

ÖNSÖZ

Her tez çalışmalarımı sırasında hem de diğer çalışmalarda eleştiri, yardım ve önerilerini esirgemeden bana çoksey öğreten ve bilimsel gelişime en büyük desteği veren değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim

Nümine kaplamalarının üretilmesi konusunda ve finansman desteklerinden ötürü sayın Kemal TOKMANOĞLU ve Bekir ÖGETÜRK başta olmak üzere Metalurji Malzeme Yüksek Müh. Özcan KARADAYI'ya eleştiri, öneri ve değerlendirmelerinden dolayı Metalurji Malzeme Yüksek Müh. Cenk TÜRKÜZ'e ve tüm TİNKAP çalışanlarına teşekkür ederim

SEM karakterizasyon çalışmalarında desteklerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Güntekin GÖLLER'e ve yardımlarından dolayı Hüzeyin abiye teşekkürlerimi bir borç bilirim

Gerek deneylerin yapılışı gerekse tezin hazırlanışı sırasında bana yardımları ile destek veren akademik hayatım boyunca desteğini esirgemeyen sevgili ve değerli arkadaşları Metalurji Malzeme Yüksek Müh. Erdem ARPAT'a teşekkür ederim

Gerek deneylerin yapılışı gerekse tezin hazırlanışı sırasında bana yardımları ile destek veren sevgili arkadaşları Metalurji Malzeme Yüksek Müh. Tuncay TURUTOĞLU, Metalurji Malzeme Yüksek Müh. Ş. Mirat TELLİ ve Sevgin TÜRKELİ'ne teşekkür ederim

Tüm hayatım boyunca gerek manevi gerekse maddi olarak yardım ve desteklerini esirgemeyen babam Nejdet GÖZ'e, annem Canan GÖZ'e ve sevgili kardeşim Merve GÖZ'e ayrıca destek ve anlayışlarını esirgemeyen sevgili dostum Mustafa AKAR ve nişanlım Duygu KAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım

MAYIS, 2005

Metalurji Malzeme Müh. Onur GÖZ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. PROSES TANIMI	3
2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Teknolojisi	3
2.2. PVD Prosesleri	4
2.2.1. Rezistansla Buharlaştırma Yöntemi	4
2.2.2. Elektron Değnetiyle Buharlaştırma Yöntemi	5
2.2.3. İndüksiyonla Buharlaştırma Yöntemi	6
2.2.4. Katodik Sıçratma Yöntemi	6
2.2.5. Katodik Ark Buharlaştırma Yöntemi	8
3. FİLMLERİN ÇEKİRDEKLENMESİ VE BÜYÜME MEKANİZMALARI	15
3.1. Adsorpsiyon (Yoğuşma)	11
3.2. Yüzey Difüzyonu	13
3.3. Çekirdeklenme	14
3.3.1. Çekirdek Oluşumu	14
3.3.2. Çekirdeklenme Kinetiği	15
3.3.3. Çekirdek Büyümesi	17
3.3.4. Çekirdek Büyüme Modelleri	19
3.3.5. Yüzey Enerjisinin Etkisi	22
3.3.6. Çekirdeklenme Yoğunluğu	24
3.4. Film Büyümesi	25
3.4.1. Yapısal Zon Modelleri	26
3.4.2. Latis Hataları ve Boşluklar	29
3.4.3. Film Yoğunluğu	29
4. PULSE VOLTAJ ÇEŞİTLERİ VE ÖZELLİKLERİ	30
4.1. İyon Bombardmanının Film Mikroyapısına ve Tercihli Yönleneğe Etkileri	31
4.2. Pulse Bas Voltajı Çeşitleri ve Özellikleri	32
5. GİRİŞ KAPLAMALAR, ÖZELLİKLERİ VE LİTERATÜR TARAMASI	36
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
6.1. Numune Üretimi	40
6.1.1. Numunelerin Hazırlanması	40
6.1.2. Yüzey Temizliği	41

6.1.3	Kaplanma Prosesi	42
6.2	Nu mnel erin Karak terizasyonu	46
6.2.1.	Kaplanma Faz Analizleri, Büyü me Düzlemlerinin ve Tane Boyutunun Belirlenmesi	46
6.2.2	Kırık Yüzey Kesit İncelemeleri, Kaplanma Morfolojisi Tayini	47
6.2.3	Kalınlık Öçümü	47
6.2.4	Sertlik Öçümü	48
6.2.5	Adhezyon (Çizik ve Rockwell C) Tayini	49
6.2.6	Yüzey Pürüzl ülüğü Öçümü	54
6.2.7	Yüzey Drencinin Öçümü (4 Nokta Probe Testi)	54
6.2.8	Tane Boyutu Hesabı	55
7.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİ RMELER	56
7.1.	Proses Parametrelerinin Yapı ya, Yönlenmeye Hata Yoğunluğuna Etkisi	56
7.1.1.	Azot Kıs m Bası ncının (P_{N_2}) Etkisi	56
7.1.2	Bası Voltajının Etkisi	60
7.1.3	Uni-Polar Pulse Bası Voltajının Etkisi	63
7.1.4	Asimetrik B-Polar Pulse Voltajının Etkisi	67
7.2	Proses Parametrelerinin Tane Boyutu, Sertlik ve Adhezyona Etkisi	72
7.2.1.	Azot Kıs m Bası ncının (P_{N_2}) Etkisi	73
7.2.2	Bası Voltajının Etkisi	78
7.2.3	Uni-Polar Pulse Bası ve Asimetrik B-Polar Pulse Voltajının Etkisi	81
7.3	Proses Parametrelerinin Kaplanma Kalınlığı ve Yüzey Pürüzl ülüğüne Etkisi	88
7.3.1.	Azot Kıs m Bası ncının (P_{N_2}) Etkisi	89
7.3.2	Bası Voltajının Etkisi	90
7.3.3	Uni-Polar Pulse ve Asimetrik B-Polar Pulse Bası Voltajının Etkisi	92
8.	GENEL SONUÇLAR	95
	KAYNAKLAR	97
	EKLER	100
	ÖZGEÇMİ Ş	125

KISALTMALAR

DC	: Doğru Akım
UP	: Unipolar Pulse
ABP	: Asimetrik Bipolar Pulse
FWHM	: Full Width at Half Maximum
HMK	: Hücre Merkezli Kübik
HSP	: Hexagonal Sık Paket
PVD	: Physical Vapour Deposition
FBB	: Fiziksel Buhar Briketleme

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1.	Çeşitli kafes sistemleri için düşük yüzey enerji düzlemleri.....	23
Tablo 6.1.	DN 1.3343 Yüksek Hz Çeliğinin elementel bileşimi.....	40
Tablo 6.2.	Deneylerin proses parametreleri.....	45
Tablo 7.1.	Azot kısmi basıncının yüzey direncine etkisi.....	60
Tablo 7.2.	GN kaplama sertlik ve elastisite modülü sonuçları.....	72
Tablo 7.3.	GN kaplamaların tane boyutu sonuçları.....	73
Tablo 7.4.	GN kaplamaların adhezyon sonuçları.....	73
Tablo 7.5.	Azot kısmi basıncına bağlı rockwell deneyi çatlak paterni.....	77
Tablo 7.6.	DC Bas voltajının rockwell deneyi çatlak paterni.....	80
Tablo 7.7.	Unipolar pulse biasın Rockwell deneyi çatlak paterni.....	86
Tablo 7.8.	Asimetrik bipolar pulse biasın Rockwell deneyi çatlak paterni.....	87
Tablo 7.9.	Nümunelerin kalınlık sonuçları.....	88
Tablo 7.10.	Nümunelerin yüzey pürüzlülüğü sonuçları.....	88

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Rezi stansla buharlaştır nalı PVD si ste mi [32].....	5
Şekil 2.2: Elektron tabancasıyla buharlaştır nalı PVD si ste mi [33].....	6
Şekil 2.3: Katodik Sıçrama İle Momen t Transf er i [34]	7
Şekil 2.4: Ark FBB Si ste mi	9
Şekil 3.1: Buharlaş ma ve yoğunlaş ma iç in potansi yel en erji d i ya gra m [13]	12
Şekil 3.2: Fizi ksel ve kimyasal adsorpsiyonun mesafeye ve atomlar arası etkileş im potansi yeli ne ba ğlı de ğiş im i [15]	12
Şekil 3.3: Klasik çekirdeklen me davranış ı [13]	17
Şekil 3.4: Çekirdeklen me türleri [18]	18
Şekil 3.5: Çekirdek büyü me modeller i [15]	20
Şekil 3.6: Tabaka büyü me si ni n çekirdeklen me ve büyü me si mi l asyonu [20]	22
Şekil 3.7: Yüzey en erji oran ına ve latis uyumu na ba ğlı fil mbüyü me re j i m leri [15].....	26
Şekil 3.8: Movchan Ve Demchishi'n in Yapısal Zon Modeli [17]	27
Şekil 3.9: Çeşitli zon yapıları ni n kesit görünü m leri [15]	28
Şekil 3.10: İyon bom bard ı na ni n ve sıcaklı ğ ın zon yapıları na etki si [21]	29
Şekil 4.1: Farklı voltaj modları ve özellik leri.....	32
Şekil 5.1: G- Nesaslı kapla m al ar ın azot kısm ı bası ncı ve bias voltaj ına ba ğlı faz haritası [24]	36
Şekil 6.1: D N 1.3343 taban mal ze me ni n mikroyapısı.....	41
Şekil 6.2: Deney l er de kull anı l an ark pvd ci ha zı.....	43
Şekil 6.3: Bilya ile krater aç ma yön te m i.....	47
Şekil 6.4: Mikrosertlik ölçü münde batıcı ucun kapla ma iç ine g i r er ken neden ol du ğ u en erji bir i ki m i [19].....	49
Şekil 6.5: Çizik deney ci ha zı.....	50
Şekil 6.6: Çizik deney i sı ra s ı nda nor mal kuvvet in fonksiyonu ol arak sürtün me katsayısı ni n de ğ iş i m i [17].....	51
Şekil 6.7: Çizik deney i sı ra s ı nda akustik emisyon sinyalleri ni n uygul anan yü ke ba ğlı de ğ iş i m i [17].....	51
Şekil 6.8: Çizik testi nde kapla ma da ol u ş a bi le cek hasar türleri ni n ş e ma ti k gö ste ri m i [16, 17]	52
Şekil 6.9: Rockwell C indentasyon testi nde kapla ma yüzeyi nde ol u ş a bi le cek hasar türleri ni n ş e ma ti k gö ste ri m i [16]	53
Şekil 6.10: 4 Nokta probe ci ha z ı ni n ş e ma ti k gör ü nü m ü [23]	55
Şekil 7.1: Azot kısm ı bası ncı na ba ğlı difraksiyon pa ter n leri.....	57
Şekil 7.2: Bi NaCl tuz yapı s ı	58
Şekil 7.3: Artan azot kısm ı bası ncı ile %yön len me oranları.....	58
Şekil 7.4: Bias voltaj ına ba ğlı difraksiyon pa ter n leri.....	60
Şekil 7.5: Artan Bias Voltaj ı İ le % Yön len me Oranları.....	61
Şekil 7.6: DC Bias Voltaj ı ni n Yüzey Drence ne Etkisi.....	63
Şekil 7.7: Pulse Voltaj ı =0 V, Frekans=30 kHz, P _{N2} = 6 m Torr iç in proses para met re leri nde bias voltaj ı ta ra n as ı	64

Şekil 7.8: Pulse Voltajı=0 V Frekans=30 kHz, $P_{N_2}=6$ mtorr için proses para metrelerinde bias voltajına bağlı %yönlenme miktarı	64
Şekil 7.9: Yönlenmenin 100 V ta farklı bias modlarına bağlı %değişimi.....	65
Şekil 7.10: Yönlenmenin 150 V ta farklı bias modlarında bağlı %değişimi.....	65
Şekil 7.11: Yönlenmenin 200 V ta farklı bias modlarına bağlı %değişimi.....	66
Şekil 7.12: Yönlenmenin 300 V ta farklı bias modlarına bağlı %değişimi.....	66
Şekil 7.13: Pulse Voltajı= 10 V Frekans=30 kHz, $P_{N_2}=6$ mtorr için proses para metrelerinde bias voltajı taranması.....	68
Şekil 7.14: Pulse Voltajı= 10 V Frekans=30 kHz, $P_{N_2}=6$ mtorr için proses para metrelerinde bias voltajına bağlı %yönlenme miktarı	68
Şekil 7.15: Pulse voltajların yüzey direncine etkisi.....	71
Şekil 7.16: Azot kısmi basıncının farklı düzlemlerde büyüyen Gr N tanelerine etkisi	74
Şekil 7.17: Azot kısmi basıncının Gr N filmin sertliğine etkisi.....	75
Şekil 7.18: Azot kısmi basıncının adhezyona etkisi.....	76
Şekil 7.19: DC Bias voltajının farklı düzlemlerde büyüyen Gr N tanelerine etkisi ..	78
Şekil 7.20: DC Bias voltajının Gr N filmin sertliğine etkisi.....	79
Şekil 7.21: Unipolar pulse voltajının tane boyutuna etkisi.....	81
Şekil 7.22: Asimetrik bipolar pulse voltajının tane boyutuna etkisi.....	82
Şekil 7.23: Değişik bias voltajı modlarının sertlik üzerine etkisi	83
Şekil 7.24: Değişik bias voltajı modlarının L_c1 değeri ne etkisi.....	83
Şekil 7.25: Değişik bias voltajı modlarının L_c2 değeri ne etkisi.....	84
Şekil 7.26: Azot kısmi basıncının kaplama kalınlığına etkisi.....	89
Şekil 7.27: Azot kısmi basıncının yüzey pürüzlülüğüne etkisi.....	90
Şekil 7.28: DC Bias voltajının kaplama kalınlığına etkisi.....	90
Şekil 7.29: DC Bias voltajının a) R_a Değeri ne; b) R_z Değeri ne etkisi.....	91
Şekil 7.30: Değişik bias voltajı modlarının kaplama kalınlığına etkisi.....	92
Şekil 7.31: Değişik bias voltajı modlarının a) R_a değeri ne; b) R_z değeri ne etkisi.....	93
Şekil A1: 100 V DC bias voltajında üretilen kaplamaların azot kısmi basıncına bağlı kırık yüzey analizleri.....	101
Şekil A2: $P_{N_2}=6$ mtorr'da üretilen kaplamaların DC bias voltajına bağlı kırık yüzey analizleri.....	103
Şekil A3: $P_{N_2}=6$ mtorr, $f=30$ kHz, $V_{ef}+=0$ V da üretilen kaplamaların unipolar pulse bias voltajına bağlı kırık yüzey analizleri.....	104
Şekil A4: $P_{N_2}=6$ mtorr, $f=30$ kHz, $V_{ef}+=10$ V da üretilen kaplamaların asimetrik pulse bias voltajına bağlı kırık yüzey analizleri.....	105
Şekil A5: $P_{N_2}=6$ mtorr, 100 V ta değişik bias modlarında üretilen kaplamaların kırık yüzey analizleri.....	106
Şekil A6: $P_{N_2}=6$ mtorr, 150 V ta değişik bias modlarında üretilen kaplamaların kırık yüzey analizleri.....	107
Şekil A7: $P_{N_2}=6$ mtorr, 200 V ta değişik bias modlarında üretilen kaplamaların kırık yüzey analizleri.....	108
Şekil A8: $P_{N_2}=6$ mtorr, 300 V ta değişik bias modlarında üretilen kaplamaların kırık yüzey analizleri.....	109
Şekil B1: 2 mtorr (Gr N1) gaz basıncında üretilen Gr N kaplamaların çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları.....	110
Şekil B2: 4 mtorr (Gr N2) gaz basıncında üretilen Gr N kaplamaların çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları.....	111
Şekil B3: 100 V ve 6 mtorr (Gr N3) gaz basıncında üretilen Gr N kaplamaların çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları.....	112

Şekil B4:	8 m Torr (G N-4) gaz basıncında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	113
Şekil B5:	150 V (G N-5) DC bias voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	114
Şekil B6:	200 V (G N-6) DC bias voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	115
Şekil B7:	300 V (G N-7) DC bias voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	116
Şekil B8:	100 V (G N-8) uni polar pulse voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	117
Şekil B9:	150 V (G N-9) uni polar pulse voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	118
Şekil B10:	200 V (G N-10) uni polar pulse voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	119
Şekil B11:	300 V (G N-11) uni polar pulse voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	120
Şekil B12:	100 V $V_{ref} + 10 V_{ve}$ 30 kHz' de (G N-12) asimetrik bipolar pulse voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	121
Şekil B13:	150 V $V_{ref} + 10 V_{ve}$ 30 kHz' de (G N-13) asimetrik bipolar pulse voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	122
Şekil B14:	200 V $V_{ref} + 10 V_{ve}$ 30 kHz' de (G N-14) asimetrik bipolar pulse voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	123
Şekil B15:	300 V $V_{ref} + 10 V_{ve}$ 30 kHz' de (G N-15) asimetrik bipolar pulse voltajında üretilen G N kaplamalarının çizik testi sonuçları ve hatalı bölgelerin fotografları...	124

SEMBOL İSTESİ

θ	: Difraksiyon açısı
λ	: Xışınları dalga boyu
a_c	: Latis parametreleri
B	: Kristal düzlemleri arası mesafe
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
L_{c1}, L_{c2}	: Çizik testinde kullanılan kritik yük değeri
P_{N_2}	: Azot kısmi basıncı
ΔG^*	: Çekirdeklenme için gerekli enerji eşiği
γ	: Yüzey enerjisi
T	: °K cinsinden sıcaklık
V_{mc}	: Molar hacim
P	: Buhar basıncı
P_v	: Doyma buhar basıncı
R	: Çarpma hızı
N_0	: Taban malzeme yüzeyindeki muhtemel bölge sayısı
D	: Yüzey difüzyon katsayısı
T_s	: Taban malzeme sıcaklığı
E	: Elektriksel alan
V	: Potansiyel fark
F	: Kuvvet
Δt	: Süre değişimi
m	: Kütle
Δv	: Hız değişimi
ΔP	: Momentum değişimi
V_{ref+}	: Pozitif Voltaj

Cr N KAPLAMA ÜRETİMİNDE PULSE BİAS ETKİSİ

ÖZET

İnce sert seramik kaplamalar, üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı teknolojik olarak bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler içerisinde nitrürler ve karbürler, kaplandıkları altlık malzemelerine iyi yapışma özelliği göstermeleri, aşınma ve korozyon özelliklerinin son derece iyi olmasından dolayı en çok kullanılan kaplamalardır. İnce sert seramik kaplamaların ticari olarak yaygın ve başarılı bir şekilde üretilmesine olanak sağlayan tekniklerden biri de Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) tekniğidir. Özellikle FBB tekniği ile üretilen sert nitrür kaplamalar, gelişmiş yüzey özellikleri göstermeleri, takım ömrünü ve verimini artırdıklarından dolayı kesme, delme ve işleme uygulamalarında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüz endüstriyel uygulamalarında en yaygın kullanım alanına sahip sert nitrür kaplama olarak TiN kaplama gözükmese de temass yükü, temas geometrisi, kayma hızı ve nem gibi etkenlerden dolayı aşınma davranışlarının çok değişkenlik göstermesinden dolayı, belirli tribolojik uygulamalarda CrN, ZrN, TiCN, TiAlN, TiCrN ve HfN gibi alternatif nitrür kaplamalara ihtiyaç duyulmuştur.

Bu kaplamaların herbiri kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak farklı uygulamaları bulmaktadır. Yüksek sertlik ve oksidasyon direncine sahip TiAlN kaplamalar demir esaslı malzemelerin yüksek hızlı kesme işlemlerinde gittikçe artan bir şekilde kullanımla bulmaktadır. CrN kaplamalar düşük iç gerilmeleri nedeniyle metal şekillendirme işlemlerinde oldukça uygundur. Yüksek termal iletkenliğe ve tokluğa sahip TiCN kaplamalar ise darbeli kesme işlemlerine daha uygun kaplamalardır. Birbiri üzerinde kayan metal çiftlerinde, performans sadece malzemelerin fiziksel özelliklerine değil aynı zamanda kimyasal uyumlarına da bağlıdır. Ti-Al ve Ti-Cu uyumlu metal çiftleri değildir. Bu nedenle, tribolojik uygulamalarda TiN kaplamaların alüminyum alaşımlarına karşı kullanımı kısıtlıdır. Bunun tersine Cr ve Zr demir dışı metallerde uyumludur ve bu nedenle, CrN ve ZrN kaplamaların bu metallerle tribolojik uygulamalarda kullanımının iyi sonuç vermektedir.

Pulse plazmaların özellikleri ile ilgili değişik araştırmalar yapılmış ancak ark FBB yöntemi ile üretilen filmlere taban malzemeye uygulanan pulse bias voltajı modlarının CrN kaplamalar üzerine etkileri ile ilgili sistematik bir araştırma yapılmamıştır.

Bu çalışmanın amacı; azot kısmi basıncı ve değişik bias voltaj modlarının (DC Bias, Unipolar Pulse Bias ve Asimetrik Bipolar Pulse Bias),

Mikroyapıya etkisi

- ✓ Morfoloji
- ✓ Yönlendirme
- ✓ Tane Boyutu
- ✓ Hata Yoğunluğu

Mikroyapıdaki bu değişikliklerin de;

- Sertlik
- Adhezyon'a etkisini görmektedir.

Bunlara ek olarak belirtilen proses parametrelerinin, kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisi de incelenmiştir.

Tüm numunelerin karakterizasyonları için şu işlemler uygulanmıştır.

- Kaplamanın faz yapısının ve yönelmelerini tayini için X ışınları (XRD) incelemesi,
- Kaplamanın mikroyapı, yoğunluğu ve büyüme morfolojisi tayini için SEM incelemesi,
- Elyalı aşındırma yöntemi (Calotest) ile kalınlık tayini,
- Kaplamaların sertliğini tespit etmek amacıyla ile dinamik ultra mikrosertlik deneyleri,
- Yüzey pürüzlülüğü belirlemek amacıyla ile profilometrik incelemeler,
- Kaplamanın taban malzeme yapışma özelliklerini incelemek amacıyla ile çizik testi (scratch test) ve Rockwell C testi
- Kaplamanın içerdiği hata yoğunluğunu incelemek için 4 Nokta Prob Testi yapılmıştır.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonrası aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır.

- Pulse voltaj modlarında iyonların daha yüksek enerjiye sahiptir.
- Pulse voltaj modlarında üretilen kaplamalar daha az hata içermektedir.
- Pulse modlarda özellikle yüksek voltaj değerlerinde biriktirme hızının daha büyük olduğu saptanmıştır.
- Pulse modlarda üretilen kaplamalar daha iyi adhezyon değerlerine sahiptir.
- Pulse modlarda DC moda oranla daha düşük sıcaklıkta kaplama benzer mikroyapıya sahip filmler üretilebilmektedir.

PULSE BIAS EFFECT ON CrN COATING PROCESS

SUMMARY

Thin ceramic hard coatings are of interest in a number of technological fields because of their physical, chemical and mechanical properties. Among these materials, nitride and carbide coatings are most frequently used because of their high bonding strength to the substrate and their excellent resistance to wear, erosion and corrosion. One of the commercially used and successfully applied thin ceramic coating technique is Physical Vapor Deposition (PVD). Especially, hard nitride coatings deposited by means of PVD technique are extensively used in many types of cutting operations, where they enhance tool life, improve surface finish and increase productivity. Accompanied with that development, a large number of studies have been done so far on tribological properties of thin nitride coatings. In current industrial applications, TiN coatings are widely used. Since the wear of TiN coatings change dramatically with adjustment of parameters such as contact load, sliding speed, contact geometry and humidity, for certain specific applications alternative coatings such as CrN, ZrN, TiCN, TiAlN, TiCrN and HfN are developed.

Each of these nitride coatings find different application areas depending on their chemical and physical properties. TiAlN coatings with their higher hardness and oxidation resistance are finding increasing use in high speed machining of ferrous materials. CrN coatings with their low internal stress are more suitable for forming operations. TiCN are more suitable for interrupted cutting operations with their high thermal conductivity and toughness. The performance of material pairs in sliding contact depends not only on their physical properties but also their chemical compatibility. Ti-Al and Ti-Cu are not compatible. Hence, tribological uses of the TiN coatings against Al and Cu alloys are restricted. On the contrary, Cr and Zr are compatible with those non-ferrous metals and thus, CrN and ZrN coatings are expected to perform better in tribological applications concerning these pairs.

There are many researches on properties of pulse plasma but there is no systematic research on the effect of pulse bias voltage to CrN coatings that has been applied to substrate.

The purpose of this research is to investigate the effect of nitrogen partial pressure and different bias voltage type to microstructure;

- ✓ Morphology
- ✓ Texture
- ✓ Grain size
- ✓ Defect density

The effect of changes in microstructure to mechanical properties like,

- Hardness
- Adhesion

In addition, the effect of process parameters on coating thickness and roughness.

The characterization methods used in all samples are;

- X-Ray diffraction (XRD) used for phase and texture investigation,
- SEM used for coating microstructure, density and morphology investigation,

- Calotest used for coating thickness investigation,
- Dynamic Microhardness test used for coating hardness investigation,
- Profilometer used for surface roughness investigation,
- Scratch test and Rockwell C test used for adhesion of coating to substrate investigation,
- 4 Point Probe Test used for defect density investigation,

Main results are listed below;

- The ion energy at pulse voltage applications is higher.
- Coating produced with pulse voltage have lower defect density.
- The deposition rate is higher at pulse voltage applications.
- The adhesion values are better in pulse voltage applications.
- It is possible to produce coatings having same microstructure at lower temperature than DC voltage application at pulse voltage applications.

1. GİRİŞ AMAÇ

Genellikle mühendislik uygulamalarda kullanılan komponentlerin, uygun yapısal kararlılığa veya esnekliğe ve aynı zamanda da herhangi bir makroskopik hasara uğramadan uygulanan yükü taşıma özelliğine sahip olması gerekmektedir. Bu tür özellikler kütleli malzemelerden elde edilebilirse de daha ileri aşamalarda bu komponentin kullanım ömrü boyunca verimli olarak çalışabilmesi için yüzey özelliklerinin geliştirilmesine gereksinim vardır. Günümüzde her tip malzeme (metalik, inorganik, kompozit), yine her tip malzeme ile kaplanabilmektedir. Yüzey kaplama teknolojilerinin bu kadar yaygınlaşmasının nedeni hem ekonomik hem de teknolojiktir. Konvansiyonel bir malzemenin yüzeyinin kaplanması ile yüzey özelliği değiştirilirse yepyeni ve daha kullanışlı bir malzeme sistemi üretilmiş olmaktadır. Ayrıca pahalı ve kütleli olarak üretimi zor olan bir malzeme yerine daha ucuz ve aynı amaçlara hizmet eden bir malzeme sisteminin sağladığı ekonomik avantaj da büyük bir etkidir. Bazı durumlarda ise malzeme bir başka malzeme ile kaplayarak kullanmak bir zorunluluk olmaktadır. Bu nedenle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerin hem yapısal özelliklerinin istenilenler doğrultusunda olması hem de mümkün olduğu kadar ekonomik olarak üretilebilmesi gerekmektedir. Bu amaçla son yıllarda kütleli malzemelere daha fonksiyonel yüzey özelliklerini daha ekonomik bir şekilde kazandıran yüzey kaplama teknolojileri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) tekniğidir. FBB tekniği ile üretilen ince sert seramik kaplamalar, üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı teknolojik olarak bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler içerisinde nitrürler ve karbürler, kaplandıkları altlık malzemelerine iyi yapışma özelliği göstermeleri, aşınma ve korozyon özelliklerinin son derece iyi olmasından dolayı teknolojik olarak en çok kullanılan kaplamalardır. TiN sert kaplamalar çok yaygın olarak tribolojik ve dekoratif amaçlı uygulamalarda kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda TiN'e göre mekanik, aşınma ve korozyon özellikleri daha iyi olan CrN, ZrN, TiCN, TiAlN, TiGrN ve HFNgibi sert kaplamalar üretilmiştir.

Günümüzde kaplama endüstrisinde ve kaplama teknolojilerindeki hızlı gelişme bağlı olarak daha ekonomik, daha kaliteli üretim yapmak ve kaplama malzemelerinin performanslarını ve aynı zamanda servis ömürlerini artırmak için daha üstün yüzey özellikleri gösteren yeni sert kaplama malzemelerinin geliştirilmesine ve üretilmesine çalışılmaktadır. Bütün bu sert malzeme grupları içerisinde en yaygın ve gelişmeye en müsait grup metalik sert malzemeler grubudur ve çok değişik kullanım alanlarına sahip kaplamalar olarak dikkati çekmektedir. Daha üstün özellikler gösteren kaplamaların geliştirilmesindeki ana yaklaşım kaplamanın büyüme morfolojisi, tane boyutu, hata yoğunluğu, tanelerin büyüme yönü üzerine optimizasyon mikroyapıya etkileyen bu özellikleri optimize ederek en ideal mekanik özelliklere sahip kaplamayı üretmektir. Değişik uygulamalar için geliştirilmeye çalışılan kaplamaların daha yüksek sertliğe, mukavemete, tokluğa ve yorulma direncine sahip olması istenmektedir. Özellikle de tribolojik uygulamalarda kullanılan kaplamalarda ise bu özelliklerin yanı sıra sürtünme davranışları ve aşınmaya direnç özelliklerinin iyileştirilmesine çalışılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; azot kısmi basıncı ve değişik bias voltaj modlarının (DC Bias, Unipolar Pulse Bias ve Asimetrik Bipolar Pulse Bias),

Mikroyapıya etkisi

- ✓ Morfoloji
- ✓ Yönlendirme
- ✓ Tane Boyutu
- ✓ Hata Yoğunluğu

Mikroyapıdaki bu değişikliklerin de;

- Sertlik
- Adhezyon'a etkisini görmektedir.

Bunlara ek olarak belirtilen proses parametrelerini, kalınlık ve yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisi de incelenmiştir.

2 PROSES TANIMI

2.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Teknolojisi

Günümüz teknolojisi, bir tek malzemeden elde edilmesi mümkün olmayan çeşitli özelliklerin kombinasyonuna sahip malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Bu amaç için kaplama tekniklerinden faydalanılmaktadır. Yüksek teknoloji uygulamaları için önemli kaplama yöntemleri; plazma ve termal spreylene teknikleri, elektro biriktirme, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) prosesleridir [1, 2].

PVD prosesleri bazı üstün özellikleri sebebiyle kaplama teknolojisiinde önemli bir yere sahiptirler. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir [1, 3]:

- a)** PVD teknolojisiyle teorik olarak tüm metal, alaşımlar, seramik ve polimer kaplamaları elde etmek mümkündür. Yani hemen hemen her kaplama, her taban malzeme üzerine biriktirilebilir.
- b)** PVD teknolojisiyle kaplamaların yanı sıra; sac, folyo, boru gibi parçalar da biriktirilebilir.
- c)** Kaplamalar mukemmel yapışma özelliğine sahiptirler.
- d)** Biriktirme hızı aralığı oldukça geniştir; bu nedenle yüksek hızda üretim yapılabilir.
- e)** Kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü, taban malzemenin yüzey pürüzlülüğüyle yaklaşık aynı olduğu için, kaplama sonrası zımparalama ve parlatma gibi yüzey işlemlerine ihtiyaç duyulmaz.
- f)** PVD proseslerinin hiçbirinde, çevre problemlerine yol açan zehirli atıklar oluşmaz.
- g)** Kontrollü vakum ortamı ve saf kaynak malzemelerinin kullanılması nedeniyle yüksek saflıkta birikimler elde edilir.

2.2 PVD Prosesleri

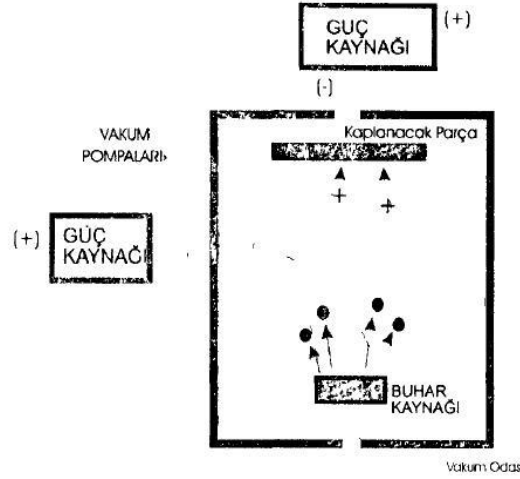
PVD tekniği, vakum ortamında bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomlarının yüzeyden kopartılması ve kaplanacak olan alt malzeme yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanır [1]. PVD prosesleri ikiye ayrılır. Bunlar, buharlaştırma ve sıçratma yöntemleridir. Bu iki yöntemde de kaplanan kütleye negatif potansiyel (Bias) uygulanması ve atomların iyonize edilmesi durumunda yönteme iyon kaplama adı verilmektedir [1].

Buharlaştırma yöntemiyle yapılan PVD kaplamalar için gerekli olan buhar fazı, rezistansla, indüksiyonla, elektron bombardımanı ve katodik arkla buharlaştırma yöntemleriyle elde edilir.

Buharlaştırma prosesi genellikle 10^{-5} - 10^{-6} torr vakum altında gerçekleştirilir. Böylece buharlaştırılan atomlar bir hat boyunca çarpışmasız olarak taşınır ve taban malzeme üzerinde yoğunlaşır. Taban malzemeye genellikle bias voltajı uygulanmaz [1].

2.2.1 Reziistansla Buharlaştırma Yöntemi

Reziistansla buharlaştırma sisteminde, buhar fazının elde edileceği kaplama malzemesi, yüksek sıcaklıklara dayanıklı refrakter potalar içine yerleştirilir. Sistemde ısıtma, pota etrafına sarılmış rezistanslı teller ile sağlanır [1]. Pota malzemesi olarak genellikle molibden (Mo) veya tungsten (W) gibi refrakter malzemeler ya da TiB₂-BN gibi bir metaller arası bileşik kullanılır. Bu yöntem Al, Cu, Ag ve Pb gibi düşük erime sıcaklığına sahip malzemelerin buharlaştırılmasında kullanılmaktadır [1]. Reziistansla buharlaştırma sisteminin taslağı Şekil 2.1'te gösterilmiştir.



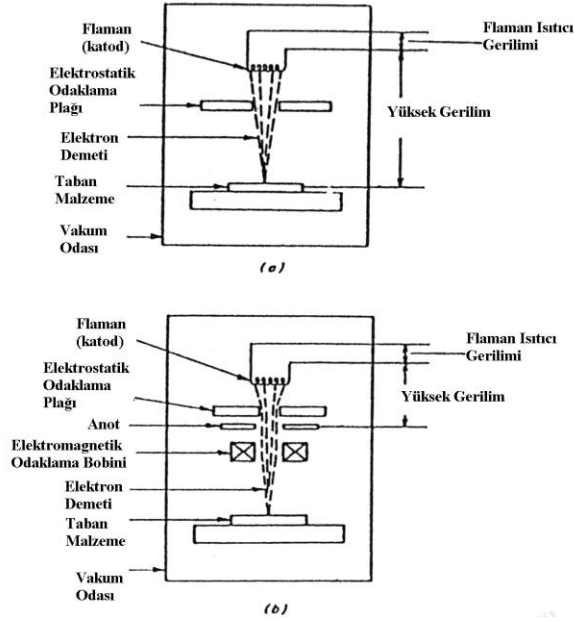
Şekil 2.1: Rezistansla Buharlaştırılmalı PVD Sistemi [2].

