektedirler. Dolayısıyla geçen on yıl içerisinde mikro kavrayıcılar, mikro valfler, mikro pompalar, mikro endoskoplar ve benzeri birçok uygulama açısından incelenmiş ve denenmişlerdir [20-22]. Ayrıca NiTi ince filmlerde faz dönüşümlerinin hareket üretmesi dışında; alaşımın fiziksel, kimyasal, elektriksel, mekanik, ve optik özelliklerini de değiştirdiği bilinmektedir [21]. Bahsedildiği gibi NiTi ince filmlerin belirlenen özelliklerde kitlesel olarak tekrarlanabilir şekilde üretilmelerini için, alaşım bileşiminin, ikinci faz partiküllerinin, tavlama sıcaklıklarının ve safsızlıkların dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkilerinin bilinmesi çok önemlidir.

NiTi ince filmlerin gelişme sürecine bakacak olursak, ilk olarak 1983 yılında Sekiguchi ve çalışma arkadaşları tarafından kristalin bir şekilde üretildiklerini görürüz [11]. 1986'da Kim ve arkadaşları tarafından NiTi ince film ilk kez manyetik alanda sıçratma tekniği ile üretilmiş ve R-fazı dönüşümü gözlemlenmiştir [11]. 1990'da Walker ve çalışma arkadaşları tarafından yine sıçratma tekniği ile NiTi filmin üretildiğini görmekteyiz. Ancak üretilen film amorf yapıdaydı ve kristalleştirilmemişti. 1990 yılında TiNi Alloy Company'de çalışan Bush ve Johnson tarafından, DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile eş atomlu NiTi film üretildiğini, sonrasında 723K' de tavlانarak kristalleştirilip 100°C'nin altında bir

dönüşüm sıcaklığı gözlemlendiğini görmekteyiz [23]. Sonraki yıllarda NiTi ince filmler üzerinde çok sayıda araştırma ve makale yayınlanmıştır. Yakın zamanlarda ince filmlerde çift yönlü şekil hafıza etkisinden faydalanmak için yeni teknikler geliştirilmiş olsa da, ince filmlerde genelde tek yönlü şekil hafıza etkisinden faydalanılmaktadır. Bu da ilk kez önerilmeli yardımcı bir elemanın Kuribayishi tarafından NiTi ince film aktüatörlere uygulanmasıyla geliştirilmiştir [23]. Öngerilmeli yardımcı elemandan faydalanılan ŞHA aktüatör sistemlerin çalışma prensibi Bölüm 2.10'da anlatıldığından tekrar değinilmemiştir.

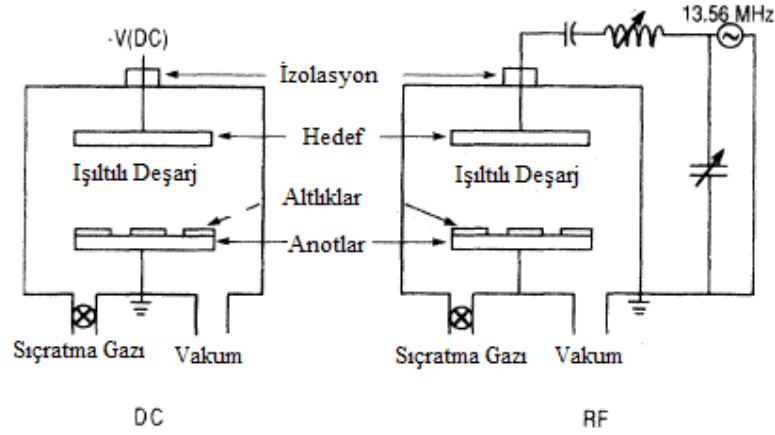
3.1 NiTi İnce Filmlerin Üretim Yöntemleri

NiTi filmlerin üretilmesinde fiziksel buhar biriktirme yöntemleri kullanılır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri, buharın oluşturulma şekline göre ısısal buharlaştırma ve sıçratma olarak iki alt gruba ayrılır.

NiTi ince filmler en yaygın olarak sıçratma yöntemi ile üretilmektedirler. Bunun yanı sıra, lazer ablasyonu, iyon demeti, katodik ark yöntemleriyle üretildikleri bilinmektedir [21]. Ayrıca elektron demeti ve rezistans ile ısıtma yöntemlerinin bir arada kullanıldığı yöntemler bildirilmiştir [20]. Ancak sıçratma ve manyetik alanda sıçratma (magnetron) dışındaki yöntemlerde, film kalınlığı ve kompozisyonunda film boyunca değişkenliklerin daha çok saptandığı bildirilmektedir [21].

3.1.1 NiTi ince filmlerin sıçratma yöntemi ile üretimi

Basit bir tanımlamayla, sıçratma; momentum transferi sayesinde, belli bir hedef yüzeyinden partiküllerin tahliye edilerek, istenilen altlık üzerinde biriktirilmesidir. Bütün işlem basınç düzeyi 10^{-6} ile 10^{-10} Torr arasında olan yüksek vakum altında gerçekleştirilir [23]. Hedef malzeme yüzeyinden partiküllerin tahliyesi, yüzeyin iyonlarla bombardımana uğratılmasıyla gerçekleştirilir. İyon bombardımanını sağlamanın en yaygın yolu ise, ortama yüksek ağırlıklı bir inert gaz vererek (1 ila 100mTorr arasında basınçta) ışıltılı deşarj (glow discharge) ya da plazma oluşturulmasıyla sağlanır [13,23]. Sıçratma sistemi şematik olarak Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



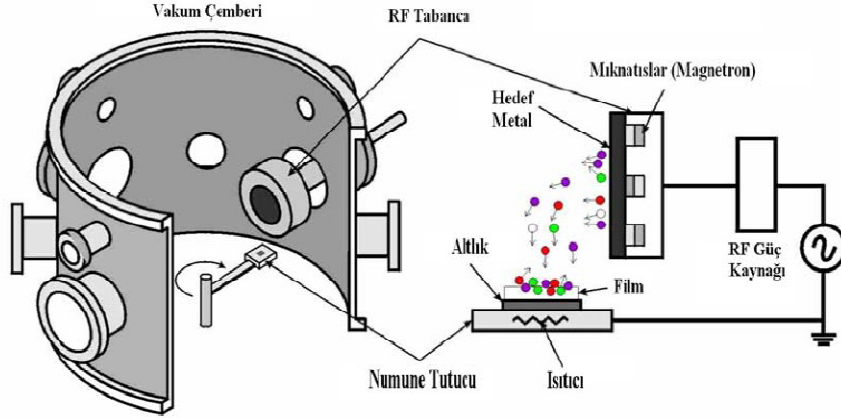
Şekil 3.1: Sıçratma sisteminin basitleştirilmiş şematiği [24].

Sıçratma yönteminde altlık üzerine kaplanacak olan, Şekil 3.2’de hedef olarak gösterilen malzemeler aynı zamanda sistemde katot görevindedirler. Sistemin işleyişi basitçe şöyledir: katoda uygulanan yüksek potansiyel fark, elektronların katot yüzeyinde birikmesine, katodun şarj olmasına neden olur. Belli bir değerden sonra, katot yüzeyinden elektronlar ayrılmaya başlar, ortamdaki inert gaz atomlarıyla çarpışan elektronlar, gaz atomlarından elektron kopartarak onları iyonize ederler. Yine gaz atomlarından ayrılan elektronlar da anoda doğru yol alırken diğer gaz atomlarıyla çarpışarak onları iyonize ederler. Ortamdaki iyon ve elektron yoğunluğu belli bir değere ulaşınca parlama gerçekleşir ve ısıtılı deşarj denilen olay başlar. Ortamdaki pozitif iyonlar ise negatif katoda doğru yönlendirilerek, katot yüzeyine çarparlar. Bu çarpışma esnasında, çarpan pozitif iyonlar yüzeyden içeri girebilir, geri saçılarak enerjilerini yitirebilir veya yüzeyden atom kopartabilirler. İşte bu yüzeyden kopartılan atomlar, anot üzerinde birikerek film oluştururlar. Ayrıca yöntem temel olarak üç alt başlıkta incelenebilir:

- Diyet Sıçratma (DC sıçratma veya Katodik sıçratma olarak da bilinir[24].
- Triyot Sıçratma
- Manyetik Alanda Sıçratma

Manyetik alanda sıçratma yöntemi de NiTi filmlerin üretilmesinde oldukça yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde sıçratma yöntemine ilave olarak, sıçratma verimini ve birikme hızını artırmak için hedef malzeme üzerinde bir manyetik alan yaratılır.

Katot malzeme arkasına yerleştirilen mıknatıslar ile iyonizasyonun katot yüzeyine yakın bölgelerde olması sağlanır ve bu da sıçratma verimini artırır. Bu sayede daha üniform bir kaplama kalınlığı elde edilebilir. Şekil 3.3’de manyetik alanda sıçratma tekniğinin şematiği gösterilmektedir. Bu çalışmanın odağı NiTi alaşımları olduğundan sıçratma yöntemiyle ilgili detaylı bilgi için okuyucular Ref. [24]’e başvurabilirler.



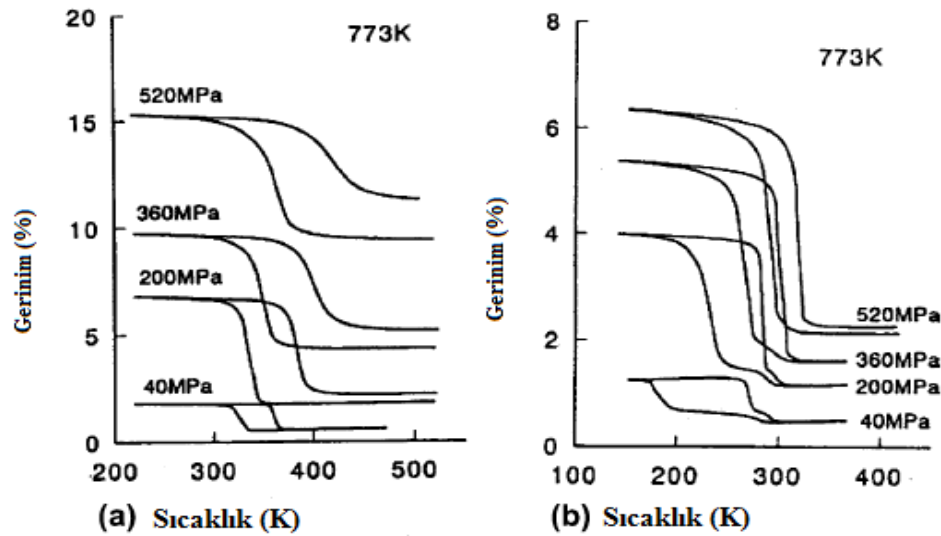
Şekil 3.2: Manyetik alanda sıçratma tekniğinin şematiği [13].

NiTi filmlerin üretilmesinde, istenilen bileşimde film elde etmek için ona göre alaşımlanmış katot hedefler kullanılır. Ancak genellikle filmdeki Ti oranı beklenenden düşük çıkar. Bu da muhtemelen Nikel ve Titanyumun sıçratma verimlerinin farklılığından kaynaklanır. Sıçratma verimi; katot yüzeyine çarpan iyon başına yüzeyden ayrılan atom olarak tanımlanabilir. Bu filmdeki bileşim farklılığı NiTi filmlerde en çok karşılaşılan sorunlardan biridir ve sadece sıçratma yöntemine özgü değildir; diğer buharlaştırma yöntemlerinde de genellikle film, buharlaştırma kaynağındakinden daha düşük Ti ve daha yüksek Ni içerir. Benzer şekilde Ti ve Ni için farklı buharlaşma oranlarına sahip olduğu söylenebilir. Dolayısıyla kompozisyon kontrolü genellikle hedef katot üzerine ya da buharlaştırma kaynağına Ti ilavesi ile sağlanır. Kaplama sırasında altık sıcaklığı 473 K den düşük olduğu durumlarda filmler genellikle amorf veya amorf benzeri yapıda olur. Kristalizasyon film bileşimine bağlı uygun sıcaklıkta vakum ortamda tavlama ile elde edilir. NiTi ince filmlerde amorf durumdan kristal yapıya geçilmesi, dökme malzemelerdekine göre çok çok küçük tane boyutu oluşmasını sağlar ve filme çok daha iyi mekanik özellikler kazandırır [11]. Ayrıca Ni oranı fazla filmlerin yapısı özellikleri döküm

malzemelere göre çok fazla değişmezken, Ti oranı fazla filmlerin yapısı döküm malzemelere göre bir hayli değişmektedir [11,23].

Genel olarak elde edilen filmin özelliklerinin bileşim, ısı işlemler, kontaminasyon, termo-mekanik işlemler gibi metalurjik faktörlere ve altlık-hedef (veya buhar kaynağı) mesafesi, altlık sıcaklığı, vakum odası basıncı (olabildiği kadar düşük olmalıdır, genellikle 10^{-7} Torr'dan yüksektir), kaplama hızı vb gibi kaplama parametrelerine sıkı sıkıya bağlı olduğu bilinmelidir [21].

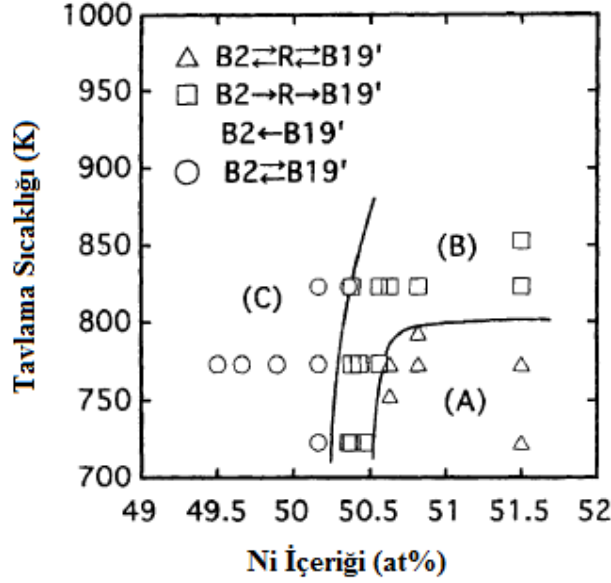
Şekil 3.4'de manyetik alanda sıçratma yöntemiyle üretilmiş farklı bileşimde filmlerin sabit yük altında sıcaklık-gerinim grafikleri verilmiştir.



Şekil 3.3: Sabit yük altındaki NiTi filmlerin gerinim-sıcaklık ilişkisi. a) eş atomlu bileşime yakın kompozisyon b) Nikel oranı yüksek kompozisyon [11].

3.2 NiTi İnce Filmlerde Isıl İşlemlerin Etkisi

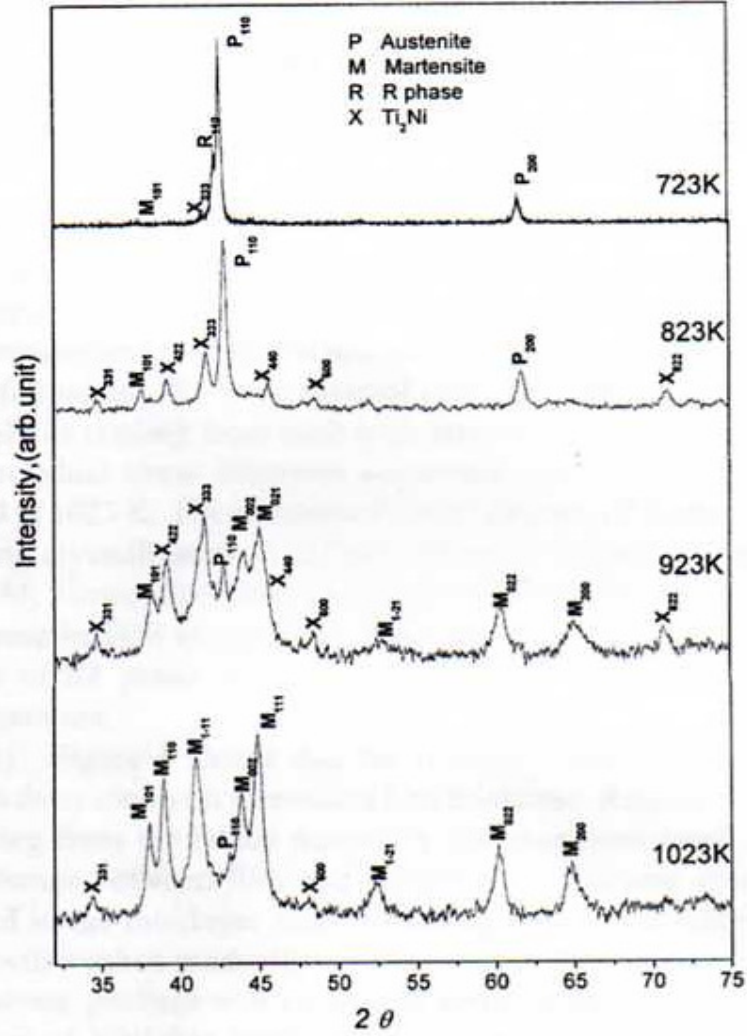
Fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle elde edilen NiTi filmlerin, altlık sıcaklığının 473K'den düşük olduğu durumlarda amorf yapıda olduğu bilinmektedir [13,23]. Amorf halde üretilen NiTi filmlere uygulanan en önemli ısı işlem kristalleştirme tavlamaıdır. Kristalizasyon sıcaklığı film bileşimine bağlı olduğu bilinmekte, hafifçe Ni oranı yüksek alaşımlar için 756K sıcaklığın uygun olduğu ve yaklaşık bu sıcaklıkta tavlanan filmlerin tane boyutlarının 1-4 μm arası olduğu bildirilmektedir [13]. Şekil 3.5'de farklı bileşimlerde filmlerin, farklı tavlama sıcaklıklarına göre sergiledikleri faz dönüşümleri görülmektedir.



Şekil 3.4: Kompozisyona ve ısıtılma sıcaklığına bağlı olarak, NiTi filmlerdeki faz dönüşüm değişimleri [11].

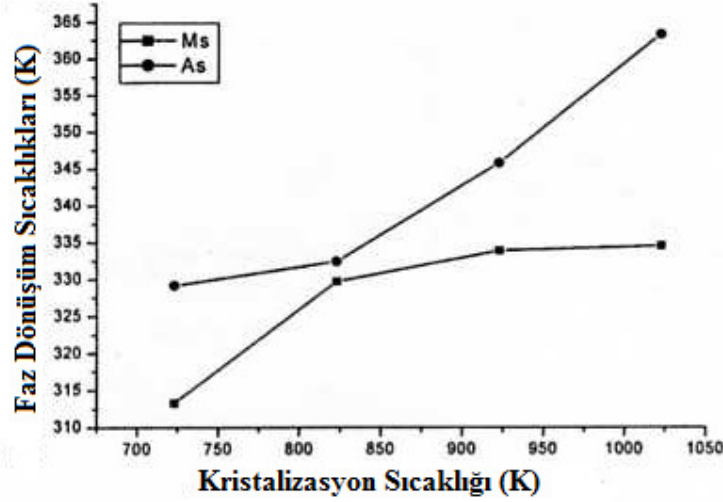
Nikel oranı yüksek filmler, beklendiği üzere döküm malzemelerdekine benzer bir davranış sergilemektedirler. Eş atomlu bileşime yakın filmler $B2 \rightarrow B19'$ dönüşümü gösterirken, Ni oranı yüksek filmler $B2 \rightarrow R(B19) \rightarrow B19'$ dönüşümü göstermektedirler ki bu da döküm malzemedeki dönüşümler örtüşmektedir. Ni oranı yüksek filmlerdeki bu iki aşamalı dönüşümün nedeni de bilindiği üzere Ti_3Ni_4 partiküllerinin tıpkı döküm malzemelerde olduğu gibi $B2 \rightarrow B19'$ dönüşümünü bastırarak, $B2 \rightarrow R(B19)$ dönüşümünü kolay yol haline getirmesindendir[13]. Buna karşılık Ti oranı fazla filmlerin ısıtılma sonucunda faz dönüşümleri, döküm malzemelere göre bir hayli değişmektedir. TiNi fazının, Ti bölgesindeki sınırı neredeyse dikey olduğundan Ti_2Ni fazı, Ti oranı fazla döküm malzemelerde sadece tane sınırlarında görülmektedir [13]. Ancak amorf filmlerde bu fazı daha üniform biçimde çöktirmek mümkündür, çünkü amorf filmler titanyumca aşırı doymuş halde olur ve bu fazla Ti kristalizasyon sonrasında daha üniform çöktürülebilir[13].

Tek kristal silisyum plakalar üzerine manyetik alanda sıçratma yöntemiyle kaplanan Ti oranı yüksek NiTi filmler üzerine yapılan bir çalışmada, Şekil 3.6'dan da görülebileceği üzere, artan tavlama sıcaklıkları ile filmdeki martenzit miktarının arttığı görülmüştür [25]. Ayrıca yine aynı filmler için M_s ve A_s sıcaklıklarının artan tavlama sıcaklıklarıyla beraber arttığı Şekil 3.7'de görülmektedir [25].



Şekil 3.5: Si altlık üzerinde biriktirilmiş NiTi filmlerin farklı kristalizasyon sıcaklıklarında tavllanmış örneklerinin X ışını kırınım spektrumları [25].

Bahsedilen bu çalışmada tavlama sıcaklıklarının filmdeki iç gerilmeleri etkilediği saptanmıştır. Buna göre kaplama sonrası filmdeki iç gerilmeler 7 MPa'dan az olarak ölçülmüş. Tavlama sırasında kristalleşme sürecinin filmde ciddi oranda çekme iç gerilmesi yarattığı saptanmıştır. Bunun da esasen film ve altlığın ısı genleşme katsayılarının farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca 873K ve üzerinde tavlamalarda dislokasyon hareketi ve difüzyon kontrollü viskoz akma nedeniyle gerilme gevşemesinin olduğu görülmüştür [25].



Şekil 3.6: Si altlık üzerine kaplanmış NiTi filmlerin farklı kristalizasyon sıcaklıklarına ait dönüşüm sıcaklıkları [25].

Başka bir çalışmada ise yine tek kristal silisyum plakalar üzerine sıçratma yöntemiyle yapılan NiTi kaplamalara iki yönlü şekil hafızası kazandırmak için gerekli mekanik ve ısı işlemler uygulanmıştır. NiTi filme martenzit fazda deformasyonlar uygulanarak şekil hafızası kazandırılmaya çalışılmıştır. Şekil 3.8’de uygulanan işlemlerin şematığı görülmektedir. İşlemlerin beşinci tekrarından sonra filmin istenilen şekil hafızasını kazandığı bildirilmektedir [26].

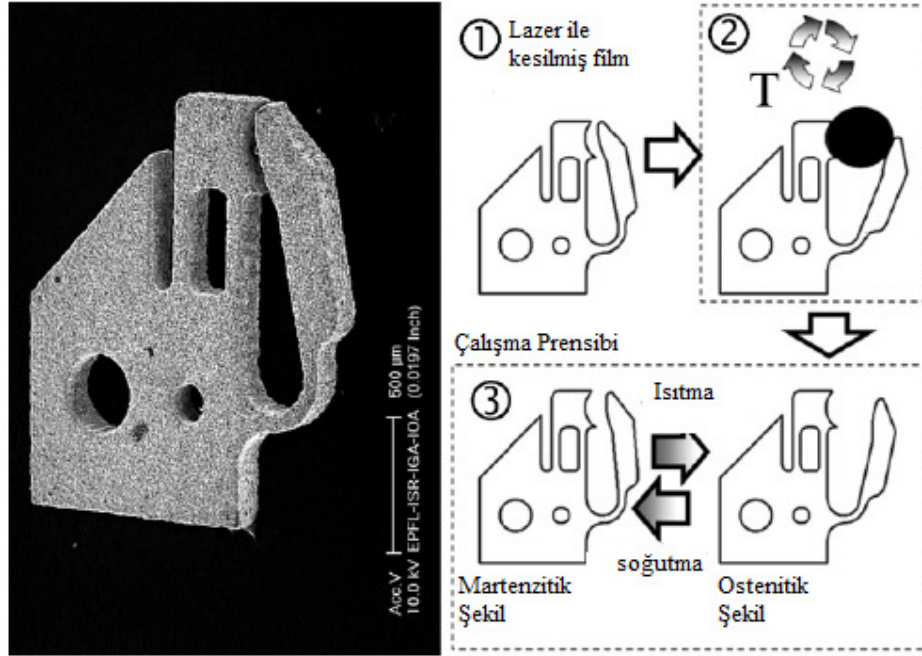


Şekil 3.7: NiTi ince filme uygulanan iki yönlü şekil hafıza eğitiminin şematığı. 1) film M_f altına soğutulmuş, 2) film yüksek oranda deforme edilmiş 3) yük kaldırılmış 4) film A_f üstüne ısıtılmış. 5-8 arası ise önceki adımların tekrarıdır. 5. Adımda filmin soğurken öncesinde deforme edildiği şekil yönünde eğildiği görülmektedir [26].

3.3 NiTi İnce Film Uygulamaları

NiTi ince filmlerin MEMS alanında bir çok farklı uygulaması mevcuttur. Birkaç örnek uygulamadan bahsetmek gerekirse Şekil 3.9’daki mikro tutucu, şekil hafızasının da nasıl kazandırıldığını göstermek adına iyi bir örnek oluşturur. Burada tutucu yine M_f sıcaklığı altında deforme edilip, A_f üstüne ısıtılırken şekil değişimi

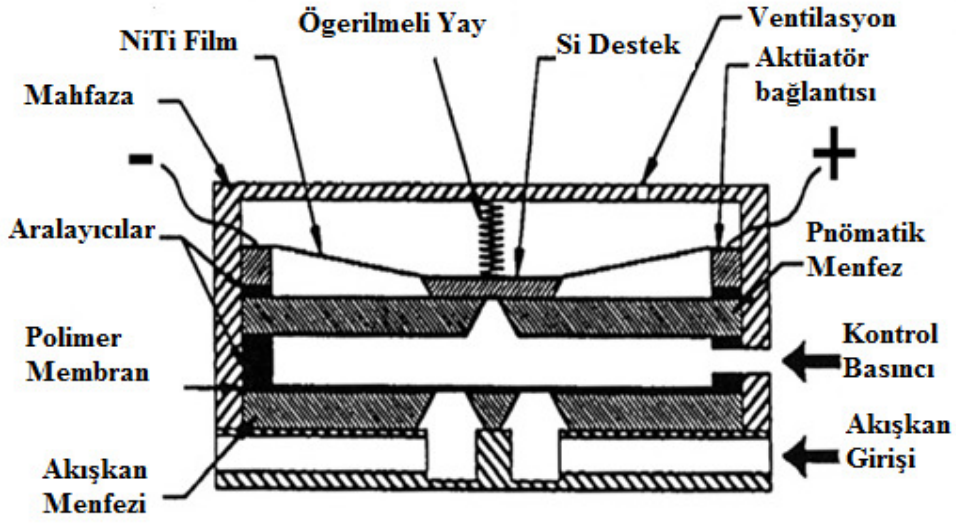
engellenmiştir. Daha sonra parçaya M_f - A_f sıcaklıkları arasında yaklaşık 100 ısıtım çevrim uygulanmıştır. Isıl çevrimler sırasında oluşturulan iç gerilmeler sayesinde parça Şekil 3.9’da çalışma prensibi kısmında görüldüğü biçimde şekil hafızası kazanmıştır.



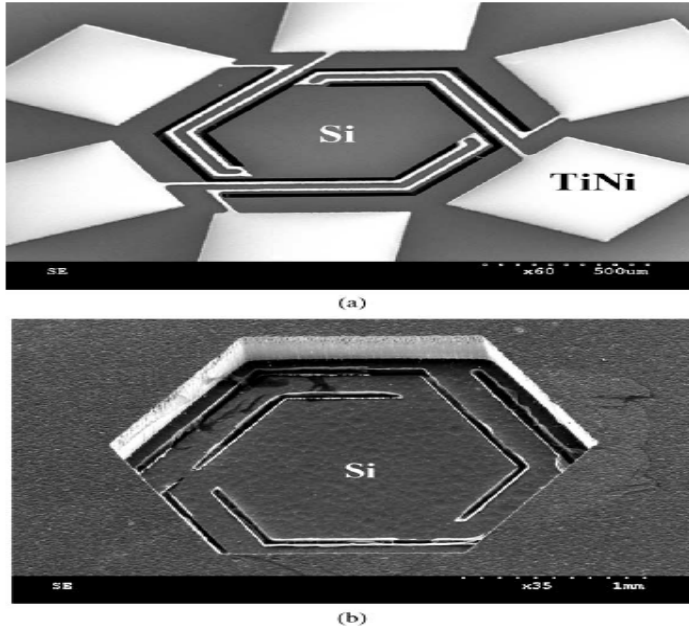
Şekil 3.8: Sol tarafta mikro boyuttaki lensleri tutmak üzere tasarlanmış NiTi ŞHA mikto-tutucu. Sağ tarafta 1) Şekil hafıza eğitim süreci 2) Tutucunun çalışma prensibi [22].

Bir diğer yaygın uygulama örneği de önerilmeli yay kullanılan mikro valf olarak verilebilir. Şekil 3.10’da NiTi ŞHA ince film içeren valfin çalışma mekanizması görülmektedir. Oda sıcaklığında NiTi film M_f sıcaklığı altındayken önerilmeli yay filmi iterek deforme eder (ikizlenmiş martenzitik yapının yeniden oryantasyonu gerçekleşir) ve valf kapanır. Isıtma ile film A_f sıcaklığının üstüne çıkarken şekil değiştirerek yayı geri iter ve valfi açar.

Farklı bir örnek olarak düz panel ekranlarda kullanılan mikro ayna sistemleri örnek verilebilir. Şekil 3.11’deki sistemde silisyum parça ayna işlevindedir ve NiTi/Si demetlerinden oluşan aynayı çevrelemiş kollar ise aktüatör. Sistemde, NiTi/Si demetlerinin elektrik akımıyla ısıtılarak şekil değiştirmeye zorlanmasıyla, kolların eğilmesi ve silisyum aynanın hareket ederek açısının değişmesi sağlanmaktadır.



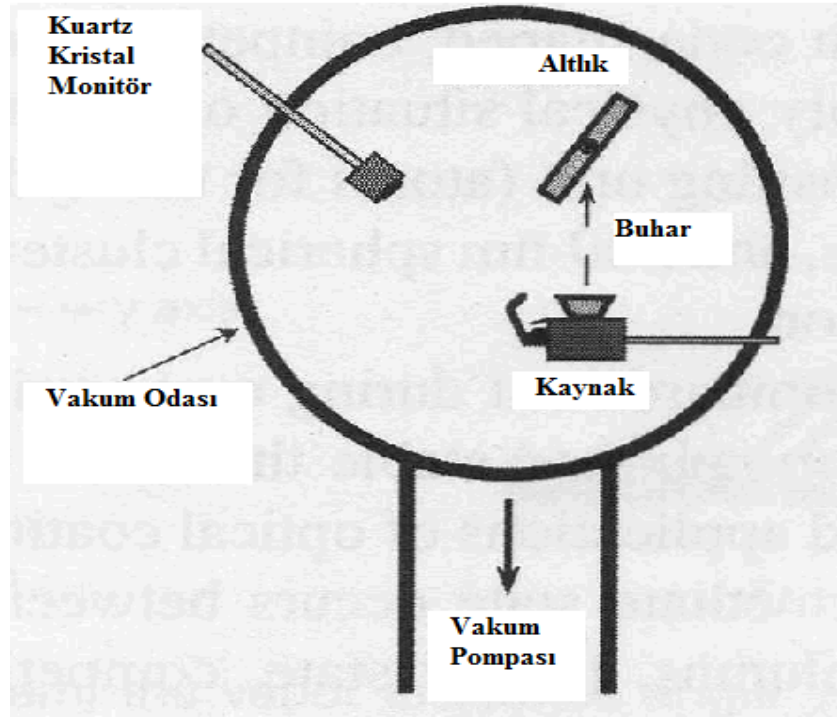
Şekil 3.9: NiTi ŞHA film içeren mikro valf. Sistemin boyutu 5mm x 8mm x 2mm; filmin kalınlığı 2µm'dir [22].



Şekil 3.10: TiNi micro ayna yapısı; ayna işlevindeki Si başlık ve TiNi/Si demetinden oluşan aktüatör kollar. a) üstten görünüş, b) alttan görünüş [21].

4. ŞEKİLLİ İNCE FİMLER

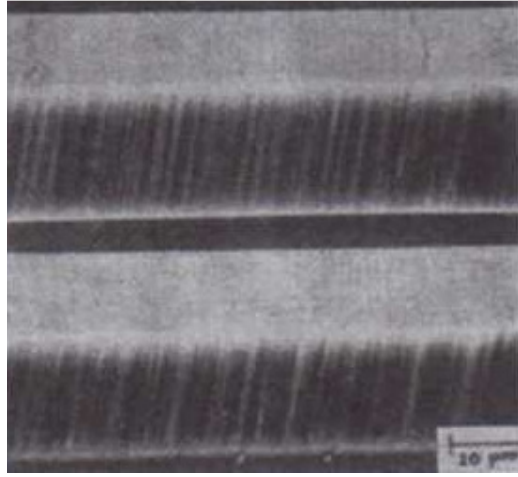
Şekilli ince filmlerin başlangıcı, ilk olarak Kundt tarafından 1886 yılında üretilen eğik açılı kolonsal ince filmlere dayanır [27]. Eğik açılı kolonsal filmler, Şekil 4.1’de görüldüğü gibi düşük basınç ve sıcaklıklarda, kaynak malzemenin, buhar yönüne açılı olarak yerleştirilmiş bir altlığa doğru buharlaştırılmasıyla oluşturulur.



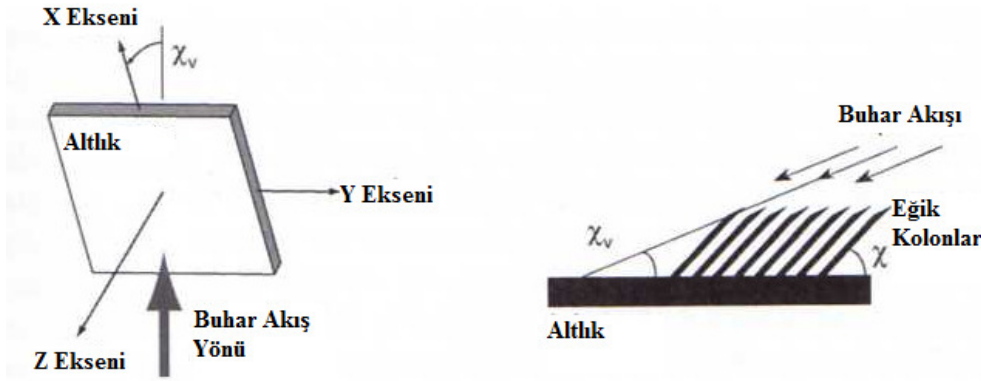
Şekil 4.1: Eğik açılı kolonsal ince filmlerin fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretiminin şematiği [27].

Altlık üzerinde 1-3 nm çaplarında çekirdekçikler oluşur ve genişleyerek rekabet halinde büyürler. Şekil 4.2’de eğik açılı kolonsal filmlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Kolonsal filmler altlık yüzeyine gelen adatomların (buhar kaynağından altlık yüzeyine gelen atomların nihai serbest enerji dengelerine ulaşmadan önceki halleri) gölgelenme etkisinde büyümesinin sonucudur [27]. Burada önemli olan adatomların düşük mobilitede olması ve sürekli bir film oluşturmayacak şekilde kümeler halinde çekirdeklenmesidir. Ayrıca bu kümelerin yine birbirinden bağımsız

olarak büyümeleri gerekmektedir. Şekil 4.3’de koordinat sisteminde buhar geliş açısı ve büyüyen kolonların açıları gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Sıçratma yöntemiyle üretilmiş amorf silisyum filmlerin SEM görüntüleri[27].



Şekil 4.3: Koordinat sistemi, buhar geliş açısı χ_v , kolon eğilme açısı χ [27].

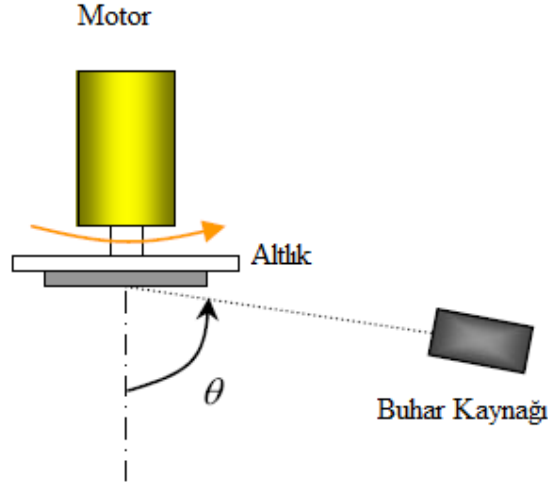
Şekilli ince filmler kolonsal ince filmlerin, büyüme sırasında kolon yönelimlerinin sürekli olarak aniden ve sıkça değiştirilebildiği yapılardır [27].

İlk olarak 1994 yılında Robbie K. Ve arkadaşları boşluklu film üretmeye çalışırken, şaşırtıcı bir şekilde zikzak kolonlu yapıda bir mikroyapı elde etmeyi başardılar. Bu yapı buhar geliş yönünü aniden değiştirerek sağlanmıştı. Yapı Motohiro ve Taga'nın 1989'da ürettiğine benzerdi ancak büyüme yönü daha sık değiştirilebilmişti. Elde edilen sonuç eğik açılı biriktirme yöntemi ve altlık hareketi ile film morfolojisi üzerinde büyük bir kontrol sağlanabileceğini gösterdi [28].

4.1 Eğik Açılı Biriktirme Yöntemi

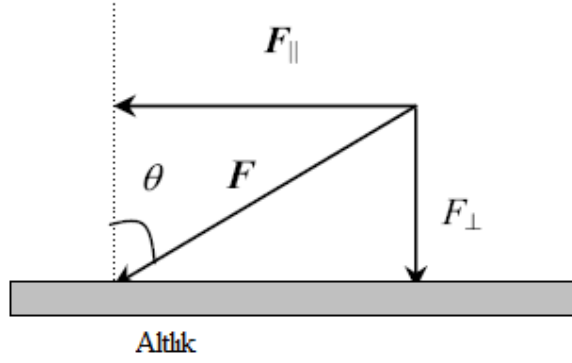
Bir kaynaktan çıkan buharı belli bir açıda bir altlığın üzerine yönlendirmeye eğik açılı biriktirme yöntemi adı verilir [29]. Bu yöntemle elde edilen ince filmler de şekilli ince filmler olarak adlandırılır. Şekilli ince filmlerin üretilmesi için öncelikle vakum ortamında, kaplama esnasında biriktirmenin yapıldığı altlığın pozisyonunun, dönüş hızının, gelen atom buharına göre sahip olduğu açının değiştirilmesini sağlayacak eğik açılı biriktirme sistemine ihtiyaç vardır.

Şekil 4.4’de gösterilen eğik açılı biriktirme sisteminde buhar ile altlık yüzey normali arasındaki θ açısının oldukça yüksek olması gerekir [30]. Bazı sistemlerde kaplama sırasında θ açısının değiştirilmesi de mümkün olmaktadır [31].



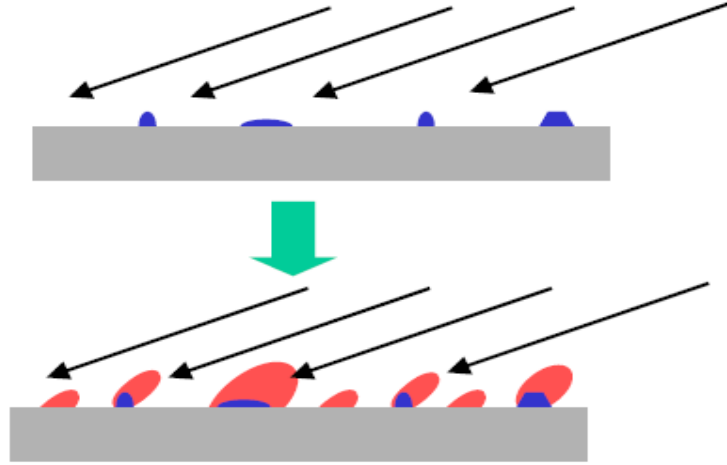
Şekil 4.4: Eğik Açılı Biriktirme Yönteminin Şematik Görünümü [30].

Temel olarak eğik açılı biriktirme sisteminde, kontrolü dışarıdan yapılarak sağlanan, vakum ortamına uygun adım motoru bulunur. Adım motoru, altlığın istenilen hızda dönmesini ve dolayısıyla nano kolonların morfolojisini kontrol edebilmeyi sağlar. Diğer bir adım motoru ile de, altlık Şekil 4.3’deki Z ekseninde hareket ettirilerek θ açısının değiştirilmesi sağlanabilir. Böylece kaplama esnasında oluşacak filmin şeklini, yönünü değiştirmek, kontrol altında tutmak mümkün olmaktadır. Şekil 4.4’de altlığın istenilen hızda dönmesini sağlayan adım motoru da görülmektedir.