Bu yöntemde buharlaştırılacak malzemenin yerleştirildiği pota da buharlaşarak filmin saflığını bozabilir.

2.2.2 Elektron De netiyle Buharlaştırma Yöntemi

Bir elektron kaynağı aracılığıyla sağlanan elektronların, buhar fazın elde edileceği malzeme üzerine yönlendirilmesi neticesinde ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Elektronların odaklanması kolayca yapılabilirdiği için, yüksek güç yoğunlukları elde edilebilir ve yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler vakum ortamında kolayca buharlaştırılabilir. Buharlaştırılan malzemelerin ergime sıcaklığıyla ilgili bir kısıtlama olmadığı için, bu yöntem gün geçtikçe daha yaygın hale gelmektedir. Yöntemde elektronlar, elektron tabancası veya oyuk katot yöntemleriyle üretilebilirler.

Elektron tabancası yönteminde, bir flaman tel üzerinden akım geçirilerek telin ısınması ve elektron yayması sağlanır. Elde edilen elektronlar bir manyetik alan yardımıyla hızlandırılarak yönlendirilirler. Elektronları hızlandırmak için 6-10 kV civarında bir potansiyel kullanılır. Bu yöntemin taslağı Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Oyuk katot yönteminde ise, oyuk bir silindirin içinde inert gazların kullanımıyla oluşturulan plazma yardımıyla elektron üretimi gerçekleştirilir.



Şekil 2.2: Elektron Tabancasıyla Buharlaştırma PVD Sistemi [3].

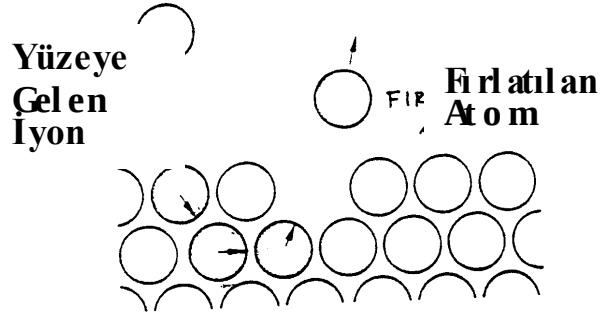
2.2.3 İndüksiyonla Buharlaştırma Yöntemi

Elektron demeti ile buharlaştırmada olduğu gibi indüksiyonla ısıtmada da; oluşan ısı potaya değil, direkt olarak buharlaştırılacak malzemeye yönelir. Bu nedenle istenmeyen pota reaksiyonları ve pota malzemesinin buharlaşması engellenmiş olur. Bu yöntem özellikle Ti, Al gibi malzemelerin buharlaştırılması için uygundur [1].

2.2.4 Katodik Sıçratma Yöntemi

Katodik sıçratma mekanizması ile ilgili olarak pek çok sayıda hipotez ileri sürülmüştür. Bunlardan sadece üç tanesi dikkat çekmekle birlikte, aslında hiç biri tamıyla kabul edilebilir değildir. Bu üç mekanizma katodik sıçratma olayına aynı anda müdahale etmekte ve sadece, şartlara bağlı olarak, bunlardan bir ya da iki tanesi ağır basmaktadır. Bu üç mekanizmayı da kısaca incelemek gerekirse:

- a) Momentum transferi:** Bu yorum 1908 senesinde Stark tarafından ileri sürülmüştür. Buna göre katodik sıçratma yüzeye gelen iyon ile kristal yapısındaki bir atomun yer değiştirmesi sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.3: Katodik Sıçrama ile Moment Transferi [4].

- b) *Sıcaklığın lokal olarak artması:* Bu teoriyi Van Hoppel yaklaşık 1908 yıllarında formüle etmiştir. Gelen iyon, enerjisini çarpı atomik boyutlarda olan yarı küre şeklindeki çok küçük bir alana bırakmakta ve böylece yüzeyin çok küçük kısmının lokal olarak gaz fazına geçmesini sağlamaktadır. Buradan yola çıkarak Van Hoppel sıçratılan malzemenin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında $m = k (V_i - V_0)$ şeklinde formüle edilen bir doğru orantı olduğunu kabul etmektedir. Burada k ve V_0 malzeme sabitleridir.
- c) *Moment Teorisi:* 1950 yılında Wöhner; yaptığı bir seri deney sonunda, gözlemlenen olayları yalnızca Moment Teorisi'nin açıklayabileceğini göstermiştir.

Temelleri şunlara dayanmaktadır:

- Katodik sıçratma oranı iyonların kütlesine olduğu kadar enerjilerine de bağlıdır. Bombardman yapılan iyonların yüzeye gelme açısı ile de çok hassas ölçülerde değişebilmektedir.
- Bir başlangıç enerjisi söz konusudur ki bunun altında katodik sıçratma olayı gerçekleşmektedir.
- Katodik sıçratma yöntemi ile serbest kalan atomlar termik buharlaşma ile serbest kalan atomlardan daha fazla enerjiye sahiptir.
- Tek kristalli malzemeler kullanılarak yapılan sıçratma işlemlerinde atomlar, atomik yoğunluğun en fazla olduğu yönlerden çıkmaktadır.
- Sıçratma oranı çok yüksek enerjilerde eksilmektedir. Bunun sebebi gelen iyonların hedef metale çok derinlere ilerleyebilmesidir.
- İyon çarpışması neticesinde ikincil yayınma oranı azdır.

- Elektronik etki den kaynaklanan sıçratma yoktur (çok yüksek enerjiler haricinde).

Sıçratma yönteminin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

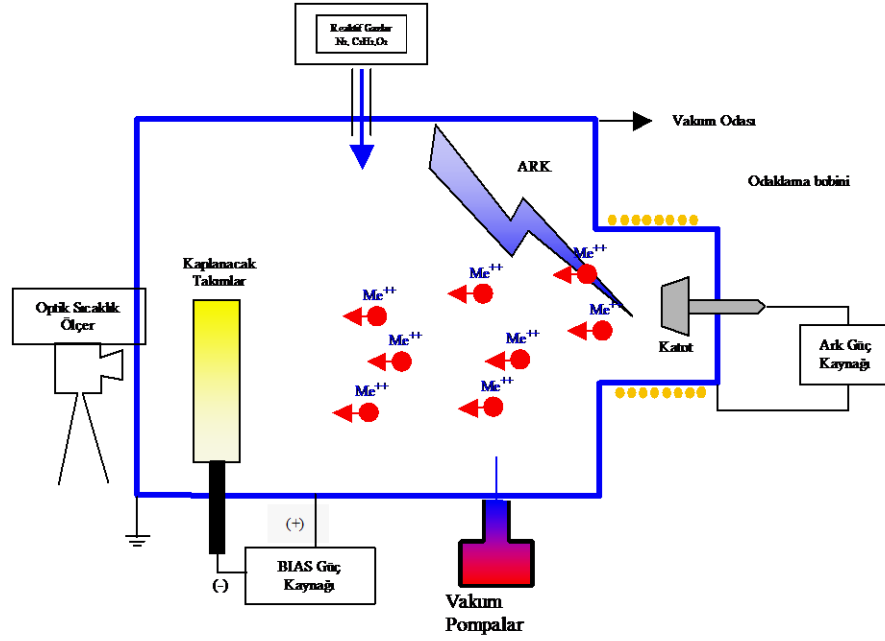
- Element alaşımlar da bileşikler sıçratılarak taban malzeme üzerine kaplanabilir.
- Sisteme sıçratma amacıyla verilen soygazlar haricinde reaktif gazlar verilerek bileşik kaplamalar oluşturmak mümkündür.
- Hedef malzeme ile aynı özelliklerde filmler oluşturmak mümkündür.
- Çok düşük sıcaklıklarda kaplama yapmak mümkündür.
- Biriktirilen filmlerde ark sisteminde oluşturulan makropartikül oluşmaz.

2.2.5 Katodik Ark Buharlaştırma Yöntemi

Ark, yüksek akımlı elektriksel yük boşalmaları (atlamalar) olarak tanımlanır. Yüksek akımın belirli bir şekilde ısıya dönüşmesi arkiyi bir buharlaştırma kaynağı haline getirir.

Katodik ark FBB tekniğinde vakum odası anot, kaplama malzemesi ise katot olarak düşük gerilim yüksek akımsağlayan (20-50 V, 20-200 A) bir DC güç kaynağına bağlanır. Katot üstüne gönderilen elektrik arki küçük bir noktaya odaklanarak bu bölgelerde metal buharlaştırılır ve aynı anda iyonize edilir. Taban malzemeye hızlandırma voltajı uygulanması durumunda taban üzerine üniform kaplama yapmak mümkündür. Ayrıca sisteme reaktif gazlar verilerek bileşik kaplamalar yapılabilir. İletken olmak şartıyla alaşım katot malzemeleri kullanılarak çok bileşenli kaplamalar yapılabilir.

FBB sisteminin şematik görünümü Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4: Ark FBB Sistemi

Katodik ark FBB yöntemi nin avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- İletken malzemeler yüksek verimle buharlaştırılabilir.
- Biriktirme hızı sıçratma yöntemine göre daha yüksektir.
- Ark FBB plazmasında gerek buharlaştırılan metal gerekse reaktif gazlar yüksek iyonizasyon mertebelerine ulaşabilmektedir.
- İyonize edilmiş metal buharı ve reaktif gazlar taban malzeme üzerine uygulanan hızlandırma voltajı ile yönlendirilerek verimliliği artırma imkanı tanır.
- Sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalarda sıçratma yöntemine göre daha düşük taban malzeme sıcaklıklarında daha iyi mekanik özelliklere sahip kaplamalar biriktirebilir.
- Sıçratma yönteminde olduğu gibi katot zehirlenme yaşansa da bu problem sıçratma yöntemlerine göre daha az sorun teşkil eder.
- Özellikle yönlendirilmiş Ark ve Manyetik Odaklı Ark tekniklerinde katodik kullanıma verimliliği sıçratma tekniklerine göre çok daha yüksektir.
- Büyük kaplama hacimlerinde uygulanma şansı yüksektir.
- Yatırım maliyeti özellikle sıçratma tekniklerine oranla çok daha düşüktür [3].

3. FİLMLERİN ÇEKİRDEKLENMESİ VE BÜYÜME MEKANİZMALARI

Atomik film büyümesi, bir yüzey üzerinde hareketli atomların (adat om lar) yüzeye yoğunlaşmasının bir sonucudur. PVD prosesiyle üretilen bir fil min özellikleri dört etkene bağımlıdır ve bu etkenler film büyümesini ve özelliklerini etkiler [5].

- Taban malzemenin yüzey koşulları; örneğin yüzey morfolojisi (pürüzlülük, inklüzyonlar, istenmeyen partiküller vb.), yüzey kimyası (yüzey bileşimi, yüzey temizliği), yüzeydeki kılcal çatlaklar, gaz salınma, tercihli çekirdeklenme merkezleri ve yüzey kararlılığı.
- Biriktirme işleminin detayları ve sistem geometrisi; örneğin adat om ların geliş açısı, taban malzeme sıcaklığı, biriktirme hızı, kirlenici gazlar ve iyon bombardımanı.
- Taban malzeme yüzeyinde film büyüme detayları; örneğin adat om ların yüzeydeki hareketliliği, çekirdeklenme, arayüzey oluşumu, arayüzey çatlağı oluşumu, büyüyen film enerjisi girişi, iyon bombardımanı, fil min büyüme yapısı, biriktirme ortamıyla reaksiyon, biriktirme sırasında film ve arayüzey özelliklerindeki değişimler.
- Biriktirme işlemi sonrası meydana gelen reaksiyonlar; ortamla film yüzeyinin reaksiyonu, ısıl ve mekanik çevriler, korozyon, arayüzeyin bozulması, yumuşak yüzeylerin deformasyonu, kaplama üzerine kaplama.

İnce filmlerin biriktirilmesi altı adımda gerçekleşir:

- Birinci adımda, yüzeye ulaşan atom ve moleküller yüzeye bağlanır (Adsorpsiyon).
- İkinci adımda, film yapısına girmeden önce yüzey üzerinde belli bir mesafe yayılır (Difüzyon).
- Üçüncü adımda, yüzeye adsorbe olan atomlar birbirleriyle ve yüzeyle reaksiyona girerler ve bunun sonucunda yüzeyle ve birbirleriyle bağ oluştururlar.

- Dördüncü adımda, film malzemesi yüzeye kaynaşır. Bu ilk kaynaşmaya çekirdeklenme adı verilir.
- Beşinci adımda, film büyümesi meydana gelir.
- Altıncı adımda, film ile taban malzeme arasında difüzyona bağlı bir etkileşim meydana gelir. Böylelikle film tabakası ile taban malzeme arasında kuvvetli yapışma (adhezyon) elde edilir.

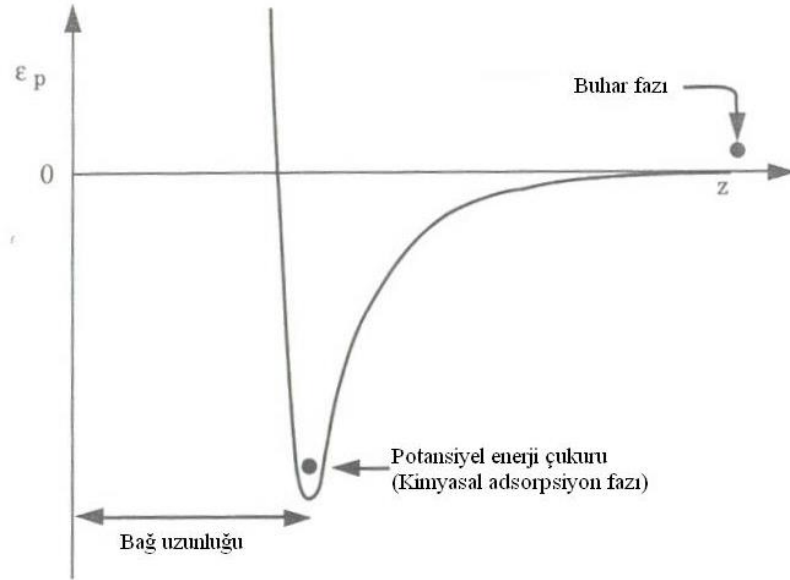
Bu adımların tümü enerjiye gereksinim duymaktadır. Kaplama işlemine enerji verilmesi çekirdeklenme reaksiyonlarını kolaylaştırmakta ve daha iyi bir film yapısının oluşmasını sağlamaktadır [6].

3.1 Adsorpsiyon (Yoğuşma)

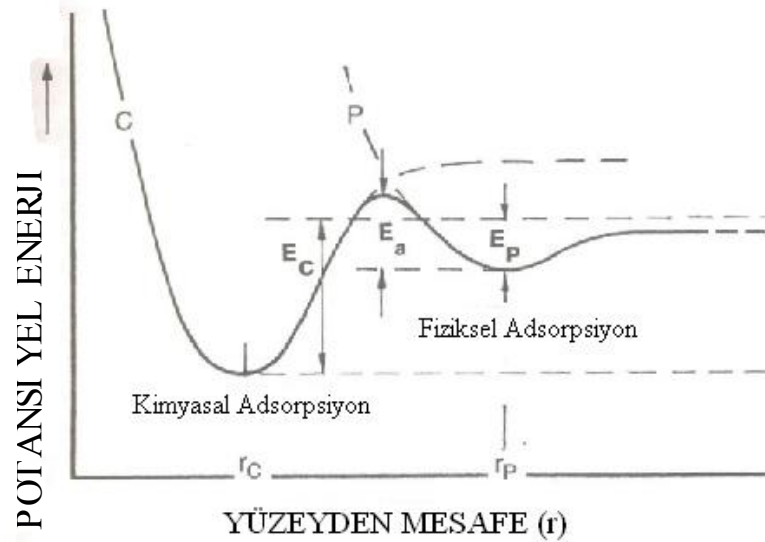
Vakum ortamda yüzeye çarpan atomlar ya hemen geri sıçar, ya belli bir kalma süresi sonunda geri buharlaşır, ya da yüzeye yoğuşur (adsorbe olur). Yüzeye adsorbe olan atomların toplam çarpan atom sayısına oranı “bağlanma katsayısı” olarak isimlendirilir. Eğer atomlar yüzeye hemen reaksiyona girmezlerse, yoğuşma öncesi yüzey üzerinde belli bir derecede yüzey hareketliliğine sahip olacaklardır. Yüzey üzerindeki hareketli atomlar “adatom” olarak isimlendirilir. Geri buharlaşma olayı, adatom ile yüzey arasındaki bağ enerjisinin, yüzey sıcaklığının ve hareketli atomların hareket enerjisinin bir fonksiyonudur [5-7].

Buhar fazında yüzeye ulaşan bir atom yüzey atomlarıyla etkileşime girer ve yüzeyden birkaç atom mesafede bir çekim kuvveti oluşur. Yaklaşan atom yoğuşmak için Şekil 3.1’de ve Şekil 3.2’de gösterilen potansiyel enerji çukuruna çekilir. Bu durumda atom çukurun en dibine doğru hızlanırken, hızla artan bir oranda bir itme kuvveti oluşur. Buna çekirdeğin karşılıklı itilmesine yol açar. Eğer atomun momentumu, bu etkileşim sırasında yüzeye yeteri kadar dağılırsa, atom yüzey boyunca hareket edebilmesine rağmen, geri itildiğinde potansiyel enerji çukurundan dışarı çıkmayacaktır. Bu atom fiziksel adsorpsiyon adı verilen zayıf bir adsorpsiyon kuvvetiyle yüzeye tutunmuştur. Genel olarak, bir atom yüzeye tutunmaksızın geri yansırsa bile, çok kısa bir süre için yüzeye yerleşir. Fiziksel adsorpsiyon ile yüzeye bağlanmış bir molekül, çok düşük taban malzeme sıcaklıkları haricinde yüzeyde hareketlidir ve yüzey atomik merkezleri arasında bir difüzyon gerçekleşir [5-7].

Isıl enerji dağılımının sonunda, ya yeterli enerji kazanarak geri buharlaşır veya yüzey atomlarıyla daha kuvvetli bir etkileşime girerek kimyasal bağlar oluşturur. Buna kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Kimyasal adsorpsiyondaki bağ kuvvetleri, fiziksel adsorpsiyondan çok daha yüksektir.



Şekil 3.1: Buharlaşma ve Yoğuşma için Potansiyel Enerji Diyagramı [6].



Şekil 3.2: Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Mesafeye ve Atomlar Arası Etkileşim Potansiyeline Bağlı Değişimi [8].

Ki myasal adsorpsiyonun tanımlanmasından sonra gerçekleşecek olan çekirdeklenme, tüm yüzey bölgelerinin kinetiğiyle ilgili karmaşık bir modeldir. Çekirdeklenmede, sadece çekirdeklenme merkezi olarak nitelenen belli bazı aktif taban malzeme yüzey merkezleri üzerinde film birikme hızı sıfırdan büyüktür. Çekirdeklenme merkezlerini oluşturabilmek için birkaç yöntem mevcuttur. Kuvvetli bağlara sahip, uygun bir çekirdeklenme prosesinin başarılabilmesi için, oluşan öncü bağların birbirleriyle değil, taban malzeme yüzeyiyle bağ yapma eğilimi fazla olmalıdır. Öncü bağların yüzey yerine birbirleriyle bağ yapma eğilimi yüksek olduğunda, homojen olmayan filmler meydana gelir. Bu gibi durumlarda, atomların taban malzemeye kimyasal bağlar yapması için gerekli aktivasyon enerjisi çok yüksektir; çünkü taban malzeme atomlarının arasındaki bağ mukavemeti çok yüksektir. Sonuç olarak, böyle bir durumda biriktirilen film atomları fiziksel adsorpsiyon durumunda kalır ve eğer diğer adsorbe olan atomlarla karşılaşarak bağ oluşturarak bir çekirdek oluşturamazlarsa, buradan kolaylıkla geri buharlaşabilirler. Oluşan çekirdek, kütle malzeme gibi davranmaya yetecek kadar büyürse, taban malzeme sıcaklığı yeterince düşük olduğu sürece çekirdek buharlaşmayacaktır. Taban malzeme sıcaklığının çok düşük seviyede olması durumunda ise bu taban malzemeler üzerinde çok daha istenmeyen, “benekli” tabir edilen bir film yapısı oluşacaktır. Bu yapı, çekirdek oluşumunun meydana gelmediği boş bölgelerle ayrılmış olan adacıklardan oluşmuştur [6, 7].

Birçok durumda, iyon bombardmanı, iyon kaplama yöntemi gibi yüksek enerjili teknikler, adsorbe olan atomlar ve taban malzeme arasındaki bağ kuvvetini arttırmaktadır. Bu da, hem çekirdeklenmeyi hem de taban malzeme üzerine film adhezyonunu arttırmaktadır. Bu tekniklerle, yüzey üzerinde aktif çekirdeklenme merkezlerinin oluşturulması sonucu, adsorpsiyon kolaylaşmaktadır.

3.2 Yüzey Difüzyonu

Yüzey difüzyonu, yüzeye adsorbe olan atomların birbirlerini ve en aktif yüzey merkezlerini bulmalarını sağladığından, film yapısı için son derece önemli bir etkidir [6].

Atomların difüzyon hızlarının artması, atom hareketliliğini artırarak çok sayıda çekirdek oluşumuna neden olacaktır. Çekirdek yoğunluğundaki artış bu çekirdeklerden büyüyen kolonların kalınlığını etkilemektedir. Difüzyon hızının

azalması ile yüzeye adsorplanan atomların hareketliliği azalacağından adsorbe olduğu bölgelerde çekirdeklenmeye çalışacak ve böylece oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelecektir [9].

Bir atomun yüzey üzerindeki hareketliliği atomun enerjisine, atom yüzey etkileşimine (kiyasal bağ oluşumu) ve yüzey sıcaklığına bağlıdır. Yüzey üzerindeki hareketlilik yüzey kiyasına ve kristalografisine bağlı değişebilir. Bir yüzeyin farklı kristalografik düzlemleri farklı serbest yüzey enerjilerine sahiptir ve bu da yüzey difüzyonunu etkiler. Örneğin Yüzey Merkezli Kübik (YMK) metallerde (111) düzleminin serbest yüzey enerjisi (100) düzleminden daha azdır ve adatomların yüzey hareketliliği (111) düzleminde (100) düzlemine göre daha yüksektir. Bunun anlamı farklı adatomo yoğunluğuna oranlarında, farklı kristalografik düzlemlerde büyüme gerçekleşir. Adatom yüzey hareketliliği, kaplama sırasında düşük enerjili iyon bombardımanı ile artırılabilir [5].

Genel olarak geri buharlaşma enerjisinin hemen altında, en yüksek yüzey difüzyon hızına ve en yüksek film kalitesine ulaşılır. Çünkü, yüksek yüzey difüzyonu, daha homojen, yoğun ve kristalografik hataları daha düşük olan filmlerin elde edilmesini sağlar.

3.3 Çekirdeklenme

3.3.1 Çekirdek Oluşumu

Buhar biriktirme yöntemleriyle elde edilen bütün filmlerin yapıları, temel olarak çekirdeklenme prosesleriyle kontrol edilir [1].

Film oluşumunun ilk aşamalarında, yeterli sayıda buhar atomu veya molekülü yüzeye yoğunur ve taban malzeme üzerinde kalıcı olarak bulunabileceği bölgeler oluştururlar. Buna çekirdeklenme adı verilir. Bir sonraki aşamada, oluşan çekirdekler yayılarak birbirleriyle kaynaşırlar. Bu kaynaşma devam ettikçe, adacıklar birbirlerine bağlanırlar ve aralarındaki boşluklar film malzemesi tarafından doldurulur. Sonuçta, boşluk içermeyen sürekli bir film yapısı oluşur [8].

Atomlar enerji kaybederek ve diğer atomlara bağlanarak yüzeye adsorbe olurlar. Bunlar enerjilerini taban malzeme yüzey atomlarıyla kiyasal reaksiyona girerek, tercihi çekirdeklenme merkezleri bularak (latis hataları, empüriteler vb.), diğer yüzey atomlarıyla ve diğer adsorbe olmuş atomlarla çarpışarak kaybederler [5].

Adsorbe olan atomlar (adat om lar) yüzey ile atom atom a ki myasal bağ oluşt ur mak için reaksiyona girerler. Eğer atom atom a et kileşi mkuvvetli ise, yüzey hareketliliği düşüktür ve her yüzey atom u bir çekirdeklen me merkezi olarak davranır. Eğer adat om lar ve yüzey arasında oluş an ki myasal bağlar kuvvetli ise, bu olaya ki myasal adsorpsi yon adı verilir.

Eğer adat om yüzey et kileşi ni zayıfsa, adat om lar yüksek yüzey hareketliliği ne sahip olacak ve terci hli çekirdeklen me merkezleri ne yoğunlaşacaklardır. Bu böl gel erde daha kuvvetli bağ lar oluş maktadır. Terci hli çekirdeklen me merkezleri yüzey pürüzleri ve yüzey çizikleri gi bi hatalı böl gel er, nokta hataları ve tane sınırları gi bi yüzey latis hataları, yüzeydeki yabancı atom lar veya yüzey üzerindeki farklı kimyaya ve kristal oğrafi ye sahip böl gel er olabilir.

Örneğin tek kristal NaCl veya KCl üzerinde alt ın biriktirildi ğ inde, kli vaj düzlemleri terci hli çekirdeklen me merkezleri olarak davranırlar [5].

Latis hataları da terci hli çekirdeklen me merkezleri olarak davranabilirler.

Hareketli adat om lar, di ğ er yüzey atom larıyla çarpışarak çekirdeklenebilir. Bu yüzden çekirdeklen me yoğunluğu, biriktir me hız ına bağlıdır. Örneğin kurşun üzeri ne gümüş biriktirildi ğ inde 0,1 nm dak biriktir me hız ında gümüş ün tama m geri buharlaşırken, 10 nm dak. biriktir me hız ında gümüş ün tama m yüzeye yoğunş ur [5].

3.3.2 Çekirdeklen me Ki neti ğ i

Çekirdeklen me ki neti ğ i incelendi ğ inde, serbest enerji değ işi mi ni n (ΔG) maksimum oldu ğ u noktadaki çekirdek yarı çapı, kritik çekirdek yarı çapı (r^*) olarak adlandırılır ve bundan daha küçük yarı çaptaki çekirdekler derhal bozulur; daha büyük boyuttaki çekirdekler ise kararl ıdır ve büyü me eğli mindedir.

Buna bağlı olarak aşağıdaki eşitlikler elde edilir [6]:

$$r^* = \frac{2\gamma_f}{\left(\frac{RT}{V_{mc}}\right) \cdot \ln\left(\frac{P}{P_v}\right)} \quad (3.1)$$

$$\Delta G^* = \frac{\left(\frac{16}{3}\right) \pi \cdot \gamma_f^3}{\left[\left(\frac{RT}{V_{mc}}\right) \ln\left(\frac{P}{P_v}\right)\right]^2} \quad (3.2)$$

Burada;

ΔG^* : Çekirdeklenme için gerekli enerji eşiği

γ_f : Fil myüzey enerjisi

T : °K cinsinden sıcaklık

V_{mc} : Molar hacim

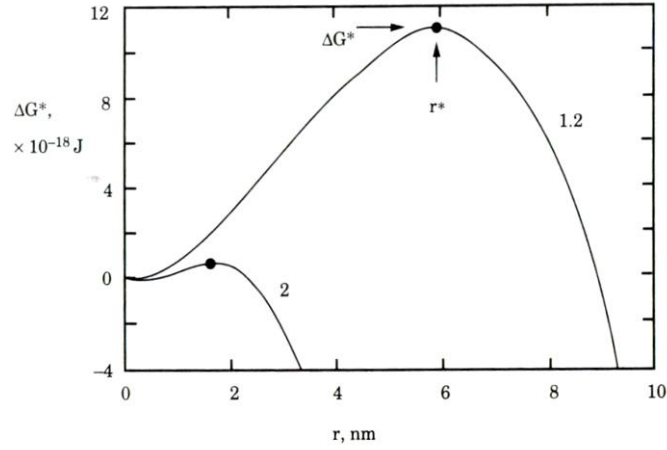
P : Buhar basıncı

P_v : Doyma buhar basıncıdır.

$r > r^*$ durumunda, çekirdek kararlı ve büyüme eğiliminde olduğundan, bu çekirdeğin meydana getirmek için gerekli atom reaksiyonları geri dönüşümü değildir; yani çekirdekler hızla kaynaşarak sürekli bir fil yapısı oluştururlar.

$r < r^*$ durumunda ise, çekirdek parçalanma eğiliminde olduğu için, reaksiyon geri dönüşümüdür. r^* ve ΔG^* bağıntıları incelendiğinde, kritik çekirdek çapının ve çekirdeklenme için gerekli enerji eşiğinin bazı parametrelere bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Molar hacmin artışı r^* ve ΔG^* değerlerini arttırırken, sıcaklığın ve doyma buhar basıncının artması r^* ve ΔG^* değerlerini azaltır.

Oluşan çekirdeklerin yüzey üzerinde hareketli olması ve birbirleriyle kısa sürede kaynaşması da çekirdeklenme için önemlidir. Bunun için, iyon enerjisinin ve sıcaklığın, yüzey difüzyonunu sağlayacak kadar yüksek olması gerekir.



Şekil 3.3: Klasik Çekirdeklenme Davranışı [6]

3.3.3 Çekirdek Büyümesi

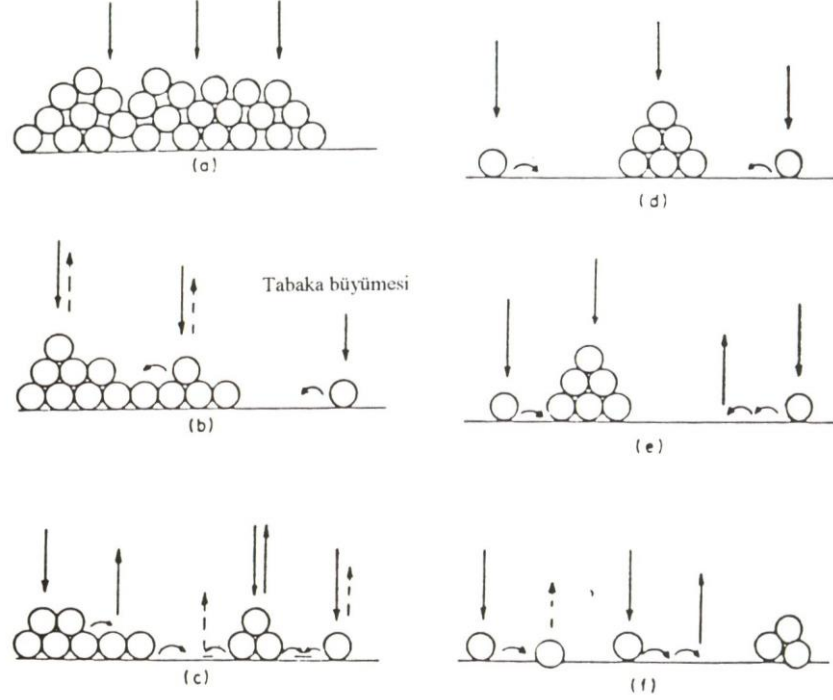
Gaz fazındaki atomlar yüzeye R hızıyla çarpmakta ve ya yüzeye adsorbe olmaktadır ya da yüzeyden yansımaktadır. Yüzeye adsorbe olan atomlar yüzeyde belli bir mesafeye kadar difüze olabilir veya yeniden buharlaşabilir. Adsorpsiyon süresi ve difüzyon mesafesi, difüzyon ve desorpsiyon (yüzeyden ayrılma) aktivasyon enerjilerine bağlıdır. Çok düşük yüzeye çarpma hızlarında çekirdeklenme ve film oluşumu meydana gelmez. Yüksek çarpma hızlarında kararlı ve yarı kararlı atom demetleri oluşabilir ve difüze olan atomların bağlanması sonucunda büyüyebilir. Yüksek çarpma hızlarında oluşan kritik çekirdek çok küçüktür; sadece 2-3 atomdan meydana gelir. Çekirdeklenme hızı terimi, kararlı çekirdeğin oluşma hızı olarak tanımlanır. Çekirdeğin büyümesi; çekirdekçiklerin karşılıklı teması, kaynaşması ve kompakt bir film oluşturma sonucu meydana gelir. Çekirdeklenmenin atomik teorisinde, difüzyon aktivasyon enerjileri ile film filmler ve filmler taban malzeme atomları arasındaki bağlanma enerjileri büyük öneme sahiptir.

Yüzeye biriktirilen atomlar için üç tip bağ enerjisi gözönüne alınmalıdır:

- 1) Taban malzeme adsorpsiyon enerjisi (E_a)
- 2) Biriktirilen atomların üst katmanındaki adsorpsiyon enerjisi (E_a').
- 3) Adsorbe olan iki atom arasındaki bağ enerjisi (E_b).

Bu model yardımıyla, farklı biriktirme koşulları için çekirdeklenme ve büyüme modları elde edilebilir. Düşük taban malzeme sıcaklığı ve yüksek çarpma hızları

($R/N_0^2 \geq 1$) için, çarpan atomlar ilk yoğunlaştıkları bölgeye bağlanır ve bunun sonucunda oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelir. Bu durum Şekil 3.4 a'da gösterilmiştir. Burada R çarpma hızı, N_0 taban malzeme yüzeyindeki muhtemel bölge sayısı, D ise yüzey difüzyon katsayısıdır [1,10].



Şekil 3.4: Çekirdeklenme Türleri [10]

Daha yüksek sıcaklık ve düşük biriktirme hızlarında ($R/N_0^2 \cdot D < 1$) ve taban malzeme üzerinde yüksek bir adsorpsiyon enerjisi mevcut olması durumunda ($E_a > E_a'$) atomik katmanlar oluşur. İkinci katmandaki atomlar desorpsiyon eğilimindedir (Şekil 3.4 b). Ayrıca tabaka sayısı arttıkça E_a' azalır. Bu kuvvetli atom-taban malzeme bağı Frank-van der Merwe modeli olarak isimlendirilir.

Atomların bağ enerjilerinin, adsorpsiyon enerjisinden daha yüksek olması durumunda ($E_2 > E_a'$), ilk tabakanın üzerinde adacıklar oluşur. Atomlar üst katmanlardan hızla desorbe olurlar ve böylece film kalınlığı çok düşük seviyede kalır; bir kristal kütlesi oluşmaz. Bu filmler kararlı bir mikroyapıya sahip değildir. Bu durum Stranski-Krastanov modeli olarak adlandırılır (Şekil 3.4 c).

Atomlar arasındaki bağ enerjisi, taban malzeme üzerine adsorpsiyon enerjisinden daha yüksek ise ($E_2 > E_a$), başlangıç itibarıyla üç boyutlu çekirdek oluşur. Film oluşumu, adacığın bütünüyle büyümesi şeklinde gerçekleşir. Bu durum genel olarak,

yalıtkan taban malzemeler üzerine metalik filmlerin biriktirilmesi sırasında gerçekleşir. Filmyüzeyinden atomların desorbe olup olmasına bağlı olarak, tam ya da kısmi yoğunlaşma meydana gelir (Şekil 3.4 d ve e). Çekirdeğin kritik boyutu, E_2 bağ enerjisiyle ilişkilidir. E_2 değeri yükseldikçe kritik boyut azalır. Çok yüksek E_2 değerlerinde, kritik boyut tek atombile dabilir (Volmer-Weber modeli).

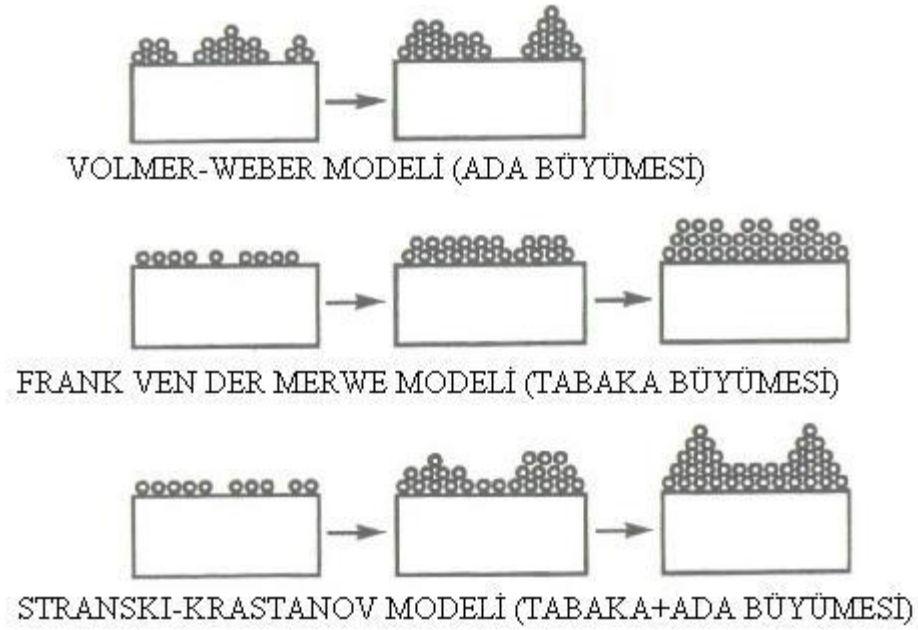
E_a ve E_2 değerlerinin çok düşük olması durumunda adsorpsiyon meydana gelmez ve bunun sonucunda çok düzgün bir yüzeyde çekirdeklenme oluşmaz. Yüzeyde hatalı bölgeler mevcutsa, bu bölgeler daha yüksek adsorpsiyon enerjisine sahip oldukları için çekirdeklenme merkezleri olarak davranırlar (Şekil 3.4 f) [1].

3.3.4 Çekirdek Büyüme Modelleri

Çekirdek büyümesi, adatomların doğrudan çekirdeğe çarpması veya yüzey üzerinden çekirdeğe difüzyonu sonucu adatomların çekirdek tarafından toplanmasıyla gerçekleşir. Biriktirilen atomlar ile taban malzeme arasındaki etkileşime bağlı olarak 3 farklı tipte çekirdeklenme mekanizması mevcuttur [5, 8, 11].

- 1- Ada büyümesi (Volmer-Weber modeli)
- 2- Tabaka büyümesi (Frank van der Merwe modeli)
- 3- Tabaka+Ada büyümesi (Stranski-Krastanov modeli) olarak isimlendirilir.

Bu modeller Şekil 3.5.'de gösterilmiştir [5, 8, 11].



Şekil 3.5: Çekirdek Büyüme Modelleri [8].

Ada büyümesi, taban malzeme yüzeyinde çekirdeklenmenin meydana gelmesi ve oluşan çekirdeklerin üç boyutlu adacıklar halinde büyümesiyle gerçekleşir. Bu büyüme modeli, biriktirilen atom ya da moleküllerin birbirleriyle yaptığı bağların, taban malzeme ile yaptıkları bağlardan daha kuvvetli olması durumunda meydana gelir. Özellikle oksit taban malzemeler üzerine biriktirilen metal ve yarı iletken filmlerde bu büyüme modeli gözlenir [5, 6, 8, 1, 11].

Tabaka büyümesi modelinde ise, en küçük kararlı çekirdeğin büyümesi, taban malzeme boyunca iki boyutlu olarak gerçekleşir ve sonuçta film ümitsiz taban malzeme yüzeyini düzensiz olarak sarar. Bu büyüme modelinde, atomların taban malzemeyle yaptığı bağlar, birbirleriyle yaptıkları bağlardan daha kuvvetlidir. Çok kuvvetli bağlanmış ilk katmanın üzerini, daha zayıf bağlı ikinci katman kapatır. Yarı iletken filmlerin tek kristal eş eksenli büyümesi, bu büyüme modelinin en önemli örneğidir [5, 6, 8, 1, 11].

Tabaka+Ada veya Stranski-Krastanov büyüme mekanizması, önceki iki modelin birleşimidir. Bu modelde bir veya birkaç tabakanın oluşumundan sonra, ada büyümesi meydana gelir. Bu büyüme modeli, metal-metal ve metal-yarı iletken sistemlerinde oldukça yaygındır [8]. Stranski-Krastanov mekanizması özellikle, düşük sıcaklıkta yüzey hareketliliğinin düşük olduğu durumlarda metal üzerine metal

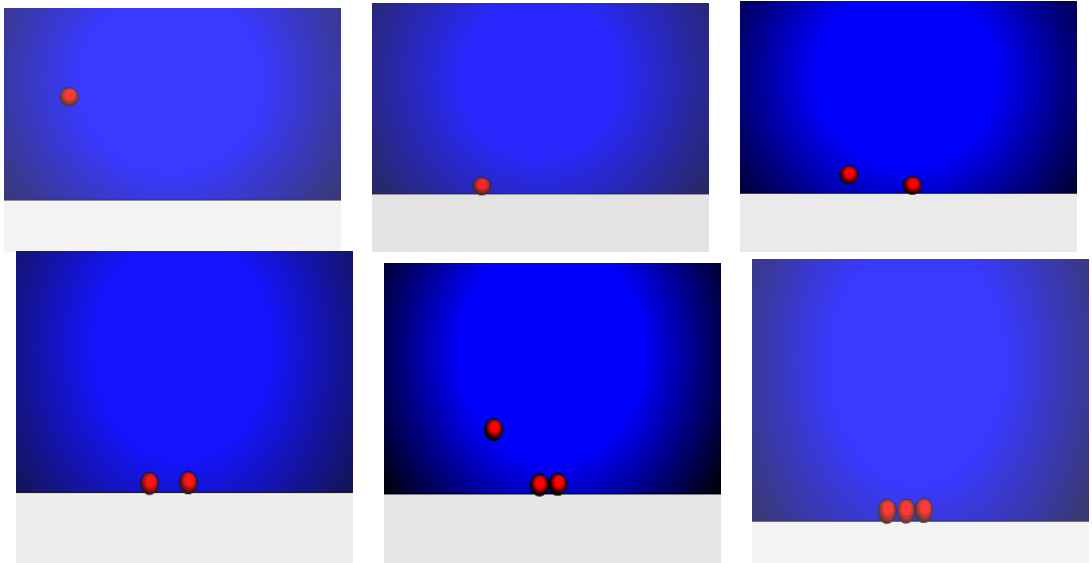
biriktirme de yaygın olarak gözlenir. Bu büyüme tipleri için koşullar genel olarak termodinamik ve yüzey enerjisi bulgularına göre açıklanır [1, 5, 11].

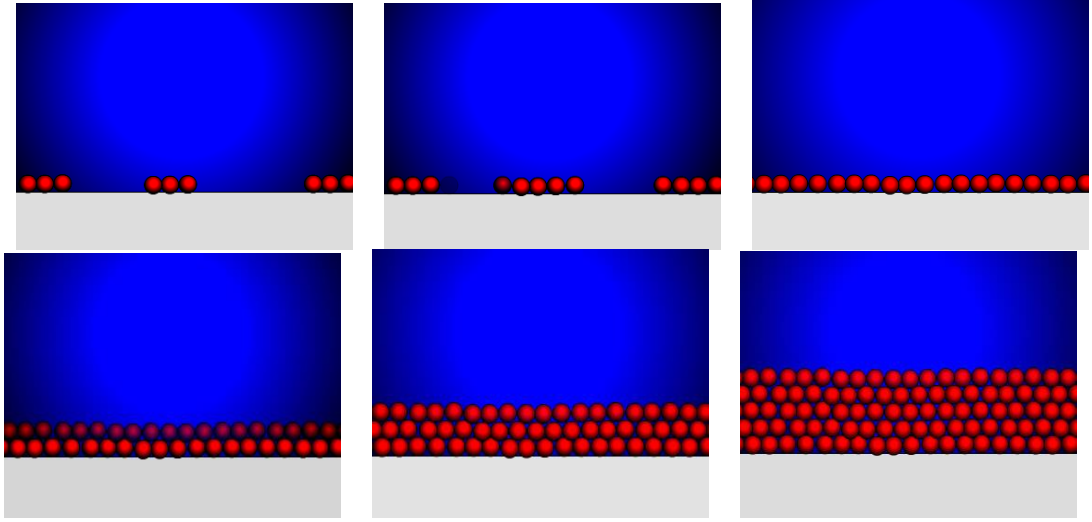
Çekirdek temel olarak yüzeyde yanal (ıslatarak) veya dikey büyüyerek sürekli bir film oluşturabilir. Çekirdeklenme yoğunluğu yüksek olduğunda veya ıslatma tipi (yanal) büyüme gerçekleştiğinde, daha az miktarda malzeme ile sürekli bir film oluşturulabilir. Çekirdeklerin büyümesi ve kaynaşması sırasında arayüzeyde boşluklar ve yapısal süreksizlikler oluşabilir. Özellikle çekirdek ile taban malzeme arasında kimyasal etkileşim yoksa dikey büyüme gerçekleşir.

Çekirdeklenen atomlar ile taban malzeme arasında düşük seviyede kimyasal etkileşimin olduğu durumlarda, çekirdekler adacıklar halinde büyüyerek sürekli film oluştururlar. Çekirdeklerin kaynaşması, çekirdeğin sıcaklığı atomik difüzyonun ve yeniden düzenlenmelerin oluşmasına yetecek kadar yüksek olduğunda gerçekleşir. Kaynaşma, kolonsal büyümeyi ve filmde yüksek kalıntı gerilmelerin mevcut olduğu durumlarda artar.

Eğer adatomlar ve taban malzeme arasında kuvvetli kimyasal etkileşim varsa; ancak difüzyon az ise, film kristalografik yönelmesi, taban malzemenin kristalografik yönelmesinden etkilenir. Buna eş eksenli (epitaxial) büyüme adı verilir [1, 5, 6, 8, 9, 11].

Tabaka büyümesini simülasyonu Şekil 3.6'da gösterilmiştir.





Şekil 3.6: Tabaka Büyümesi'nin Çekirdeklenme Ve Büyüme Sınıması [12].

3.3.5 Yüzey Enerjisi'nin Etkisi

Çekirdeklenme olayı, yüzey enerjisiyle yakından ilişkilidir. Yüzey enerjisi, adsorbe olan atomların birbirlerini çekmesi sonucu oluşur. Yüzeyin oluşumu, taban malzeme yüzeyinin üst katmanındaki moleküler temasın ortadan kaldırılması; yani bağların kırılması sonucunda olur ve enerjiye ihtiyaç duyar. Adsorbe olan atomların arasındaki hareketi arttırmak için, toplam yüzey enerjisinin en aza indirilmesi gereklidir. İnce film büyümesinde, yüzey enerjisi (γ) değişkendir. γ değeri yüzeyden, kimyasal bileşimden, kristalografik yönelimden, atomik yeniden oluşumlardan ve atomik ölçekte pürüzlülükten etkilenir. Örneğin YMK kafes sisteminde, (111) düzlemi en sıkı paketli düzlemdir ve bu düzleminde yüzeye zayıf bağlı doymuş bağların sayısı diğer düzlemlerden daha azdır. Bu nedenle, YMK kafes sisteminde (111) düzlemi en düşük yüzey enerjisine sahiptir. Farklı kristal yapıları için, düşük yüzey enerjili düzlemler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Çeşitli Kafes Sistemleri İçin Düşük Yüzey Enerji Düzlemleri [6]

Kafes Sistemi	Düşük Yüzey Enerjili Düzlem
HMK	(110)
YMK	(111)
SPH	(0001)
NaCl Tipi	(100)
Elmas	(111)

Bir taban malzeme yüzeyine yapılan biriktirme işleminde, çekirdeklenme davranışı taban malzemenin yüzey enerjisinden kuvvetle etkilenir. Burada taban malzeme yüzey enerjisi (γ_s), taban malzeme-film arayüzey enerjisi (γ_i) ve film serbest yüzey enerjisi (γ_f) terimleri kullanılarak bir modelleneye yapılabilir. Yeterli oranda yüzey difüzyonu olduğu varsayıldığında, biriktirilen film malzemesi yüzeyde yeniden düzenlenerek, yüzey enerjisini en aza indirebilir. Eğer yüzey difüzyonu yetersizse, her film atomu bulunduğu yere yapışır ve düzensiz film büyümesi gerçekleşir. Yeterli yüzey difüzyonu olması durumunda, düşük yüzey enerjisi sebebiyle film yüzeye yayılır ve yüzeyi “ıslatır”. Bu duruma aşağıdaki bağıntıda gösterilmiştir:

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s \quad (3.3)$$

Yani, ıslatılmış taban malzeme için toplam yüzey enerjisi, çıplak taban malzeme yüzeyinin enerjisinden daha düşüktür. Bunun sonucunda, atomik tabakaların büyümesi ile meydana gelen Frank van der Merwe (Tabaka Büyümesi) modeli gerçekleşir. Bu büyüme modelinin gerçekleşmesi için, film ve taban malzeme arasında, γ_i değerini azaltmaya yetecek kadar kuvvetli bağların oluşması gereklidir. Böyle bir bağlanma olmadığında, aşağıdaki bağıntıda verilen durum gerçekleşir:

$$\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s \quad (3.4)$$

Bu durumda, film taban malzeme yüzeyinde yayılması, toplam yüzey enerjisini arttıracaktır. Böylece, yetersiz taban malzeme-film bağının oluşması sebebiyle, film taban malzeme yüzeyini ıslatan ve büyüme üç boyutlu adacıklar şeklinde gerçekleşir (Volmer-Weber modeli).

Stranski-Karastanov (Tabaka+Ada Büyümesi) modelinde ise, biriktirme işleminin sırasında yüzey enerjisindeki değişimler sonucu bir veya birkaç atomik tabakadan sonra, tabaka büyümesinden ada büyümesine dönüşüm meydana gelir.

Genel olarak, bir büyüme modelinin etkinlik kazanması, γ_i değerine bağlıdır. γ_i azaldıkça tabaka büyümesi, γ_i arttıkça ada büyümesi etkinlik kazanır. Filmlerin taban malzeme bağının kuvvetlenmesiyle γ_i azalır. Örneğin kaplama ara tabakaları veya iyon bombardımanı ve iyon kaplama gibi yüksek enerjili teknikler kullanıldığında, film ile taban malzeme arasındaki bağ aktivasyon enerjisi kolayca aşılar ve bunun sonucunda γ_i azalır. Özellikle yüksek enerjili tekniklerin kullanılması, film yapısının modifiye edilmesiyle çok etkilidir [6].

3.3.6 Çekirdeklenme Yoğunluğu

Genel olarak, bir malandaki çekirdek sayısının veya çekirdeklenme yoğunluğunun, düşük kalınlıkta tüm yüzeyi tamamen kapatacak ve yüzeyle iyi temas sağlayacak yoğun bir film oluşumu için yüksek olması gereklidir. Çekirdeklenme yoğunluğu ve büyüme davranışı, taban malzeme yüzeyinin faz dağılımı ve kristalografik yönelmesiyle ilgili olarak farklılıklar gösterir. Çekirdeklenme yoğunluğunun ve film büyüme davranışının değişimi film özelliklerinde değişimlere yol açmaktadır.

Taban malzeme yüzeyine biriktirilen atomların çekirdeklenme yoğunluğu farklı yollarla modifiye edilebilir [5].

- Biriktirme sıcaklığının değiştirilmesi: Sıcaklık arttırıldığında yüzeyle reaksiyon ve yüzey hareketliliği artar. Sıcaklıkta azalma ise yüzey hareketliliğini azaltır.
- Biriktirme hızını (veya plazma enerjisini) arttırma, atomların çarpışma olasılığını arttırır.
- Yüzey kimyası değiştirilerek (örneğin yüzeyi temizleme) yüzey daha reaktif hale getirilebilir.
- Yüzey üzerinde latis hataları gibi elverişli çekirdeklenme merkezleri oluşturmak. Yüksek enerjili iyon bombardımanı ile veya yüzeyi pürüzlendirerek latis hataları oluşturulabilir.

3.4 Fil m Büyümesi

Fil m büyümesi, biriktirilen atomların sürekli çekirdeklenmesi ile gerçekleşir. Fil m büyümesi ve çekirdeklenme tipi; fil myoğunluğu, yüzey alanı, yüzey yapısı ve tane boyutu gibi bir çok film özelliğini belirler. Fil m büyümesini etkileyen önemli faktörler [5]:

- Taban malzeme yüzey pürüzlülüğü
- Yüzey sıcaklığı
- Adatomların yüzey hareketliliği
- Geometrik gölgeleme etkisi (geliş açısı etkisi)
- Biriktirme işlemi sırasında kütle transferi ve boşluk oluşumu.

Yüzey yapıları çok düzgünden (cam yüzeyi gibi), çok pürüzlüye (sinterlenmiş malzeme yüzeyi) kadar geniş bir aralıkta değişir. Genel olarak fil m büyümesi sırasında yüzey pürüzlülüğü artar; çünkü bazı bölgeler ve kristalografik düzlemler diğerlerinden daha hızlı büyür. Yüzey pürüzlülüğü homojen olmayabilir ve bazı bölgelerde çizikler, yapışmış partiküller vb. olabilir. Bunlar bu bölgelerdeki fil m özelliklerinde değişimlere yol açar [5].

Fil m büyümesinde de, çekirdek büyümesiyle aynı mekanizmalar etkindir. Bu nedenle, fil mbüyümesi mekanizması, yüzey enerjisiyle yakından ilişkilidir. Yani;

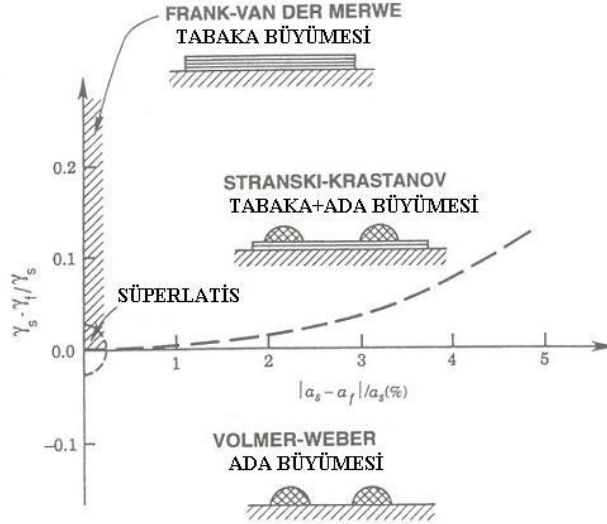
$\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s$ durumunda ada büyümesi,

$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$ durumunda tabaka büyümesi,

Başlangıçta $\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$, birkaç tabaka sonra $\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s$ olduğunda ise tabaka+ada büyümesine bağlı olarak fil mbüyümesi baskın hale gelir [8].

Metal-yarı iletken sistemlerinde genel olarak $\gamma_s > \gamma_f$ 'dir. Eğer latis parametreleri arasındaki fark %10'dan küçük ise tabaka büyümesi, %10'dan büyükse tabaka+ada büyümesi etkin hale gelir [8].

Yüzey enerji oranına ve latis uyumuna bağlı, film büyüme rejiminin değişimi Şekil 3.7'da verilmiştir.



Şekil 3.7: Yüzey Enerji Oranı na ve Latis Uyumu na Bağlı Fil m Büyü me Reji mleri [8].

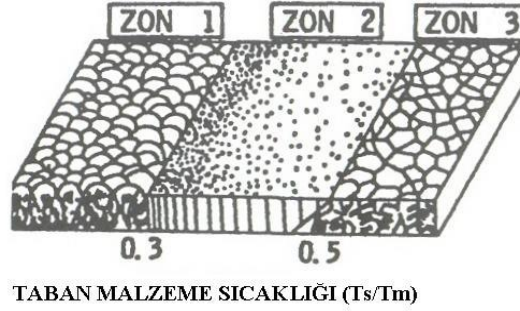
Burada fil m büyü me reji ni ni etkileyen di ğer unsurlar, taban mal ze me sıcaklı ğı ve biriktir me hız ı dır. Genel olarak taban mal ze me sıcaklı ğı nın artması ve biriktir me hız ı nın azalması ile yüzey difüzyonu art maktadır; bunun sonucunda oluş an çekirdekler hız la birbirleriyle kaynaşarak, atomik kat manlar oluştur ma eğili mine girmektedir (Tabaka büyü mesi- Frank van der Mer we modeli). Di ğer yandan, düşük taban mal ze me sıcaklı ğı ve yüksek biriktir me hız larında, atomlar düzensiz bir şekilde yüzeye yapış maktadır ve çok sayı da küçük çekirdeğin geli şigüzel büyü mesi ile düzensiz bir fil myapısı meydana gel mektedir [1, 10].

3.4.1 Yapısal Zon Modelleri

Buhar fazındaki atomların yoğunlaşması prosesinde, yüzeye gelen ve adsorbe olan atomlar, fil m yüzeyinde geri buharlaşana veya düşük enerjili latis merkezleri tarafından yakalanana kadar difüzyon gerçekleştirirler. Son olarak, bağlanan atomlar kütle difüzyon hareketleriyle, latiste denge konumuna ulaşırlar [8].

Fil myapısı yapısal zon modelleriyle açıklanabilir. Yapısal zon modelleri ilk olarak vakumda yapılan kaplamalar için 1969 yılında Movchan- Demchishin tarafından modellenmiştir. Daha sonra Thornton tarafından geliştirilmiş ve daha sonra Meissner tarafından nokta hatalarının ve boşlukların kaynaşmasını da içerecek şekilde modifiye edilmiştir [5, 8].

Şekil 3.8’de, farklı T_s/T_m oranlarında (T_s : °K cinsinden biriktirme işlemi sırasındaki fil sıcaklığı, T_m : °K cinsinden fil min erge me sıcaklığıdır) oluşan 3 farklı yapısal zon modeli gösterilmiştir [13].



Şekil 3.8: Movchan ve Demchishin’in Yapısal Zon Modeli[1].

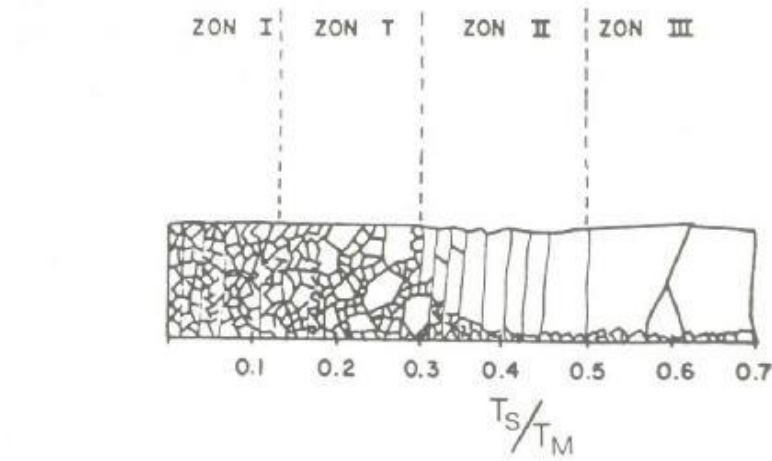
Zon-1 yapısı ($T_s/T_m < 0,3$), lifli tanelerden oluşan ve çok sayıda latis hatası ve gözenekli tane sınırı içeren ince taneli bir yapıdır. Bu yapı, düşük atom hareketliliğine ve göçeleme etkisine bağlı olarak, biriktirme sırasında tanelerin sürekli çekirdeklenmesi sonucu oluşur. Yüzeye gelen filamentler, yüzeye çarpma noktalarına yapışır ve yapıştıkları noktalarda hareketsiz kalırlar [14]. Kristalitler birbirleriyle temas halinde değildir. Aralarında birkaç yüz angstrom genişliğinde boşluklar vardır. Bu nedenle yapıda porözite miktarı fazla ve yapının yoğunluğu düşüktür. Ayrıca yapıda dislokasyon yoğunluğu ve artık gerilme miktarı da yüksektir [1].

Zon-2 yapısı ($0,3 \leq T_s/T_m < 0,5$), homojen kolonsal tanelerden oluşur. T_s/T_m ’nin artmasıyla, tane boyutu artar. Yapının, yüzey difüzyonu mekanizmalarıyla oluştuğu kabul edilir. Zon-2 yapısı da, yüksek oranda traşlı üst yüzeylere sahip olması sebebiyle düzgündür ama daha mat görünümündedir. Zon-3 yapısında ($T_s/T_m \geq 0,5$), kolonsal tanelerin genişliği kütle difüzyonu ve yeniden kristalleşme ile artar. Bu taneler bazen eş eksenli olarak adlandırılır.

Thornton, bu zon yapısı sınıflandırmasını genişletmiştir. Bu modelde zon-1 ve zon-2 arasına bir zon-T yapısı eklenmiştir. Zon-T yapısı, yoğun düzende lifli tanelerden oluşur ve boşluk miktarı azdır. Zon-T yapısına sahip filmler, daha yoğun ve zon-1 ve zon-2’ye göre daha düzgün yüzey yapısına sahiptirler. Filmin tane boyutundaki azalma ve filmin yoğunluğundaki artış, iyon bombardmanı ile kolaylaştırılır [14].

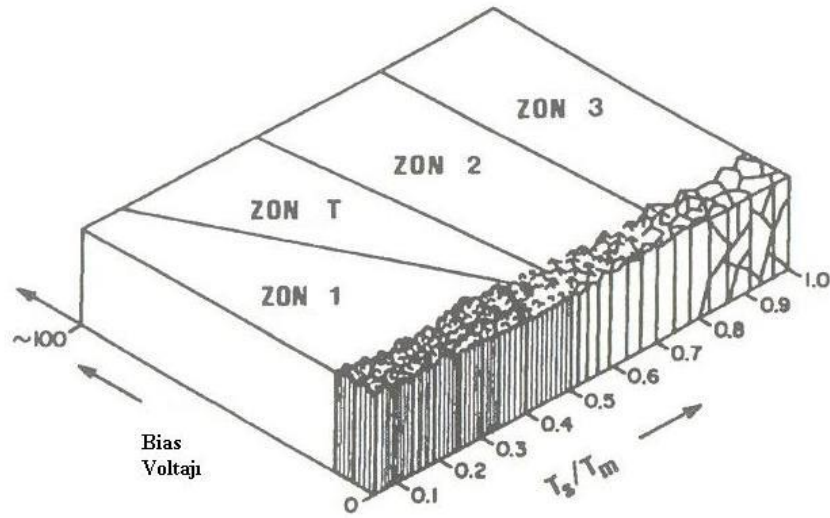
Movchan ve Demchishin'in modeli, saf metallerin biriktirilmesi üzerine yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir ve Thornton'un modelindeki geçiş zonunu (Zon-T) kapsamaktadır. Zon-T, saf metallerin biriktirilmesi sırasında belirgin olarak oluşmaz; kompleks alaşımların ve refrakter bileşiklerinin biriktirilmesi sırasında net bir şekilde gözlemlenebilir [1].

Zon yapılarının kesitten görünüşleri Şekil 3.9'de gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Çeşitli Zon Yapılarının Kesit Görünüşleri [8].

Messier, zon-1 ile zon-T sınırının lineer olmadığını ve uygulanan taban malzeme bias voltajına bağlı olarak değiştiğini bulmuştur. Bombardman enerjisi arttığında, zon-T'nin genişliği artmaktadır; zon-1'in ise genişliği azalmaktadır. Bu model Şekil 3.10'te gösterilmiştir [1, 5, 8, 14]. Şekilden görüldüğü gibi, biriktirme sırasında yüksek bias voltajı uygulanması ve atomların iyonize edilmesi durumunda Zon-1 yapısının oluşma aralığı önemli oranda daralmaktadır. Bu olay şu şekilde açıklanabilir; bias voltajı uygulanması durumunda buharlaşan atomların kinetik enerjilerinde önemli bir artış meydana gelmektedir. Ayrıca oluşan iyon bombardmanı yüzeye biriken atomların hareketliliğini ve çekirdeklenme hızını arttırmaktadır [1].



Şekil 3.10: İyon Bombardımanının ve Sıcaklığın Zon Yapılarına Etkisi [14].

3.4.2 Latis Hataları ve Boşluklar

Latis hataları; atom boşlukları, atom kümeleri ve dislokasyonlar gibi latis düzensizlikleridir. Boşluklar, yoğunluk gibi film özelliklerini etkilerler. Latis hataları, film büyümesi sırasında tüm latis konumlarını doldurmayan atomlar tarafından oluşturulur. Filmdeki latis hataları elektriksel iletkenliği de etkiler. Genel olarak, yüksek hata yoğunlukları, zayıf elektriksel iletkenliğe yol açar.

3.4.3 Film Yoğunluğu

Film yoğunluğu, elektrik direnci, kırma indeksi, mekanik deformasyon gibi bazı film özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. Düşük sıcaklıklarda ve iyon bombardımanı yapılan koşullar altında biriktirilen film yapısı geometrik etkilerle belirlenir; partiküllerin geliş açısı film yoğunluğu üzerinde önemli etkiye sahip olur. Bombardıman koşullarında, implantasyon, geri sıçrama, sıçratma ve yeniden kaplanma, artan çekirdek yoğunluğu ve adatomların artan yüzey hareketliliği film yoğunluğunu artırıcı ve film özelliklerini düzenleyici etkiye sahiptir. Yüksek enerjili partikül bombardımanı, film yüzeyi tamamen kapatması özelliğini de geliştirir ve biriktirilen filmdeki gözenekleri azaltır. Bu artan yoğunluk ve gelişmiş yüzey kapatma etkisi, daha iyi korozyon direnci, artan sertlik, azalan elektrik direnci gibi istenilen film özelliklerine ulaşılmasına yardımcı olur [5].

4 PULSE VOLTAJ ÇEŞİTLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Nor mal d.c. bias kullanımında, kaplama iyonları, kaplanacak taban malzeme üzerine sabit hızda ve sürekli olarak ulaşmaktadır. Özellikle düşük bias voltajlarında veya hiç bias voltajı uygulamadan yapılan kaplamalarda, kaplanacak taban malzeme üzerine ulaşan düşük enerjili iyonlar yüzeyde gelişigüzel bir çekirdeklenme ve büyüme meydana kalmaktadır. Düşük enerjili iyonlar taban malzeme yüzeyine çarptıklarında enerjilerinin tümünü kaybetmiş oldukları için, film büyümesi de gelişigüzel doğrultularda gerçekleşmektedir. Enerjinin kaybedilmesi nedeniyle adatom hareketliliği de azaldığı için, taneler arası difüzyon ve adsorpsiyon aktivasyonu aşılamaz ve atomlar film yapısındaki boşlukları doldurmadan gelişigüzel büyürler. Bunun sonucunda yoğunluğu düşük, boşluklar içeren, karnıbahar görünümünde zayıf bir kaplama dokusu oluşur (zone-1 yapısı).

Daha yüksek d.c. bias voltajları uygulanması durumunda, kaplama iyonlarının enerjisi arttığı için taban malzeme yüzeyinde difüzyon ve adsorpsiyon için gerekli aktivasyon enerjisi aşılabılır ve bunun sonucunda filmin uygun düzlemlerde çekirdeklenmesi ve boşlukları kapatarak yoğun bir biçimde büyümesi sağlanır (zone-T ve zon-2 yapısı). Sonuçta kolonsal yapıya sahip yoğun bir kaplama filmi elde edilir.

Çok yüksek bias voltajları uygulanması halinde ise kaplama sırasında aşırı yüksek enerjiye sahip kaplama iyonları, sürekli olarak sabit hızda taban malzeme yüzeyine çarparlar ve enerjilerini tüketemedikleri için geliş açısına göre ya geri saçılırlar (back sputtering), ya taban malzeme yüzeyini içine gömülürler (implantation) ya da aşırı iyon enerjisine sahip yani yüksek iç gerilme içeren kararsız bir film yapısı oluştururlar (zon-3 yapısı). Ayrıca bu aşırı iyon enerjisi taban malzemenin de ısınmasına yol açmakta ve çelik gibi taban malzemelere kaplama yapıldığında, taban malzeme de yumuşamalar ve ısıl deformasyonlar meydana gelmektedir. Ek olarak yüksek bias voltajlarının yol açtığı ısınma, kaplama tanelerinin de büyümesine sebep olmakta ve bunun sonucu kaplama sertliği azalmaktadır.

Elas voltajıyla ilgili bir diğer önemli ayrıntı, filmin kristalografik büyüme düzlemleriyle ilgili dir. Titanyum zirkonyum hafniyum gibi yene tuzu (NaCl) kristal yapısına sahip metaller kullanılarak yapılan nitrür esaslı PVD kaplamalarda film büyümesi, düşük iyon enerjilerinde (111) oryantasyonunda gerçekleşmektedir. İyon enerjisi arttıkça film büyümesi termodinamik açıdan daha düşük enerjiye sahip yani daha kararlı ve daha yüksek atomik paketlenme faktörüne sahip (200) oryantasyonunda gerçekleşmektedir. Yani tüm NaCl yapısındaki metaller kullanılarak yapılan nitrür kaplamalarda iyon enerjisi arttırıldığında film büyümesi (200) oryantasyonuna yönelmektedir.