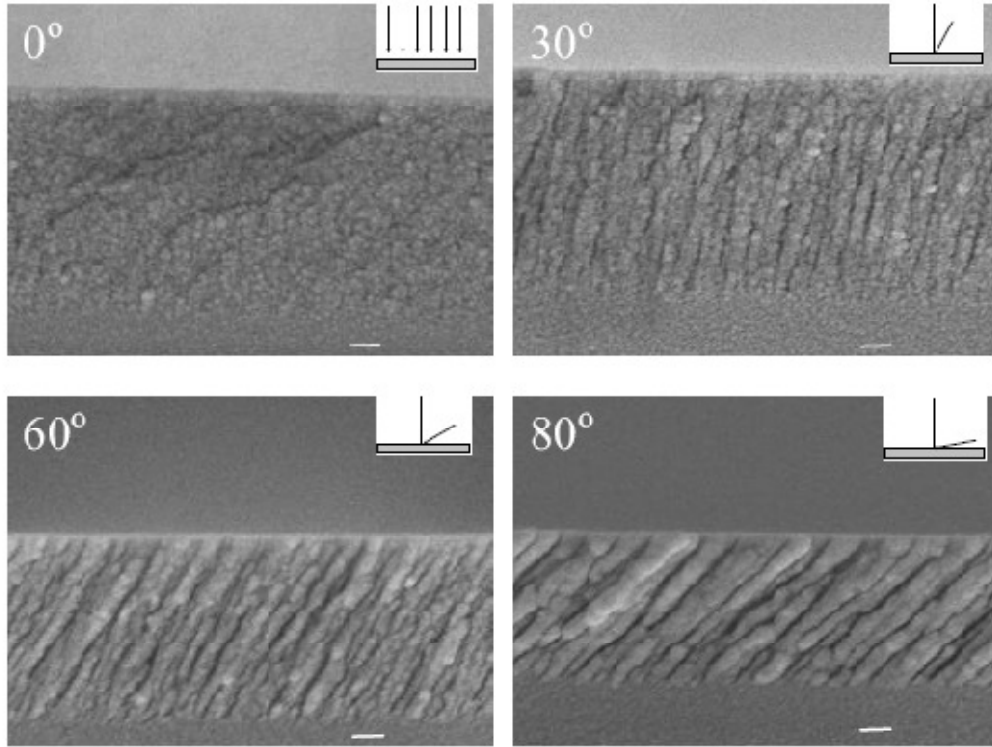


Şekil 4.5: Altık üzerindeki buhar akışı: F altığa paralel ve dik bileşenleri [30].

Yüzey difüzyonu, yığın difüzyonu ve atomik gölgeleme buharla biriktirilen ince filmlerin yapısını belirleyen parametrelerdir. İki difüzyon prosesi de büyüklükleri numune sıcaklığı ve biriktirme basıncına bağlı olan termal etkilerdir. Adatomların yüzey difüzyonunun sınırlanması gerekliliğinden dolayı, kaplama esnasında altık sıcaklığı T 'nin $0,3T_m$ (T_m : buharlaştırılan malzemenin ergime sıcaklığı) den düşük olması gerekir [29]. Limitli adatom mobilitesi ve θ açısının yüksek değerlerde olması, filmde boşlukların artmasını ve yüksek poroziteyi sağlayan, yüzey alanını artıran gölgeleme etkisini yaratır [31]. Şekil 4.5'de de gösterildiği gibi altığa gelen buhar yatay ve dikey bileşenlere ayrılabilir. Başlangıçta altığa gelen adatomlar Şekil 4.6 a)'da gösterildiği gibi rasgele adacıklar oluşturarak büyümeye başlayacaklardır. Kaplama ilerledikçe, başlangıçtaki bu adacıklar birlerini gölgelemeye başlayacak ve en yüksek olanları gölgelenmeden kurtularak daha fazla adatom biriktirecektir. Bu rekabet halindeki büyüme sonucunda yüksek adacıklar büyüyerek nano kolonlar oluşturacaktır. Bu işlemde, buharın yataydaki bileşeni $F_{||}$, gölgelenme etkisinin temel sebebidir [30]. Buhar akış hızının ve altığın sabit olduğu durumlarda kaplama sonrasında, altıkla β açısı yapan eğik kolonlardan oluşan bir film oluşacaktır. Şekil 4.7'de θ açısına bağlı olarak oluşan filmlerin morfolojisi gözükmemektedir. $\theta = 0^\circ$ için sürekli, üniform bir film oluşurken, θ açısı büyüdükçe daha belirgin ve boşluklu kolonsal yapıların oluştuğu görülmektedir [30].



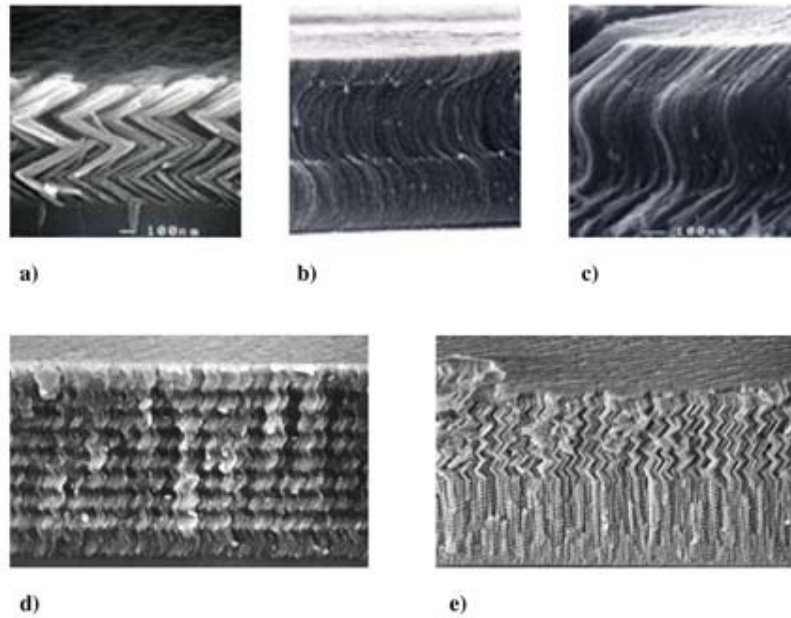
Şekil 4.6: Eğik açılı biriktirme yöntemi sırasında gölgelenme etkisi: a) başlangıçta gölgelenme merkezleri oluşturan çekirdeklenme b) gölgelenme etkisinde oluşan kolonsal yapılar [30].



Şekil 4.7: Farklı buhar geliş açılarında elde edilen Si filmler. Ölçek barı 100nm'ye eşdeğerdir [30].

Genel olarak kolon eğilme açısı β , buhar geliş açısı θ 'dan daha küçüktür ve aralarındaki bağıntı da, deneysel olarak saptanmış; $\tan\beta = 1/2 \tan\theta$ formülü ile ifade edilebilir [30].

Eğik açılı biriktirme yöntemiyle elde edilen filmlerin β açısıyla yönlendirilmiş durumları adım motorları ile kontrol edilebilir. Şekil 4.3’de gösterildiği üzere altlığın adım motoru vasıtasıyla Z ekseninde döndürülmesi ile spiral formlu kolonlardan, düz, altlıkla dik açı yapan kolonlara kadar formlarda filmler üretilebilir. Altlığın Z ekseninde döndürülmesi ile buhar geliş yönü sürekli olarak değişir ve kolonların büyüme yönleri de bunu takip eder. Genel olarak altlık düşük hızlarda döndürüldüğünde spiral formda β açısı 90° olan kolonlar elde edilirken, döndürme hızı yükseldiğinde β açısı 90° olan düz kolonlar elde edilir. Adım motorunun Y ekseninde döndürülmesi ise genellikle filmin boşluk miktarını, kolon eğilme açısını ve kalınlığını etkiler. İki yöndeki dönüşlerin kombinasyonu ile C, S, zikzak, spiral v.b formlarda kolonsal yapılar elde edilebilir [30]. Şekil 4.8’de değişik morfolojilerdeki şekilli ince filmlerin SEM kesit görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 4.8 Değişik formlardaki şekilli ince filmlerin SEM mikrografları: a) zikzak şeklinde, b) “S” şeklinde, c) eğik “S” şeklinde, d) spiral, e) hibrit yapıda kolonlar [29].

4.2 Şekilli İnce Film Üretim Yöntemleri

Şekilli ince filmler, kullanılacak malzemeye, filmde beklenen özelliklere ve uygulamaya göre seçilen uygun bir fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle üretilirler. Bugüne kadar bildirilen çoğu şekilli ince filmler termal buharlaştırma yöntemleriyle üretilmekle beraber, sıçratma ve darbeli lazer yöntemleriyle üretilenler de mevcuttur [27]. Temel olarak şekilli ince filmlerin üretiminde kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- a.) Termal buharlaştırma
- b.) Sıçratma
- c.) Bombardımanla genişletilmiş buharlaştırma

Bütün yöntemlerde kaplama ortam basıncı 10^{-6} ila 10^{-2} Torr arasındadır. Buhar akışı, anizotropiyi kontrol edebilmek için kısmen veya tamamen yönlendirilmiş olabilir. Buhar kaynağı ile altlık arası mesafe (d_{s-s}) ise 25mm ile 1000mm arasında değişmektedir. Tablo 4.1’de şekilli ince film kaplama yöntemlerinin genel özellikleri özet halinde verilmiştir. Bu tez kapsamında deneysel çalışmalarda kullanılan elektron demeti buharlaştırma yöntemi ise sonrasında açıklanmıştır. Şekilli ince film üretim yöntemleri ref [24]’de daha detaylı olarak verilmiştir.

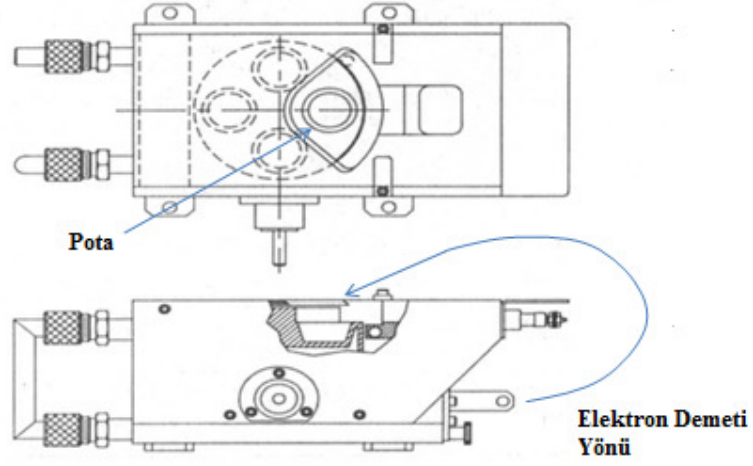
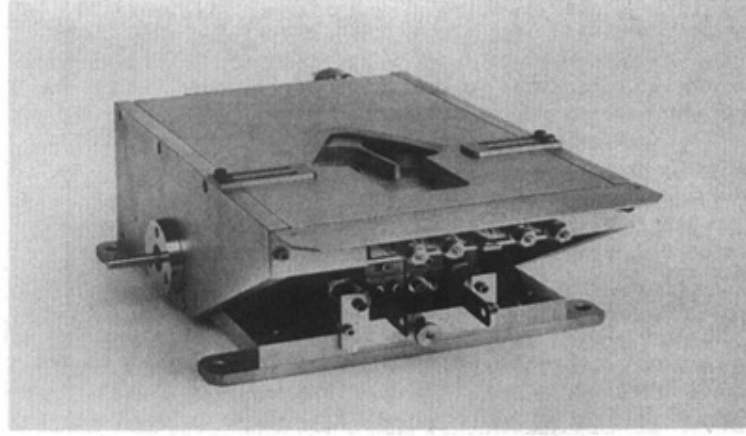
4.2.1 Elektron demeti buharlaştırma yöntemi

Rezistif olarak ısıtılan buhar kaynakları pota ve ısıtıcılardan bulaşan safsızlıklar içerir. Bu da saf filmler elde etmeyi ya da yüksek ergime noktalı malzemelerin buharlaştırılmasını zorlaştırır. Elektron demeti ile buharlaştırma bu dezavantajları ortadan kaldırır [24]. Şekil 4.9’da görüldüğü gibi buharlaştırılacak malzeme su soğutmalı bir gövdenin içindeki potaya yerleştirilir. Erime ve buharlaşma potadaki şarjın elektron demetine maruz kalan yüzey kısmından başladığı için kontaminasyon diğer termal buharlaştırma yöntemlerine göre daha az düzeyde olur. Isınan filamandan termoiyonik salım ile ayrılan elektronlar direk olarak buhar kaynağı ya da altlığın görüş alanında olmazlar. Filamana uygulanan potansiyel farkı 4-20 kv arasındadır; böylelikle elektronlar ivmelendirilir. Ayrıca manyetik alan uygulamasıyla elektron demetinin yönü 270° kadar bir yay şeklinde saptırılarak buharlaştırılacak malzeme üzerine odaklanır.

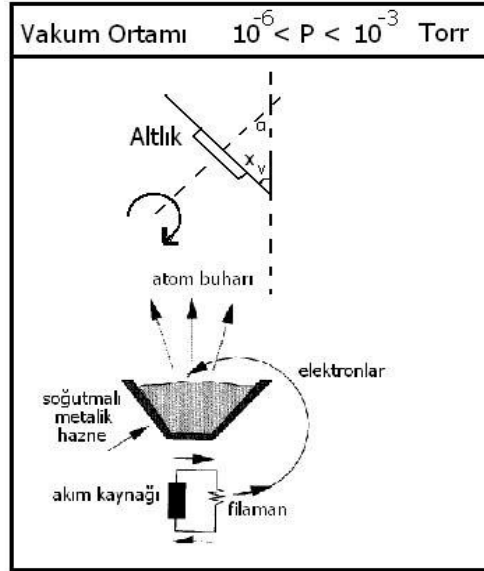
Çizelge 4.1: Şekilli ince film biriktirmede kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin karakteristik özellikleri. Buhar akışındaki enerji, tek bir partikülün hedef yüzeyine çarpmadan hemen önceki enerjisidir [27].

Biriktirme Yöntemi	Kaplama Basıncı (Torr)	d_{s-s} (mm)	Buhar Akışı		Bombardıman Akışı	
			Yönlendirme	Enerji (eV)	Yönlendirme	Enerji (eV)
<u>Termal Buharlaştırma</u>	10^{-6} - 10^{-2}	1500-150	Var	<1	-	-
<i>Sıcak filaman</i>	10^{-6} - 10^{-2}	1500-150	Var	<1	-	-
<i>Elektron Demeti</i>		1500-150				
<u>Bombardıman-Genişletilmiş Buharlaştırma</u>		1500-300				
<i>İyon kaplama</i>	10^{-4} - 10^{-1}	1500-500	Var	<1	Var	Değişken
<i>Aktive Reaktif Buharlaştırma</i>	10^{-5} - 10^{-3}	1500-500	Var	<1	Yok	Düşük
<i>Düşük Voltajlı İyon Kaplama</i>	10^{-4} - 10^{-3}	1500-500	Var	<1	Var	Değişken
<u>Ark</u>	10^{-5} - 10^{-3}	1500-500	Mümkün	10-100	Mümkün	10-100
<u>Sıçratma Yöntemleri</u>	10^{-4} - 10^{-1}	500-50	Yok	1-5	Mümkün	Değişken
<u>İyon Demeti Yöntemleri</u>	10^{-5} - 10^{-4}	1500-100	Var (İyon demeti sıçratma hariç)	Değişken	Var (İyon demeti sıçratma hariç)	Değişken

Manyetik alanın diğer bir avantajı da buhar kaynağı üzerinde tarama yapmaya olanak vererek daha homojen bir buharlaşmayı ve erimenin malzeme yüzeyinde kalmasını sağlamaktır. Şekil 4.10'da elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile şekilli ince film kaplama sisteminin şematiği gösterilmektedir. Ayrıca biriktirilen filmin stokiyometrisinin sağlanması, buhar akışının yönlülüğü, malzemeden yararlanma verimliliği, ince filmlerin yapısal ve morfolojik kontrolü, yüksek ergime sıcaklıklarına sahip malzemelerin buharlaştırılabilmesi, yüzeyde tarama yapılarak homojen buharlaştırma yapmanın mümkün olması sistemin diğer avantajlarıdır [13].



Şekil 4.9: Elektron demeti buharlaştırma ünitesi [24].



Şekil 4.10: Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile şekilli ince film kaplama sisteminin şematığı [13].

4.3 Şekilli İnce Film Uygulamaları

Şekilli ince filmler için bugüne kadar bir çok uygulama araştırılmış olmakla beraber hiçbiri henüz ticarileşmiş ürün haline getirilememiştir. Boşluklu mikro yapıya sahip olmaları, değişik malzemelerden üretilebilmeleri ve istenilen nano boyutta şekillerin kontrollü olarak oluşturulabilmesi nedeniyle bu yapılar hakkında özellikle optik alanı başta olmak üzere değişik uygulamalar öngörülebilir. Bazı şekilli ince film uygulamaları mevcut teknolojilere alternatif olarak avantaj sağlarken, bazıları da yeni olanaklar sağlamaktadır. Çizelge 4.2’de öngörülen bazı potansiyel uygulamaların listesi verilmiştir.

Elektronik, optik, akustik, termal, kimyasal ve biyolojik çeşitli uygulamalar öngörülmüş olmasına rağmen, şimdiye kadar bunlardan lineer optik uygulamaları en gerçekçi hale getirilmiştir [27]. Hali hazırda optik filtreler, sensörler ve ekranlar geliştirilmelerinin çeşitli aşamalarında yer almaktadır.

Şekilli ince filmler optik polarizasyon filtreleri dışında, boşluklu yapılarından dolayı sıvı konsantrasyonunu optik olarak algılamaya yönelik uygulamalar açısından da umut vericidir. Filmin boşluklarını dolduran sıvı türü ve konsantrasyonuna göre filmin optik tepkisinin değiştiği teorik olarak mümkün görülmüş ve deneysel olarak da desteklenmiştir [27].

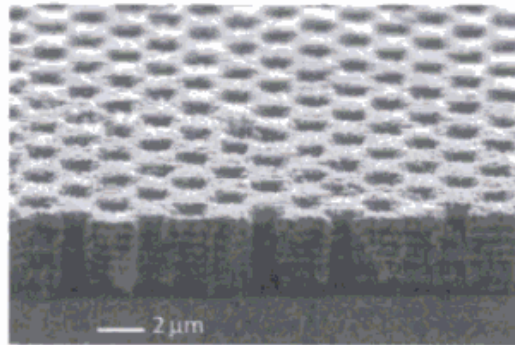
Elektriksel olarak adreslenebilen sıvı kristaller bu özelliklerinden dolayı günümüzde yaygın olarak ekran uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Şekilli ince filmler elektriksel olarak adreslenememelerine rağmen, boşlukları sıvı kristallerle doldurulduğunda uygulanan gerilimlere göre tepkiler vermişlerdir. Dolayısıyla şekilli ince film-sıvı kristal kompozitler ekran uygulamaları için gelecek vaad edebilir. Yine gözenekli yapılarından dolayı TiO_2 şekilli ince filmler güneş pili, fotokatalist ve gaz sensörü gibi uygulamalar için önemli potansiyele sahiptir [32].

Yeni bir gelişme olarak, litografi teknikleri ile mikro düzeyde işlenmiş bir yüzeyin üstüne şekilli ince film biriktirilmesi ile mikro düzeydeki desenler nano düzeye indigenebilmiştir. Bu özellikle fotonik uygulamalar için önemlidir [27]. Şekil 4.11’ de bu şekilde üretilmiş bir şekilli ince film görülmektedir.

Çizelge 4.2 Şekilli ince filmler için öngörülen bazı uygulama alanları [31].

Uygulama Alanı	Önerilen Kullanımlar
Kimyasal	Membran
	Sıvıların Optik Algılanması
	Katalizör
	Kimyasal Sensör
Biyolojik	Virüs Kapanı
	Kemik Onarımı
	Kuru İletim Yamaları
	Doku Besleme
Optik	Polarize Filtreler
	Optik Sıvı Sensörleri
	Sıvı Kristal Ekranlar
	Lineer Olmayan Optik Elemanlar
Elektronik	Foton Emisyonu
	Elektron Salımlı Ekranlar
Mekanik	Nano Kompozitler
	Kendiliğinden Yağlamalı Kaplamalar
Termal	Mini Isıtıcılar
	Anizotropik Termal İletkenler
	Termal Bariyer Kaplamalar

Şekilli ince filmler, mikro akışkan kanallar olarak kullanıldıklarında, DNA, protein gibi biyomoleküllerin ayrıştırılmasında denenmiş ve belli bir verim göstermişlerdir [13]. Dolayısıyla biyolojik uygulamalar için de önemli bir araştırma konusu olmuşlardır.