4.1 İyon Bombardmanının Film Mikroyapısına ve Tercihli Yönlene Etkileri

İyon bombardmanı, film mikroyapısı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Artan iyon enerjisiyle:

- 1- Çözenekli kolon sınırları yoğunlaşır
- 2- Yüzeyde hatalar oluşturulur
- 3- Yüzeyde oluşan hatalar, yeniden çekirdeklenme hızını artırır

İyon enerjisi değeri; iyon türünün, iyon akı yoğunluğunun, basıncın ve biriktirme sıcaklığının bir fonksiyonudur. İyon enerjisinin artmasıyla:

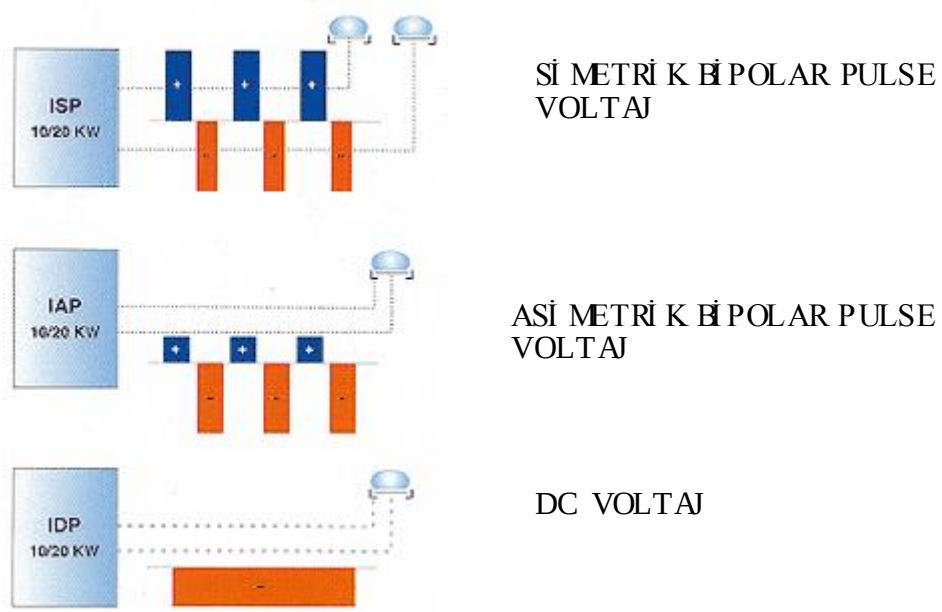
- 1- Artan atom hareketliliği ve artan iyonlaşma oranı. Bunun sonucu artan film yoğunluğu [8-14].
- 2- İyon bombardmanının yol açtığı yüzey hataları üzerinde artan yeniden çekirdeklenme ve tane boyutunun küçülmesi [14].
- 3- Atom hareketliliğinin aşırı artması durumunda oluşan tane büyümesi [14].
- 4- Yüksek iyon enerjilerinde, film yapısındaki boşluklar kapatıldığı için çekme iç gerilmeleri azalır [8].

İyon bombardmanının diğer bir etkisi, film kristalografisini değiştirmesidir.

4.2 Pulse Bias Voltajı Çeşitleri ve Özellikleri

Pulse voltajlar temel olarak 3 kategoriye ayrılabilir. Bunlar:

- Unipolar (tek kutuplu)
- Bipolar (çift kutuplu)
- Asimetrik bipolar (asimetrik çift kutuplu) olarak sıralanabilir.



Şekil 4.1: Farklı Voltaj Modları Ve Özellikleri

Taban malzemeye unipolar (tek kutuplu) pulse bias voltajı uygulandığında, bias voltajı periyodik olarak uygulanan negatif voltaj ve sıfır volt aralığında belirli bir frekansta değişir. Bunun sonucunda kaplama sırasında kaplanacak iyonlaşma enerjisi artar. Ayrıca reaktif gazı niyoni zasyonunda da bir artış beklenir. Uygulanan bias voltajı sabit ve sürekli olmadığı için iyonların taban malzemeye yüksek enerjiyle darbeli olarak ulaşması sağlanır. Böylelikle yüksek enerjili ve darbeli gelen iyonlar fil yapısındaki boşlukları doldurur ve daha yoğun bir fil yapısı elde edilir. Ayrıca periyodik olarak bias voltajı sıfırlandığı için bu yüksek enerjili iyonların aynı enerjiyle taban malzemeye ulaşması engellenmekte bir başka deyişle frenleme yapılarak çarpma siddeti azaltılmaktadır. Bunun sonucunda fil yapısının ideal tane yapısına sahip ve düşük iç gerilimli olarak oluşması beklenmelidir. İç geriliminin azalması da adhezyon mukavemetini arttırması beklenmelidir.

Taban malzemeye bipolar (çift kutuplu) pulse bias voltajı uygulandığında, bias voltajı periyodik olarak negatif ve pozitif voltaj aralığında değişir. Bipolar pulse, simetrik bipolar ve asimetrik bipolar olmak üzere ikiye ayrılır. Simetrik bipolar pulse voltajında, periyodik olarak uygulanan negatif ve pozitif voltaj değerleri birbirleriyle aynıdır. Yani 100 volt simetrik bipolar pulse uygulanması halinde voltaj belli bir frekansta -100 V ve +100 V olarak etkir. Simetrik bipolar pulse, özellikle yalıtkan taban malzemeler üzerine film biriktirmede veya yalıtkan filmlerin biriktirilmesi proseslerinde uygulandığı için, bu çalışmada kapsamının dışında tutulmuştur. Asimetrik bipolar pulse voltajı terimi ise, uygulanan pozitif ve negatif voltaj değerlerinin ayrı ayrı seçilebilmesi ve belirli bir frekansta farklı değerlerde pozitif ve negatif voltajların taban malzemeye etkisi anlamını taşır. Asimetrik bipolar pulse tekniği ile taban malzemeye belirli bir frekansta sözcüğü -100 V. ve +20 V. voltajlar uygulanmak mümkündür.

Asimetrik bipolar pulse voltajı uygulanarak, PVD yöntemiyle elde edilen ince filmlerde, kaplanan taban malzeme üzerinde pozitif voltaj birikmelerinin deşarjı; böylelikle ark oluşumunun engellenmesi ve yüzeyde homojen elektriksel güç dağılımı sağlanarak üniform kalınlıkta, yoğun yapıda ince filmler biriktirmek mümkündür.

Literatürde farklı pulse voltaj uygulamaları üzerine farklı çalışmalar mevcuttur. Pulse magnetron sıçratma tekniği ile TiO_2 üzerine yapılan çalışmalarda bipolar pulse voltaj uygulamalarının unipolar pulse voltaja onlarında DC voltaja oranla daha yoğun ve yüksek enerjiye sahip plasma ürettiğini vurgulanmıştır. Bu şekilde pulse bias voltaj uygulaması düşük sıcaklıklarda kaplama yapma şansı tanımaktadır [15, 16]. Ayrıca literatürde pulse plazmaların yoğun iyon yoğunluğu ve yüksek enerji sahip olduğu konusunda farklı sonuçlarda bulunmaktadır. [17-20]

Pulse voltajı plazma üzerine etkilidir. Bu etkiyi iki ana başlık altında inceleyebiliriz

- İyonların Momentumu
- İyonların Enerjisi

Pulse voltajının plazma içersine bulunan iyonların momentumu ve kinetik enerjisi üzerine etkisini anlamak için temel fizik denklemlerini kullanarak yaklaşım yapacak olursak, taban malzemeye potansiyel fark uygulamak katod ile taban malzeme arasında elektrik alan oluşturacaktır. Oluşacak elektrik alanın büyüklüğü uygulanan

potansiyel fark ile doğru katod ile taban malzeme arasında arasındaki mesafe ile ters orantılıdır.

$$E = V/d \quad (4.1)$$

E, elektriksel alan; V, potansiyel fark; d anot katod arası mesafeyi göstermektedir. Bilindiği üzere itme momentum değişimi ne eşittir.

$$F \cdot \Delta t = m \Delta v \quad (4.2)$$

F, kuvvet; Δt , süre değişimi; m, kütle; Δv , hız değişimi göstermektedir. Elektriksel çekiş kuvveti ise elektrik alan ile yükün çarpımına eşittir.

$$F = E \cdot q \quad (4.3)$$

Buradan;

$$E \cdot q \cdot \Delta t = m \Delta v \quad (4.4)$$

Asimetrik bipolar pulse modda elektrik alan negatif ve pozitif yönde oluşturulduğu için

$$E_1 \cdot q \cdot \Delta t_1 = m \Delta v_1 \quad (4.5)$$

$$-E_2 \cdot q \cdot \Delta t_2 = -m \Delta v_2 \quad (4.6)$$

$$q(E_1 \cdot \Delta t_1 - E_2 \cdot \Delta t_2) = m(\Delta v_1 - \Delta v_2) \quad (4.7)$$

Unipolar pulse modda ise $E_2 = 0$

Sonuç olarak;

$\Delta P = m \Delta v$ olduğu için ve asimetrik bipolar pulse modda hareket yönüne zıt yönde uygulanan elektrik alan frenleme etkisi yaratacağı için veya unipolar pulse modda hareketin belirli süresinde iyon etki eden net kuvvetin 0'a eşit olması sebebiyle her iki pulse modda plazma içerisinde bulunan iyonların momentumlarını azaltmaktadır.

İyonların enerjisi açısından baktığımızda ise, kinetik enerjinin momentumun karesi ile orantılıdır.

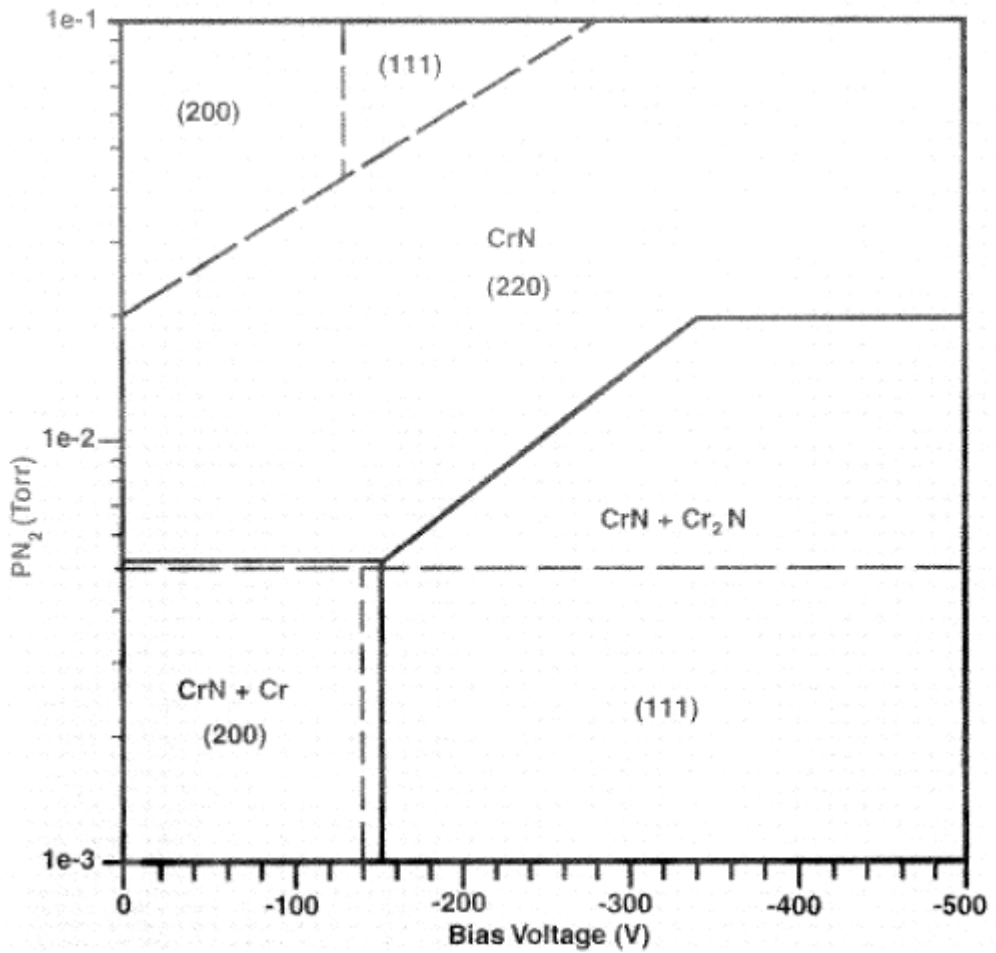
$$E_k = P^2/2m \quad (4.8)$$

Pulse modlarda iyonların momentumunun azalmakta olduğunu gösterilmiştir. Bu iyonların kinetik enerjilerinin de DC moda oranla azalmasına sebep olacaktır. Pulse modda iyonların daha yüksek enerjiye sahiptir. Peki kinetik enerjide azalma beklenirken enerjide bu artmaya ne sebep olmaktadır. Bu konuyu açıklamak için

basit ve makro boyutta bir model kullanılacaktır. Çok işlek bir anayolda akan trafiği dikkate alalım DC modda araçlar (iyonlar) aynı yöne doğru sürekli olarak hareket etmektedir. Pulse modda ise bir gaz verip bir boş vites alan arabalar (unipolar pulse) veya bir gaz verip bir frene basan arabaların bulunduğu (asimetrik bipolar pulse) akış düşünüldüğünde pulse modlarda arabalar (iyonlar) arası çarpışma sayısının DC moda oranla çok daha fazla olmasını bekleriz. Bu olayında da iyonların enerjisini arttırdığı düşünülmektedir.

5. Cr N KAPLAMALAR, ÖZELLİKLERİ VE LİTERATÜR TARAMASI

Cr N kaplamalar bilinen tüm fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile biriktirilebilir. Tüm sistemlerde başarılı olmaktadır. Ama Cr N kaplamalar endüstriyel amaçlı kaplamalar olduğundan dolayı, ekonomik ve performans optimizasyonu göz önüne alındığında, kaplamanın kullanıldığı ortama bağlı olarak prosesler arasında avantaj ve dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Cr N kaplamalar proses parametrelerinin değişimiyle tribolojik, mekanik özelliklerinin değişiminin yanı sıra, yapı ki mi zaman $CrN+Cr_2N$ ki mi zaman da tek faz Cr N olmaktadır. Şekil 5.1’ de Cr- Nesaslı kaplamaların azot kısmi basıncı ve bias voltajına bağlı faz haritası verilmiştir [21, 22].



Şekil.5.1: Cr- N Esaslı Kaplamaların Azot Kısmi Basıncı ve Bias Voltajına Bağlı Faz Haritası[23]

Kağıt, tekstil, plastik ve metal enjeksiyon endüstrisinde olduğu gibi abrasif aşındırıcı etkiler mevcut ise kaplama kalınlığı önem kazanır. Ti N kaplamalarının kalınlıkları 5µm üstüne çıktığı zaman iç gerilmeler artmaktadır. Bu nedenle kalınlıkları maksimum 5-7 µm kalınlığa kadar yapılabilir. Cr N iç gerilmelerin düşük olması nedeniyle 10 µm kalınlığa kadar çıkabilmektedir. Sertlikleri 2400-2800 Hv arasındadır. Yüzey kaliteleri yüzey pürüzlülüğü Ti N tabakadan daha iyidir. 700 °C kadar olan çalışma sıcaklıklarında stabilitesini kaybetmez. Kimyasal stabilitesi Ti N kaplamadan daha yüksektir, asidik ve bazı ortamlarda kesinlikle çözülme göstermezler. Cr N tabakaların tutunma mukavemetleri düşük sıcaklıklarda Ti N'e oranla daha düşüktür. Bunun yanında abrasif aşınmaya karşı yüksek mukavemet gösterdiklerinden ve kalın kaplanabildiklerinde Ti N'e göre daha iyi korozyon mukavemeti gösterirler.

Cr N ün sert kromkaplamadan olan farkları şöyle sıralanabilir,

- Sert krom krom metalinin saf olarak malzeme yüzeyine kaplanmasıyla elde edilir. Krom metalinin sertliği 1100 Hv olduğu için sert bir tabaka elde edilir. Cr N krom metalinin azot gazı ile reaksiyonundan elde edildiği için sertlikleri daha yüksektir.
- Sert kromkaplama banyolarında yapılır ve kaplamanın homojenliğini sağlamak oldukça zordur. Köşelerde birikme yapar. Cr N vakumda metal buharı ile azot gazının birleştirilmesiyle elde edilir. Bu sebeple homojen bir kaplama yapmak mümkündür.
- Cr N yüzeye yapışkanlığı, sert kromdan oldukça yüksektir ve yüzeyden kesinlikle dökülmezler.

Özellikle;

- Sıvama kalıplarında,
 - Prinç, bakır ve demir borularını imalatında kullanılan çekme matrislerinde,
 - Metal enjeksiyon kalıplarında,
 - Plastik ve kağıt sanayinde kullanılan bıçak ve makaslarda,
- kullanılmakta ve yüksek performans vermektedir.

Cr- N kaplamalar üzerine değişik araştırmalar yapılmıştır. Magnetron sıçratma ve ark buharlaştırma teknikleri ile üretilen Cr- N kaplamalara proses parametrelerinin aşağıda belirtilen özelliklere etkileri incelenmiştir. Bunlar;

- Mikro yapı,
- Faz analizi ve yönelme,
- Kalınlık,
- Yüzey pürüzlülüğü,
- Sertlik,
- Aşınma direnci,
- Adhezyon,
- Hata yoğunluğu'dur [21,22, 24- 27].

Cr- N sisteminde bulunan fazlar HMK yapıya sahip metalik Cr, HSP Cr_2N ve NaCl yapısına sahip CrN fazlarıdır [24].

Gautier ve Michet (1996, 1997) yaptıkları çalışmalarda magnetron sıçratma ve ark buharlaştırma tekniği ile ürettikleri CrN kaplamalarda azot kısmi basıncı, DC bias voltajı ve taban malzeme sıcaklığının, yönelme, yapı, sertlik, tane boyutu aşınma direnci üzerine etkilerini araştırmışlardır. Artan taban malzeme sıcaklığı ile (111) yönünde büyümenin haki m olduğu, artan DC bias voltaj değeri ile ise (220) yönünde büyümenin haki m olduğu raporlanmışlardır. Ayrıca artan taban malzeme sıcaklığı ile tercihi yönelmenin NaCl kristal yapısı için kayma yönü olan <110> yönünde büyüyen (220)'dan (111) yönüne değişmesini yapı nın sertliğini ve aşınma direncini arttırdığı raporlanmıştır [21, 22].

Han (2003) ve arkadaşları reaktif magnetron sıçratma yöntemiyle üretilen CrN kaplamalara N_2 kısmi basıncının mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi üzerine çalışmalar yapmıştır. Kimyasal kompozisyon mikroyapı ve mekanik özelliklerin azot miktarına bağlı değiştiğini saptamıştır. Magnetron sıçratma tekniği ile üretilen Cr_2N filmlerin sertliği 27.1 GPa ve elastisite modülü 348 GPa olarak belirtilmiştir. Bu özelliği aşınma amaçlı uygulamalarda kullanılması uygun olduğunu göstermektedir. Tek CrN fazına sahip filmler üretmek için yüksek azot miktarına

ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak bu değerlerde de biriktirme hızı düşük olduğunu raporlamıştır [24].

Oden (1999) ve arkadaşları GrNfilmler üzerine çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Bias voltajının ark buharlaştırma yöntemiyle üretilmiş Gr-N kaplamalarının mikroyapı ve kalınlığı gerilme üzerine etkisi üzerine yaptığı araştırmada 400 V bias voltajına kadar yaptıkları kaplamaların Cr_2N ve GrN fazını bir arada içeren kaplamalar karışık faz içeren kaplamalar ürettiklerini raporlamışlardır. Bunu artan voltaj değerine bağlı taban malzeme sıcaklığının artması ve difüzyon mekanizmasının aktif hale gelmesi ile Cr_2N fazının çekirdeklenmesi ile açıklamaktadırlar. Ayrıca bias voltajı ile iç gerilmenin doğru orantılı olarak arttığını belirtmiştir [25].

Oden (1999, 2000) ve arkadaşları mikroyapı- mekanik özellik arasında ilişki ile yaptığı araştırmada ise daha kusursuz mikroyapılara ulaştıkça adhezyon değerlerinde artış görüldüğünü ve de artan voltaj değeri ile kohezif çatlak oluşumu ve çatlak ilerlemesinin daha kolay olduğu saptanmıştır [27,28].

Jung (2003) ve arkadaşları magnetron sıçratma yöntemi ile üretilen Gr-N kaplamalarının farklı taban malzeme üzerine çekirdeklenme ve büyümesine mekanizması üzerine çalışmalar yapmıştır. Tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğünün taban malzemeye bağlı olduğunu biriktirme süresinin bağlı olduğunu göstermiş, yüzey yapısına bağlı olarak farklı taban malzemelerde GrNfilmyapısında yapısal farklılıklar olduğunu saptamıştır. Cam ve silikona oranla çelik malzemenin bias voltaj değeri ile tane boyutunun daha çok etkilendiği bunun da çeliğin elektriksel iletkenliğinin cam ve silikona oranla daha yüksek olmasından kaynaklandığını raporlamışlardır [26].

Literatürde farklı pulse bias voltajlarının (unipolar pulse, asimetrik bipolar pulse) GrNfilmlerin mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine etkisi ile ilgili çalışmaları bulunmamaktadır.

6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Numune Üretimi

6.1.1 Numunelerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan yüksek hız çeliği taban malzemelerin imalatı Makina Takım Endüstrisi A.Ş. tarafından yapılmıştır. Karakterizasyon deneyleri, XRD faz analizleri ve için 3 farklı numune kullanılmıştır. Numunelerin tümü DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliği'dir. Karakterizasyon deneyleri için Ø15x10 mm disk numuneler ve Ø40x10 mm disk numuneler, XRD analizleri için 30x10x1,5 mm plakalar kullanılmıştır. DIN 1.3343 yüksek hız çeliğinin elementel bileşimi Tablo 6.1'de verilmiştir:

Tablo 6.1: DIN 1.3343 Yüksek Hız Çeliğinin Elementel Bileşimi

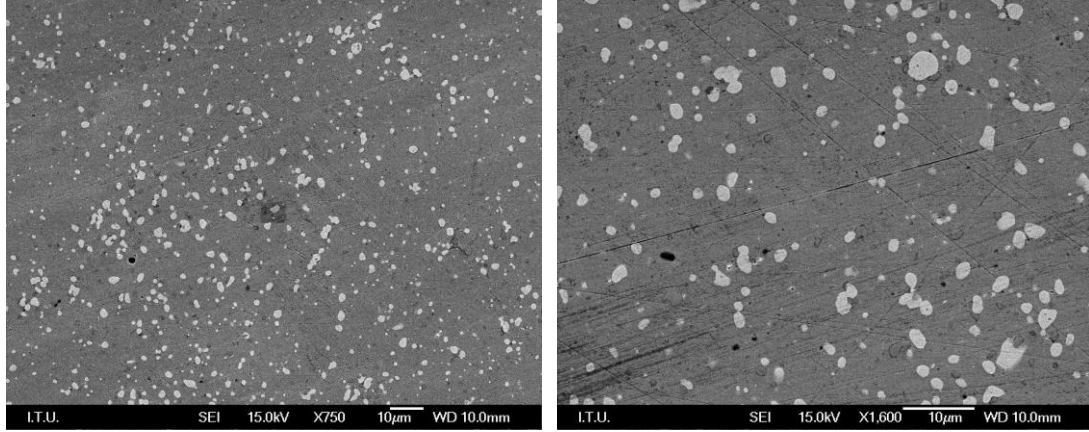
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	V	W	Fe
%0,87	%0,30	%0,20	%0,023	%0,002	%3,84	%4,72	%0,19	%1,75	%6,09	kalam

Numunelerin ısıtılma işlemi de Makina Takım Endüstrisi A.Ş. tarafından yapılmıştır. Tuz banyosunda 1200 °C sıcaklıkta östenitleme işlemi yapıldıktan sonra numuneler 500 °C sıcaklığa kadar banyoda, daha sonra oda sıcaklığına kadar havada soğutulmuşlardır. Numunelere 4 kere temperleme işlemi yapılmıştır. 1. ve 2. temperleme işlemi, tuz banyolarında 550 °C sıcaklıkta 90 dakika; 3. ve 4. temperleme işlemleri tuz banyolarında sırasıyla 550 °C ve 540 °C sıcaklıklarda 60 dakika bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sonrasında numunelerin sertliği 63-64 HRC (780-820 HV) olarak ölçülmüştür.

Numuneler daha sonra Politek firmasında, Ra değerleri ortalama 0,01 µm olacak şekilde polisaja tabi tutulmuşlardır.

Kaplanma işlemi öncesinde DIN 1.3343 taban malzemelerin mikroyapı fotoğrafları Şekil 6.1'de verilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kesit incelemeleri için taban malzeme olarak silikon wafer plakalar kullanılmıştır. Bu plakalar gerek kırılmasının kolay olması, gerekse PVD kaplama işlemi sırasında oluşan yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması ve çatlamaması sebebiyle tercih edilmişlerdir.



Şekil 6.1: D N 1.3343 Taban Malzemesinin Mikroyapısı

Nu munele r sıcak alkali deterjan banyosunda ultrasonik olarak yıkıldıktan sonra izopropil alkol ve triklor etilen banyosunda temizlenmiştir.

6.1.2 Yüzey Temizliği

Polisajlı D N 1.3343 yüksek hız çeliği numunelerin yüzey temizliğinin birinci aşamasında, İsviçre NLG firmasından temin edilen ve pH değeri 13 olan Roda weg Extra adlı özel ultrasonik banyo temizleme deterjanı kullanılmıştır. Numuneler ultrasonik banyoda %6 Roda weg Extra içeren çözeltide 5 dakika ultrasonik temizliğe tabi tutularak kaba yağdan arındırılmışlardır. Sürenin sonunda banyodan çıkartılan numuneler bol temiz su ile durulanmıştır. Temizliği ikinci aşamasında, numunelere yine NLG firmasından temin edilen ve pH değeri 9 olan Calvex 17:30 SUP adlı ultrasonik banyo deterjanı ile ince yağ temizliği yapılmıştır. Numuneler, %2 oranında Calvex 17:30 SUP içeren çözeltide 5 dakika ultrasonik temizliğe tabi tutulmuş ve sürenin sonunda banyodan çıkartılarak bol temiz su ile durulanmışlardır. Temizliğin üçüncü aşamasında, durulanan numuneler 2 dakika süreyle izopropil alkol içinde bekletilerek, yüzeyde kalan su filmlerinden arındırılmışlardır. Temizliğin son aşamasında, izopropil alkol banyosundan çıkartılan numuneler 5 dakika süreyle triklor etilen buharında bekletilerek nihai temizlik sağlanmıştır.

Triklor etilen buharından çıkartılan numuneler, hiç zaman kaybedilmeden kaplama kabini ne yerleştirilmişlerdir.

Silikon wafer numunelerin yüzeyleri ise önce aseton, sonra etil alkol ile silinerek temizlenmiş, sonra numuneler kaplama kabini ne yerleştirilmişlerdir.

6.1.3 Kaplama Prosesi

Her deneyde, kaplama kabini ne 1 adet Ø40x10 mm çelik disk numune, 1 adet Ø15x10 mm çelik disk numune, 1 adet 30x10x1,5 mm çelik plaka numune ve 1 adet de silikon wafer parçası yerleştirilmiştir.

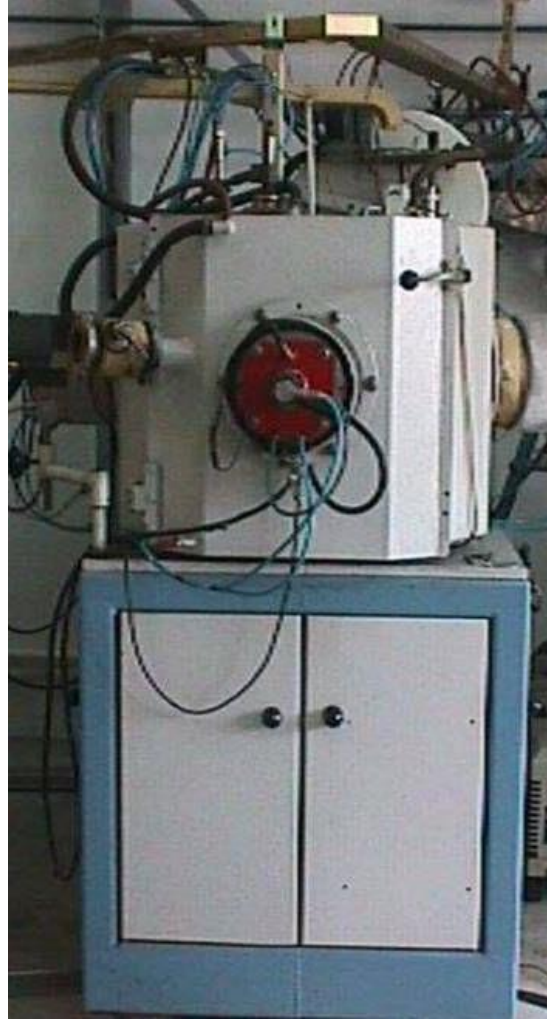
Yüzey temizliği sonrasında kaplama kabini ne yerleştirilen numuneler, önce 90 dakika süresince vakuma alınmış, sonra 5 dakika iyon bombardmanı ile ısıtılmış, sonra 45 dakika süresince kaplama işlemi yapılmış ve en son 20 dakika süresince vakumda soğutulmuşlardır.

Vakum alma işleminde, 10^2 torr ön vakuma kadar rotari pompa kullanılmış, bu değere ulaşıldıktan sonra 10^5 torr değerindeki nihai vakum değerine difüzyon pompa kullanılarak ulaşılmıştır. Bu sırada infrared ısıtıcılar kullanılarak, taban malzeme yüzeylerinin belli bir değere ön ısıtması yapılmıştır. Tüm kaplamalara 10^{-5} torr vakum değerinde başlanmıştır.

İyon bombardmanı ile ısıtma işleminde, 10^{-5} torr vakum değerinde 60 Amper katot akımı kullanılarak, 3 krom katot üzerinde elektrik ark oluşturulmuş, numunelere de -950 Volt bias voltajı uygulanarak, buharlaşan krom iyonlarının numuneler üzerine hızlandırılması sağlanmıştır. İyon bombardmanında uygulanan bias voltaj modu, kaplamadaki bias voltaj modu ile aynı tutulmuştur. İyon bombardmanı ile numune yüzeylerinin istenilen sıcaklığa ısıtılması sağlanmıştır. Tüm deneylerde, numuneler iyon bombardmanı ile 250-300 °C arası sıcaklığa ısıtıldıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir.

Deneylerin tümünde, kaplamalar Rusya- Novatech firması ürettiği olan NVT-11 (Şekil 6.2) manyetik alan odaklı malı katodik ark buharlaştırma PVD kaplama ci hazı ile üretilmiştir. Yardımcı donanımlar olarak, Kore-Woosung firması tarafından üretilen WSSR-D85A model rotari pompa, Rusya- Novatech firması tarafından üretilen difüzyon pompa, Hollanda- Delta Elektronik firması tarafından üretilen SMD 30-100D model ark güç kaynakları, Kore-ITM firması tarafından üretilen IAP-1010

model pulse modlu bias güç kaynağı, ABD- MKS firması tarafından üretilen 247- C model gaz akış kontrol ünitesi ve gaz geçiş valfleri, ABD- Ircon firması tarafından üretilen Mrage MR- 6015- 99C model kızıl ötesi sıcaklık ölçüm sistemi, Almanya- Gfe firması tarafından üretilen kromkatotlar ve Almanya- Leybold firması tarafından üretilen Conbi vac CM 31 model baratron basınç ölçüm sistemi kullanılmıştır.



Şekil 6.2: Deneylerde Kullanılan Ark Pvd Ghazı

Deneysel çalışmalarında kullanılan proses parametreleri Tablo 6.2’de verilmiştir.

Pulse bias modlarında yapılan kaplamaların tümünde negatif voltaj etkileme periyodu %80, pozitif voltaj etkileme periyodu ise %15 olarak sabit tutulmuştur. Kalan %5’lik süre kayıp zamanıdır.

Tüm deneylerde numuneler, kaplama kabini içerisinde bir tabla üzerine, ana merkez eksen etrafında dönecek biçimde yerleştirilmişlerdir. Böylelikle, numune yüzeylerinin kaplama işlemi sırasında sürekli olarak katotlara bakması sağlanmıştır;

yani kaplama işlemi sırasında, numune yüzeylerine hiç kesintisiz olarak kaplama biriktirilmiştir.

Tablo 6.2 Deneylerin Proses Parametreleri

Numune Kodu	Azot Kısmi Basıncı (mtorr)	Bias Voltajı DC (V)	Poz. Voltaj (Vref+)	Etkilenme Periyodu (%)	Pulse Frekans (kHz)	Buharlaştırma Akımı (A)	Odaklama Akımı (A)	Süre (dk)	Kaplama Sıcaklığı (oC)
CrN-1	2	100				60	0,6	45	319
CrN-2	4	100				60	0,6	45	327
CrN-3	6	100				60	0,6	45	308
CrN-4	8	100				60	0,6	45	320
CrN-5	6	150				60	0,6	45	350
CrN-6	6	200				60	0,6	45	350
CrN-7	6	300				60	0,6	45	446
CrN-8	6	100 Unipolar Pulse		85-10	30	60	0,6	45	309
CrN-9	6	150 Unipolar Pulse		85-10	30	60	0,6	45	308
CrN-10	6	200 Unipolar Pulse		85-10	30	60	0,6	45	319
CrN-11	6	300 Unipolar Pulse		85-10	30	60	0,6	45	375
CrN-12	6	100 Asimetrik Bipolar Pulse	10	85-10	30	60	0,6	45	300
CrN-13	6	150 Asimetrik Bipolar Pulse	10	85-10	30	60	0,6	45	296
CrN-14	6	200 Asimetrik Bipolar Pulse	10	85-10	30	60	0,6	45	345
CrN-15	6	300 Asimetrik Bipolar Pulse	10	85-10	30	60	0,6	45	385
CrN-16	0,5	100				60	0,6	45	325
CrN-17	6	25				60	0,6	45	297

6.2 Numunelerin Karakterizasyonu

Tüm numunelerin karakterizasyonları için şu işlemler uygulanmıştır.

- Kaplamanın faz yapısının ve yönelmelerinin tayini için X ışınları (XRD) incelemesi,
- Kaplamanın mikroyapı, yoğunluğu ve büyüme morfolojisi tayinini için SEM incelemesi,
- Bilgili aşındırma yöntemi (Calotest) ile kalınlık tayini,
- Kaplamaların sertliğini tespit etmek amacıyla ile dinamik ultra mikrosertlik deneyleri,
- Yüzey pürüzlülüğü belirlemek amacıyla ile profilometrik incelemeler,
- Kaplamanın taban malzeme yapışma özelliklerini incelemek amacıyla ile çizik testi (scratch test) ve Rockwell C testi
- Kaplamanın içerdiği hata yoğunluğunu incelemek için 4 Nokta Prob Testi yapılmıştır.

6.2.1 Kaplama Faz Analizleri, Büyüme Düzlemlerinin ve Tane Boyutunun Belirlenmesi

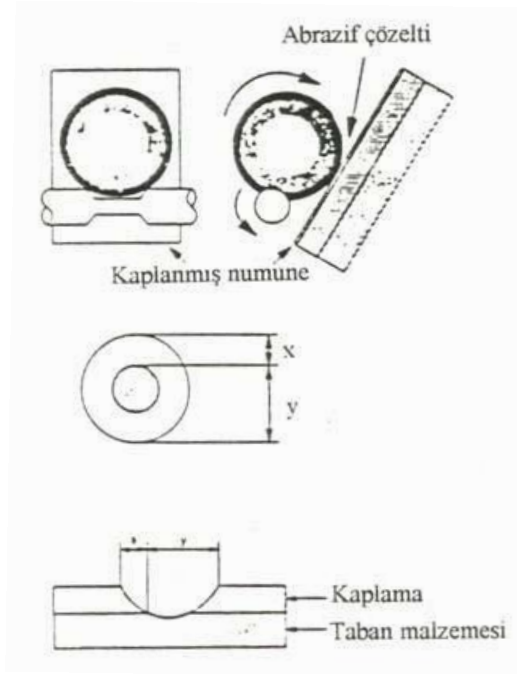
Cr N kaplamalarındaki fazların, kristal yapılarının ve büyüme düzlemlerinin belirlenmesi için düşük açılı x-ışın difraksiyon tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla Philips PW3710 x-ışın difraksiyon (XRD) cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların x-ışın paternleri, 2° sabit giriş açısıyla 40 kV gerilim ve 40 mA akımda değerlerinde $1,54^\circ$ A Cu- $K\alpha$ ışınması kullanılarak elde edilmiştir. Tarama hızı $0,02^\circ / 0,5$ sn seçilmiştir. Tarama işlemi $30-115^\circ$ 2θ değer aralığında yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen x-ışın difraksiyon paternleri, standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleriyle karşılaştırılarak, kaplama içerisindeki fazlar, kristal yapıları ve büyüme düzlemleri tayin edilmiştir.

6.2.2 Kırık Yüzey Kesit İncelemeleri, Kaplama Morfolojisi Tayini

Kaplamaların tane yapılarının ve büyüme morfolojilerinin belirlenmesi için kaplanan silikon wafer plakalar kırılarak kırık yüzeyler Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. Bu amaçla, Jeol JSM 7000F Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır.

6.2.3 Kalınlık Ölçümü

Kaplama kalınlığı ölçülerinde, bilya ile krater açma (Cal test) tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemin prensibi Şekil 6.3’de gösterilmiştir.



Şekil 6.3: Bilya İle Krater Açma Yöntemi

Bu tekniğe kaplama yüzeyinde bir düzenek yardımıyla belirli çapa sahip bir bilya döndürülür. Kaplama yüzeyi ile dönen bilya arasına elmas süspansiyonu sürülerek abrazif aşınma meydana getirilir. Oluşan aşınma izi optik mikroskopla incelenir. Kalınlık değeri şu eşitlikle hesaplanır:

$$\text{Kalınlık} = x \cdot y / D$$

Burada D bilya çapıdır.

Kaplama kalınlığının belirlenmesi için yapılan deneyler, Wrtz Buehler Cal test cihazıyla yapılmıştır. Numunelerin kaplama yüzeyleri 10 mm çapında bir çelik

bilyanın 30 devir/dakika hızla ve 40 saniye süreyle döndürülmesi ile aşındırılmıştır. Kaplama ile bilya arayüzeyine, 1 µm elmas süspansiyon aşındırıcı olarak ilave edilmiştir. Deney sonrasında kaplama yüzeyinde oluşan krater şeklindeki iziniç ve dış çapları ölçülerek, kaplama kalınlığı hesaplanmıştır.

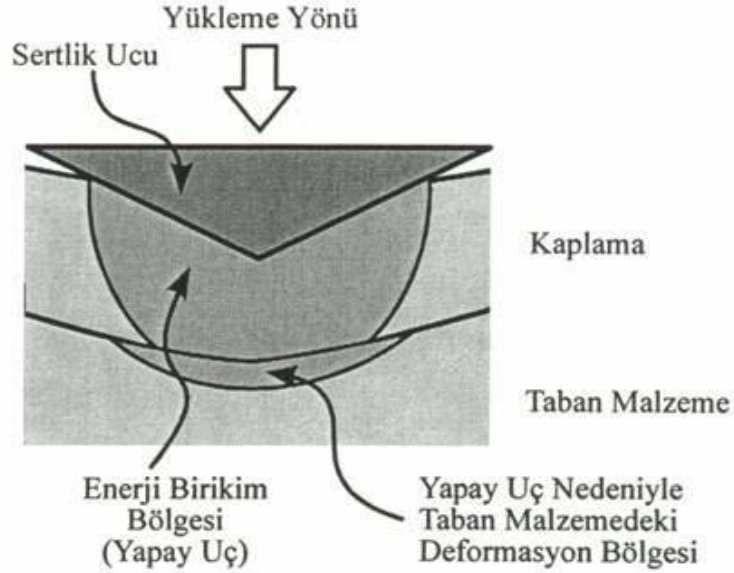
6.2.4 Sertlik Ölçümü

İnce film sert seramik kaplamaların sertliği ile aşınma direnci birbiriyle ilişkilidir. Kaplama sertliği ne kadar yüksekse, plastik deformasyon direnci de o kadar yüksektir. Bu nedenle, kaplama sertliğinin artmasıyla, takımın aşınma direnci de artar [1].

Yapılan kaplamaların sertlik ölçümleri “Fisher HP100 Ultra Mikrosertlik Ölçüm Cihazı” kullanılarak yapılmıştır. Ultra mikrosertlik cihazlarında uygulanan yük, istenilen adım ve sürelerde kademeli olarak artırılıp aynı adımlarla azaltılabilir. Sertlik ucunun malzemeye batması ve ucun malzemeden geri çekilmesi sırasında “uç batma derinliği – yük” eğrileri arasındaki farktan hareketle, $E/(1-\nu^2)$ değeri (E =Elastisite modülü, ν = Poisson oranı) bir bilgisayar program yardımıyla hesaplanabilmektedir [11, 29].

Homojen malzemelerde sertlik değeri, ucun batma derinliğinden etkilenmeyerek sabit kalması gerekmektedir. Bununla beraber sertlik ucunun yüzeyden itibaren malzeme içerisine girdiği her kademede uç etrafında enerji birikimi olmakta ve Şekil 6.4’de görüldüğü gibi küresel bir yapay uç ortaya çıkmaktadır [11, 29]. Kaplama sistemlerinde sertlik ucu yüzeyden itibaren kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7’lik kısmından daha derine batması halinde bu küresel yapay uç kaplama alt malzeme arayüzeyine ulaşacak ve alttaki malzemeyle gerçek bir uç gibi baskı yapacaktır [1, 11, 29]. Böylece sertlik ölçümlerine alt malzemenin de deformasyonları etki ederek kaplama sertliğinin yanlış ölçümlerine alt malzemenin de deformasyonları etki ederek kaplama sertliğinin yanlış ölçülmesine neden olacaktır. Genellikle daha yumuşak olan alt malzemeler, kaplama sertliğinin olması gerektiği değerden daha yumuşak olarak ölçülmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ölçümlerde, sertlik ucunun kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7’lik kısmından daha derine batması için 25 mN’luk yükler kullanılmıştır. Yükler 0,5 saniye süreli 120 adımda uygulanmış ve 25 mN’a ulaşıldıktan sonra yük aynı adımlarla azaltılmıştır. Her bir kaplama için en az 20 ölçüm yapılarak ortalama aşınma yapan deneyler ihmal edilmiş ve

kal an sonuç lar ın ortal a m as ı al ın m ıştır. Deney sonunda el de edil en veriler yard ı m ıyla kap la ma lar ın m i k r osert li ğ i ve el astisite m od ü l ü “Fischer H100V – HCU Versi on 1.6” bil gi sayar pro gra m kull an ı lar ak hesap lan m ıştır.



Şekil 6.4: M i k r osertlik Ö ç ü m ü nde Bat ı c ı Ucu n Kap la ma İ ç i ne G irerken Neden Ol du ğ u Enerji B r i k i m i [11].

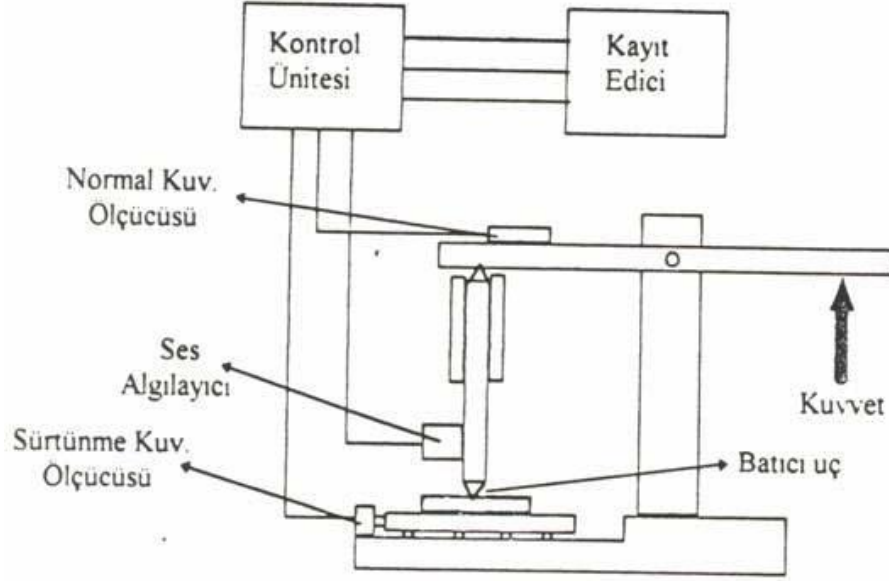
6.2.5 Adhezyon (Ç i z i k ve Rockwell C) Tayi ni

Ç i z i k Deneyi

Ç i z i k deneyi y ö n t e m i nde, genelli k le Rockwell-C profiline sahip el mas bir uç kull an ı lar ak, deney yap ı lacak numune ü zer i nde boydan boya ç i z i kler ol u ş t u r u l u r. Bu ç i z i kler ya sabit h ız la artan, ya da kade m eli artan yük alt ı nda ol u ş t u r u l u r. Ç i z i k ol u ş t u r m a sı r a s ı n d a numune ü zer i nde el astik ve plastik defor m asyonlar m eydana gelir. Belirli bir yük de ğ er i nde ç i z i k b ö l g e s i nde hasar ol u ş u r. Ç i z i k deneyi nde bu kayda de ğ er hasar olay ı n ı n m eydana gel di ğ i ve yük ta ş ı m a kapasitesi ni n kaybol du ğ u en k ü ç ü k yük e “Kritik yük (Lc)” denir ve kap la m a n ı n taban mal ze m e ye yap ı ş m a m ukave m e ti Lc kritik yük ü le karakterize edil ir. Lc de ğ er i ne kadar yüksek ise yap ı ş m a m ukave m e ti ni n de o kadar yüksek ol du ğ u sö y l e n e b i l i r [1].

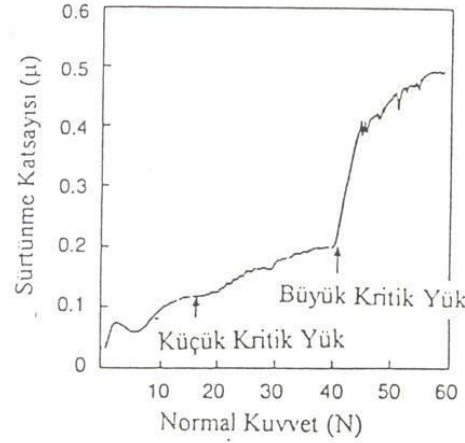
Ç i z i k deneyi t e n e l olarak yap ı ş m a m ukave m e ti hakk ı nda kar ş ı la ş t ı r m al ı bil gi ver m e k t e d i r. Yap ı ş m a ile ilgili say ı sal bir model ol u ş t u r m a k son derece zordur, ç ü n k ü kritik yük deney ko ş ulları ve kap la m a -taban mal ze m e siste m i tara f ı ndan

etkilenen çeşitli parametrelere bağlıdır. Son yıllarda kritik yükü belirlemek için mikroskopla (SEM veya optik mikroskop) çizik yüzeyinin incelenmesinin yanı sıra, akustik emisyon ve sürtünme kuvveti ölçüm teknikleri geliştirilmiş olmasına rağmen, kaplama yapışmasını değerlendirmek için benzer taban malzeme ve kaplama özelliklerine sahip numuneler kullanılarak karşılaştırma yapılmaktadır [1]. Şekil 6.5'te çizik deney ci hazı şematik olarak gösterilmiştir [1].

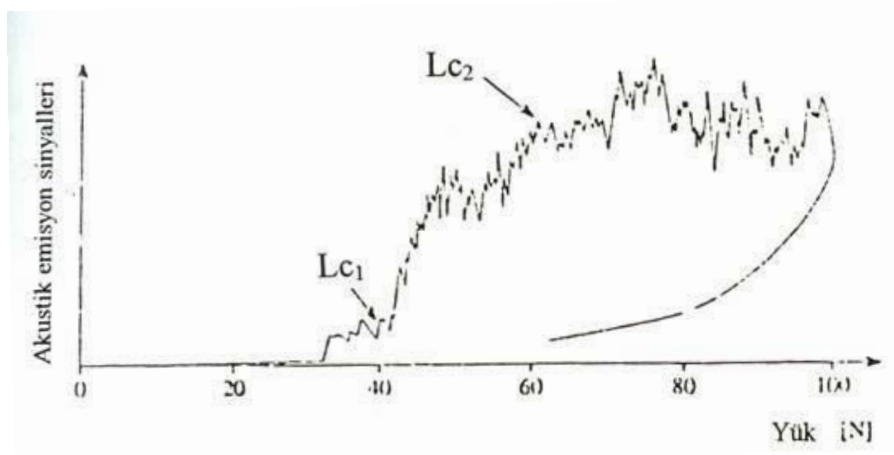


Şekil 6.5: Çizik Deney Cihazı

Normal kuvvetin fonksiyonu olarak sürtünme kuvvetinin değişme eğrisi Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Bu eğride kaplama hasarının farklı derecelerine karşılık gelen düşük ve yüksek kritik yükler gösterilmiştir. Düşük kritik yük kaplamanın koheziif (çatlama ya bağlı) hasarını, yüksek kritik yük ise adhesif (kaplamanın soyulmasına bağlı) hasara karşılık gelmektedir. L_{c1} ve L_{c2} 'yi belirlemek için akustik emisyonlardan da faydalanılabilir. Genel olarak ilk çatlamanın meydana geldiği yükte (L_{c1}) akustik emisyon sinyalleri oluşmaya başlar. L_{c2} yüküne ulaşıldıktan sonra ise sinyaller yaklaşık aynı seviyede kalır (Şekil 6.7).



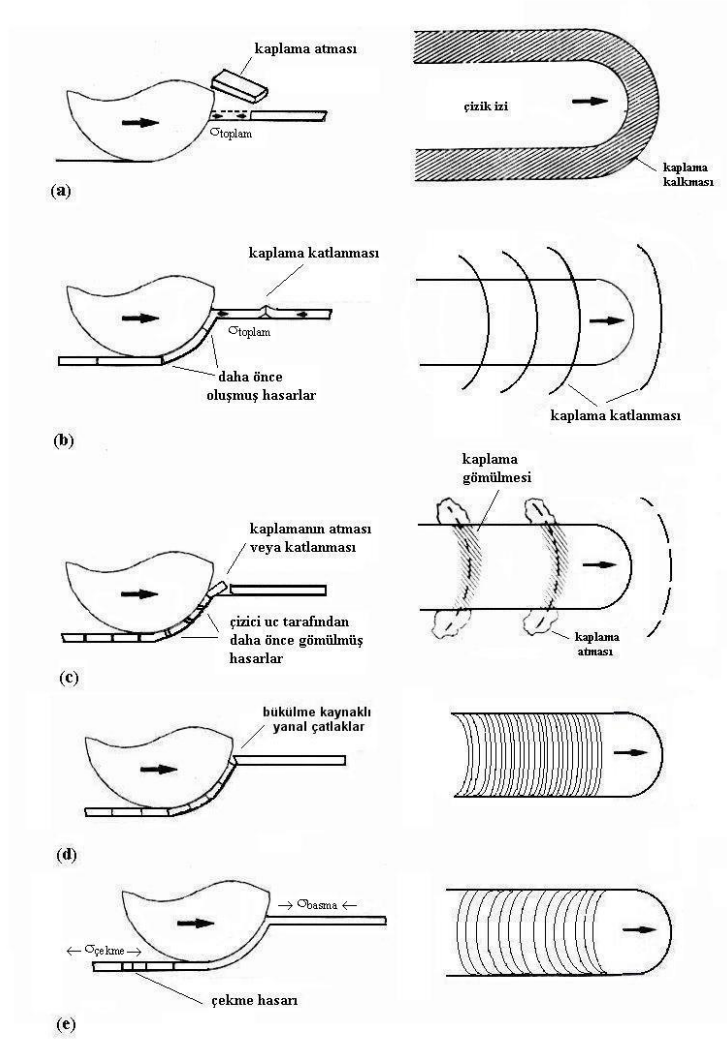
Şekil 6.6: Çizik Deneyi Sırasında Normal Kuvvetin Fonksiyonu Olarak Sürtünme Katsayısının Değişimi [1].



Şekil 6.7: Çizik Deneyi Sırasında Akustik Emisyon Sinyallerinin Uygulanan Yüke Bağlı Değişimi [1].

Bu çalışmada çizik deneyleri, çizici uç olarak standart Rockwell C elmas ucun kullanıldığı “IPA Scratch Tester” çizik deney cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, maksimum yük 100 N, yükleme hızı 100 N/dak ve çizik uzunluğu 10 mm olarak sabit tutulmuştur. Çizici uç üzerine monte edilmiş algılayıcılar yardımı ile numunelerden gelen akustik emisyon sinyalleri ve sürtünme kuvveti bilgisayar kullanılarak kaydedilmiştir. Akustik emisyon sinyalleri çatlak oluşumu ve ilerlemesiyle ilişkili olabileceğinden, elektron mikroskobu altında ilgili bölgeler de incelenerek, ilk akustik emisyon sinyallerinin çıktığı yük kaplamada çatlak oluşumunun başlamasına neden olan L_{c1} kritik yükü olarak tanımlanmıştır. İlerleyen yükleme koşullarında sürtünme katsayısının ani olarak arttığı yük ise farklı sürtünme katsayısına sahip yeni bir yüzeye ulaşıldığı (tabana ulaşıldığı) L_{c2} kritik yükü olarak

tanımlanmıştır. Öçülen bu kritik yükler her bir kaplamaya ait karakteristik değerlerdir. Kritik yük değerlerinin artmasıyla çatlak oluşumu veya kaplamanın yüzeyden ayrılması için gerekli yük değeri artacaktır. Bu nedenle, daha yüksek kritik yük, kaplamanın yapışma özelliklerini iyileşmesi anlamına gelmektedir. Kritik yük değerlerine ek olarak çizik izi optik mikroskop altında incelenerek çatlak paternlerinin türü belirlenmiştir. Çizik testlerinde elde edilebilecek çeşitli standart çatlak paternleri [1, 11] Şekil 6.8’de gösterilmiştir.

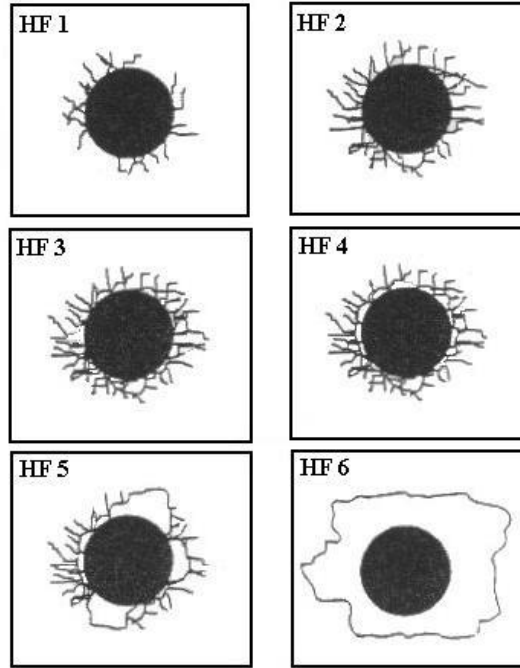


Şekil 6.8: Çizik Testinde Kaplamada Olabilecek Hasar Türlerinin Şematik Gösterimi [1, 9].

Rockwell C Deneyi

Rockwell C deneyi kaplamaların altlık malzemesine yapışma özelliğini incelemesi için endüstride en yaygın ve pratik olarak uygulanan ve yapışma hakkında hızlı ve güvenilir bilgi veren bir yöntemdir. Kaplanmış numunelere 150 kg'lık normal yük kullanılarak standart Rockwell C sertlik deneyi uygulanır. İz bölgesinde yapılan optik mikroskop incelemeleri sonucunda kaplama malzemesinin altlık malzemesinden büyük tabakalar şeklinde ayrılması kaplamanın iyi yapışmadığının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Diğer durumlarda ise yine kaplamada oluşturulan Rockwell C izi ve çevresinde yapılan optik mikroskop incelemesinde, iz etrafında oluşan çatlaklar, bu çatlakların miktarları ve büyüklükleri ve aynı zamanda kaplamanın altlık malzemesinden ayrılıp ayrılmadığı incelenerek kaplamaların altlık malzemesine yapışmalarının kabul edilebilir düzeylerde olup olmadığı karşılaştırılması olarak belirlenmektedir.

Yapışmanın değerlendirilebilmesi için HF1 ile HF6 arasında değişen ve yapışmanın kalitesini belirten kalitatif bir sınıflandırma yapılmıştır. Rockwell C yöntemi ile kaplama ile altlık malzemesi arasındaki yapışmanın değerlendirilmesi ile ilgili sınıflandırma Şekil 6.9.'da verilmiştir.



Şekil 6.9: Rockwell C İndentasyon Testinde Kaplama Yüzeyinde Olabilecek Hasar Türlerinin Şematik Gösterimi [9].

6.2.6 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

Ceraketaban malzemenin, gerekse kaplanmanın yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması istenmemektedir. Taban malzemenin yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması, kaplama yapısında iç gerilme miktarının fazla olmasına yol açar; bu da kaplamanın taban malzemeye yapışmasını olumsuz yönde etkiler. Ayrıca taban malzeme yüzeyinin çok pürüzlü olması durumunda bazı çıkıntılar filmi deler ve talaş kaldırma sırasında iş parçasıyla temas eder; bunun sonucunda sürtünme kuvvetleri ve aşınma hızı artar. Kaplama yüzeyinin yüksek pürüzlülüğe sahip olması da, kaplama yapısında makropartikül sayısının fazla olmasına karşılık gelir. Makro partiküller de kaplamanın kalitesini kötü yönde etkilemektedir. Ayrıca kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması durumunda, talaşlı imalat sırasında bu pürüz uçları iş parçasıyla temas ederek bölgesel ısınmalara ve lehimlenmelere sebep olabilir. Bunun sonucunda da aşınma hızlanır.

Nu m n e l e r i n yüzey pürüzlülükl e r i , PERTHOMETER S8P t i p i yüzey profilometre c i h a z ı i l e ölçülerek kaplama iş l e m i ö n c e s i n d e v e s o n r a s ı n d a k i yüzey pürüzlülüğü d e ğ i ş i m l e r i b e l i r l e n m i ş t i r . Ölçümlerde optik uç (Focodyn) kullanılmıştır. Ölçümler sonucunda numunelerin aritmetik ortalama (Ra) ve ortalama derinlik (Rz) parametreleri belirlenmiştir. DIN 1.3343 numunelerin kaplama ö n c e s i n d e k i Ra değeri 0,01, Rz değeri 0,06 olarak ölçülmüştür.

Tüm ölçümlerde ölçü maralığı (VB) 62,5 µm ölçüm mesafesi (LT) 1,75 mm olarak sabit tutulmuştur.

6.2.7 Yüzey Direncinin Ölçümü (4 Nokta Probe Testi)

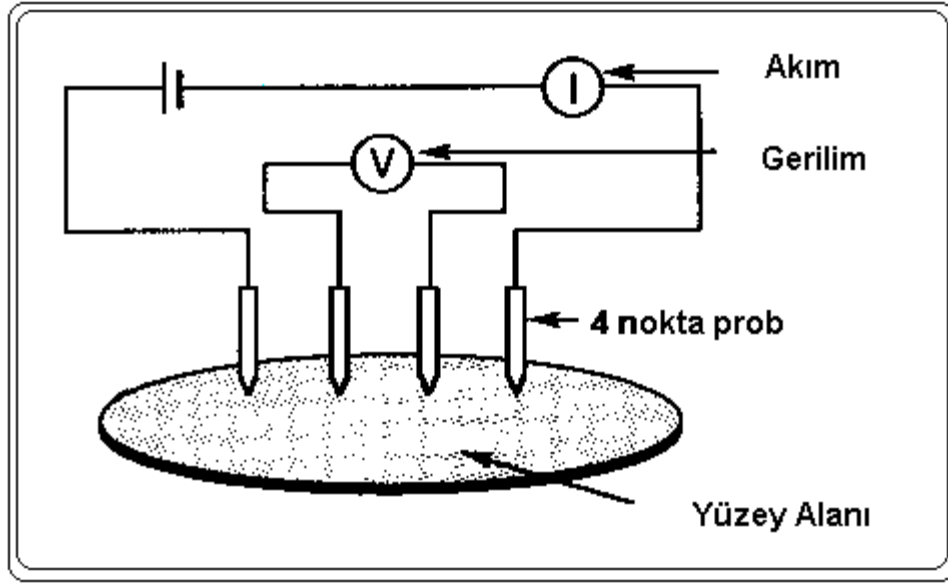
PVD yöntemleriyle üretilen ince filmsert seramik kaplamalarda, kaplama yüzeyinin elektriksel iletkenliği kaplama dokusunun yoğunluğuyla ilişkilidir. Genel olarak, kaplama yoğunluğu yüksek olduğunda, yüzeyin elektriksel iletkenliği artar; yani yüzey direnci azalır. Yüksek oranda hata, boşluk ve gözeneklilik içeren düşük yoğunlukta kaplamalarda ise, elektriksel iletkenlik azalır, yani yüzey direnci artar. Yüzey direncinin ölçümü, özellikle TiN, CrN gibi yarı iletken kaplamaların yapısal yoğunluğunun ölçümünde belirleyici bir parametredir.

Bu amaçla 4 nokta probe cihazı kullanılarak, kaplamaların yüzey dirençleri ölçülmüştür. Ölçüm sistemi Keithley Model 224 akımkaynağı, Keithley Model 2000 Multi metre ve Signatone Resistivity Probing System marka 4 Nokta Probe

Direnç Ölçer cihazlarının birleşiminden oluşmaktadır. Şekil 6.10’da 4 nokta probe yönteminin şematik görünümü yer almaktadır.

Direnç ölçer belli bir basınçla, çok keskin ve ince uçlu olan nokta teması ile kontak kurarak 4 noktadan yüzeye temas eder. İki dış nokta Keithley Model sabit akım kaynağına, iki iç nokta potansiyel farkı ölçmek üzere multimetreye bağlıdır. Akım kaynağı istenilen akım çıkışına programlanır ve sonlu bir plakada, logaritmik artan bir potansiyel gösterir. Böylece ölçülen numunenin direnci:

$P_s = 4.5324 * \sqrt{I}$ olarak hesaplanır.



Şekil 6.10: 4 Nokta Probe Cihazının Şematik Görünümü [30].

6.2.8 Tane Boyutu Hesabı

Tane boyutu Scherrer modeli kullanılarak hesaplanmıştır.

$$TB = (k \cdot \lambda) / (B \cdot \cos \theta)$$

k , kristal şekil faktörü 0,9 alınmıştır. λ , kullanılan radyasyonun dalga boyu; B yarı yükseklikteki genişlik θ , difraksiyon açısının yarısıdır.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Deneyisel çalışmalarda, “Ark Fiziksel Buhar Biriktirme” (FBB) teknikleri ile değişik azot kısmi basıncı, DC voltajı, unipolar pulse ve asimetrik bipolar pulse voltajlarında oluşan fazlar saptanmıştır. Bu proses parametrelerinin filmi içerisinde oluşan fazların stokiyo metrisi, kristal yapısı ve yönelmeler üzerine etkisi incelenmiştir. Bunlara ek olarak proses parametrelerinin kaplamaların kalınlığı, sertliği, yüzey pürüzlülüğü, elektriksel iletkenliği ve adhezyonu üzerine etkileri incelenmiştir ve irdelenmiştir.

İlerleyen bölümlerde tartışılan sonuçlar, azot kısmi basıncında ve değişik tipte uygulanan bias voltajlarında yapılan değişikliklerin kaplama mikroyapısı, yoğunluk, yönelme, morfoloji, tane yapısına etkisi ve bunlarda meydana gelen değişikliklerin kaplamanın mekanik özellikleri (sertlik ve adhezyon), kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü ve üzerine etkileri çerçevesinde değerlendirilecektir.

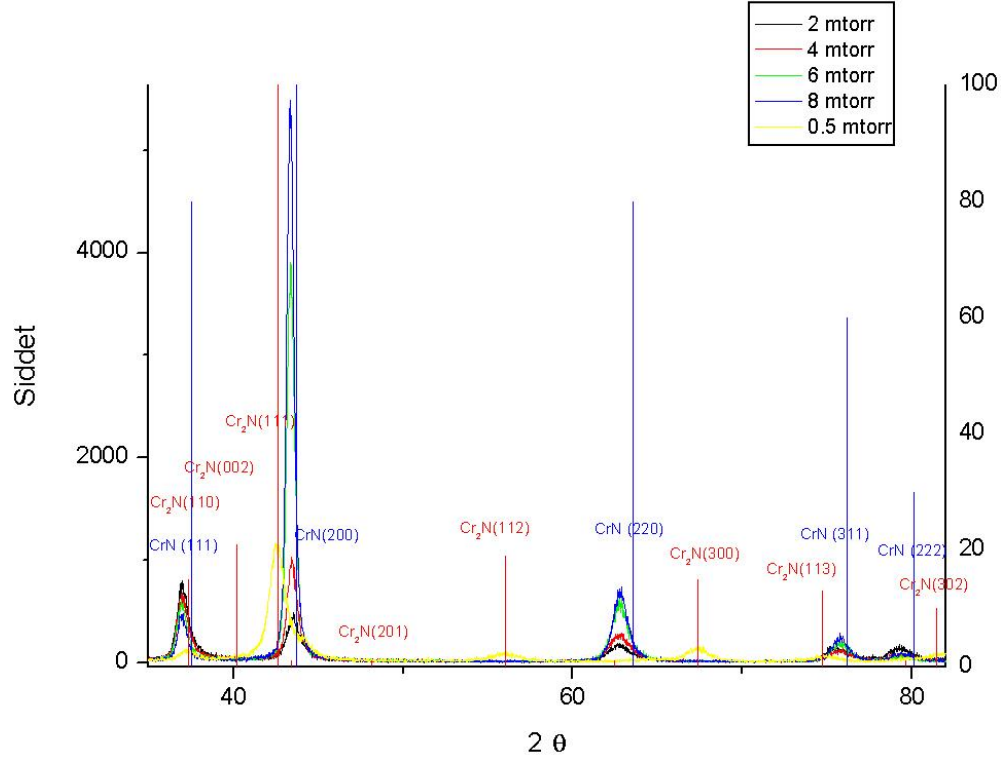
7.1 Proses Parametrelerinin Yapıya, Yönlenebilirliğe ve Yoğunluğa Etkisi

Proses parametrelerine bağlı olarak ark yöntemi ile buharlaştırılan Cr-N filmler çeşitli mikroyapı, yönelme ve faz kompozisyonunda (Cr , Cr_2N , CrN) üretilebilmektedir. Tanelerin genellikle kolonsal yapıya sahip olduğu, 20-40 nm boyutunda olduğu ve yapıda büyük oranda hata yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür [21-31].

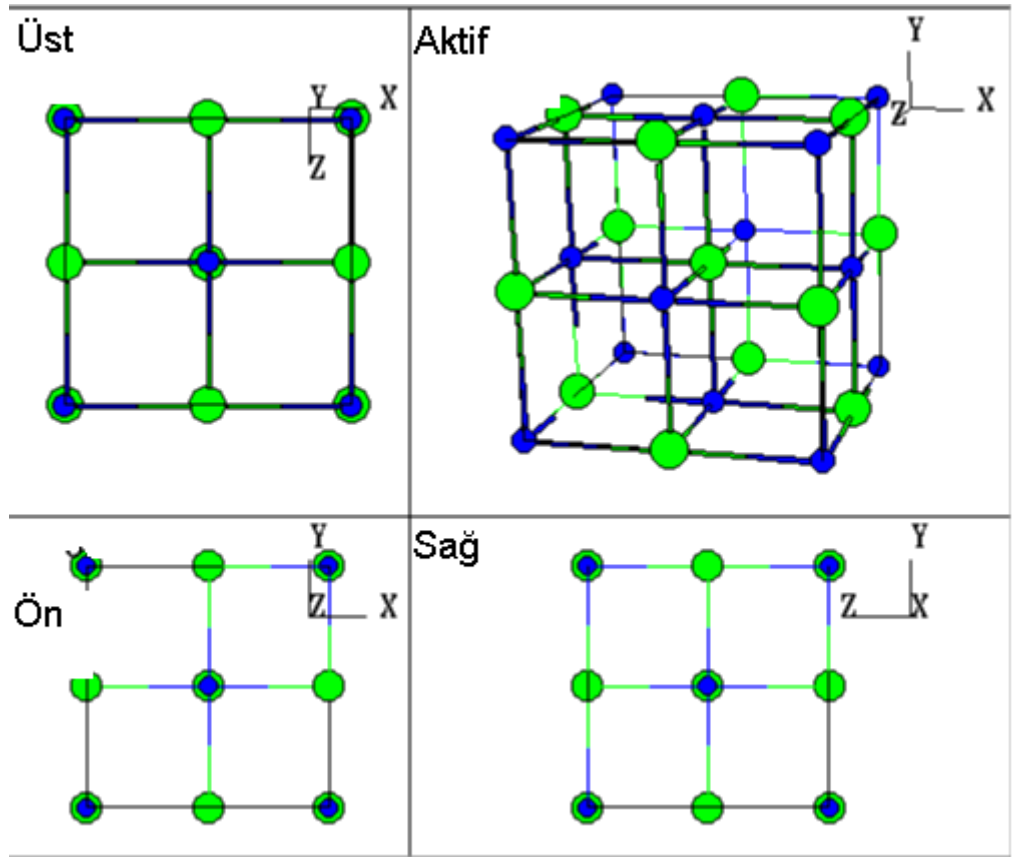
7.1.1 Azot Kısmi Basıncının (P_{N_2}) Etkisi

Azot basıncına bağlı faz ve yönelme tayininde 0.5 mtorr P_{N_2} 'de yapıda sadece hegzagonal sıkı paketlenmiş yapıya sahip Cr_2N fazının bulunduğu ve tanelerin Şekil 7.1'de görüldüğü gibi tercihen (111) yönünde yönlendiği görülmektedir. Diğer değerlerde Cr_2N fazının görülenmesi bu fazın kararlılık alanının çok küçük olduğu ve sadece çok düşük azot kısmi basınçlarında olduğu saptanmıştır. (111) düzlemi JCPDS kartlarına göre Cr_2N fazının referans olarak 100 pikini oluşturmakta ve literatürde benzer sonuçlar bulunmaktadır. [24]

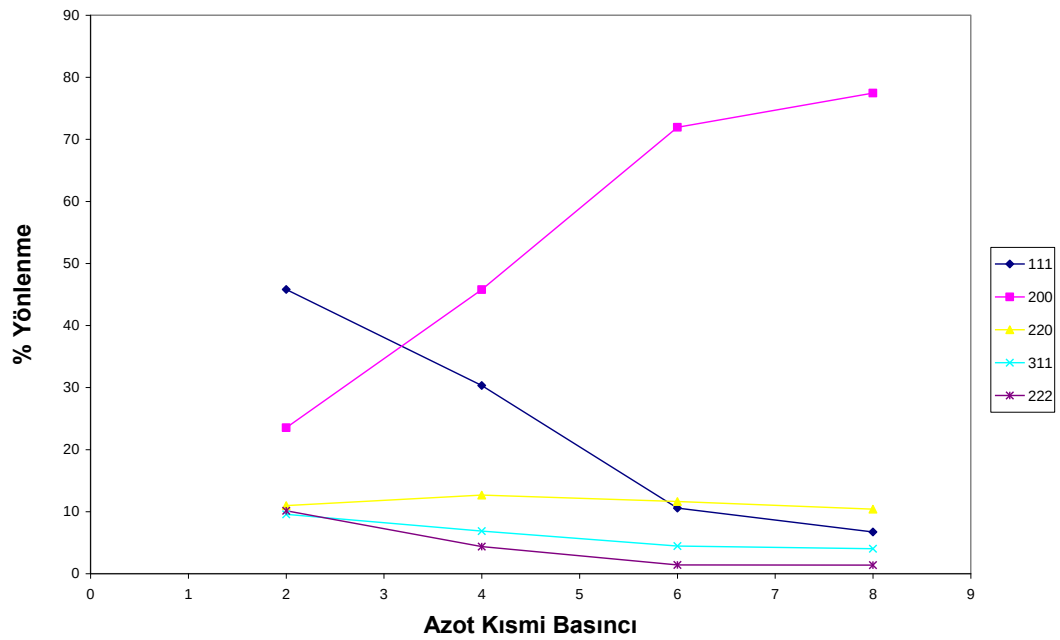
2 mtorr' dan itibaren yapı da sadece NaCl tuz yapısına (Şekil 7.2.) sahip Cr Nfazi görülmektedir. 2 mtorr basıncı taneler (111) düzleminde tercihen yönelmiş iken bu yapı artan gaz basıncı ile (200) düzleminde doğru kaymakta, 6 mtorr' dan itibaren yapı da büyük ölçüde (200) düzleminde yönelmiş taneler kalmaktadır. Şekil 7.3 Cr N fazına sahip değişik düzlemlerde yönelmiş tanelerin artan azot kısmi basıncı ile % yönelme oranlarını göstermektedir.