Şekil 4.11: Litografi ile işlenmiş bir altlık üzerine biriktirilmiş silisyum oksit şekilli ince filme ait SEM görüntüsü [27].

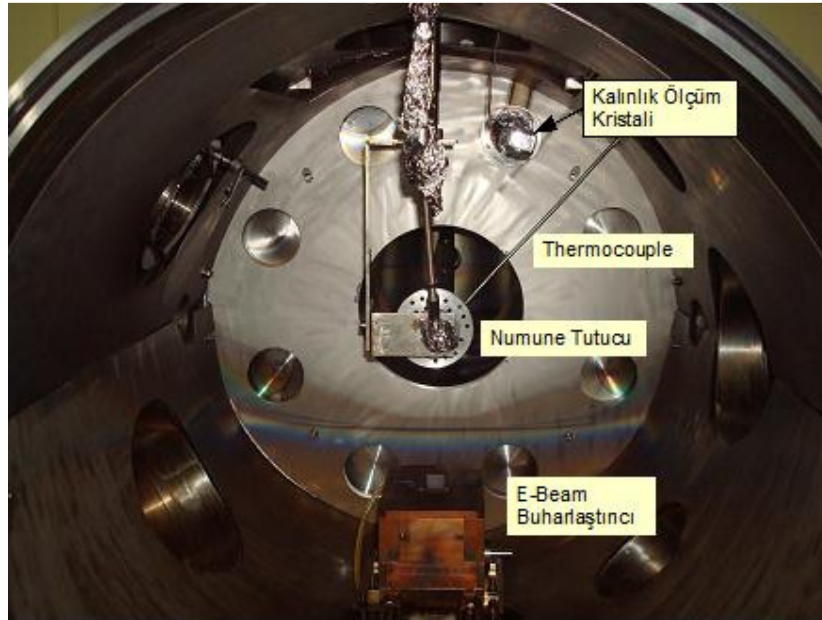
Her geçen gün yeni uygulama alanları öngörülen fakat Őimdilik ağırlıklı olarak optik uygulamaları araştırılan Şekilli ince filmlerin, potansiyel uygulama alanları, özelliklerinin daha iyi anlaşılması ile beraber daha da artacaktır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle NiTi ince filmlerin eş atomlu bileşime yakın bileşimlerde üretilmesi, daha sonra bu bileşimlerde, farklı şekillerde düz ve şekilli ince filmlerin üretilmesi, elde edilen amorf benzeri filmlerin uygun sıcaklıkta kristalize edilerek faz yapılarının belirlenmesi ve faz yapısı ve film morfolojisine bağlı olarak optik özelliklerinin saptanmasıdır.

Öncelikli olarak filmlerde eş atomlu bileşime yakın oranlar elde edilmesi hedeflenmiş ve bunun için düz ince film kaplamalar ile parametre optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca Daha sonra üretilen şekilli ince filmlerin faz yapıları ve optik özellikleri de uygun bileşimdeki düz ince filmlerle mukayese edilmiştir.

Kaplamalar Si (100) tek kristal plakalar üzerine gerçekleştirilmiştir. Plaka yüzeylerinin temizliği sırasıyla aseton ve alkol içeren kaplarda, ultrasonik titreştiricide bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1’de kaplamaların gerçekleştirildiği vakum odası görülmektedir. Kaplamalar esnasında ortam basıncı genel olarak 7×10^{-4} ile 1×10^{-3} Pa arasındadır.



Şekil 5.1: Elektron demeti buharlaştırma sistemi.

Elektron demeti buharlaştırma sisteminde, elektronlar hızlandırma voltajı ile pota içerisindeki buharlaştırılacak malzeme üzerine hızlandırılmaktadır. Deneylerde buharlaşmanın yoğun olması ve elektron demetinin etkin bir şekilde pota yüzeyine temas etmesi için 10 kV'luk hızlandırma voltajı seçilmiştir. Hızlandırma voltajı bütün deneylerde sabit tutularak, flaman emisyon akımının değişimi ile kaplama hızı kontrol edilmiştir.

5.1 NiTi Düz İnce Film Kaplamaların Üretilmesi

Düz kaplamaların üretilmesi için öncelikli olarak numune tutucusu, eğik açılı olarak değil Şekil 4.4 ve 4.5'te görülen θ açısı 0° olacak şekilde yerleştirilir.

Gerek literatür araştırmalarından gerekse daha önce laboratuvarlarımızda yapılan deneysel çalışmalardan (ref.[13]) NiTi ince filmlerde hedef malzemedekinden daha düşük oranlarda Ti oranı saptandığı bilinmektedir. Bu nedenle kaplama hızının hedef malzeme (buharlaştırılan malzeme) bileşimi ve film bileşimi ile bağıntısının saptanması için bir dizi deney yapılmıştır.

5.1.1 Film bileşimi optimizasyonu

Başlangıç olarak ağırlıkça %55Ti ve %66Ti içeren potalar kullanılmıştır. Çizelge 5.1'de yapılan düz ince film deneyleri için ilgili parametreler verilmiştir. Kaplama hızını sabit tutabilmek için flaman emisyon akımı, 0,6 kw ile 1,5 kw arasında değişken kullanılmıştır.

Çizelge 5.1: NiTi düz filmler için deney parametreleri.

Elektron Demeti Buharlaştırma Sistemi	
Basınç	$\sim 1 \times 10^{-3}$ Pa
Numune – Pota Mesafesi	150mm
Hızlandırma Voltajı	10kV
Emisyon Akımı	0,6 - 1,5 kw
Pota Malzemesi	Grafit
Buharlaştırılan Malzeme	NiTi (ağ. %45Ni) + Ti

Ağırlıkça %55Ti içeren ve ağırlıkça %66Ti içeren iki farklı pota bileşiminde yapılan deneyler sonucunda kaplama hızı arttıkça filmdeki Ti miktarının azaldığı anlaşılmıştır. Çizelge 5.2 ve 5.3’de bu deneylerle ilgili değişken parametreler ve filmlerin EDS analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.2: 45Ni-55Ti wt% bileşimindeki pota ile üretilen NiTi düz ince filmlerin kaplama hızına bağlı bileşimleri.

Kristal Monitörde Ölçülen Kaplama Hızı (Å/sn.)	Kaplama Süresi (dakika)	Kaplama Kalınlığı (nm.)	Filmin EDS Analiz Sonucu (at. %)
2,0	20	230	40,3Ti-59,7Ni
1,0	35	210	42Ti-58Ni

Çizelge 5.3 34Ni-66Ti wt% bileşimindeki pota ile üretilen NiTi düz ince filmlerin kaplama hızına bağlı bileşimleri.

Kristal Monitörde Ölçülen Kaplama Hızı (Å/sn.)	Kaplama Süresi (dakika)	Kaplama Kalınlığı (nm.)	Filmin EDS Analiz Sonucu (at. %)
5	25	630	65,7Ti-36,3Ni
8	20	800	58,5Ti-41,5Ni
10	25	1250	56,5Ti-43,5Ni

EDS sonuçlarından da görüleceği üzere 66 Ti wt% bileşimindeki pota ile eş atomlu bileşime yakın bileşimde film üretmek için çok yüksek kaplama hızları gerekmektedir. Bu da sistemin çalışma sınırlarını zorlamak anlamına gelmektedir. Öte yandan 55 Ti wt% bileşimindeki pota ile eş atomlu bileşimde film üretmek için çok çok düşük kaplama hızları gerektiğinden, potadaki malzemeye %99 saflıkta Ti ilave edilmesi kararlaştırılmıştır. Potadaki ağırlıkça %45Ni-55Ti bileşimli alaşımın ağırlıkça 0,07 katı kadar %99 saflıkta Ti potaya eklenmiştir. Ti ilavesi ile pota bileşimi yaklaşık ağırlıkça %58 Ti içeriğinde olmuştur. Sonrasında yapılan deneylerin kaplama hızları ve EDS analizi sonuçları Çizelge 5.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.4’den görüldüğü üzere potaya Ti ilavesi ile makul kaplama hızlarında eş atomlu bileşime yakın bileşimlerde film üretmek mümkün kılınmıştır. Bundan sonraki bütün deneylerde Ti ilaveli ağırlıkça yaklaşık %58 Ti bileşimindeki pota kullanılmıştır.

Çizelge 5.4: Ti ilaveli (58 Ti wt%) pota ile üretilen NiTi düz ince filmlerin kaplama hızına bağlı bileşimleri.

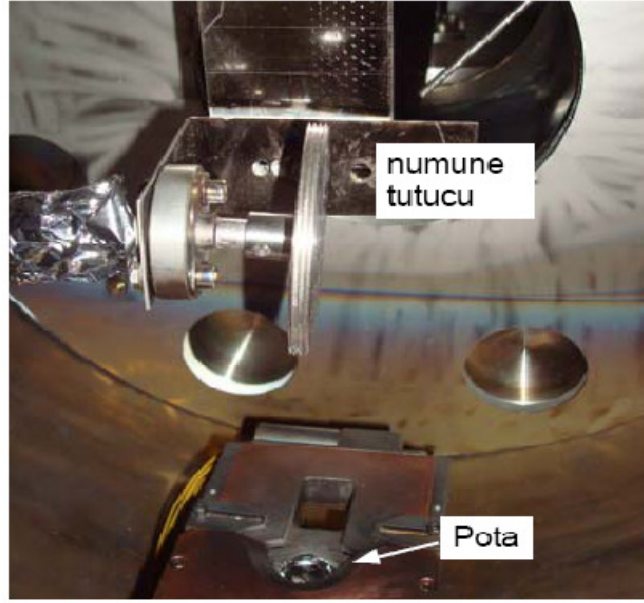
Kristal Monitörde Ölçülen Kaplama Hızı (Å/sn.)	Kaplama Süresi (dakika)	Kaplama Kalınlığı (nm.)	Filmin EDS Analiz Sonucu (at. %)
3,0	80	1350	51,75Ti-48,25Ni
3,5	80	1550	50,75Ti-49,25Ni
4,0	65	1470	49,30Ti-50,70Ni
3,4	70	1400	50,95Ti-49,05Ni

5.2 NiTi Şekli İnce Film Kaplamaların Üretilmesi

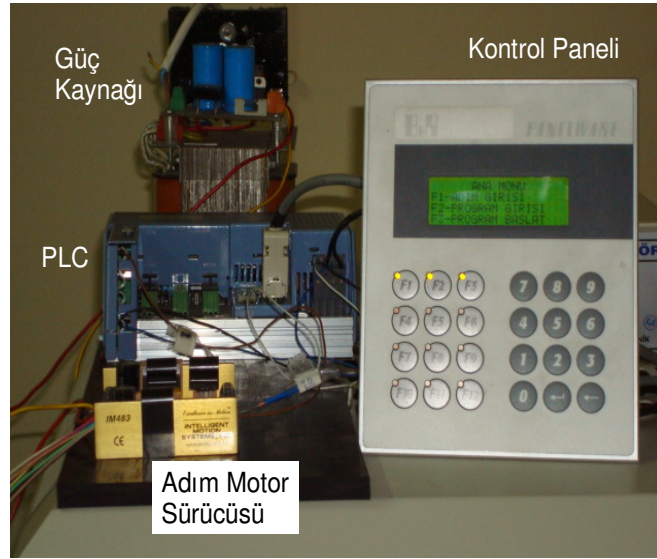
NiTi şekilli ince filmler Şekil 5.2’de görülen vakum odasındaki eğik açılı biriktirme sistemi ile üretilmiştir. Daha önce laboratuvarlarımızda elde edilen bilgilere dayanarak [13] düzgün şekilli yapıların bu altlık açısında elde edilmesinden dolayı şekilli filmlerin üretiminde bütün deneylerde buhar geliş yönü ile altlık normali arasındaki θ açısı 80° ($X_v=10^\circ$) olarak seçilmiştir. Deneylerde farklı dönüş hızlarında spiral kolonlu filmler, zikzak-spiral kolonlardan oluşan ile eğik-spiral kolonlardan oluşan hibrit kolonlu filmler üretilmiştir.

Spiral kolonlu filmler, altlığın belirli sabit hızlarda sürekli olarak dönmesi sonucu, büyüyen eğik açılı kolonların yönünün sürekli olarak değiştirilmesi ile elde edilmiştir. Zikzak ve spiral kolonlardan oluşan hibrit kolonlu filmler ise, önce eğik açılı kolonların belirli bir kaplama kalınlığına kadar büyütülmesi sonra, büyüme yönlerinin 180° değiştirilerek bu yönde eğik kolonlar büyütülmesi ve bunların üstüne altlığın sabit hızda sürekli olarak döndürülmesi suretiyle spiral kolonların oluşturulması sonucu elde edilmiştir. Yine benzer şekilde eğik açılı ve spiral kolonlardan oluşan filmler ise belirli kalınlığa kadar eğik açılı olarak büyütülen kolonların üstüne spiral kolonlar büyütülmesi ile elde edilmiştir.

Altlığın döndürülmesi, vakum odası içerisine yerleştirilen bir mafsal sistemi ve oda dışındaki PLC ve kontrol ünitesine bağlanmış mikro adım sürücüsüyle sağlanmıştır. Altlık dönüş hızını kontrol eden elektronik düzenek Şekil 5.3’te ve hareketi sağlayan mafsal sistemi de Şekil 5.4’te gösterilmektedir.



Şekil 5.2: Eğik açılı biriktirme sisteminin şematığı.



Şekil 5.3: Altlık dönüş hızını kontrol eden elektronik düzenek.

Çizelge 5.5’de NiTi şekilli ince filmler için kaplama parametreleri verilmektedir. Bütün deneyler sırasında filaman emisyon akımı, başlangıçta kontrollü ve kademeli olarak artırılarak ergimenin ve sonrasında buharlaşmanın başlaması ve istenilen buharlaşma hızı sağlanmıştır.



Şekil 5.4: Altlık hareketini sağlayan mafsals sistemi.

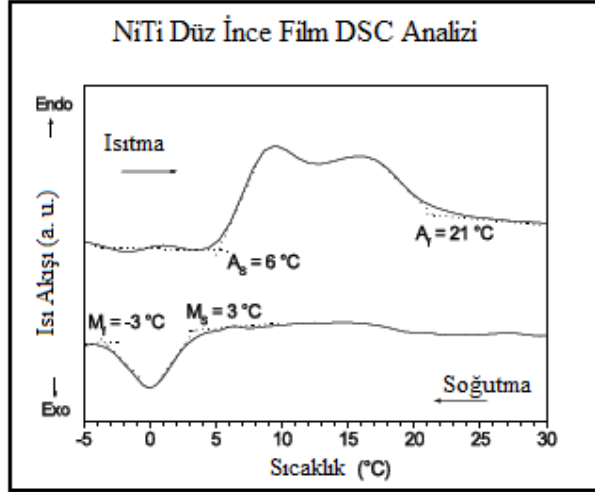
Çizelge 5.5: NiTi şekilli fimler için kaplama parametreleri.

Kristal Monitörde Ölçülen Kaplama Hızı (Å/sn.)	Kaplama Süresi (dakika)	Kaplama Kalınlığı (nm.)	Altlık Dönüş Hızı (rpm)
3,0	80	~630	0,075
3,5	70	~700	0,2
3,5	80	~590	0,1
5	30	~300	0,1
3,5	70	~450	<u>Zikzak</u> :3X (15dak. $\theta = 80^\circ$ de Bekleme + 6 rpm 180° dönüş), üzerine <u>Spiral</u> : 0,1 rpm
3,5	50	~250	<u>Eğik</u> : 5dk $\theta = 80^\circ$ de Bekleme üzerine <u>Spiral</u> :0,1 rpm

5.3 NiTi Düz ve Şekilli İnce Filmlerin Karakterizasyon Sonuçları

5.3.1 DSC analizi

Çizelge 5.3’ de gösterilen 49,30Ti-50,70Ni bileşimli filme yapılan DSC analizi Şekil 5.5’ de görülmektedir. DSC analizinde numune inert Ar gaz ortamında önce 20°C/dak. hızla 400°C sıcaklığa ısıtılmış bu sıcaklıkta 10 dakika beklendikten sonra yine 20°C/dak hızla 100°C sıcaklığa soğutulmuş, daha sonra -40°C sıcaklığa 10°C/dak. Hızda soğutulurak 10 dakikalık izotermal beklemenin ardından aynı hızla 100°C sıcaklığa ısıtılmıştır.

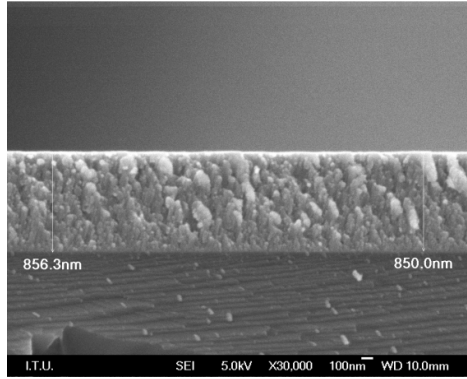


Şekil 5.5: 49,30Ti-50,70Ni bileşimli düz ince filme yapılan DSC analizi.

DSC analizinden de görüldüğü üzere analizi yapılan NiTi ince filmin martenzit bitiş sıcaklığı -3°C , martenzit başlangıç sıcaklığı 3°C , ostenit başlangıç sıcaklığı 6°C ve ostenit bitiş sıcaklığı ise 21°C olarak bulunmuştur.

5.3.2 SEM ve EDS analizleri

Düz ince filmlerin EDS sonuçları film bileşimi optimizasyonu başlıklı kısımda verilmiştir. Düz ince filmlerin kesit görüntüsü ise Şekil 5.6’ da görülmektedir.



Şekil 5.6 NiTi düz ince filmlerin kesit görüntüsü.

Şekilli filmlerin EDS sonuçları Çizelge 5.6’ da verilmiştir. Buradan düz ince filmler ile aynı kaplama hızları için şekilli ince filmlerde bileşimin bir miktar değiştiği görülmektedir. Burada düz ince filmler için geçerli olan kaplama hızı ile film bileşimindeki. Belirli kaplama hızlarında, belirli film bileşimlerini çok hassas olarak elde edebilmek için, her kaplama öncesi pota bileşiminin kontrolü ve gerekiyorsa malzeme şarjı yapılmalıdır.

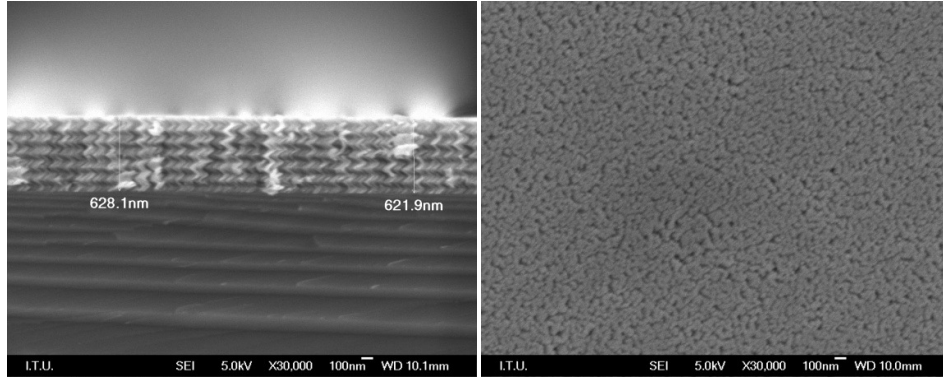
Çizelge 5.6 Şekilli ince filmlerin EDS sonuçları.