Şekil 7.1: Azot Kısmi Basıncı na Bağlı Difraksiyon Paternleri



Şekil 7.2: B1 NaCl Tuz Yapısı



Şekil 7.3: Atan Azot Kısmi Basıncı İle % Yönlendirme Oranları

Dört ve beşinci grup geçiş elementleri ile kıyaslandığında altıncı grup geçiş elementi olan kromu azotla reaksiyona sokmak çok daha zordur. Bu sebeple tek CrN fazı elde etmek için yüksek azot kısmi basıncına ihtiyaç duyulmaktadır [21, 22, 24].

Cr- Nikeli denge diyagramına göre Cr_2N fazının stabilitesi çok dardır ve sıcaklığa bağlı ve azotun atomik % 30,3 ile 33,3 ($N_{Cr} = 43,5-50$) aralığında kararlıdır [24].

Artan azot miktarı ile stokiyo metrik olarak daha yoğun azot içeren CrN fazının oluşması beklenen sonuçtur.

2-8 mtorr basınç aralığında artan azot kısmi basıncı ile film yapısında (200) tanelerinin artması (200)' in ($4 \text{ atom} \text{Å}^2$), (220) ($2,83 \text{ atom} \text{Å}^2$) ve (111) atom düzlemlerinin ($2,31 \text{ atom} \text{Å}^2$) atom yoğunluğuna sahip olması ile açıklanabilir [21, 22].

Yapı ve yönelme ayrıca değişik türdeki atomların film yüzeyine çarpma şekli, enerjileri ve taban malzeme sıcaklığına bağlıdır. Sabit katod ark akımında değişik tür atomların film yüzeyine çarpma oranları azot gaz basıncı ile değişmektedir. Yüzeye çarpan hem hem bütün atomlar iyonize durumdadır ve enerjileri bias voltajına bağlı olarak değişir [21, 22].

Kaplamaların taramalı elektron mikroskopunda yapılan kırık yüzey analizleri Ek- A'de verilmiştir.

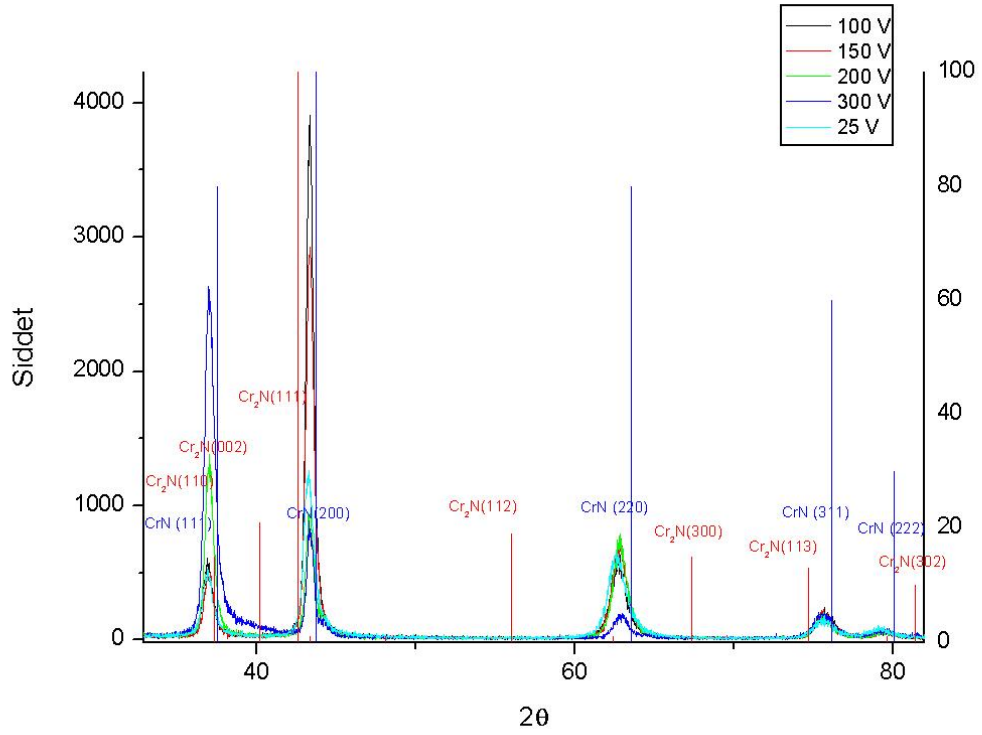
Kaplamanın yoğunluğu hakkında yorum yapmak için kullanılan 4 nokta prob testi nin sonuçları Tablo 7.1.'de verilmiştir. Ek- A Şekil A.1.'de gösterildiği gibi $P_{N_2}=0,5$ mtorr' da üretilen Cr_2N fazı yüksek oranda boşluk içermektedir. Bunun sonucu olarak yüzey direnci değerleri de yüksek çıkmıştır. Bu sonuç SEM fotoğrafı ile örtüşmektedir. Ancak yüzey direnci nin $0,5 \Omega \square$ düşük olduğu kaplamalarda bunu gözle ayırtmak kolay değildir. Ancak Şekil A.1.' de 4 mtorr' dan sonra kaplama yapısında bozulmalar başladığı görülmüştür.

Tablo 7.1: Azot Kısını Basıncının Yüzey Direncine Etkisi

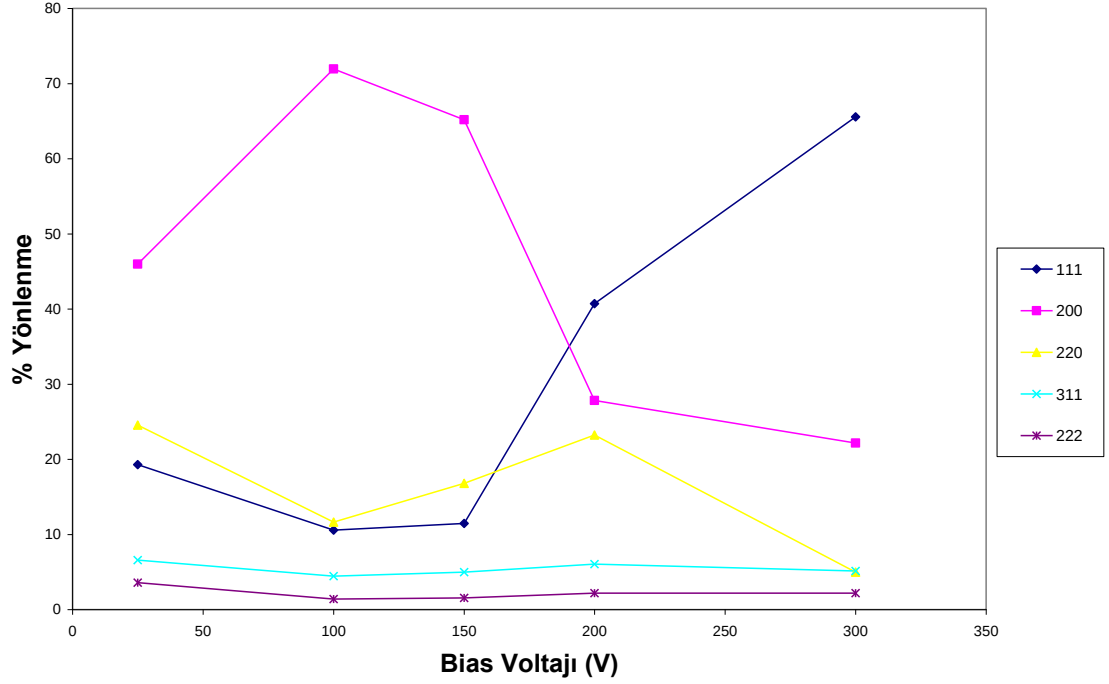
Numune Kodu	Azot Kısını Basıncı (mTorr)	Yüzey Direnci ($\Omega \square$)
Cr N 16	0,5	8,36
Cr N 1	2	0,21
Cr N 2	4	0,188
Cr N 3	6	0,16
Cr N 4	8	0,24

7.1.2 Bias Voltajının Etkisi

25-300 V arası yapılan voltaj araştırmasında kaplama yapısında sadece farklı düzlemlerde büyüyen CrN fazı görülmektedir. Artan bias voltajı ile Şekil.7.4 ve Şekil.7.5’ de görüldüğü gibi yapıda (200) ve (220) düzlemlerinde azalma gözlenirken (111) düzlemlerinin relatif şiddeti artmaktadır. Bu sonuç literatürdeki çalışmalara uymaktadır [25, 26].



Şekil 7.4: Bias Voltajına Bağlı Difraksiyon Paterenleri



Şekil 7.5: Artan Bias Voltajı ile % Yönlendirme Oranları

Artan bias voltajının yönlendirmeye etkisini iki mekanizma açıklamaktadır. İlki taban malzeme çarpan atomlarının en dış yüzeyden atom sıçratmasıdır. İkinci atomlar fil miçine penetre edebilir ve burada çarpışmalar sonucu atom sıçratılabilir. (Sıçratma ile malzeme buharlaştırma tekniklerinde görülen mekanizma ile açıklanabilir). Proseste üretilen iyonların relatif olarak düşük enerjilere sahip olduğu düşünülecek olursa birinci mekanizma daha baskın hale gelecektir.

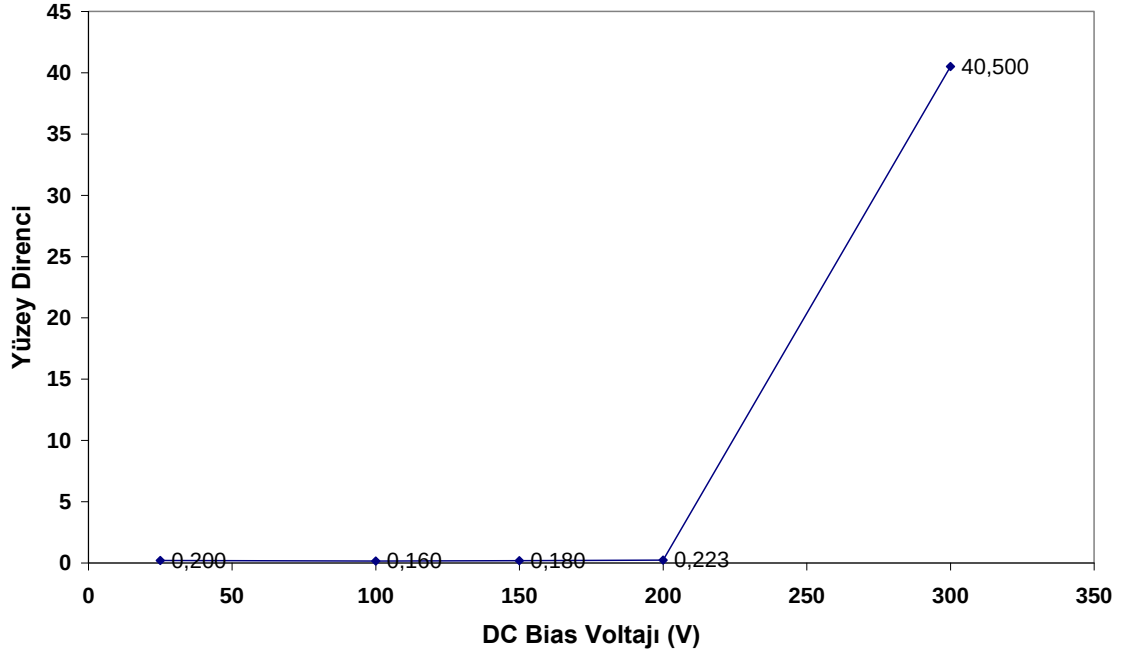
Bu koşullar altında en yoğun düzlemi taban malzeme yüzeyine paralel olan taneler tercihen sıçratma etkisine maruz kalacaklardır. (200) düzlemleri en büyük atom yoğunluğuna ($4 \text{ atom}/\text{Å}^2$) sahip oldukları için tercihen geri sıçrayacaktır. Atom yoğunluğu açısından (200) düzlemlerini (220) ($2.83 \text{ atom}/\text{Å}^2$) ve (111) atom düzlemleri ($2.31 \text{ atom}/\text{Å}^2$) takip etmektedir. Bu sebeple artan bias voltajına bağlı geri saçılma etkisinden en çok sırasıyla (200), (220), (111) düzlemleri etkilenmektedir [1, 2, 5]. Bu sebeple relatif yönlendirme miktarlarına bakıldığında artan bias voltajı ile (200) ve (220) düzlemlerinde azalma gözlenirken (111) düzlemlerinin relatif şiddeti artmaktadır.

Bir diğer bakış açısına göre filmlerde yönlendirme mekanizmasının itici gücü yüzey enerjisidir. Yönlendirme yüzey enerjisi düşürecek düzlemdir. Metallerde çizgisel yoğunluğun en büyük olduğu düzlem yüzey enerjisinin en düşük olduğu düzlemdir.

Bundan dolayı tanelerin genellikle kaplama yüzeyine paralel çizgisel yoğunluğun en büyük olduğu düzlemde yönlendiği söylenebilir. Pelleg'e göre filmi n hangi oriantasyonda büyüme eğiliminde olduğu gerilme ve yüzey enerjisine bağlıdır. İtici güç yüzey ve gerilme enerjisinin toplamının minimizasyonuna sebep olacaktır. Ti N üzerine yaptıkları araştırmalarda yüzey enerjisinin baskın olduğu durumda yüzey enerjisinin minimum olduğu (200) düzleminde, gerilme enerjisinin baskın olduğu durumlarda gerilme enerjisinin minimum olduğu (111) düzleminde büyüme gerçekleşmektedir. Düşük taban malzeme sıcaklığı ve/veya düşük film kalınlıklarında büyüme yüzey enerjisi ((200) yönünde büyüme beklenir) kontrol ederken, yüksek taban malzeme sıcaklığı ve/veya yüksek film kalınlıklarında gerilme enerjisi ((111) yönünde büyüme beklenir) büyüme kontrol eder. Ti N kaplamalarda elde edilen bu sonuçlar GrN kaplamalarda da beklenebilir [21, 22, 26].

Ek- A Şekil A2' de DC bias voltajına bağlı kaplama morfolojisi incelenmiştir. 150 V a kadar kaplama yapısında kolonsal yapı hakim değil, Zon-1 ve Zon- T geçiş yapısına sahiptir taneler yapıya hakim iken 150'tan sonra kolonsal yapı görülmeye başlamıştır yapı Zon- T ye daha yakındır. 300 V da üretilen kaplamanın yapısını nispeten olarak Zon- T ye benzediği söylenebilir. Bu geniş artan iyon enerjisi ile gerçekleşmesi beklenmektedir. Literatürde çoğu yerde bu konuyla ilgili bilgiler mevcuttur.

Şekil 7.6' da DC bias voltajının yüzey direncine (yoğunluğa) etkisi verilmiştir. 300 V da üretilen kaplamalar yüzey direnci çok büyük çıkmıştır. 25 V-200 V arasında üretilen kaplamaların yoğunluk değerleri çok iyi iken 300 V değerinde üretilen kaplamaların yüzey direnci çok yüksek çıkmıştır. Bu da bize yüksek voltaj değerlerinde üretilen GrN yapısında bozulmalar yaşandığını göstermektedir.



Şekil 7.6: DC Bias Voltajının Yüzey Direncine Etkisi

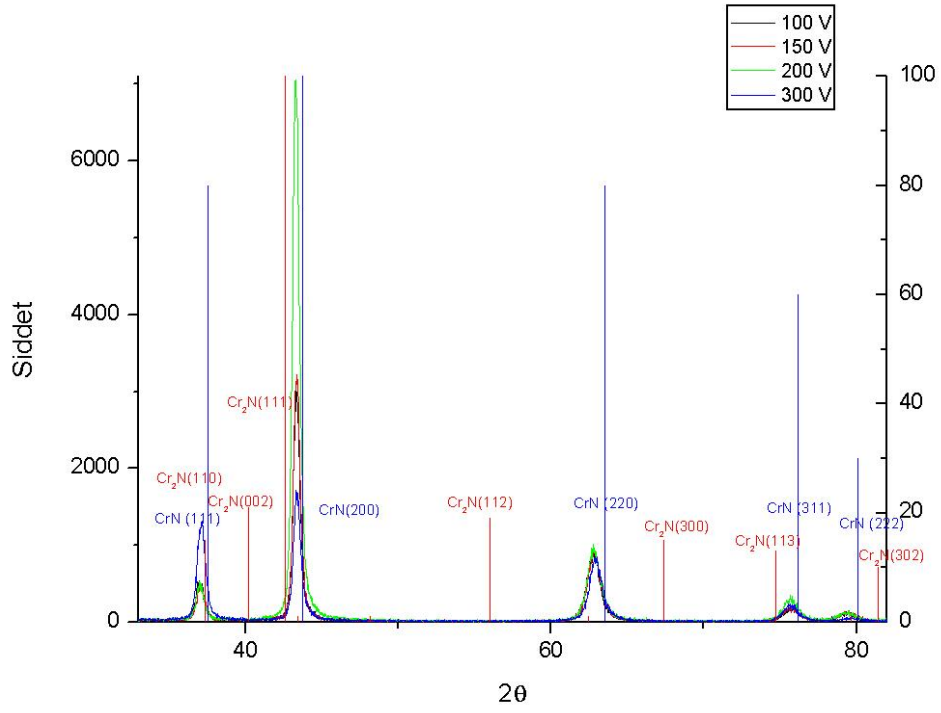
7.1.3 Uni-Polar Pulse Bias Voltajının Etkisi

100-300 V arası yapılan voltaj araştırmasında kaplama yapısında sadece farklı düzlemlerde büyüyen GrN fazı görülmektedir. Unipolar pulse bias modunda üretilen kaplamalarda yapıda (200) düzleminin hakim olduğu görülmektedir. Artan voltaj değerleri ile (200) düzleminde az miktarda azalma, (111) ve (200) yönlerinde ise az miktarda azalma görülmektedir.

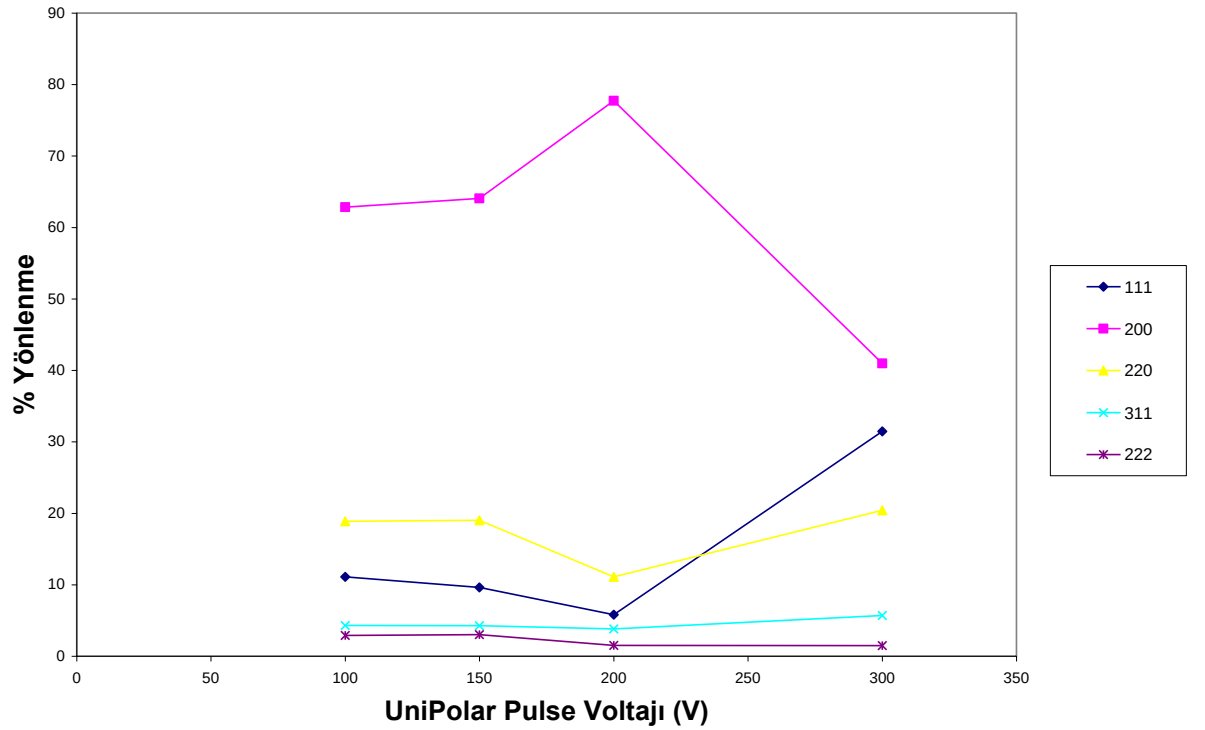
100 V gibi düşük değerlerde unipolar pulse'ın yönlene etkiye etkisi görülmezken (Şekil 7.9.) artan değerlerde unipolar pulse'ın yönlene etkiye etkili olduğu görülmektedir. (Şekil 7.10., Şekil 7.11, Şekil 7.12)

150 V'tan itibaren unipolar pulse'ın etkisi görülmeye başlanırken özellikle 200 V'da ve daha büyük değerlerde daha belirgin olarak görülmektedir. 200-300 V'ta DC bias modda hakim düzlem (111) iken unipolar pulse modda (200) düzlemi hakim düzlemdir. (Şekil 7.10., Şekil 7.11, Şekil 7.12)

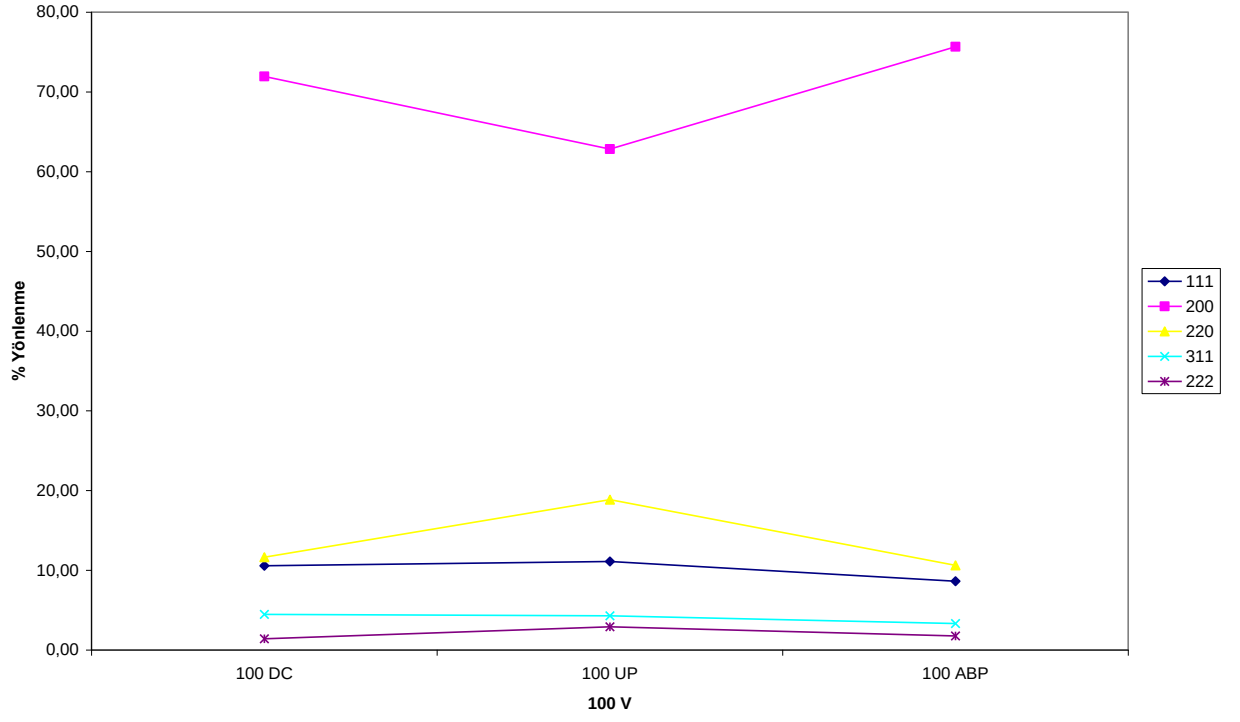
Unipolar pulse modda 300 V gibi yüksek gerilim değerlerinde elde edilen taneler arası % yönlene miktarları DC bias modda 150-200 V aralığında elde edilen ile hemen hemen aynıdır. (Şekil 7.5, Şekil.7.8, Şekil.7.14)



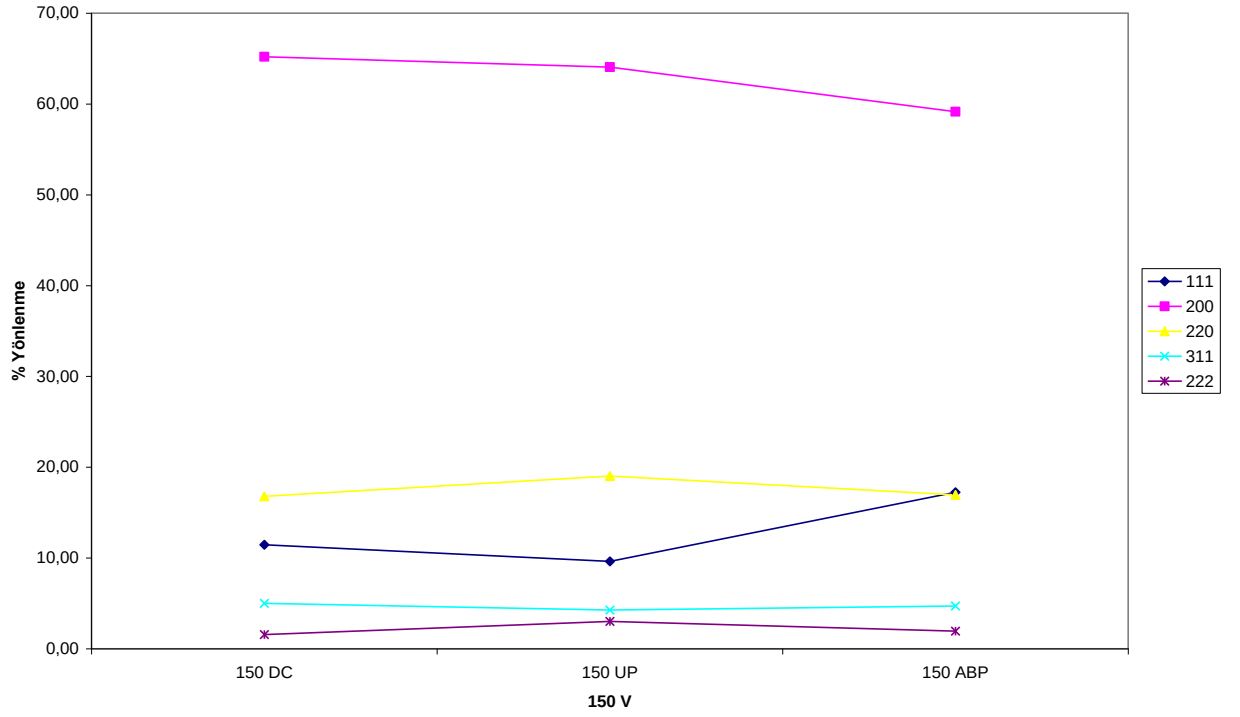
Şekil 7.7: Pulse Voltajı = 0 V, Frekans = 30 kHz, P_{N_2} = 6 mtorr için Proses Parametrelerinde Bias Voltajı Tarafından



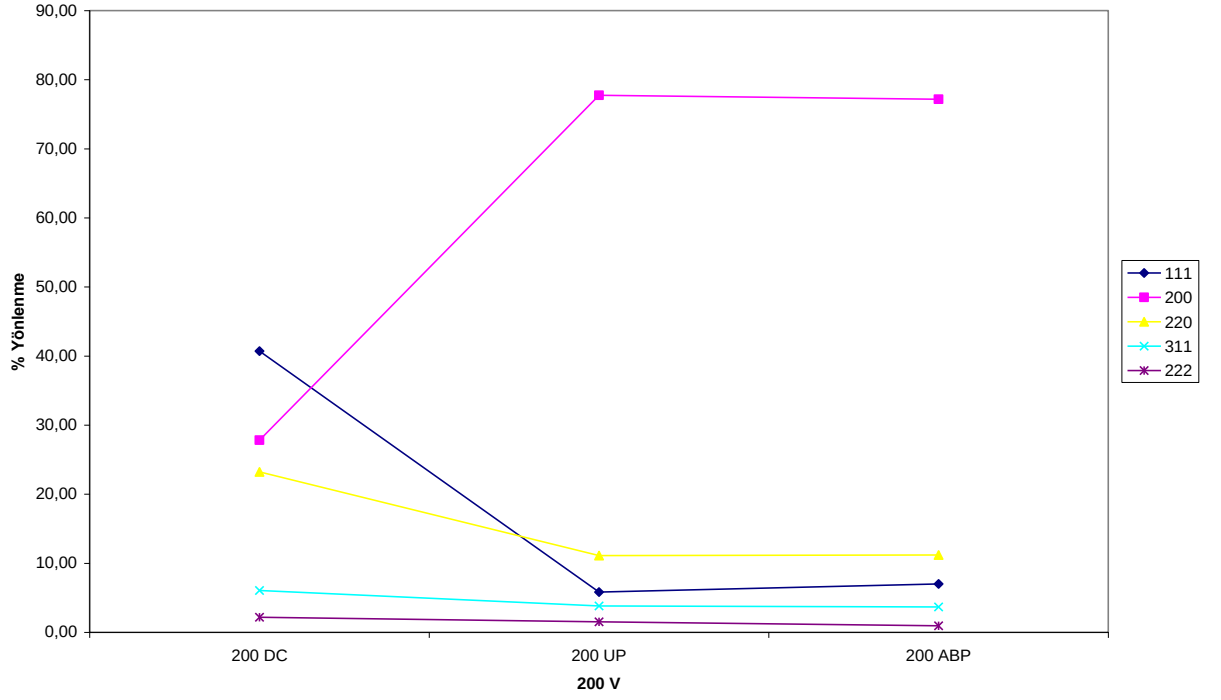
Şekil 7.8: Pulse Voltajı = 0 V, Frekans = 30 kHz, P_{N_2} = 6 mtorr için Proses Parametrelerinde Bias Voltajına Bağlı % Yönlendirme Miktarı



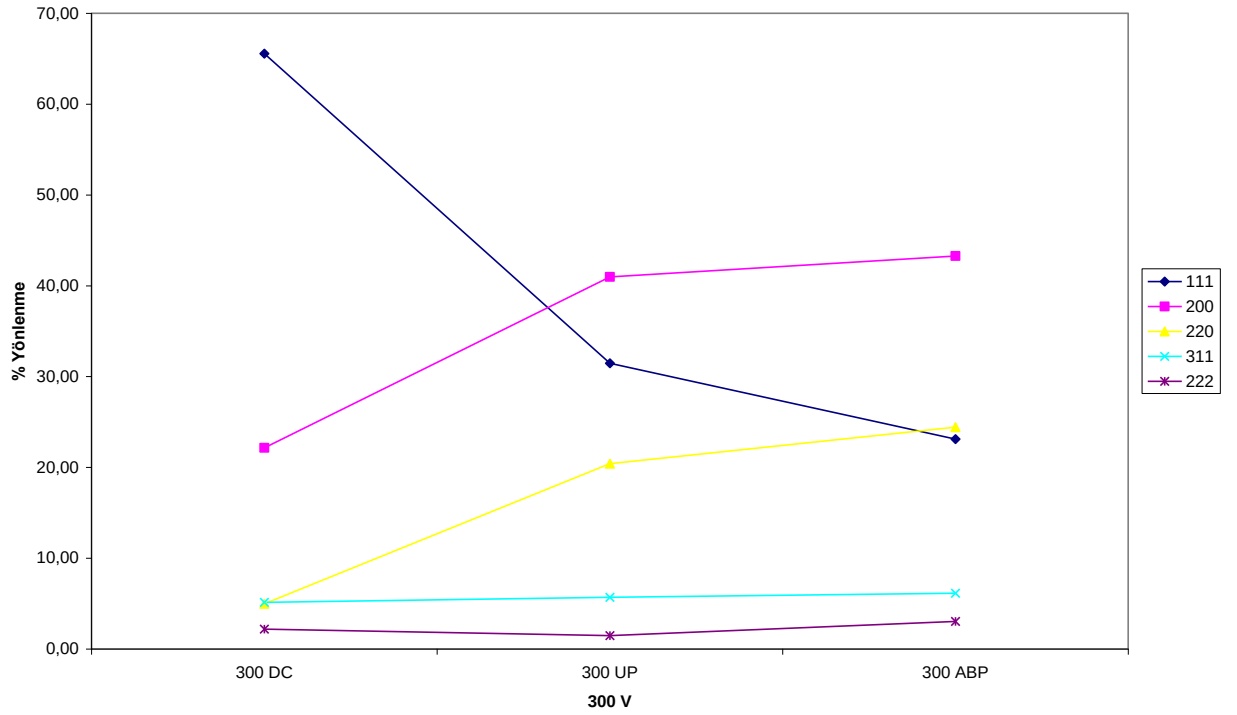
Şekil 7.9: Yönlenmenin 100 V ta Farklı Bas Modlarına Bağlı % Değişimi



Şekil 7.10: Yönlenmenin 150 V ta Farklı Bas Modlarında Bağlı % Değişimi



Şekil 7.11: Yönlendirmenin 200 V'ta Farklı Bas Modlarına Bağlı % Değişimi



Şekil 7.12: Yönlendirmenin 300 V'ta Farklı Bas Modlarına Bağlı % Değişimi

Ek- A Şekil A.3.'te unipolar pulse voltajında üretilen kaplamaların hepsinin Zon- T yapısına sahip olduğu görülmektedir.

7.1.4 Asimetrik B-Polar Pulse Voltajının Etkisi

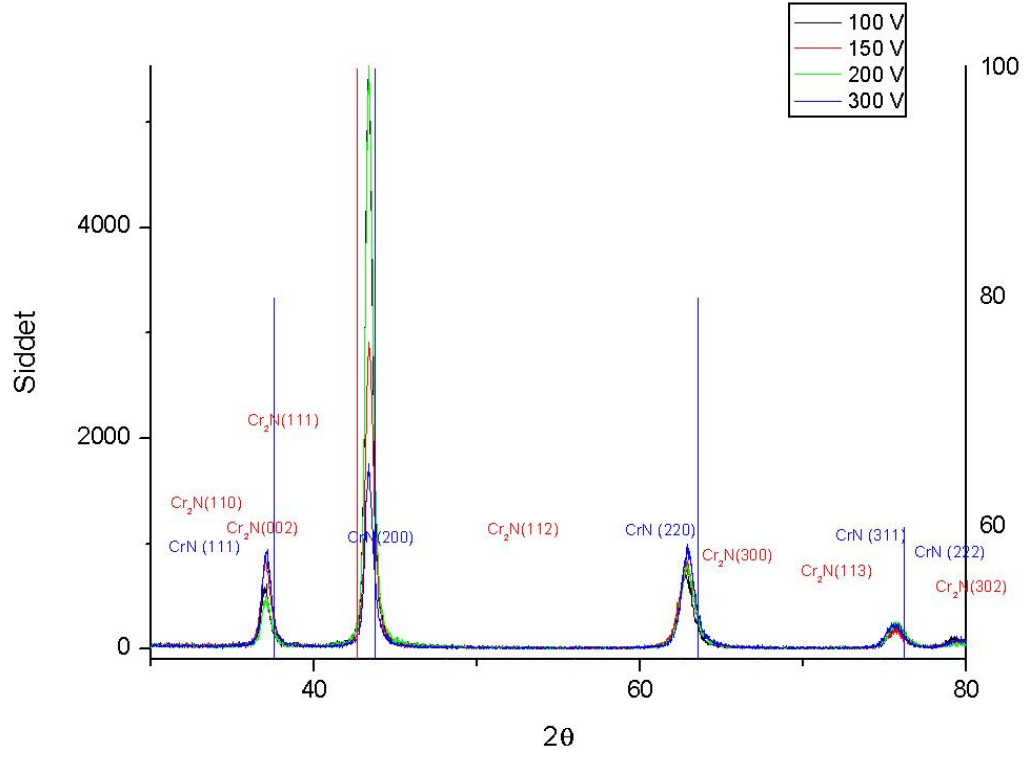
100-300 V arası yapılan voltaj araştırmasında kaplama yapısında sadece farklı düzlemlerde büyüyen GrN fazı görülmektedir. Asimetrik bipolar pulse bias modunda üretilen kaplamalarda yapıda (200) düzleminin hakim olduğu görülmektedir. Artan voltaj değerleri ile (200) düzleminde 150 V'ta azalma, 200 V'ta artma, 300 V'ta tekrar azalma görülmektedir. (111) ve (200) düzlemlerinin şiddetinde önemli bir değişiklik görülmektedir.

100 V gibi düşük değerlerde asimetrik bipolar pulse'ın yönlenebilirliği görülmektedir (Şekil 7.9.) artan değerlerde asimetrik bipolar pulse'ın yönlenebilirliği olduğu görülmektedir. (Şekil 7.10., Şekil 7.11, Şekil 7.12)

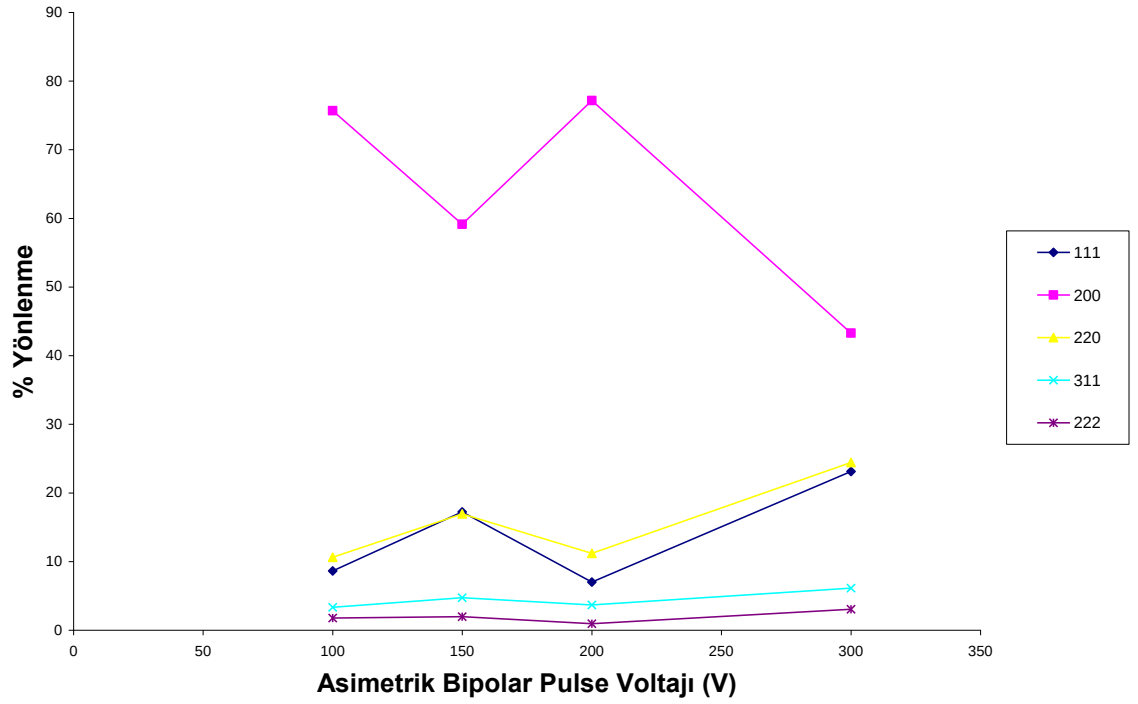
150 V'tan itibaren unipolar pulse'ın etkisi görülmeye başlanırken özellikle 200 V'ta ve daha büyük değerlerde daha belirgin olarak görülmektedir. 200-300 V'ta DC bias modda hakim düzlem (111) iken asimetrik bipolar pulse modda (200) düzlemi hakim düzlemdir. (Şekil 7.9., Şekil 7.10, Şekil 7.11)

Burada dikkat çekici olan nokta, GrN gibi NaCl kristal yapısına sahip geçiş element nitritlerinin kaplanması sırasında, iyon enerjisinin artmasıyla film büyümesinin (111) düzleminde etkinleştiği [25] asimetrik bipolar pulse'ın uygulamasında ise yönlenebilirliğin yüksek voltaj değerlerinde (200) düzlemine kaymasıdır. Bölüm 7.2.1.'de belirtildiği üzere (200) düzlemi NaCl kristal yapısı için en düşük yüzey enerjisine sahip düzlemdir ve yüksek iyon enerjilerinde oluşum eğilimi artmaktadır.

Asimetrik bipolar pulse modda 300 V gibi yüksek gerilim değerlerinde elde edilen taneler arası %yönlenebilirlik miktarları DC bias modda 150-200 V aralığında elde edilen ile hemen hemen aynıdır. (Şekil 7.5, Şekil. 7.8, Şekil. 7.14)



Şekil 7.13: Pulse Voltajı=10 V, Frekans=30 khz, $P_N=6$ mTorr için Proses Parametrelerinde Bias Voltajı Taraması



Şekil 7.14: Pulse Voltajı=10 V, Frekans=30 khz, $P_N=6$ mTorr için Proses Parametrelerinde Bias Voltajına Bağlı % Yönlendirme Miktarı

Bölüm 4.2’de belirtildiği üzere pulse voltajı plazma üzerine etkilidir. Bu etkiyi iki ana başlık altında inceleyebiliriz

- İyonların Momentumu
- İyonların Enerjisi

Pulse voltajının plazma içersine bulunan iyonların momentumu ve kinetik enerjisi üzerine etkisini anlamak için temel fizik denklemlerini kullanarak yaklaşım yapacak olursak, taban malzemeye potansiyel fark uygulamak katod ile taban malzeme arasında elektrik alan oluşturacaktır. Oluşacak elektrik alanın büyüklüğü uygulanan potansiyel fark ile doğru katod ile taban malzeme arasında arasındaki mesafe ile ters orantılıdır.

$$E = V/d \quad (7.1)$$

Bildiği üzere itme momentum değişimine eşittir.

$$F \cdot \Delta t = m \Delta v \quad (7.2)$$

Elektriksel çekim kuvveti ise elektrik alan ile yükün çarpımına eşittir.

$$F = E \cdot q \quad (7.3)$$

Buradan;

$$E \cdot q \cdot \Delta t = m \Delta v \quad (7.4)$$

Asimetrik bipolar pulse modda elektrik alan negatif ve pozitif yönde oluşturulduğu için

$$E_1 \cdot q \cdot \Delta t_1 = m \Delta v_1 \quad (7.5)$$

$$-E_2 \cdot q \cdot \Delta t_2 = -m \Delta v_2 \quad (7.6)$$

$$q(E_1 \cdot \Delta t_1 - E_2 \cdot \Delta t_2) = m(\Delta v_1 - \Delta v_2) \quad (7.7)$$

Unipolar pulse modda ise $E_2 = 0$

Sonuç olarak;

$\Delta P = m \Delta v$ olduğu için ve asimetrik bipolar pulse modda hareket yönüne zıt yönde uygulanan elektrik alan frenleme etkisi yaratacağı için veya unipolar pulse modda hareketin belirli süresinde iyon etki eden net kuvvetin 0’a eşit olması sebebiyle her iki pulse modda plazma içersinde bulunan iyonların momentumlarını azaltmaktadır. Bu sebeple daha önce belirtildiği üzere asimetrik bipolar pulse ve unipolar pulse

modda 300 V gibi yüksek gerilim değerlerinde elde edilen taneler arası %yönlendirme miktarları DC bias modda 150-200 V aralığında elde edilen ile hemen hemen aynıdır. (Şekil 7.5, Şekil.7.8, Şekil.7.14)

İyonların enerjisi açısından baktığımızda ise, kinetik enerjinin momentumun karesi ile orantılıdır.

$$E_k = P^2/2m \quad (7.8)$$

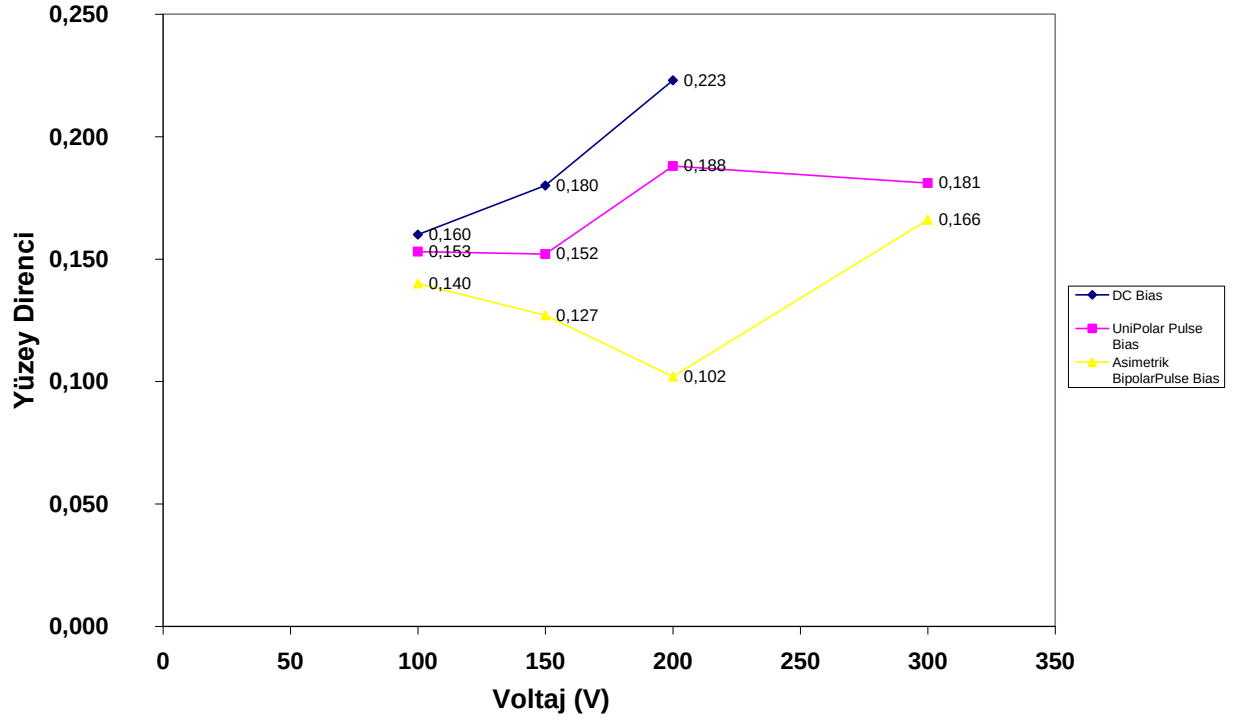
Pulse modlarda iyonların momentumunun azalmakta olduğunu gösterilmişti. Bu iyonların kinetik enerjilerinin de DC moda oranla azalmasına sebep olacaktır. DC ve pulse moda ait numunelerin kırık yüzey SEM fotoğrafları incelendiğinde (Ek- B) pulse moda ait numuneler daha az boşluk içeren daha düzgün morfolojiye sahiptir. Özellikle 300 V ta asimmetrik pulse modda üretilen kaplamaların Zon-2 yapısında olduğu görülmüştür. Bu da ancak yüzey adsorbe olan atomların pulse modda daha yüksek enerjiye sahip olması ile açıklanabilir. Taban malzemeye uygulanan pulse voltajının özellikleri ile ilgili çok fazla çalışma yoktur. Ancak pulse sıçratma yönteminde katoda pulse voltaj uygulamanın daha yoğun iyon içeren ve yüksek enerjiye sahip plazma oluşturduğu bulunmuştur (Bölüm4.2) [28-31,35]. Peki kinetik enerjide azalma beklenirken enerjide bu artmaya ne sebep olmaktadır. Bu konuyu açıklamak için basit ve makro boyutta bir model kullanılacaktır. Çok işlek bir anayolda akan trafiği dikkate alalım DC modda araçlar (iyonlar) aynı yöne doğru sürekli olarak hareket etmektedir. Pulse modda ise bir gaz verip bir boş vites alan arabalar (unipolar pulse) veya bir gaz verip bir frene basan arabaların bulunduğu (asimmetrik bipolar pulse) akış düşünüldüğünde pulse modlarda arabalar (iyonlar) arası çarpışma sayısının DC moda oranla çok daha fazla olmasını bekleriz. Bu olayda da iyonların enerjisini arttırdığı düşünülmektedir.

Bu konuyla ilgili literatürde modellenme veya bilgiye rastlanmamıştır.

Ek- A Şekil A4.' te görüldüğü gibi kaplamalar asimmetrik bipolar pulse modda üretilen kaplamalar da unipolar pulse modda üretilenler gibi yine kolonsal ve yoğun bir yapıya sahiptirler (Zon- T).

Şekil 7.15.' de değişik modda uygulanan pulse voltajların yüzey direncine (kaplamanın yoğunluğuna) etkisi verilmiştir. Tablo 7.1. bulunan verilerle kıyaslandığında pulse modlarda yapılan kaplamaların daha yoğun bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Bu değerler 200 V ve daha yüksek gerilimlerde daha çok önem

kazanmaktadır. 200 V' tan küçük voltajlarda kaplamaların yoğunluğu hemen hemen birbirine yakındır. Daha önce belirtildiği gibi pulse modda plazma içerisinde bulunan iyonların çarpışmalar sonucu enerjilerinin artması ve yüzeye bu şekilde yüksek enerji ile çarpıp adsorbedmaları bu sonucu doğurduğu düşünülmektedir [23]. Yüksek momentumu sahip iyon bombardmanı hata yoğunluğunu arttırmaktadır [31]. Artan frenleme etkisi ile asimetrik bipolar pulse modda hata yoğunluğu da azalmaktadır.



Şekil 7.15: Pulse Voltajların Yüzey Direncine Etkisi

7.2 Proses Parametrelerinin Tane Boyutu, Sertlik ve Adhezyona Etkisi

Kaplanmış numunelerin sertlik ve elastisite modülleri Tablo 7.2’ de, tane boyutları Tablo 7.3’ de ve adhezyon sonuçları Tablo 7.4’ de verilmiştir.

Sertliğe etki eden faktörler; [1, 21, 22, 24, 28]

- *Mikro Yapı:* Yapıdaki hatalar azaldıkça (kusursuz yapı) sertlik artmaktadır.
- *Tane Boyutu:* Tane boyutu azaldıkça Hall-Petch eşitliğine göre sertlik artmaktadır. (20 nanometre kadar küçük tane boyutlarında sertliğin de doğru sonuçlar vermektedir)
- *Yönlendirme:* Kayma yönünde büyüyen tanelerin oranının artması kaplama sertliğinde düşmeye sebep olmaktadır.
- *Bağ Türü:* Değişen proses parametreleri ile yapıda faz dönüşümü görülüyorsa oluşan yeni fazdaki atomlar arası bağ kuvvetleri arttıkça sertlik artar.
- *İç Gerilme:* İç gerilme miktarındaki artış kaplama sertliğini artırır.

Tablo 7.2: GN Kaplama Sertlik ve Elastisite Modülü Sonuçları

Nu mune Ko du	Sertlik (HV)	Elastisite Modülü (Gpa)
Gr N 1	3298 ± 32	302,44 ± 2,13
Gr N 2	2704 ± 35	268,48 ± 2,12
Gr N 3	2398 ± 18	268,77 ± 1,52
Gr N 4	2239 ± 23	296,13 ± 2,12
Gr N 5	2271 ± 31	261,04 ± 2,40
Gr N 6	2281 ± 34	258,37 ± 2,54
Gr N 7	2729 ± 38	264,00 ± 2,32
Gr N 8	2585 ± 21	268,49 ± 1,68
Gr N 9	2219 ± 15	258,79 ± 1,39
Gr N 10	2490 ± 26	271,02 ± 1,91
Gr N 11	2317 ± 21	263,32 ± 1,82
Gr N 12	2290 ± 23	273,49 ± 2,22
Gr N 13	2364 ± 18	271,31 ± 1,74
Gr N 14	2376 ± 22	259,80 ± 2,55
Gr N 15	2232 ± 17	258,95 ± 1,69
Gr N 16	3127 ± 33	299,58 ± 1,93
Gr N 17	2674 ± 18	287,56 ± 1,66

Tablo 7.3: Gr N Kaplamalarının Tane Boyutu Sonuçları

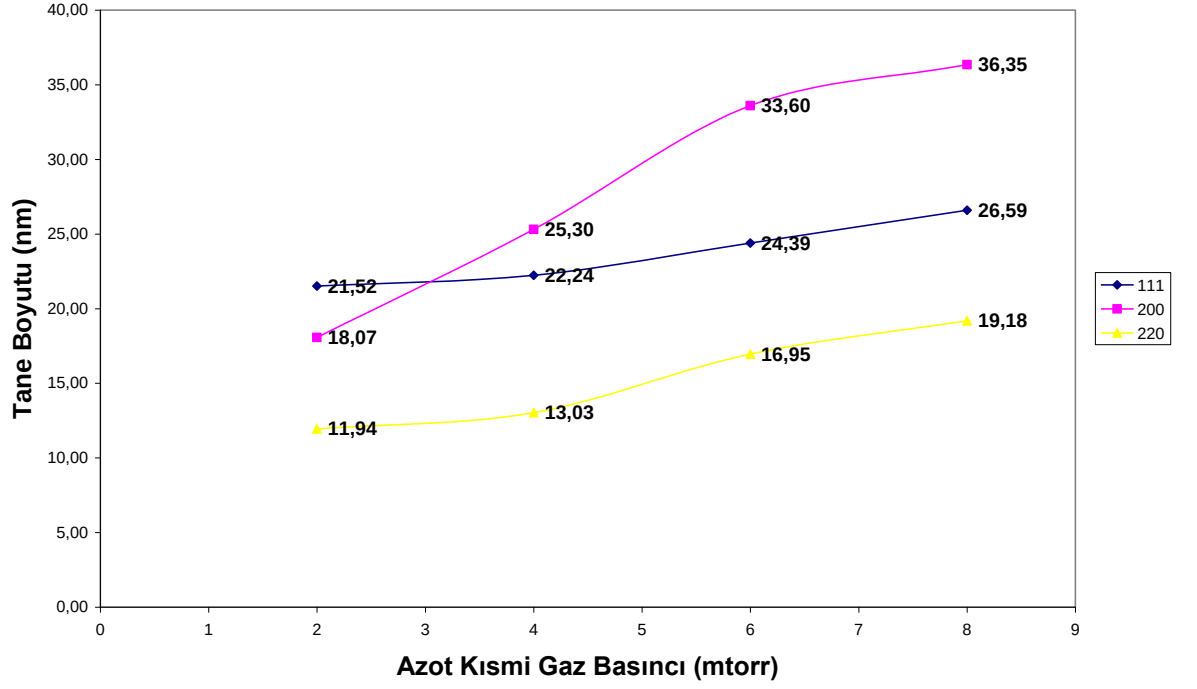
	(111)	(200)	(220)
Gr N 1	21,52	18,07	11,94
Gr N 2	22,24	25,3	13,03
Gr N 3	24,39	33,6	16,95
Gr N 4	26,59	36,35	19,18
Gr N 5	24,82	31,81	17,78
Gr N 6	27,95	28,62	18,58
Gr N 7	23,81	32,89	17,9
Gr N 8	27,5	34,49	19,47
Gr N 9	27,83	34,81	19,5
Gr N 10	28,4	34,09	19,15
Gr N 11	27,75	31,81	19,99
Gr N 12	28,58	35,96	19,76
Gr N 13	25,54	31,12	17,77
Gr N 14	25,26	34,1	19,31
Gr N 15	26,88	30,09	20,48
Gr N 16	23,41	15,18	9,46
Gr N 17	22,59	23,74	14,69

Tablo 7.4: Gr N Kaplamalarının Adhezyon Sonuçları

Nu mune Kodu	İc 1	İc 2
Gr N 1	56	75
Gr N 2	41	74
Gr N 3	39	76
Gr N 4	32	72
Gr N 5	51	79
Gr N 6	45	80
Gr N 7	38	73
Gr N 8	45	80
Gr N 9	42	83
Gr N 10	53	84
Gr N 11	53	82
Gr N 12	34	79
Gr N 13	47	80
Gr N 14	44	88
Gr N 15	54	82

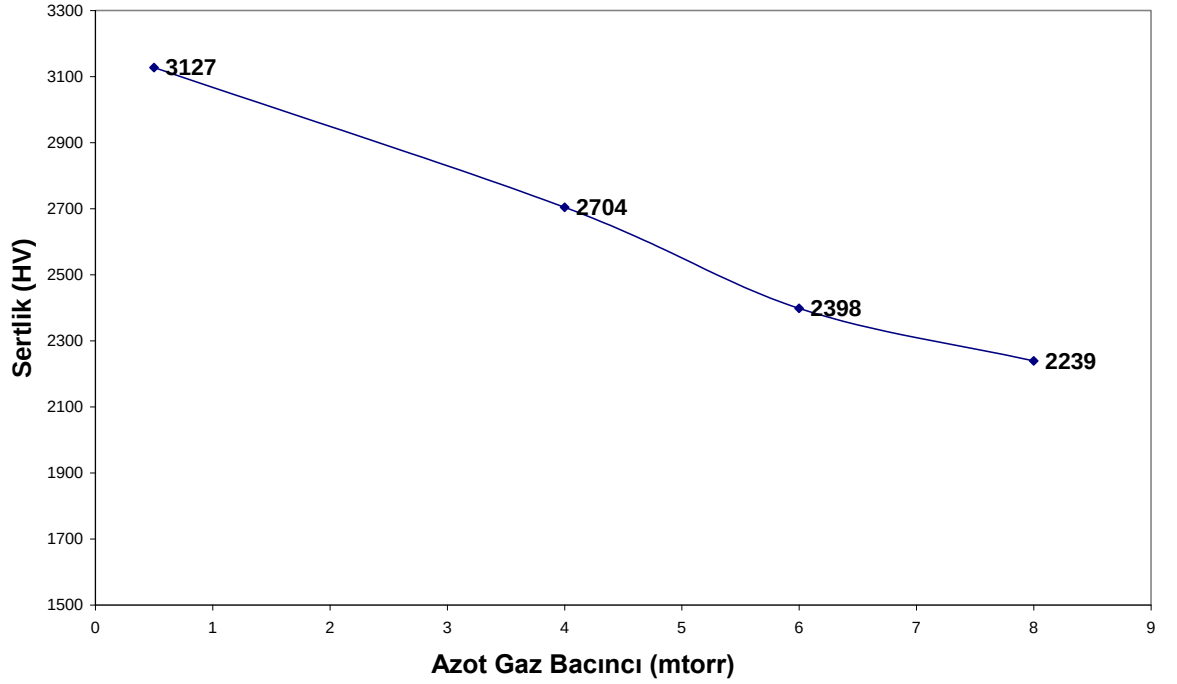
7.2.1 Azot Kısımı Basıncının (P_{N_2}) Etkisi

Şekil 7.16' da azot kısmı basıncının farklı düzlemlerde büyüyen Gr N tanelerine etkisi görülmektedir. Artan azot miktarı ile bütün tanelerin boyutlarında artma gözlenirken [22] en fazla (200) düzleminde büyüyen tanelerin boyutunda artma gözlenmektedir.



Şekil 7.16: Azot Kısmi Basıncının Farklı Dizlemlerde Büyüyen Gr N Tanelerine Etkisi

Şekil 7.16’ da azot kısmi basıncının Gr N filmin sertliğine etkisi görülmektedir. $P_{N_2}=0,5$ mtorr değerinde yapıda Gr_2N fazı görülmüştü ve bu fazın sertlik değeri ve elastisite modülü ile literatürde benzer sonuçlar bulunmuştur [24, 32].



Şekil 7.17: Azot Kısım Basıncının Cr-N Filmin Sertliğine Etkisi

Sertlik değeriindeki bu azalmanın Bölüm 7.2 bahsedilen faktörler ile açıklayabiliriz.

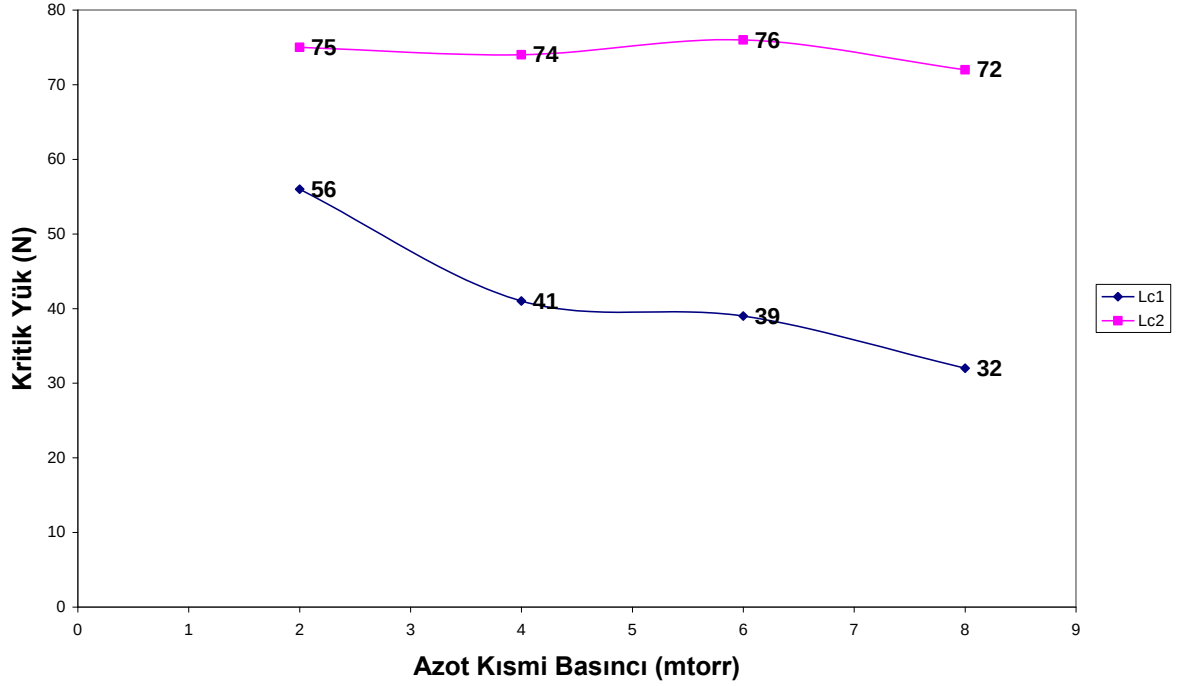
$P_{N_2}=2$ mtorr' dan $P_{N_2}=8$ mtorr' a arttırıldığında artan azot miktarı ile yapının bozulduğu görülmektedir. Bu mekanizma sertlikte görülen azalmanın sebeplerinden biri olarak değerlendirilebilir.

$P_{N_2}=2$ mtorr' dan $P_{N_2}=8$ mtorr' a arttırıldığında artan azot miktarı ile tanelerin boyutlarının da arttığını ve Şekil 7.14' de görebiliriz. $P_{N_2}=8$ mtorr' da kaplama yapısında bulunan taneleri %80' ini (200) düzlemine sahip taneler oluşturmaktadır ve tane büyümesinden en fazla etkilenen tanelerin yine (200) düzlemine sahip taneler olduğu düşünülecek olursa artan tane boyutu ile sertliğin azalması beklenmektedir. Bu mekanizmanın sertlik değerlerini kontrol eden ana mekanizma olduğu tahmin edilmektedir.

Cr-N yapısında kayma yönü $\langle 110 \rangle$ ' dir. Bu sebeple deformasyona karşı direncin en az olduğu yön $\langle 110 \rangle$ yönüdür. (220) düzleminde büyüyen tanelerin oranında bir değişiklik olmadığı düşünüldüğünde bu mekanizmanın ihmal edilebileceği görülmüştür.

Şekil 7.18' de azot kısmi basıncının adhezyona etkisi görülmektedir. Artan azot miktarı ile gerek film yapısında ilk çatlağın olduğu L_{c1} kritik yük değerlerinde azalma gözlenmektedir. Bu da bize artan azot miktarı ile adhezyonun azaldığını

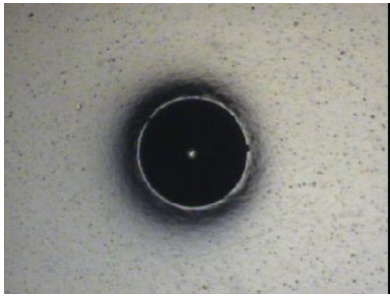
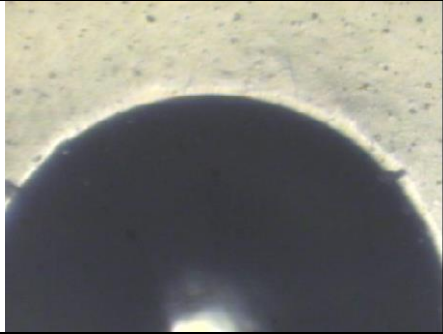
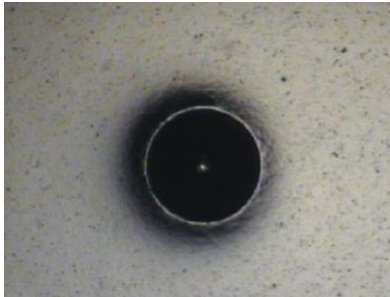
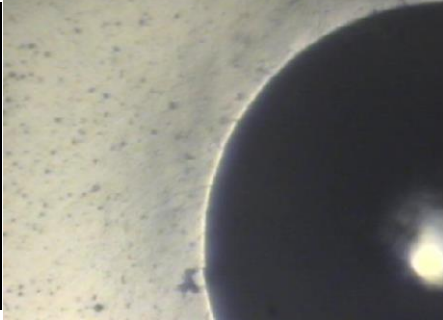
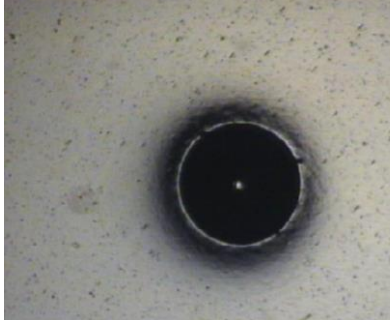
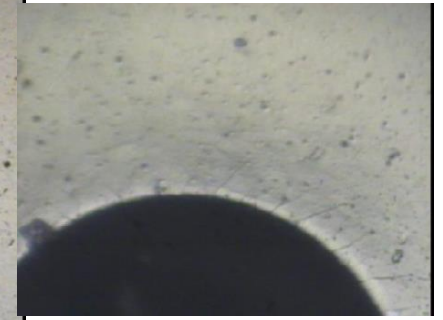
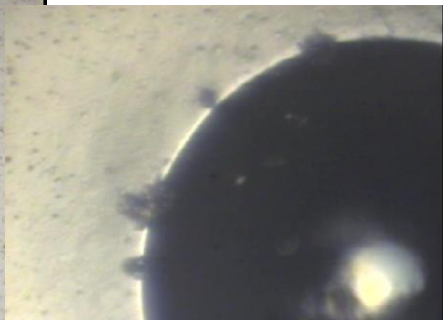
gösterir. Kaplamanın soyulup taban malzemenin ortaya çıktığı Lc2 kritik yük değerlerinde önemli bir değişme görülmemiştir. Düşük azot kısmi basıncında üretilen kaplamaların oldukça iyi adhezyon değerlerine sahiptir. Bu numunelere ait çiziktести sonuçları ve Lc1 ve Lc2 bölgelerini fotoğrafları EK- B' de verilmiştir.