Kristal Monitörde Ölçülen Kaplama Hızı (Å/sn.)	Kaplama Süresi (dakika)	Kaplama Kalınlığı (nm.)	Film EDS Analiz Sonucu (at. %)	Altlık Dönüş Hızı (rpm)
3,0	80	~630	51,75Ti-48,25Ni	0,075
3,5	70	~700	50,95Ti-49,05Ni	0,2
3,5	80	~590	47,22Ti-52,73Ni	0,1
5	30	~300	47,17Ti-52,83Ni	0,1
3,5	70	~450	50,78Ti-49,22Ni	<i>Zikzak</i> :3X (15dak. $\theta = 80^\circ$ de Bekleme + 6 rpm 180° dönüş) üzerine <i>Spiral</i> : 0,1 rpm
3,5	50	~250	49,33Ti-50,67Ni	<i>Eğik</i> : 5dk $\theta = 80^\circ$ de Bekleme üzerine <i>Spiral</i> :0,1 rpm

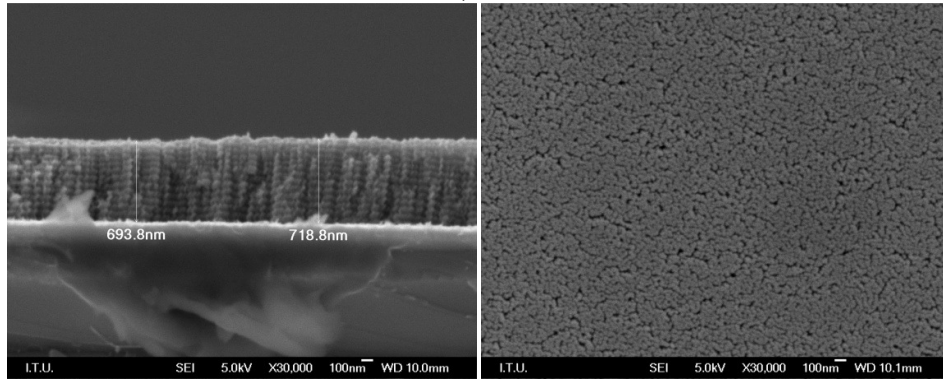
Üretilen spiral kolonlu şekilli ince filmler Şekil 5.7’de gösterilmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere altlığın dönüş hızının azalması ile kolonlar zikzak kolonlara benzemeye başlamaktadır. Ters olarak da dönüş hızı artırıldıkça ise spiral burğu sayıları artmakta ve çok yüksek dönüş hızlarında düz kolonsal yapılar oluştuğu bilinmektedir [13]. Üretilen spiral kolonlu filmlerin ortalama kolon kalınlıkları 50-100 nm arasında değişmektedir.

Hibrit kolonlu şekilli ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da yer almaktadır. Zikzak ve spiral kolonlardan oluşan hibrit film, 3,5 Å/s birikme hızında üretilmiştir. Zikzak kolonlar altlığın 80° eğik açıda hareketsiz olarak 15 dakika bekletilmesi eğik kolonların birikmesi sonrasında altlığın 180° açığı 6rpm hızda dönmesi ile eğik kolonların ters yönde 15 dakika boyunca büyütülmesi akabinde altlığın aynı dönüşü tekrarlaması ve kolonların yönünün yine değiştirilerek 15 dk boyunca eğik kolonların biriktirilmesi ile oluşturulmuştur. Hemen akabinde altlık 0,3 rpm hızda 9 tam tur atacak şekilde döndürülerek zikzak kolonların üstüne spiral kolonlar büyütülmüştür.

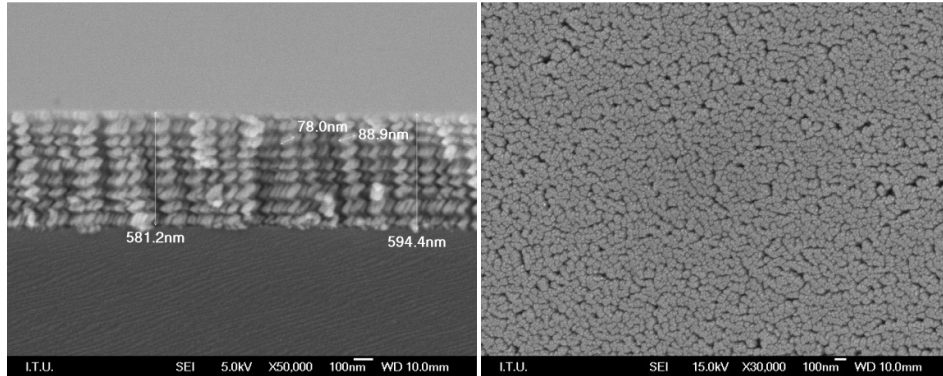
Şekil 5.9'daki eğik kolonlar ise altlığın 80° eğik açıda hareketsiz olarak 10 dakika bekletilmesi ile oluşturulmuş; akabinde altlığın 0,1 rpm hızda 40 dakika boyunca döndürülmesi ile de eğik kolonlar üzerine spiral kolonlar büyütülmüştür. Görüldüğü üzere hibrit yapılı filmlerin boşluk oranı spiral kolonlu filmlerden daha yüksektir. Bu da hibrit filmlerdeki boşluklu olarak büyüyen eğik kolonların spiral kolonlar için çekirdeklenme bölgesi teşkil etmesiyle, spiral kolonların arasının daha da açılmış olması ile açıklanabilir.



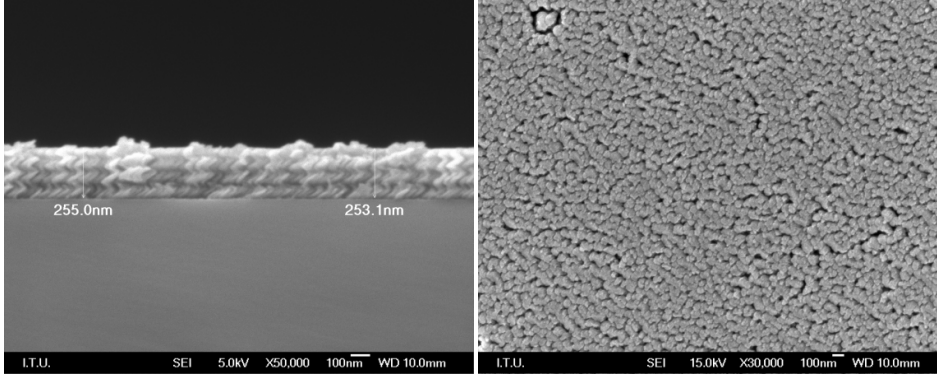
a)



b)

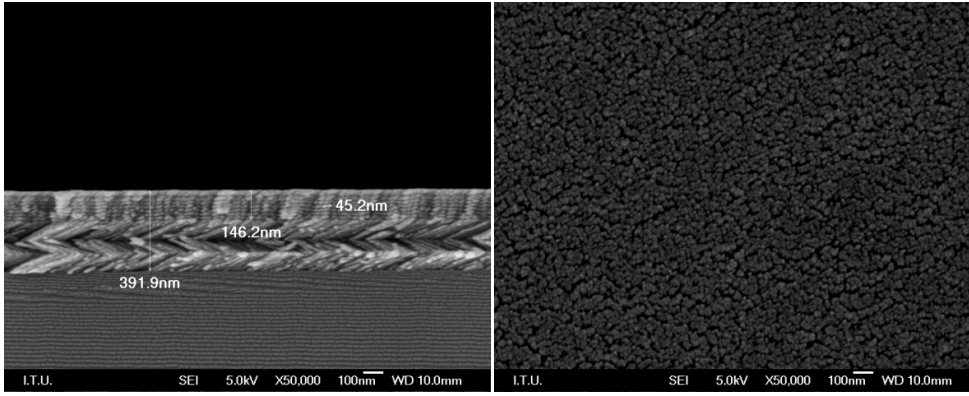


c)

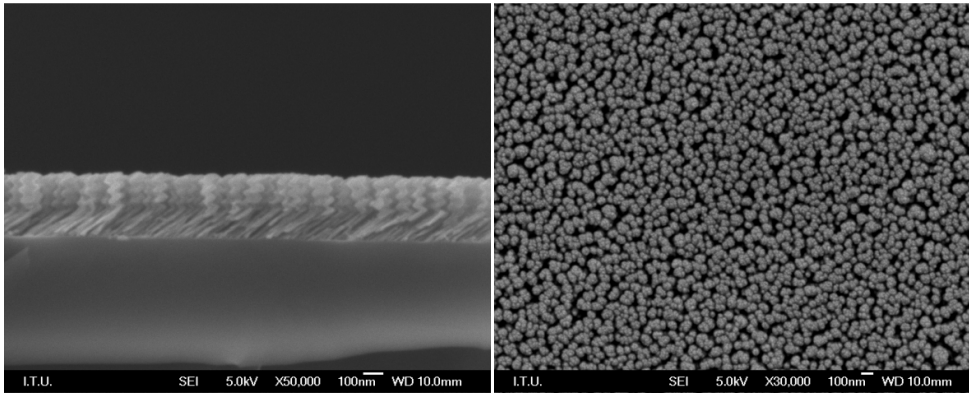


d)

Şekil 5.7: Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen spiral kolonlu NiTi şekilli ince filmlerin SEM kesit (sol) ve yüzey (sağ) görüntüleri a) 0,075rpm, 3Å/s, b) 0,2rpm, 3,5 Å/s, c) 0,1 rpm, 3,5 Å/s, d) 0,1 rpm, 5 Å/s.



Şekil 5.8: Zikzak ve spiral kolonlardan oluşan hibrit kolonlu şekilli ince filmin kesit(sol), yüzey (sağ) SEM görüntüleri.



Şekil 5.9: Eğik açılı ve spiral kolonlardan oluşan NiTi şekilli ince filmin kesit (sol), yüzey (sağ) SEM görüntüleri.

5.3.3 Isıl işlem sonuçları ve X-ışını kırınım analizleri

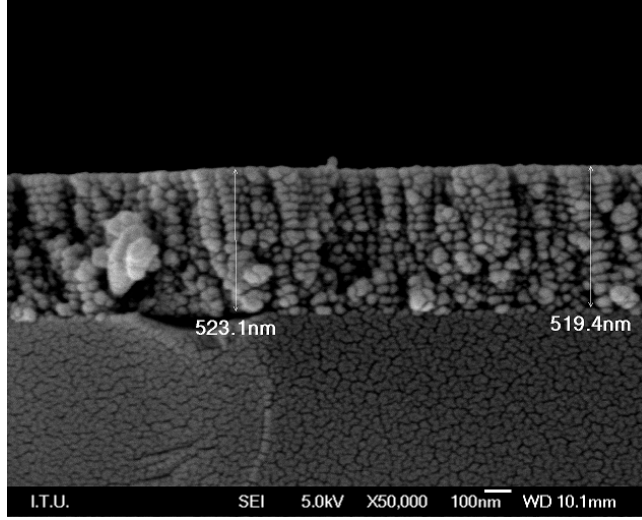
Elektron demeti buhar biriktirme yöntemiyle elde edilen NiTi filmlerin amorf yakın nano kristal yapıda oldukları bilinmektedir [13].

Amorf benzeri yapıda üretilen NiTi düz ve şekilli ince filmler Şekil 5.10'da görülen yüksek vakum ısıtım fırınında önce 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle tavlannmıştır. Filmler 5×10^{-4} Pa basınçta 30 dakikada 600°C (çalışma kapsamındaki bütün ısıtım işlemlerde işlem sıcaklığına çıkış 20°C/dakika hızında gerçekleştirilmiştir.) sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmişlerdir. Şekil 5.11'de spiral kolonlu NiTi şekilli ince filmin 600°C sıcaklıkta tavlama sonrası kesit görüntüsü verilmektedir.



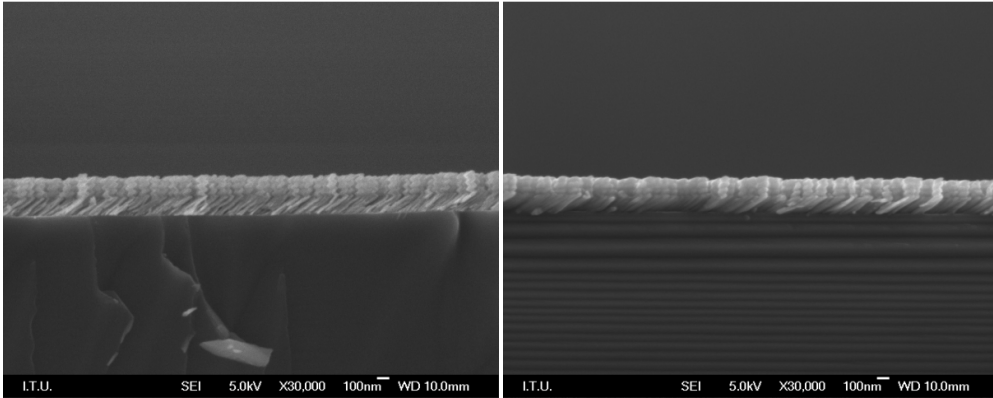
Şekil 5.10: Yüksek vakum ısıtım fırını.

SEM kesit görüntüsünden de anlaşılacağı üzere, filmin tavlama sırasında şiddetli difüzyona maruz kaldığı ve sonuçta tavlama öncesi morfolojisini yitirmek üzere olduğu düşünülmektedir. Ayrıca tavlama sonrası incelenen X-ışını kırınım grafikleri de film ile altlık malzemesi Si arasında difüzyon gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak bu sıcaklıkta tavlanan düz ince filmlerin beklenen faz yapılarını sergileyerek kristalin hale geldikleri söylenebilir.

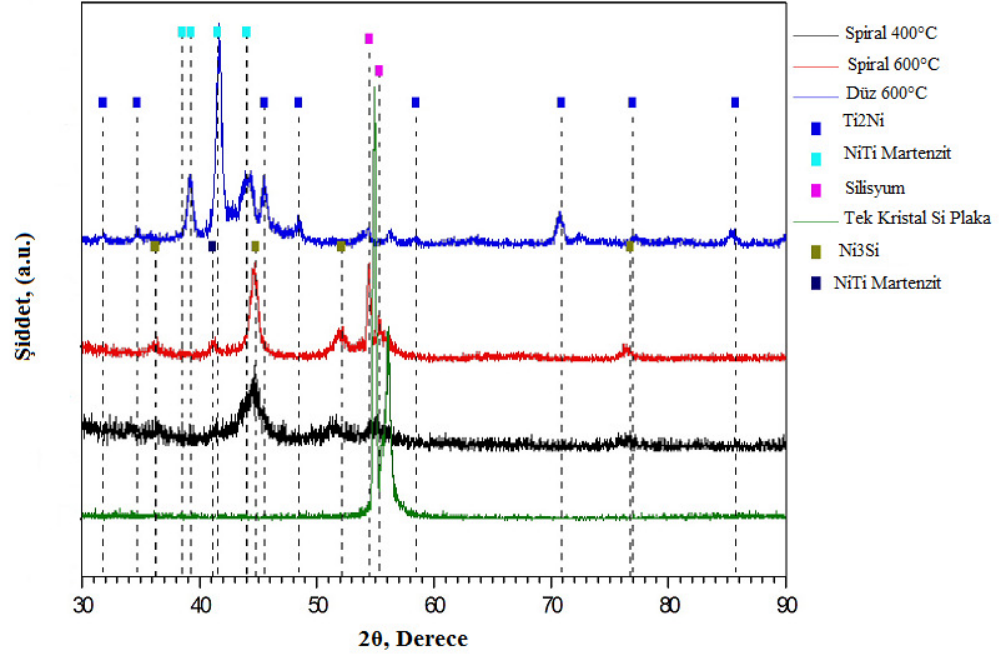


Şekil 5.11: Spiral kolonlu NiTi ince filmin 600°C sıcaklıkta yüksek vakumda tavlama sonrası SEM kesit görüntüsü (altlık dönüş hızı:0,2 rpm, kaplama hızı 3,5 Å/sn., film bileşimi at%50,95Ti-49,05Ni).

Şekilli filmlerin tavlama sırasında difüzyona uğramaları nedeniyle daha düşük fırın sıcaklıklarında tavlama denemeleri yapılmıştır. Bunun üzerine üretilen şekilli filmler 5×10^{-4} Pa basınçta 30 dakikada 400°C sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmişlerdir. Şekil 5.12’de eğik ve spiral kolonlardan oluşan hibrit filmin ısı işlemsiz ve 400°C sıcaklıkta 30 dakika tavlama sonrası elde edilen SEM kesit görüntüsü yer almaktadır. görüldüğü gibi spiral kolonlar yine tavlama sırasında difüzyon etkisiyle morfolojilerini kaybetmeye başlamışlardır. Şekil 5.13’de her iki sıcaklıkta da tavlama sonrası elde edilen düz ve şekilli ince filmlerin X-ışını kırınım grafikleri yer almaktadır.

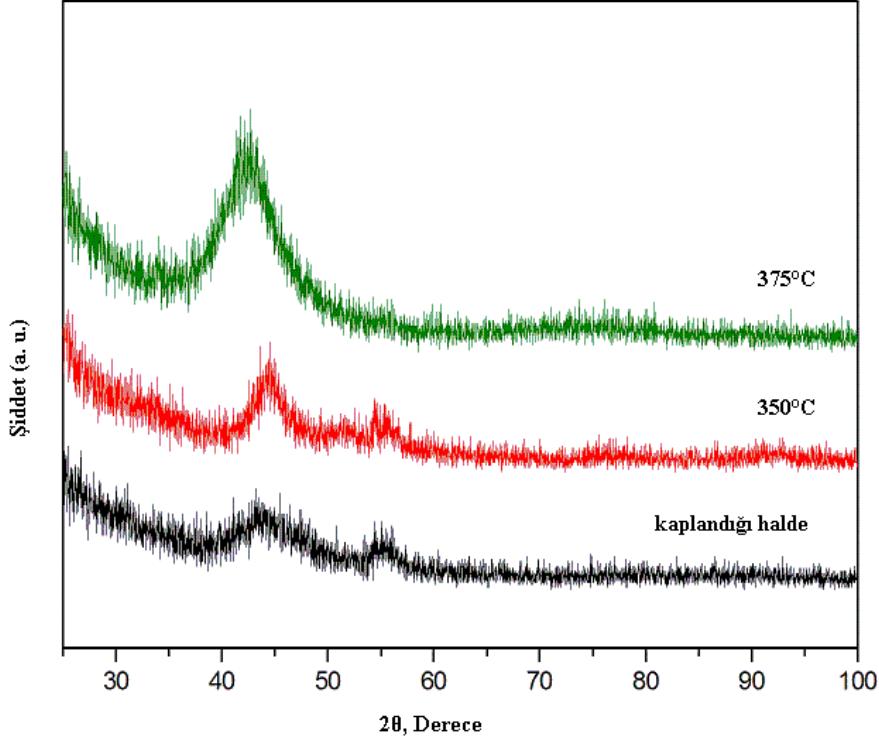


Şekil 5.12: Eğik ve spiral kolonlardan oluşan hibrit filmin ısı işlemsiz (solda) ve 400°C sıcaklıkta 30 dakika tavlama sonrası (sağda) SEM kesit görüntüsü.



Şekil 5.13: Farklı sıcaklıklarda tavllanmış, şekilli ve düz NiTi ince filmlerin X-ışını kırınım grafikleri.

Şekil 5.13’de mavi ile gösterilen X-ışını kırınım grafiği at%50,95Ti-49,05Ni bileşimindeki düz ince filmin 600°C sıcaklıkta tavllanmış halidir. Yeşil ile gösterilen grafik ise tek kristal Si altlık plakaya aittir. Görüldüğü üzere filmlerdeki 55 derece civarındaki pikler altlık malzemesinden kaynaklanmaktadır. Saptanan fazlardan düz filmin başarılı bir şekilde kristalleştirildiği görülmektedir. Kırmızı ile gösterilen grafik 600°C sıcaklıkta 1 saat süreyle tavlanan spiral kolonlu filme aitken, siyah ile gösterilen grafik ise 400°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle tavlanan filme aittir. Görüldüğü üzere her ikisi de Si altlık ile difüzyona maruz kalmış ve yapıları neredeyse tamamen Ni_3Si fazından oluşmaktadır. Bunun üstüne altlık ile film arasındaki difüzyonu engellemek ve şekilli filmleri kristalize edebilmek için daha düşük sıcaklıklarda daha uzun süre ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.14’de 350°C ve 375°C sıcaklıklarda 1’er saat süreyle tavllanmış 0,1 rpm altlık dönüş hızı ve 5 Å/s kaplama hızında üretilmiş filme ait ısıtma işlemleri öncesi ve sonrası çekilmiş X-ışını kırınım analizleri yer almaktadır.



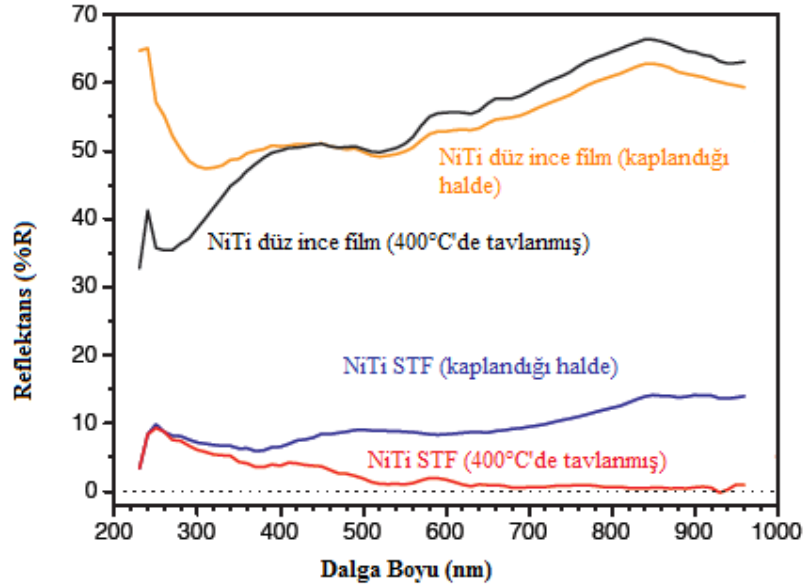
Şekil 5.14: Spiral kolonlu şekilli ince filmlerin kaplama sonrası, 350°C ve 375°C sıcaklıklarda ısıt işlemler sonrası elde edilen X-ışını kırınım analizleri (altlık dönüş hızı: 0,1 rpm, kaplama hızı: 5Å/S)

Buna göre NiTi şekilli ince filmler için kristalleşmenin 350°C civarında başladığı ancak kristalleşmenin tamamlanması için daha yüksek sıcaklıklarda tavlamanın gerektiği söylenebilir. Ayrıca ısıt işlemler sonrası alınan EDS ölçümlerinde, ısıt işlem öncesine göre %3-4 oranında değişimler görülmesi altlıkla film arasındaki difüzyonun bu sıcaklıklarda da gerçekleştiği şüphesini doğurmuştur. Dolayısıyla şekilli ince filmlerin kristalleşmesini gerçekleştirmek için Si plaka altlıklar üzerine 100 nm civarında NiTi düz filmlerin kaplanması ve bu filmlerin üzerine NiTi şekilli filmler biriktirilmesine karar verilmiştir. İleriki alt bölümlerde bu deneyler ve karakterizasyon sonuçları anlatılacaktır.

5.3.4 Optik reflektans ölçümleri

NiTi düz ve ince filmlerin optik özellikleri ise Şekil 5.15’de görülen reflektans ölçümü ile değerlendirilmiştir. Bu şekilde mavi ile gösterilen tavlamanmış eğik ve spiral kolonlardan oluşan hibrit filmdir, kırmızı ile gösterilen ise bu filmin 400°C sıcaklıkta tavlama sonrası reflektans değerleridir. Turuncu ile gösterilen düz NiTi ince filmin kaplama sonrası elde edilmiş reflektans değeridir. Siyah grafik ise bu düz

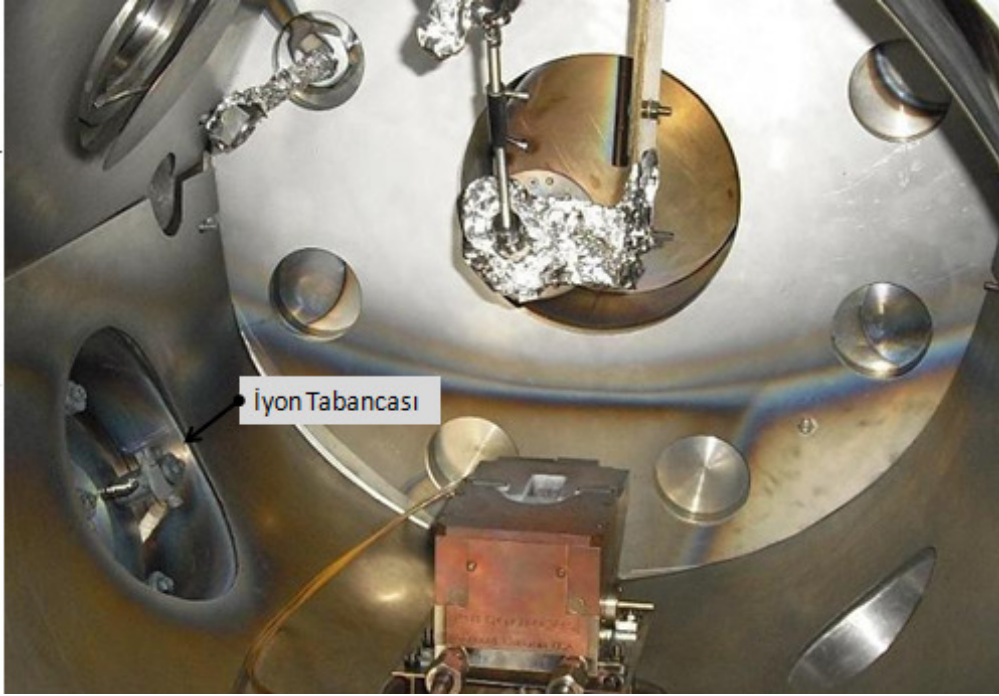
filmin 400°C sıcaklıkta tavlama sonrası reflektans değeridir. Görüldüğü üzere düz filmin kristalin hale gelmesiyle 200-400 nm dalga boyları arasındaki reflektans değerleri düşmektedir. Şekli filmler ise düz filmlerle kıyaslandıklarında boşluklu yapılarından dolayı çok daha yüksek absorblama sergilediklerinden, reflektans değerleri çok düşüktür. Bununla beraber 400 nm'den daha yüksek dalga boylarında tavllanmış şekilli filmler daha fazla absorbsiyon göstermektedir.



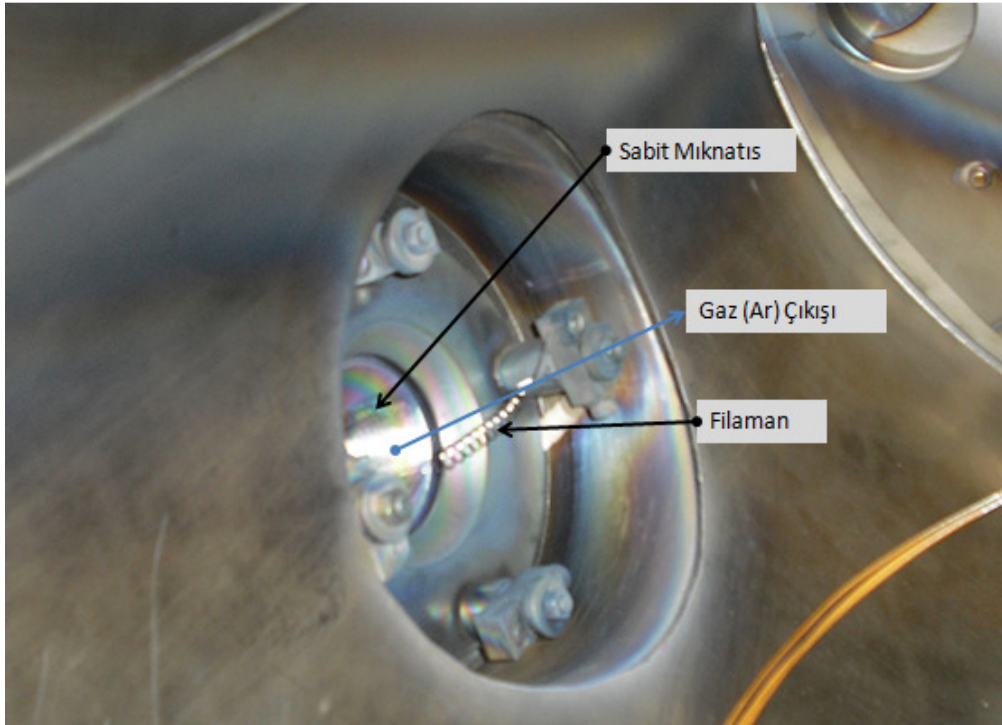
Şekil 5.15: NiTi düz ve şekilli ince filmlerin ısıt işlem öncesi ve sonrası reflektans değerleri [33].

5.4 Çok Katmanlı NiTi İnce-Şekli Filmlerin Üretilmesi

NiTi şekilli ince filmlerin Si tek kristal altlık ile ısıt işlem sırasında reaksiyona girmesini önlemek için, Si plakalar üzerine NiTi düz ince filmler kaplanmıştır. Daha önceki NiTi düz ince film kaplamalar gibi numune tutucusu θ açısı 0° olacak şekilde yerleştirilerek Si plakalar üzerine 100 nm kalınlığında NiTi düz ince filmler biriktirilmiştir. Daha sonra bu kaplanmış plakalar vakum odasına θ açısı 80° olacak şekilde yerleştirilerek spiral, zikzak, eğik ve eğik-spiral formda kolonlardan oluşan şekilli filmler biriktirilmiştir. Ancak şekilli ince filmler biriktirilmeden önce düz ince filmlerin yüzeyi iyon tabancası kullanılarak argon iyonlarıyla temizlenmiş / dağlanmış. İyon tabancasının vakum odasına yerleştirilme pozisyonu Şekil 5.16'da ve iyon tabancasının detaylı görünümü Şekil 5.17'de yer almaktadır.



Şekil 5.16 İyon tabancası eklenmiş hali ile elektron demeti buharlaştırma sistemi.



Şekil 5.17 İyon tabancası ve parçaları.

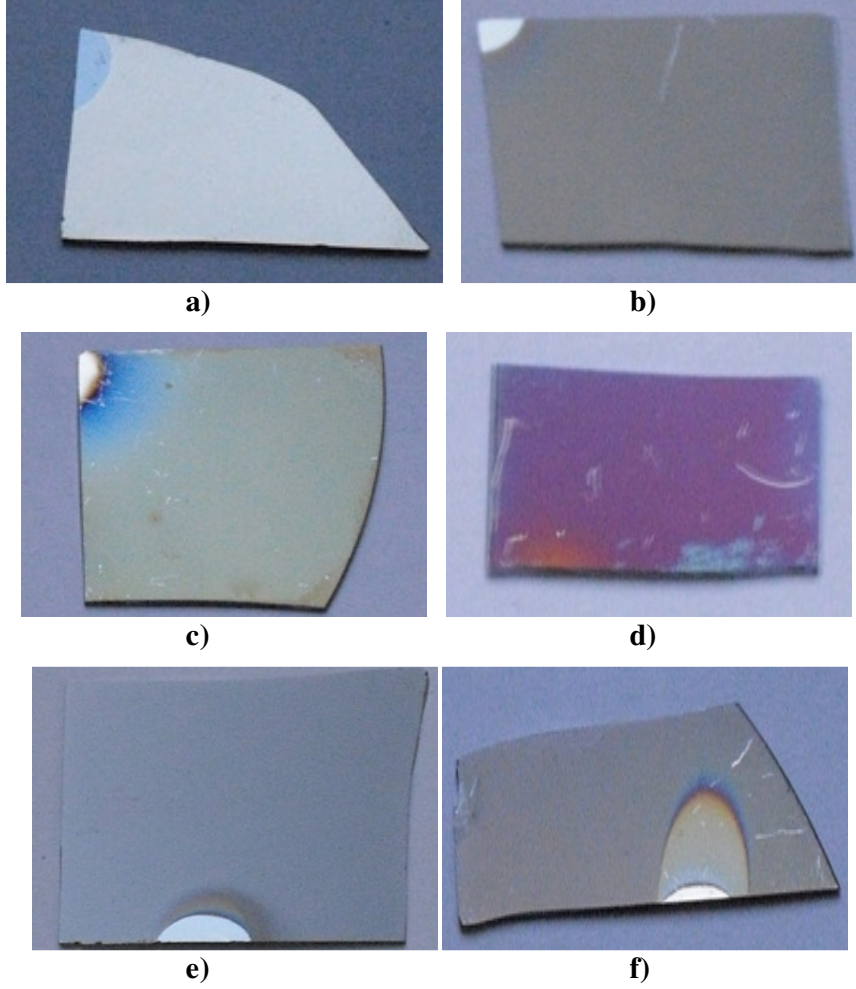
100 nm'lik düz ince film kaplamalar, numune tutucusuna $\theta = 80^\circ$ açıda yerleştirilip, vakum odası istenilen kaplama ortam basıncına ulaştıktan sonra iyon tabancası 10 dakika süre boyunca 20V potansiyel fark ve 4mA emisyon akımında, 12 sccm Ar

akış hızıyla çalıştırılarak numune yüzeyleri temizlenmiş/dağlanmıştır. Akabinde iyon tabancası kapatılarak şekilli ince film biriktirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.7’de iyon bombardımanı sonrası biriktirilen şekilli ince filmlerin kaplama parametreleri verilmektedir. Üstünde şekilli film biriktirilen bütün düz filmler 5 Å/s hızla 100-150 nm arası kalınlıkta kaplanmıştır.

Çizelge 5.7: İyon bombardımanına uygulanan NiTi düz kaplamalar üzerine biriktirilen NiTi şekilli ince filmler için kaplama parametreleri.

Kristal Monitörde Ölçülen Kaplama Hızı (Å/sn.)	Kaplama Süresi (dakika)	STF Kaplama Kalınlığı (nm.)	Altık Dönüş Hızı (rpm)
5	30	~300	0,2
4,5	35	~300	0,1
5	33	~300	0 (<i>Eğik</i>)
5	30	~350	<i>Zikzak</i> : 4X (15dak. $\theta = 80^\circ$ ’de Bekleme + 6 rpm 180° dönüş)
5	45	~400	<i>Eğik</i> : 15dk $\theta = 80^\circ$ ’de Bekleme üzerine <i>Spiral</i> :0,1 rpm

Bunların haricinde, NiTi 100 nm’lik düz kaplamaların üstüne iyon bombardımanı işlemi uygulanmadan Çizelge 5.7’deki parametrelerle spiral şekilli ince filmler biriktirilmiştir ve bu filmlerden birinin üzerine tekrar 100nm’lik NiTi düz ince film biriktirilerek sandviç yapı üretilmiştir. İyon bombardımanı işleminden sonra biriktirilen şekilli ince filmlerin rengi diğerlerine göre farklılık sergilemiştir. Şekil 5.18’de bu numunelerin makro fotoğrafları diğer numuneler ile kıyaslamalı olarak yer almaktadır.



Şekil 5.18: Elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle üretilen bazı NiTi kaplamaların makro fotoğrafları **a)** düz ince, **b)** iyon bombardımanı uygulanmayan düz katman üzerine spiral, **c)** iyon bombardımanına maruz bırakılan Si plaka üzerine spiral, **d)** iyon bombardımanı uygulanmış düz katman üzerine spiral, **e)** iyon bombardımanı uygulanmış düz katman üzerine eğik, üzerine spiral, **f)** iyon bombardımanı uygulanmış düz katman üzerine zikzak şekilli ince filmler.

5.5 Çok Katmanlı NiTi İnce-Şekilli Filmlerin Karakterizasyon Sonuçları

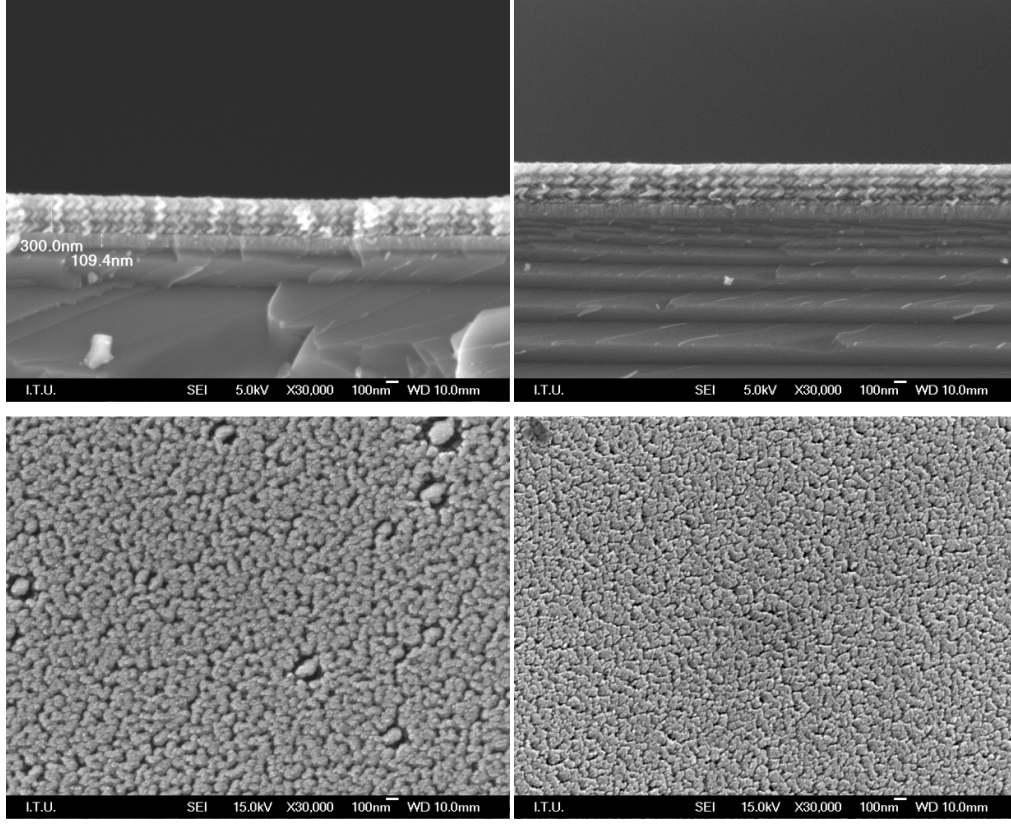
5.5.1 SEM ve EDS analizleri

NiTi düz ince filmler üzerine biriktirilen şekilli ince filmlerin EDS analizleri Çizelge 5.8’de verilmiştir. Görüldüğü üzere pota bileşimi gerektiğinde malzeme şarjı ile kontrol edilerek sabit tutulduğunda aynı kaplama hızlarında çok yakın bileşimlerde filmler elde edilmiştir.

Çizelge 5.8 Çok katmanlı NiTi kaplamaların EDS analizleri.

Kristal Monitörde Ölçülen Kaplama Hızı (Å/sn.)	Kaplama Süresi (dakika)	STF Kaplama Kalınlığı (nm.)	Film EDS Analiz Sonucu (at. %)	Altlık Dönüş Hızı (rpm)	İyon Bombardımanı
5	30	~300	47,63Ti-52,37Ni	0,2	var
4,5	35	~300	49,5Ti-50,5Ni	0,1	var
4,5	35	~350	49,5Ti-50,5Ni	0,1	yok
4,5	35	~300	48,57Ti-51,43Ni	0,1	yok
5	33	~300	49,81Ti-50,19Ni	0 (Eğik)	var
5	30	~350	48,90Ti-51,10Ni	<u>Zikzak</u> : 4X (15dak. $\theta = 80^\circ$ de Bekleme + 6 rpm 180° dönüş)	var
5	45	~400	48,53Ti-51,47Ni	<u>Eğik</u> : 15dk $\theta = 80^\circ$ de Bekleme üzerine <u>Spiral</u> : 0,1 rpm	var
4,5	35	~450	49,49Ti-50,51Ni	0,1 üzerine tekrar 100nm NiTi düz ince film kaplama	yok

Şekil 5.19’da iyon bombardımanı uygulanmış ve uygulanmamış düz NiTi katman üzerine biriktirilen spiral şekilli ince filmlerin SEM kesit ve yüzey görüntüleri yer almaktadır. Şekil 5.20’den de anlaşılacağı üzere iyon bombardımanı uygulanan numunelerde spiral kolonlar birbirlerinden biraz daha uzaklaşmış ve incelmış durumdadır. Bu da filmin boşluk miktarını artırmaktadır. Boşluk miktarındaki artış yüzey görüntülerinden daha iyi anlaşılmaktadır. Şekil 5.20’de ise NiTi düz katman üzerine iyon bombardımanı uygulandıktan sonra kaplanan eğik, zikzak ile eğik-spiral şekilli ince filmlerin SEM kesit görüntüleri yer almaktadır.

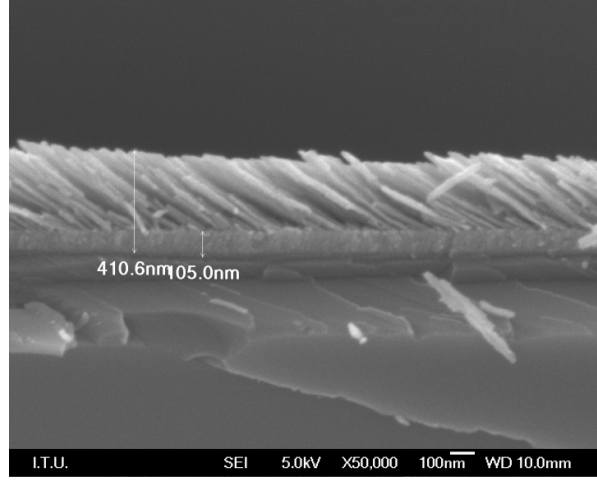


a)

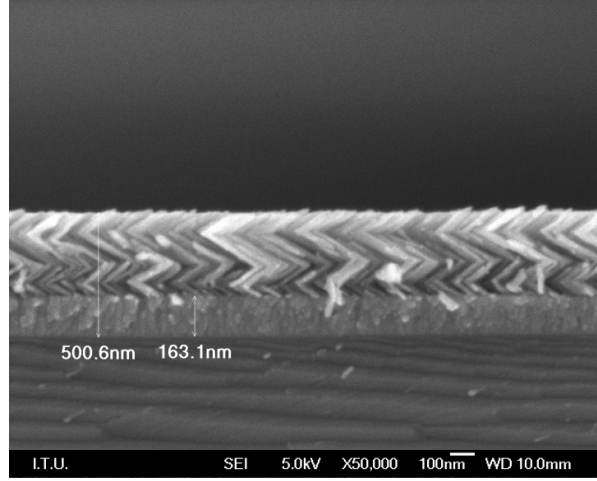
b)

Şekil 5.19: NiTi düz katman üzerine kaplanan NiTi spiral şekilli ince fimler: **a)** düz katman üzerine iyon bombardımanı uygulanmış kaplamanın kesit (üst) ve yüzey (alt), **b)** düz katman üzerine iyon bombardımanı uygulanmamış kaplamanın kesit (üst) ve yüzey (alt) SEM görüntüleri.

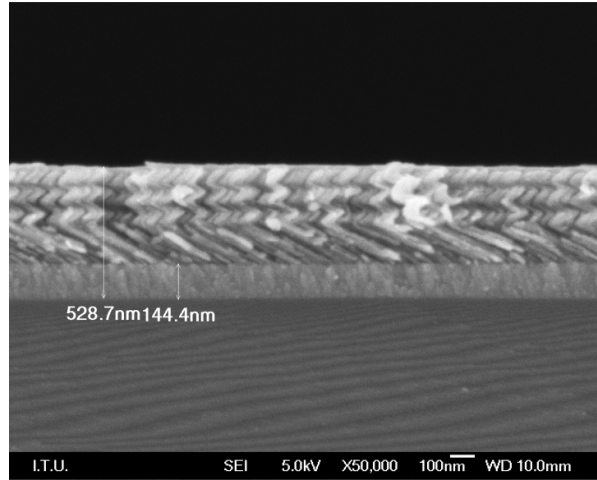
Şekil 5.20’den görüldüğü üzere düz katmanlar üzerine iyon bombardımanı sonrası kaplanan eğik ve zikzak kolonların, Si plaka üzerine iyon bombardımanı olmaksızın kaplanana göre oldukça incelmişti, ortalama kolon kalınlığının 20 nm’ye kadar düştüğü görülmektedir. İyon bombardımanı uygulanmış numunelerdeki eğik ve spiral kolonlardaki bu kayda değer incelmeyi temel sebebi; iyon bombardımanın yüzeyde nano boyutlarda tepelikler yaratmasıdır. Bu tepelikler, Şekil 4.6’da açıklanan gölgelenme etkisinden dolayı sadece başlangıçta çekirdeklenen yüksek çekirdekçiklerin büyümesi ve kolonlar oluşturmasıyla aynı etkiyi yaratmaktadır. Yani bu tepelikler şekilli film kolonları için başlangıç çekirdeklenme bölgesi görevi görmektedir. Gölgelenme etkisinden dolayı tepelikler arasında atom ulaşamaz ve kolonlar sadece bu tepeliklerin üzerinde büyüyebilir.



a)



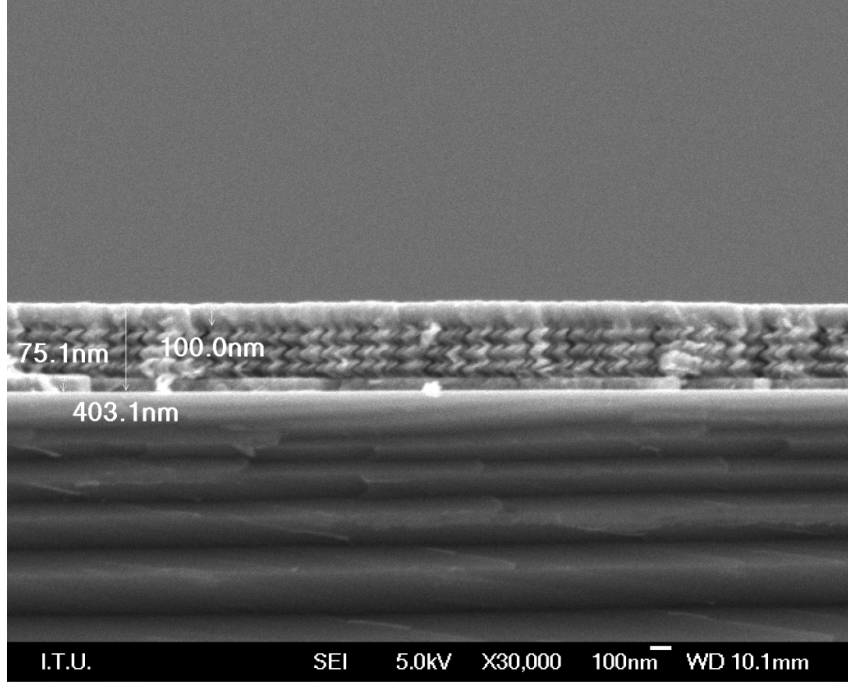
b)



c)

Şekil 5.20: NiTi düz katman üzerine kaplanan; **a)** eğik, **b)** zikzak, **c)** eğik-spiral, şekilli ince filmlerin SEM kesit görüntüleri.

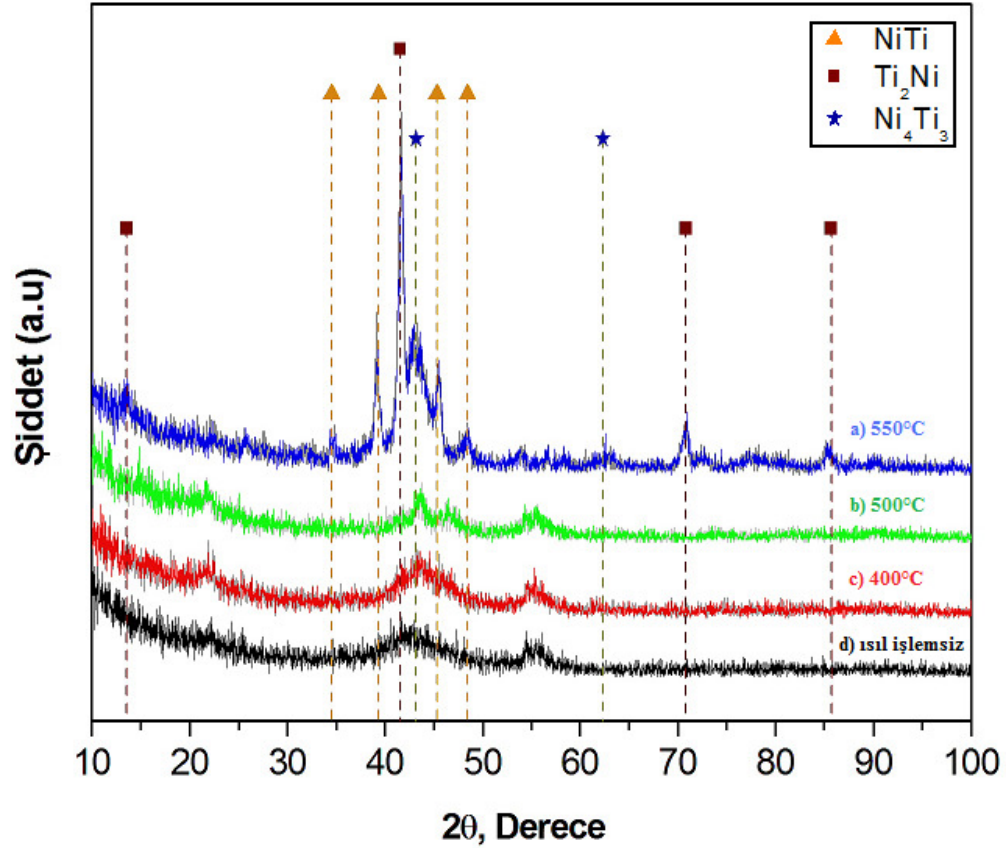
Şekil 5.21’de üzerine tekrar 100 nm’ lik düz NiTi katman kaplanan spiral şekilli ince film gösterilmektedir. Bu kaplamada dikkat çekici nokta, üzeri açık olan şekilli ince filmlerin temas halinde dökülmesi (mekanik dayanıcının çok çok düşük olması), filmin düz katmanla kapatılması ile bu durumun ortadan kalkmasıdır.



Şekil 5.21 Üç katmanlı NiTi ince-şekilli filmin SEM kesit görüntüsü.

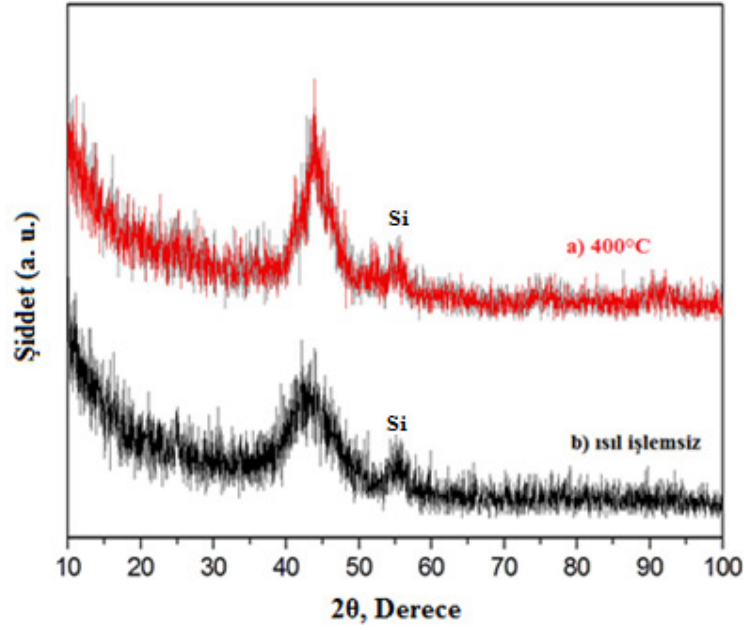
5.5.2 Isıl işlem sonuçları ve X-ışını kırınım analizleri

Katmanlı NiTi filmler, NiTi düz ince filmlerle beraber 400°C, 500°C ve 550°C sıcaklıklarda 1'er saat süreyle tavlannmıştır. Söz konusu düz ve şekilli filmler aynı kaplama hızlarında kaplanmış ancak düz ve şekilli filmler arasında aynı kaplama hızları için dahi belirli bir bileşim farkı olmaktadır. Isıl işleme tabi tutulan düz filmlerin bileşimi at.% 53 Ti iken şekilli filmlerin bileşimi at.49,5% Ti oranındadır. Yine bütün tavlama işlemleri Şekil 5.11’de gösterilen yüksek vakum ısıl işlem fırınında gerçekleştirilmiştir. Tavlama sıcaklığına çıkış süresi 20°C/dakika’dır. Isıl işlem sonrası numuneler 150°C’nin altına kadar yüksek vakum ortamında soğumaya bırakılmış, sonrasında ise vakum ortamında oda sıcaklığına soğumaları beklenmiştir. NiTi düz ince filmlerin X-ışını kırınım grafikleri Şekil 5.22’de gösterilmektedir.

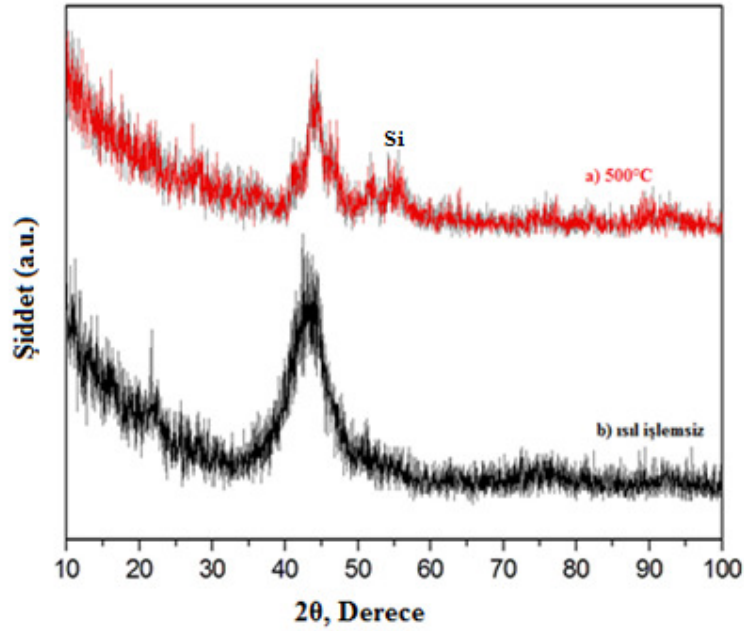


Şekil 5.22 a) 550°C Sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanmış, b) 500°C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanmış, c) 400°C sıcaklıkta ısıtıl işlem uygulanmış, d) ısıtıl işlem uygulanmamış NiTi düz ince film kaplamaların X-ışını kırınım grafikleri. (kaplama hızı: 5Å/S, ~at. % 49 Ti).

X-ışını kırınım grafiklerinden de görüldüğü gibi düz filmlerin kristalizasyonu 550°C sıcaklıkta tamamlanmaktadır. Titanyumca zengin alaşımlardan beklenildiği üzere, grafikte gösterilen NiTi fazı monoklinik martenzit yapıdadır. Ni_4Ti_3 ve Ti_2Ni ikincil fazlarının fazla miktarda olması da amorf durumdan kristalizasyon ile açıklanabilir [11]. Şekil 5.23 ve 5.24’de ısıtıl işlem uygulanmamış ve 400°C ile 500°C sıcaklıklarda ısıtıl işlem sonrası spiral-düz katmanlı ince filmlerin X-ışını kırınım grafikleri yer almaktadır. X-ışını kırınım grafiklerinden de görüldüğü üzere, 400°C sıcaklıkta kristalleşmenin başladığı, ancak 500°C’de hala tamamlanmadığı görülmektedir. Şekil 5.25’de ise 550°C sıcaklıkta tavllanmış spiral-düz katmanlı filmin, ısıtıl işlem uygulanmamış hali ile beraber X-ışını kırınım grafiği görülmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere 550°C sıcaklıkta yapılan ısıtıl işlemle beraber spiral şekilli filmlerin kristalizasyonunun tamamlandığı söylenebilir.



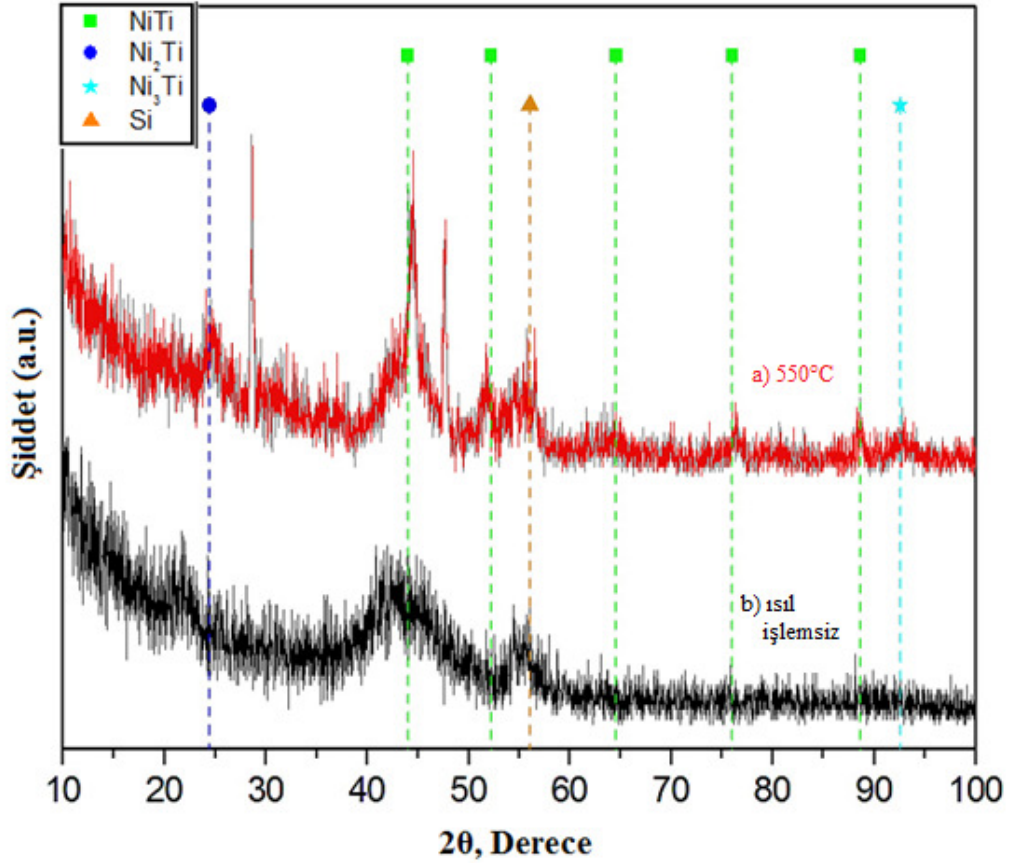
Şekil 5.23 a) 400°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş, b) ısıtılmamış düz katman üzerine biriktirilen şekilli ince filmler (altlık dönüş hızı: 0,1 rpm, kaplama hızı: 4,5 Å/S, ~at.% 48 Ti).



Şekil 5.24 a) 500°C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş, b) ısıtılmamış düz katman üzerine biriktirilen şekilli ince filmler (altlık dönüş hızı: 0,1 rpm, kaplama hızı: 4,5 Å/S, ~at.% 49 Ti).

Şekil 5.25’deki film at% 49,5 Ti bileşiminde; Nikel zengin bölgededir. Grafikte saptanan Ni_2Ti ve Ni_3Ti ikincil fazları faz diyagramının Nikel zengin bölgesine uygundur. Matris fazı NiTi ise yine monoklinik martenzit yapıdadır. aynı zamanda

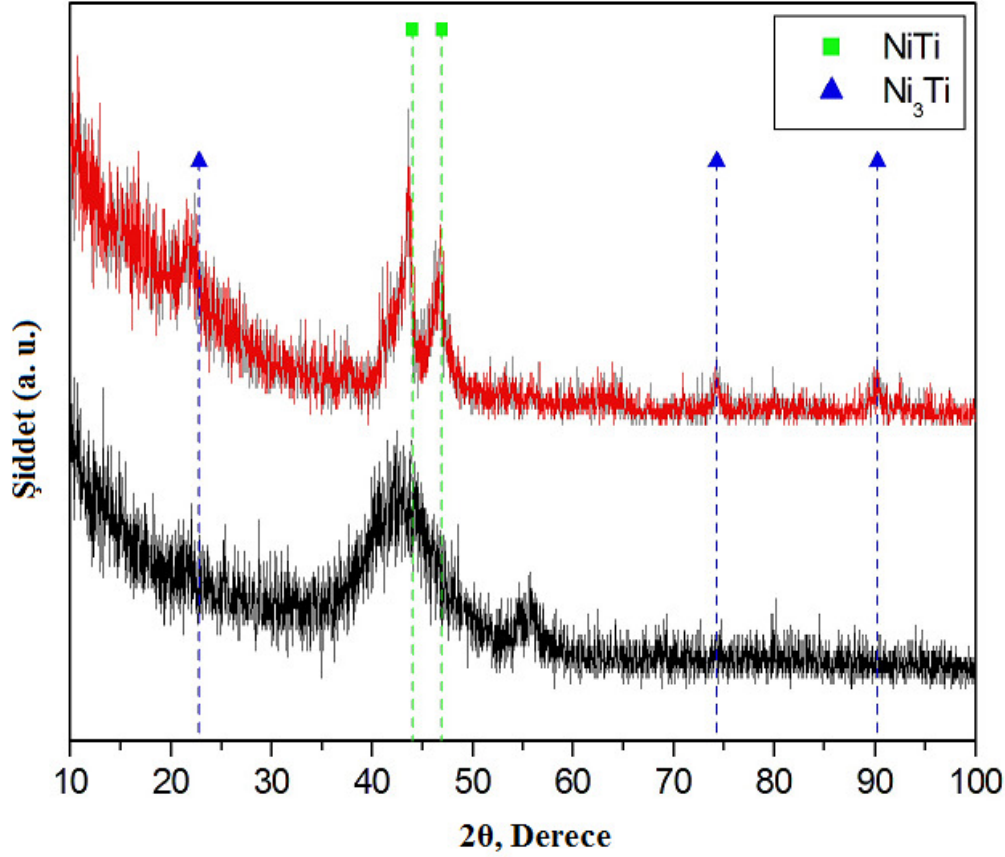
film eşatomlu bileşime çok yakın olduğundan, dönüşüm sıcaklıklarının oda sıcaklığı üstünde olması beklenebilir ki bu da martenzit fazı doğrulamaktadır. Görülen Si piki altlık malzemesine aittir.



Şekil 5.25 a) 550°C sıcaklıkta ısıt işleme tabi tutulan, b) ısıt işlem uygulanmamış düz katman üzerine biriktirilen şekilli ince filmlerin X-ışını kırınım grafikleri (altlık dönüş hızı: 0,1 rpm, kaplama hızı: 4,5Å/s, ~at.% 49,5 Ti).

Şekil 5.21’de gösterilen üç katmanlı şekilli-ince NiTi kaplamanın ısıt işlemsiz ve 550°C’de ısıt işlem sonrası çekilen X-ışını kırınım grafikleri ise Şekil 5.26’da gösterilmektedir.

Söz konusu üç katmanlı filmin bileşimi at. % 49.5 Ti oranındadır. Şekil 5.26’da X-ışını kırınım grafiğinde gösterilen NiTi fazı Şekil 5.25’deki ile aynı yapıdadır (monoklinik, martenzit). Film ikinci bir düz katmana daha sahip olduğu için altlıktan gelen Si piki bu grafikte gözükmemektedir. Yine bu kaplamada da ikincil Ni₃Ti fazına rastlanmaktadır ki Nikel oranı fazla bileşimler için beklenen bir durumdur.

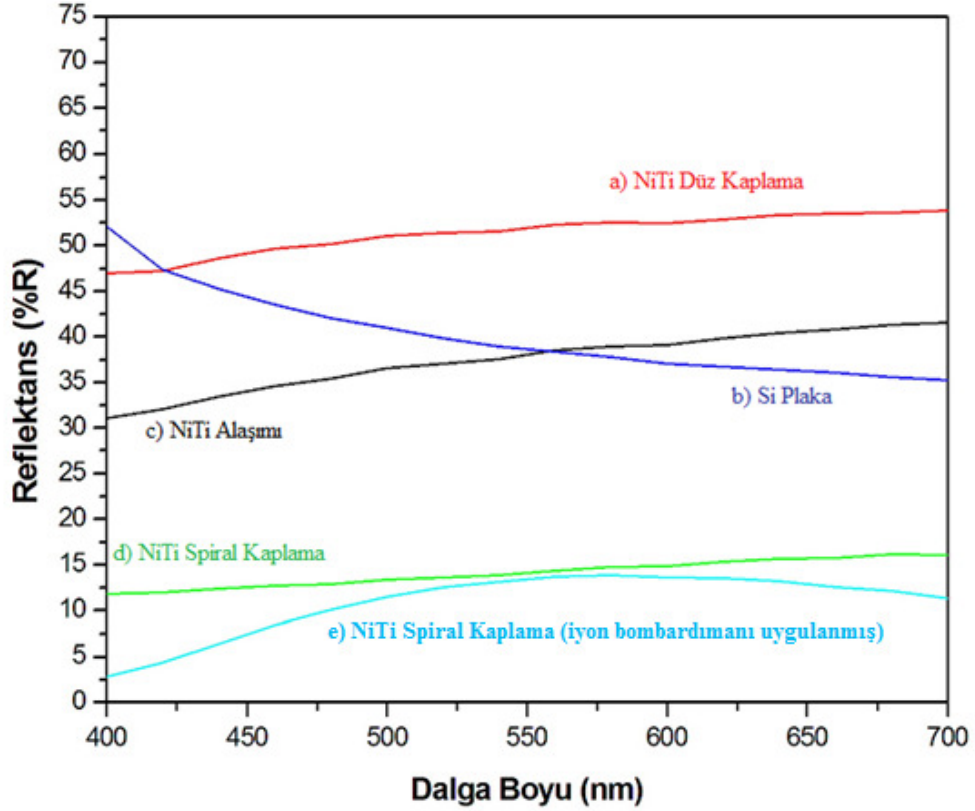


Şekil 5.26 a) 550°C sıcaklıkta ısıtıl işleme tabi tutulan, **b)** ısıtıl işlemsiz üç katmanlı NiTi düz-şekilli ince filmin X-ışını kırınım grafikleri (~at.% 49,5 Ti).

5.5.3 Optik reflektans ölçümleri

NiTi ince-şekilli ve çok katmanlı kaplamaların optik reflektans ölçümleri Minolta CM 508-d model spektrofotometre ile yapılmıştır. Düz ve şekilli ince filmlerin spektrofotometre ile yapılan ölçüm sonuçları Şekil 5.27’de verilmiştir.

Şekil 5.27’den görüldüğü üzere kaplamada kullanılan NiTi alaşımı ile NiTi düz ince filmlerin reflektansları paralellik göstermekle beraber düz ince film kaplamasının daha yüksektir. Bu durum elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile Si tek kristal üzerine büyütülen düz ince film kaplamaların, kütleli NiTi alaşımına göre daha pürüzsüz düz bir yüzeye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber şekilli filmlerde reflektans düz kaplamalara nazaran daha düşük çıkmıştır. Ayrıca Si plaka üzerine iyon bombardımanı uygulanan numunenin reflektansı numuneler arasında en düşük değere sahiptir. Bu durum numunelerin kolonsal morfolojisindeki değişiklik ile ilgili olabilir. Daha ince kolonlar ile kolonlar arası boşlukların artması absorpsiyonun artmasına neden olmuş olabilir.



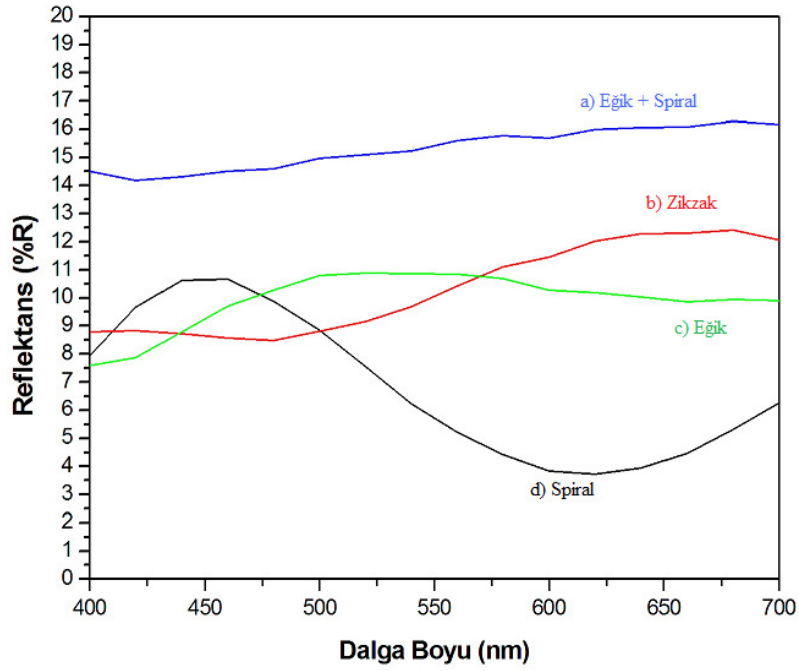
Şekil 5.27 Görünür bölge reflektans ölçümleri: **a)** NiTi düz kaplama, **b)** Si plaka, **c)** buharlaştırılan NiTi alaşımı, **d)** NiTi spiral şekilli kaplama, **e)** Si plaka üzerine iyon bombardımanı uygulanarak üretilen NiTi spiral kaplama.

Şekil 5.28’de ise farklı morfolojilerdeki düz katmanlı şekilli ince filmlerin optik reflektans ölçümleri verilmiştir.

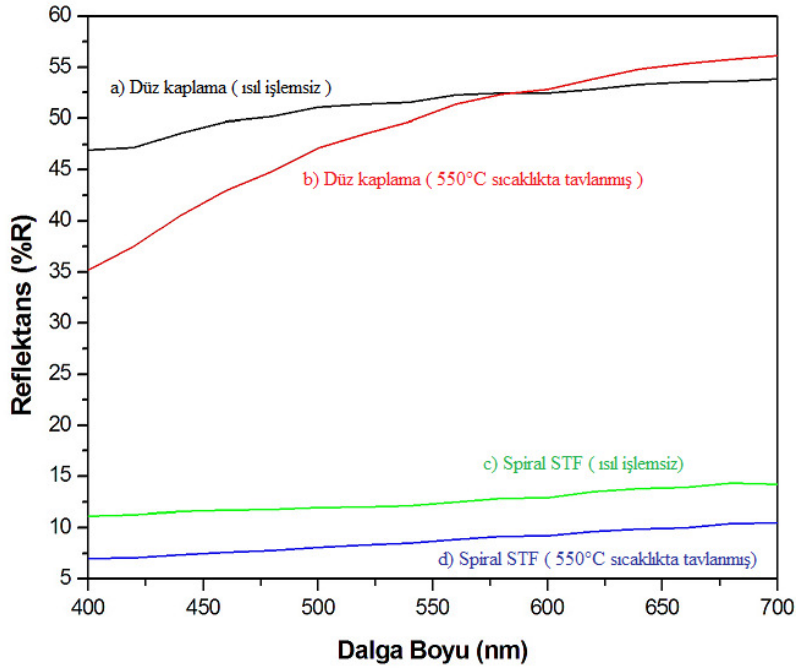
Şekil 5.28’da gösterilen bütün kaplamalar, 100 nm’lik düz katman üzerine iyon bombardımanı sonrası biriktirilmiş şekilli ince filmlerdir. Grafikten de anlaşıldığı üzere eğik ve spiral kolonlardan oluşan hibrit yapıların reflektans değeri en yüksektir ve reflektans değerlerinin film morfolojisine karşı hassas olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 5.29’da düz ince film ve düz katman üzerine kaplanan spiral şekilli ince filmin kristalizasyon öncesi ve sonrası reflektans değerleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.29’dan anlaşıldığı üzere, düz ve şekilli ince filmlerin her ikisi içinde kristalizasyon ile birlikte reflektans değerlerinde bir farklılık olmaktadır. Bununla beraber, katmansız kaplama deney gruplarında olduğu gibi, düz katmanlı şekilli filmlerde çok düşük oranlarda reflektans görülmektedir. Üç katmanlı yapı da, aynı sıcaklıkta ısıtılma işlem öncesi ve sonrası düz ince film ile aynı paralellikte ancak yaklaşık %10 daha düşük reflektans eğrileri vermektedir.



Şekil 5.28 Görünür bölge reflektans ölçümleri: **a)** Eğik üstüne spiral, **b)** zikzak, **c)** eğik, **d)** spiral kolonlardan oluşan düz katman üstüne kaplanan şekilli ince filmler.



Şekil 5.29 Görünür bölge reflektans ölçümleri: **a)** ısı işlemsiz, **b)** 550°C sıcaklıkta tavlınmış düz ince filmler; **c)** ısı işlemsiz, **d)** 550°C sıcaklıkta tavlınmış, düz katman üstüne kaplanan spiral şekilli ince filmler.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elektron demeti buhar biriktirme yöntemi ile yapılan NiTi düz ve ince film kaplama deneylerinden aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir:

- Üretilen filmlerde noktasal buhar kaynağı sayesinde oldukça iyi gölgelenme sağlanarak boşluklu yapıda şekilli filmler üretilmiştir.
- Dönme sayısı ayarlanarak istenilen hatveye sahip spiraller elde edilmiştir. Dönüş hızı azaldıkça daha kalın spiraller elde edilmiş, hız arttıkça spirallerin kalınlığı azalmıştır. Dönüş hızı arttırıldığında spirallerin çaplarının küçüldüğü ve hatve aralıkları daralarak düz kolonsal yapıya doğru gittiği gözlenmiştir. Üretilen spiral kolon kalınlıklarının 50-100 nm arasında değiştiği görülmüştür.
- NiTi alaşımlarının spiral, zikzak, eğik kolonsal ve bunların hibridi istenilen yapıda üretilebildiği gözlemlenmiştir.
- Kaplama hızı ve pota bileşiminin kontrolü ile istenilen bileşimlerde filmler üretilebilmiştir. Kaplama hızı azaldıkça filmdeki Ti oranının yükseldiği saptanmıştır.
- Üretilen NiTi düz ve şekilli ince filmlerin amorf aykırı nano boyutlu yapıda oldukları, faz yapılarının tespit edilebilmesi için uygun sıcaklıklarda tavlamanın kristalin duruma getirilmeleri gerektiği görülmüştür.
- NiTi düz ince filmlerin 550°C sıcaklıkta 1 saat ısıtılma sonucunda kristalin hale geldikleri gözlemlenmiş film bileşimlerine uygun çeşitli Ni-Ti fazları saptanmıştır. Yapılan DSC analizi ile 49,30Ti-50,70Ni bileşimli düz ince filmin martenzit bitiş sıcaklığı -3°C, martenzit başlangıç sıcaklığı 3°C, ostenit başlangıç sıcaklığı 6°C ve ostenit bitiş sıcaklığı ise 21°C olarak bulunmuştur.
- NiTi şekilli ince filmler çok geniş yüzey alanları nedeniyle tavlama sırasında 400°C sıcaklıkta dahi Si altlık ile reaksiyona girerek Ni₃Si fazını oluşturmuşlardır. 350°C ve 375°C sıcaklıklarda birer saat ısıtılma sonunda ise kristalin hale gelmemişler ve ısıtılma sonrası film bileşimlerinin

değiştirdiği saptanmış, düşük sıcaklıklarda dahi nano boyutlu şekilli kolonlarla Si altlık arasında reaksiyon gerçekleştiği anlaşılmıştır.

- Şekilli ince filmlerin uygun sıcaklıkta tavlanarak kristalin hale getirilebilmeleri için Si altlıklar üzerine ince bir (yaklaşık 100 nm) NiTi düz katman kaplanması gerektiği saptanmıştır.
- NiTi düz katmanlar üzerine biriktirilen şekilli ince filmlerin 550°C sıcaklıkta 1 saat ısıtıl işlem sonunda kristalin hale geldikleri, Ni-Ti fazlarının (NiTi, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃, Ti₂Ni) olduğu ve bu kaplama düzeninde Si altlıkla herhangi bir reaksiyon olmadığı gözlemlenmiştir.
- Şekilli ince film biriktirilecek altlık yüzeyleri iyon bombardımanına tabi tutulduğunda çok daha ince kolonlardan oluşan şekilli ince filmler elde edildiği saptanmıştır. İyon bombardımanı sonrası kaplanan şekilli filmlerin kolon kalınlıklarının 20 nm'ye kadar düştüğü, dolayısıyla boşluk miktarının arttığı ve optik reflektans değerlerinin değiştiği gözlemlenmiştir.
- NiTi şekilli filmlerin, düz filmlere göre çok düşük optik reflektans değerleri gösterdikleri görülmüştür. Ayrıca NiTi düz ve şekilli filmlerin reflektans özelliklerinin faz değişimlerinden etkilendiği saptanmıştır.
- Optik reflektans değerlerinin film morfolojisine son derece bağlı olduğu saptanmıştır.
- Şekilli ince filmlerde kristalizasyon sonrası optik reflektans değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum ısıtıl işlem sırasında tane büyümesi ile kolonların irileştiğini ve filmlerin boşluk miktarının kısmen azaldığını göstermektedir.

İleriki çalışmalarda NiTi şekilli ince filmlerin, alaşım özelliklerini ne oranda sergileyebildiklerinin ve martenzit-ostenit faz dönüşümlerine göre optik özelliklerindeki değişimlerin kapsamlı incelenmesi olası MEMS ve MOEMS uygulamalarının geliştirilmesinin önünü açacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Dilibal, S.**, 2005. Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi Ve Şekil Bellek Eğitimi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programı, İstanbul.
- [2] **Huang, W.**, 1998. Shape Memory Alloys and their Application to Actuator for Deployable Structures, Doktora Tezi, University of Cambridge Department of Engineering, Peterhouse.
- [3] **Hodgson, F. D., Wu, H.M.**, et.al, 1994. Shape Memory Alloys, Metals Handbook, Second Edition, **Vol.2**, 897-902.
- [4] **Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P.**, 2001. Titanium in Medicine, pp.53-87, Springer, Berlin.
- [5] **Akdoğan, A. ve Nurveren, K.**, 2003. Şekil Hafızalı Alaşımlar, Mühendis ve Makine, **521**, 34-39.
- [6] **Dilibal, S., Sönmez, N., Dilibal, H.**, 2003. NiTi Şekil Bellekli Alaşımlar (ŞBA) Ve Teknolojik Kullanım Alanları, 3ncü Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, Ankara.
- [7] **Otsuka, K., Ren, X.**, 1998. Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys, *Intermetallics*, **7**, 511-528.
- [8] Url-1, <http://www.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/sma.html> alındığı tarih 27.04.2009
- [9] **Otsuka, K. and Wayman, C.M.**, 1998. Shape Memory Materials, Cambridge University Press, New York.
- [10] **Can, E.**, 2005. NiTi Şekil Hafızalı Alaşımlarda Mekanik Özelliklerin Martenzitik Dönüşüm Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı İmal Usülleri Programı, İstanbul.
- [11] **Otsuka, K. and Ren, X.**, 2005. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, **50**, 511–678.
- [12] **Morgan, N. B.**, 2003. Medical Shape Memory Alloy applications-the Market and its Products, *Materials Science and Engineering*, **A 378**, 16-23.
- [13] **Gürlük, G.**, 2008. NiTi Hafızalı Alaşım Şekilli Film Kaplamaların Üretilmesi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [14] **Kohl, M.**, 2004. Shape Memory Microactuators, Springer, Berlin
- [15] **Kohl, M., Just, E., Pfleging, W., Miyazaki, S.**, 2000. SMA microgripper with integrated antagonism, *Sensors and Actuators*, **83**, 208-213

- [16] Nemat Nasser, S., Guo Guo, W., 2006. Superelastic and Cyclic Response of NiTi SMA at Various Strain rate and Temperatures, *Mechanics Of Materials* **38**, 463-474
- [17] Frick, C. P., Ortega, A. M., et. al, 2005. Thermal Processing of Polycrystalline NiTi Shape Memory Alloys, *Materials Science and Engineering*, **A 405**, 34-49
- [18] Gong, C.W., Wang, Y.N., Yang, D.Z., 2005. Martensitic transformation of Ni50Ti45Ta5 shape memory alloy, *Journal of alloys and Compounds*
- [19] Tabib-Azar, M., Sutapun, B., Huff, M., 1999. Applications of TiNi Thin Film Shape Memory Alloys in Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems, *Sensors and Actuators*, **77**, 34-38
- [20] Adams, T. M., Kirkpatrick, S.R., Wang, Z., Siahmakoun, A., 2005. NiTi shape memory alloy thin films deposited by co-evaporation, *Materials Letters*, **59**, 1161-1164.
- [21] Fu, Y., Du, H., Huang, W., Zhang, S., Hu, M., 2004. TiNi-based thin films in MEMS applications: a review, *Sensors and Actuators*, **A 112**, 395–408.
- [22] Bellouard, Y., 2008. Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective, *Materials Science and Engineering*, **A 481-482**, 582-589.
- [23] Telli, Ş. M., 2004. Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemi İle Üretilen NiTi Hafızalı Alaşım Filmlerin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] Ohring, M., 1991. *Materials Science Of Thin Films*, Academic Press, Stevens Institute of Technology, NJ, USA.
- [25] Wu, T., Jiang, B., Qi, X., Liu, Y., Xu, D., Wang, L., 2002. Residual Stress of TiNi Shape Memory Alloy Thin Films with (111) Single-crystal Silicon Wafer, *Materials Transactions*, **Vol. 43, No.3** pp. 566-570
- [26] Wibowo, E., Kwok, C.Y., 2006. Fabrication and characterization of sputtered NiTi shape memory thin films, *Journal Of Micromechanics and Microengineering*, **16**, 101-108
- [27] Messier, R., Lakhtakia, A., 2005. Sculptured Thin Films Nanoengineered Morphology and Optics, *The International Society for Optical engineering*, Washington, pp. 2-91.
- [28] Robbie, K., Brett, M. J., 1997. Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**, 1460-1465
- [29] Polo, J. A. Jr., 2006. Sculptured Thin Films, *Micromanufacturing and Nanotechnology* edited by Mahalik, N. P., pp. 356-370, Gwangju, South Korea.
- [30] Zhao Y., Ye D., Wang G. C., Lu T. M., 2003. Designing Nanostructures by Glancing Angle Deposition, Nanotubes and Nanowires, *Proceedings of the SPIE*, **Vol. 5219**, pp. 59-73.
- [31] Şener, Y.A., 2005. Şekilli ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[32] **Fan, Z., Hea, H., Shao, J., Wang, S., Xia, G. and Yia, K.**, 2007. Structural and optical properties of nanostructured TiO₂ thin films fabricated by glancing angle deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, **431**, 287–291.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Özgen Aydoğan

Doğum Yeri ve Tarihi: Kadıköy, 08.05.1982

Adres: Cumhuriyet Caddesi, No:41/9, Üsküdar/İstanbul

Lisans Üniversitesi: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği – Yıldız Teknik Üniversitesi