Şekil 7.18: Azot Kısmi Basıncının Adhezyona Etkisi

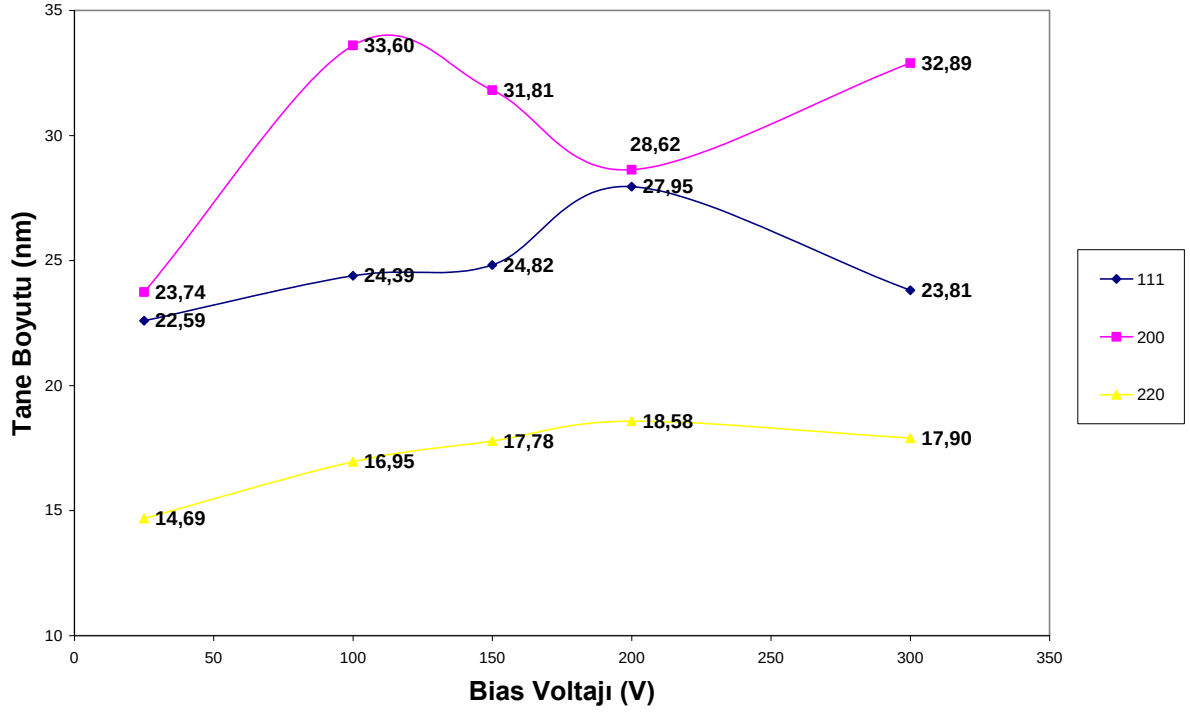
Rockwell-C deneyleri sonucunda fil myüzeyinde oluşan izlerin çevresindeki çatlak paternleri incelenerek kaplama adhezyonu hakkında göreceli değerlendirmeler yapılmıştır. Rockwell-C izlerinin x50 ve x140 büyütmede optik mikroskop görüntüleri Tablo 7.5.' de verilmiştir. Düşük azot basıncında üretilen kaplamanın iz paterninin ($P_{N_2}=2$ mtorr) HF1' e yakın $P_{N_2}=8$ mtorr' a çıkartıldığında HF3' e yakın olduğu görülmüştür. Bu kaplamaların hepsi genel olarak iyi sayılabilecek adhezyona sahiptir. Rockwell C deneyi sonuçları çiziktести ile benzer özellikler göstermektedir.

Tablo 7.5: Azot Kıs m Basıncı na Ba ğ lı Rockwell Deneyi Çatlak Pat erni

Nu m No	X50 Büy üt ne	X140 Büy üt ne	HF De ğ erleri
Cr N 1			HF 1
Cr N 2			HF 2
Cr N 3			HF 2
Cr N 4			HF 3

7.2.2 Bias Voltajının Etkisi

Şekil 7.19’ da DC bias voltajının farklı düzlemlerde büyüyen GrN tanelerin boyutuna çok etkili olduğu görülmektedir. DC voltaj tercihen (200) düzleminde büyüyen tanelerin boyutunu az miktarda arttırmıştır.



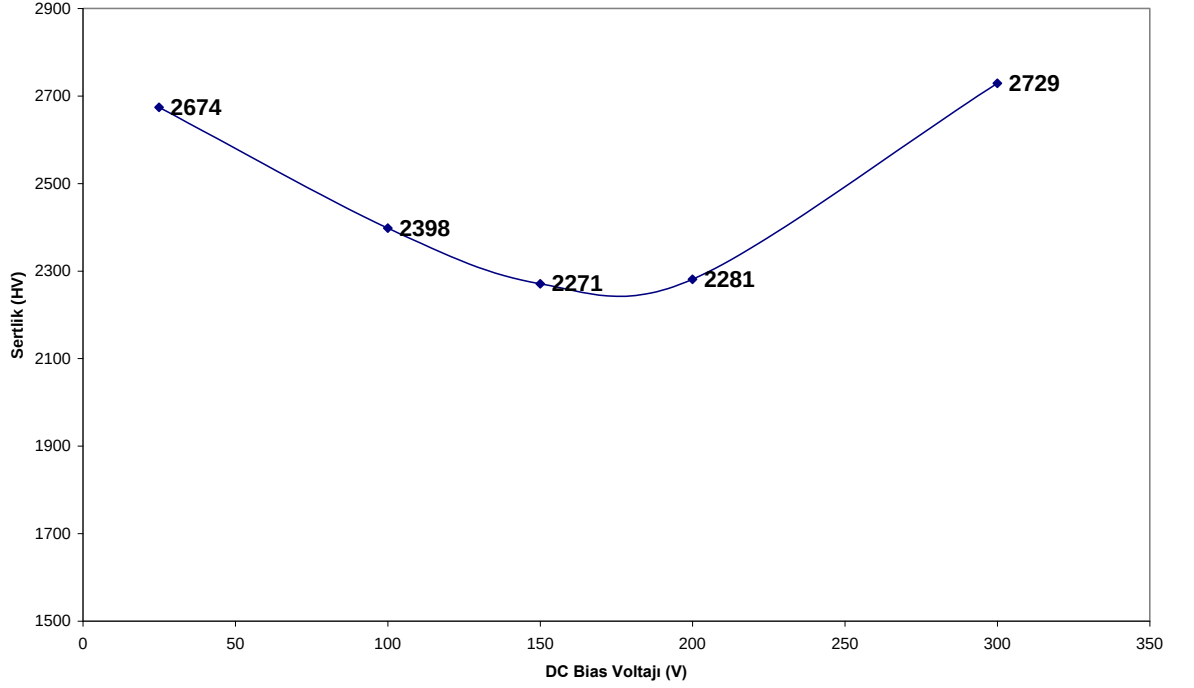
Şekil 7.19: DC Bias Voltajının Farklı Düzlemlerde Büyüyen GrN Tanelerine Etkisi

Şekil 7.20 DC bias voltajının GrN filmi'nin sertliğine etkisi görülmektedir. Düşük DC voltaj değerlerinde yapının sertliği yüksek iken artan voltaj değerleri ile sertlik önce azalmakta sonra tekrar artmaktadır.

25 V’ ta tane boyutlarının daha küçük olması kaplamamın sertliğini az da olmaktadır. Bu değerde iyon enerjisi yeniden kristallenme mekanizmasını aktif kılacak değerde olduğu ve yüksek bias voltajlarında ise yüksek iyon enerjisi adatom mobilitelerini arttırıcı etkisinden dolayı tane boyutunda büyüme görüldüğü daha önce raporlanmıştır [28]. Bias voltajının 300 V değerine kadar arttırılmak tane boyutunda az oranda arttırıcı yönde etki de bulunduğu görülmüştür. Ancak Hall-Petch bağıntısına göre sertliğin tane boyutunun karekökü ile ters orantılı olduğu düşünüldüğünde bu mekanizmanın bu adımda önemsiz olduğu düşünülmektedir.

GrN yapısında kayma yönü <110>’ dir. Bu sebeple deformasyona karşı direncin en az olduğu yön <110> yönüdür. Bu sebeple (220) yönünde yapının mikrosertlik

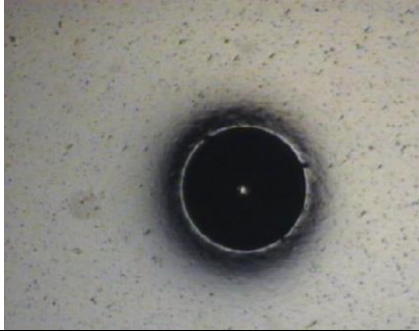
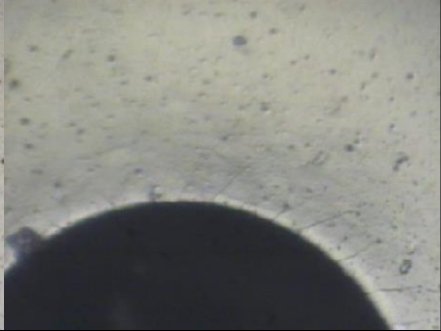
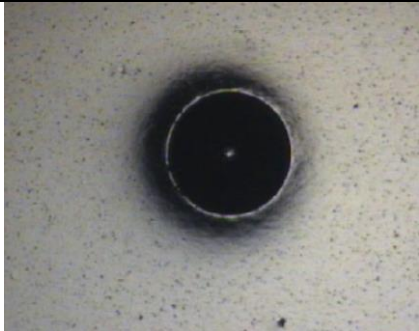
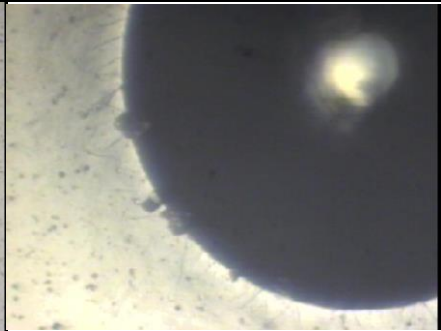
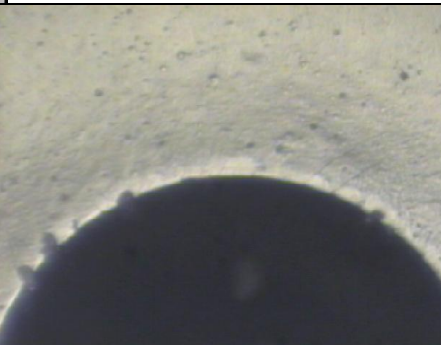
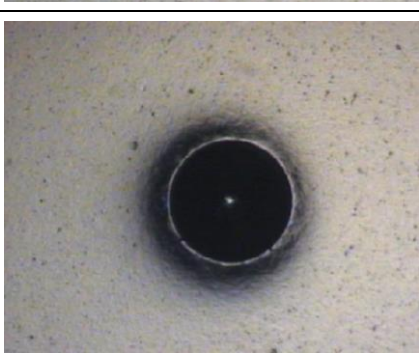
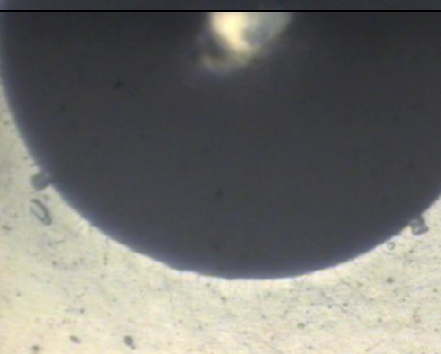
değeri daha düşüktür. Artan bias voltajı ile 300 V' a kadar (220) düzleminde belirgin bir değişiklik olmadığı için sertlik değerlerinde belirgin bir değişiklik olmazken 300 V' ta (220) düzleminde görülen ani azalma film sertliğinde artmaya sebep olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca 4 nokta prob testleri 300 V' ta yüzey direncinde ani ve çok önemli artış olduğunu göstermişti (Bkz. Bölüm 7.1.2). Bunun 300 V' ta sertlik artışına neden olan ana mekanizma olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.20: DC Bias Voltajının G/N Filmin Sertliğine Etkisi

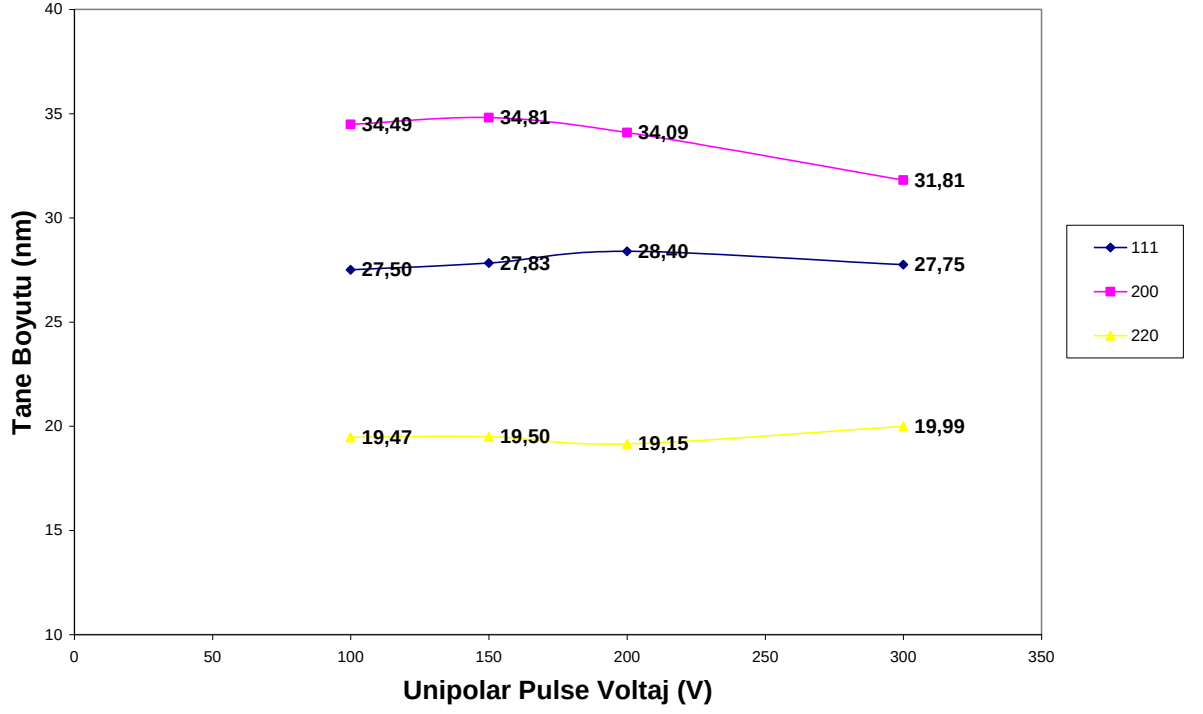
Ek-B ve Tablo 7.4' de gösterildiği üzere artan voltaj değeri ile adhezyon 150 volta kadar artmakta sonra ise azalmaktadır. Artan voltaj değeri yapı içerisinde hata miktarının artması adhezyon değerinde düşmeye sebep olmaktadır. Tablo 7.6.' de unipolar pulse biasın rockwell deneyi çatlak paterni verilmiştir. Rockwell deneyi sonuçları ile çizik deneyi sonuçları uyum göstermektedir. 300 V' ta adhezyonun düşmesinin temel sebebi hata miktarına (yüzey direncine) bağlı iç gerilimin artmasının adhezyonu olumsuz yönde etkilemesi ile açıklanabilir [33].

Tablo 7.6 DC Bas Voltajının Rockwell Deneyi Çatlak Paterni

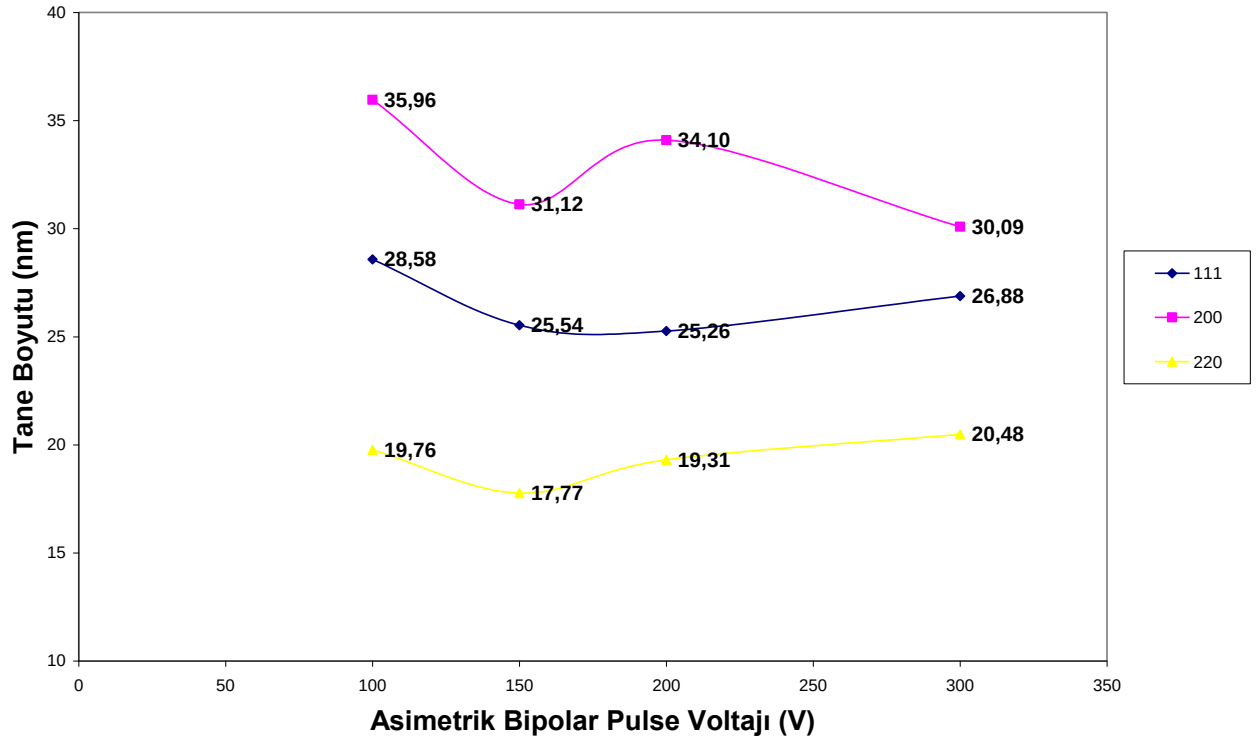
Nu m No	X50 Büyüt me	X140 Büyüt me	HF Değerleri
Gr N 3			HF 2
Gr N 5			HF 1
Gr N 6			HF 2
Gr N 7			HF 2

7.2.3 Uni-Polar Pulse Bias ve Asimetrik H-Polar Pulse Voltajının Etkisi

Şekil 7.21.' de görüldüğü üzere artan voltajın pulse modlarda tane boyutuna çok fazla etki etmediği bunun sonucu olarak tane boyutunun sertlik değerlendirmesinde ihmal edileceği anlaşılmıştır.

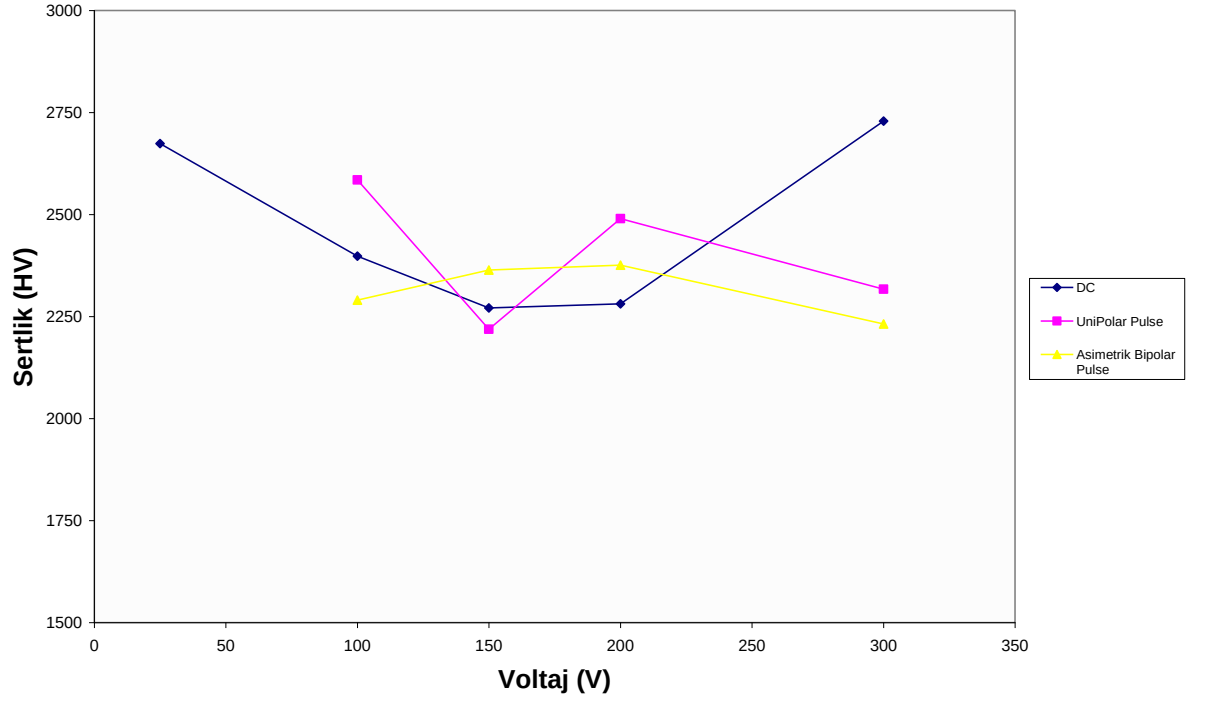


Şekil 7.21: Unipolar Pulse Voltajının Tane Boyutuna Etkisi

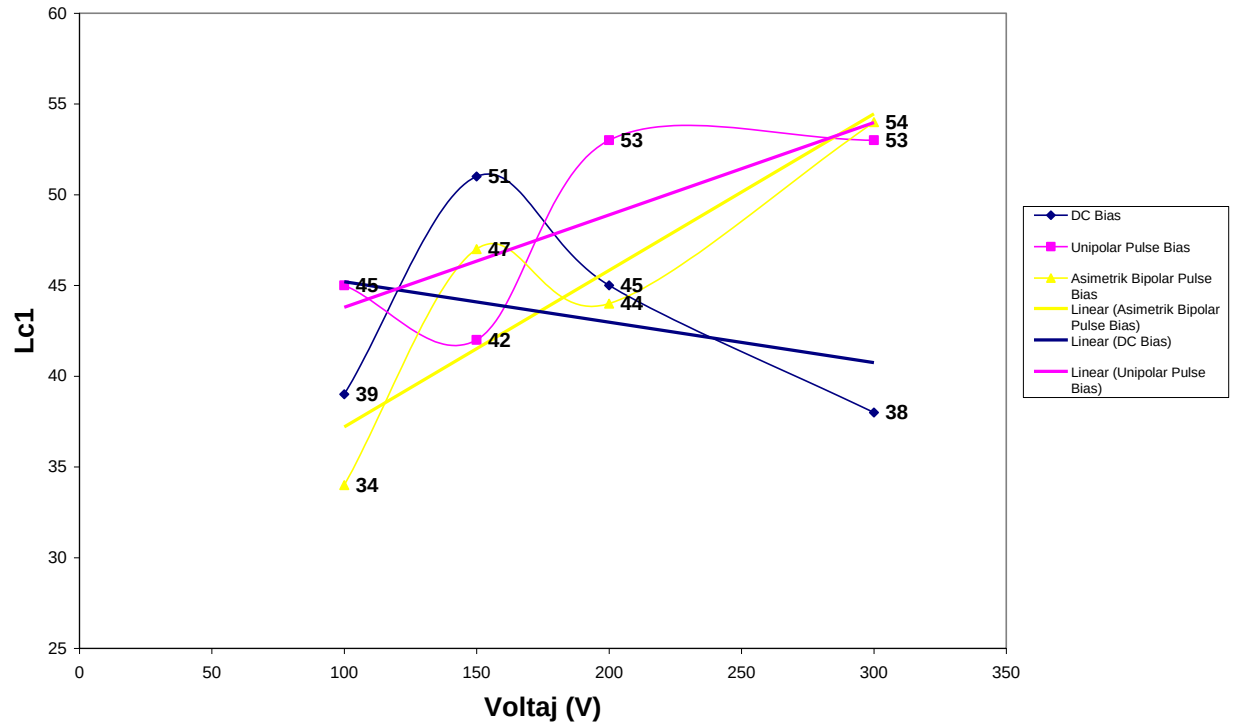


Şekil 7.22: Asimetrik Bipolar Pulse Voltajının Tane Boyutuna Etkisi

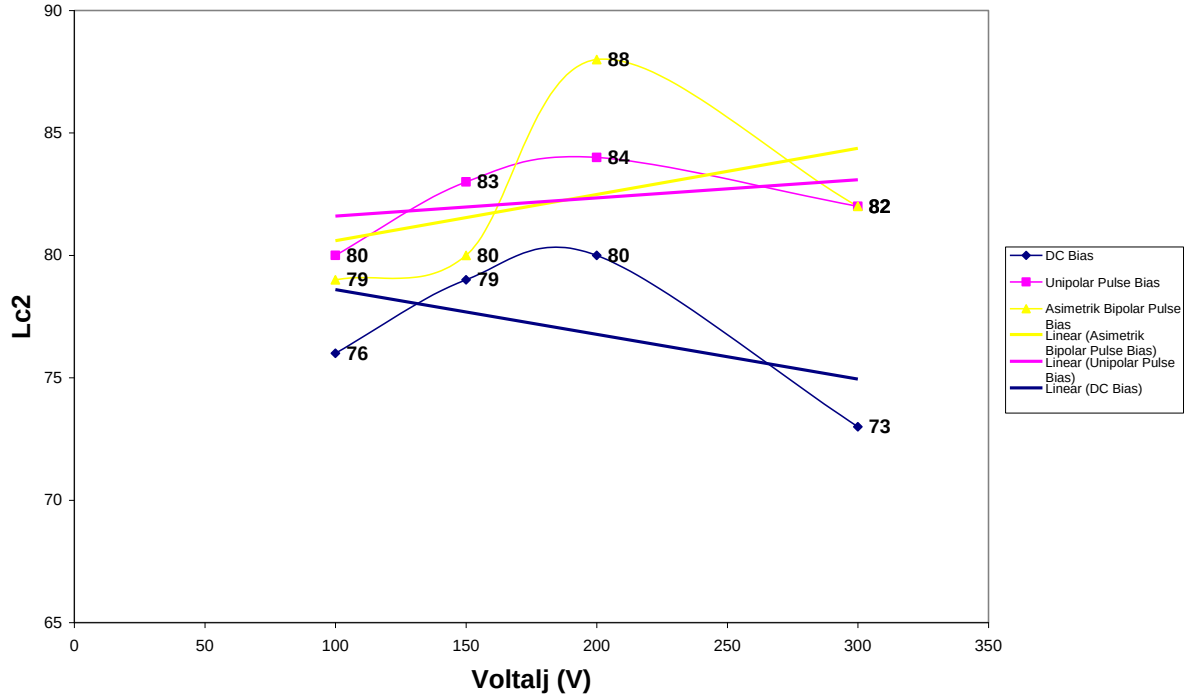
Artan voltaj değerinin pulse modlarda tane boyutuna, yüzey direğine (hata yoğunluğuna) ve mikroyapıya çok fazla etki göstermediği görülmüştür. (Şekil. 7.21, Şekil. 7.22). Tüm pulse modlarında mikro yapının yoğun ve kolonsal yapıya sahip olduğu daha önce belirtilmişti. (220) düzleminde çok önemli değişiklik yoktur. Bunun sonucu olarak sertlik değerlerinde de kaydadeğer bir değişiklik görülmektedir. Sertlik datalarında tek dikkat çekici olan 300 V ta pulse modda DC moda oranla hata oranının az olmasından dolayı sertlik değerleri daha düşük çıkmıştır.



Şekil 7.23: Değişik Bias Voltajı Modlarının Sertlik Üzerine Etkisi



Şekil 7.24: Değişik Bias Voltajı Modlarının Lc1 Değeri Üzerine Etkisi



Şekil 7.25: Değişik Bias Voltajı Modlarının Lc2 Değerine Etkisi

Grafikler incelendiğinde, çizik deney sonuçlarının, Rockwell-C deney sonuçlarıyla paralel olduğu görülmektedir. En yüksek kritik yük değerlerine; yani en iyi adhezyon mukavemetlerine asimetrik bipolar pulse bias modunda ulaşılmıştır. DC modda üretilen kaplamaların adhezyon değerlerinde 150V'tan sonra azalma görülürken pulse bias modlarında yapılan kaplamalarda, voltaj arttıkça kritik yükler artış trendindedir.

Literatürde DC bias voltaj değişimine bağlı adhezyon incelemesinde değişik sonuçlar vardır. Artan voltaj değerleri adhezyonun arttığı M. Oden ve arkadaşları tarafından da raporlanmıştır [27, 28, 33].

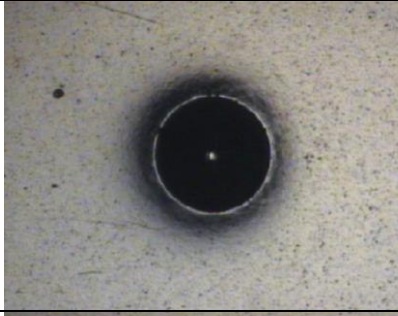
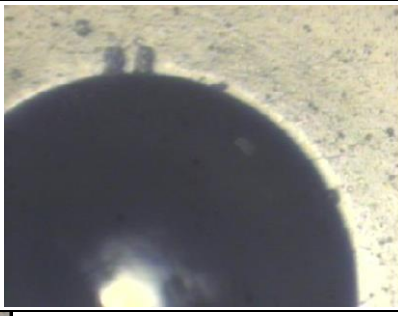
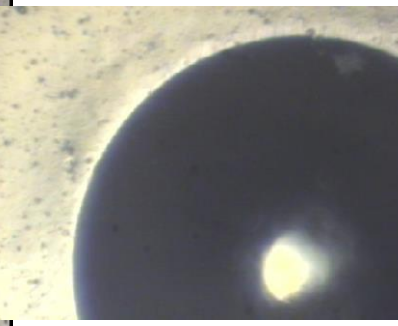
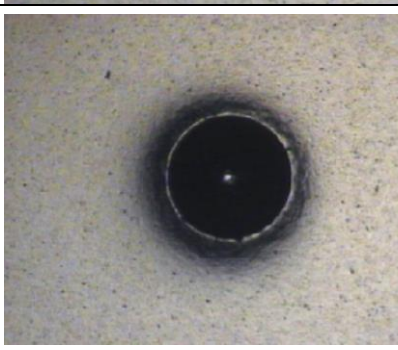
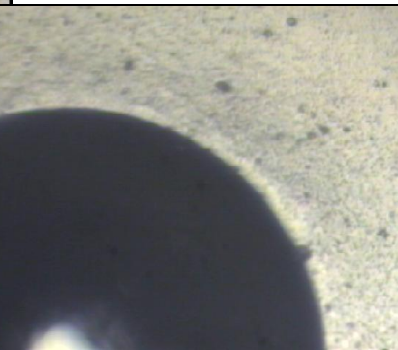
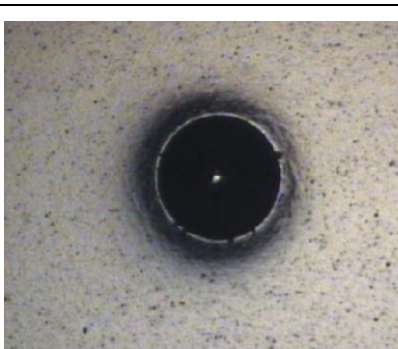
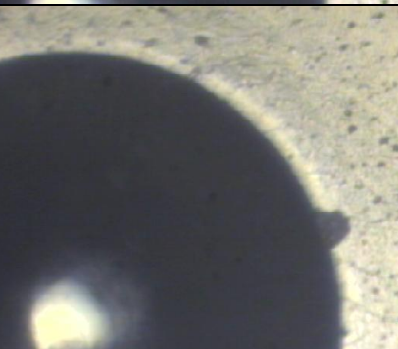
Çizik testi sonuçlarının taban malzeme sertliğinden, yüzey pürüzlülüğünden, kaplama kalınlığından ve kaplama-taban malzeme arası yapısal uyumdan etkilendiği bilinmektedir ancak bunlar numuneler arasındaki farklılığı açıklamaya yetmez [28, 14]. Yüksek voltaj değerlerinde kohezif hata (çatlak) oluşumu ve ilerlemesi yüzeye atomlar yüksek momentum ile çarpıp yüzeyde hata yoğunluğunu arttırdığı için daha kolaydır [28]. Bunun sonucu yüksek voltaj değerlerinde kaplama dokusunun adhezyon değerleri düşmektedir. Kaplamalar yüksek DC voltaj değerlerinde (300 V) gevrek karakterdedir. Ancak pulse modda üretilen kaplamalar yüksek voltaj değerlerinde DC moda oranla çok daha iyi kabul edilebilecek adhezyon

değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu da yüksek iyon enerjisi ne sahip iyonların yüzeye düşük momentum ile çarpmaları ile açıklanabilir.

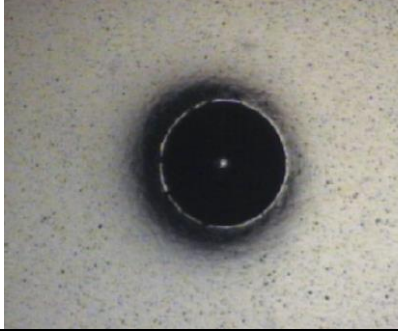
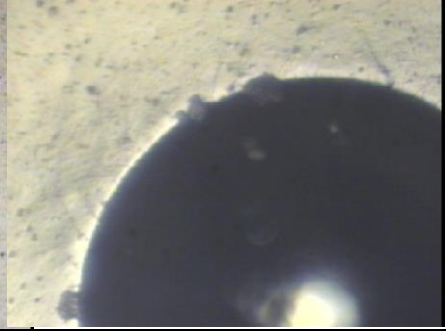
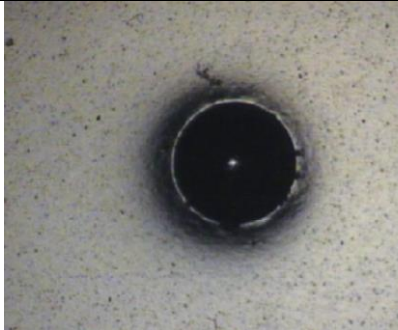
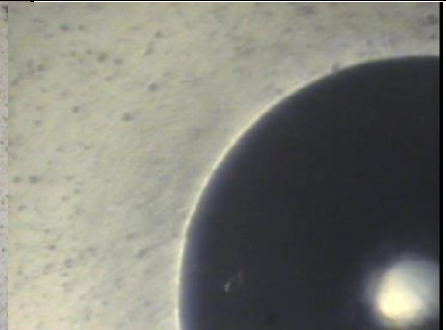
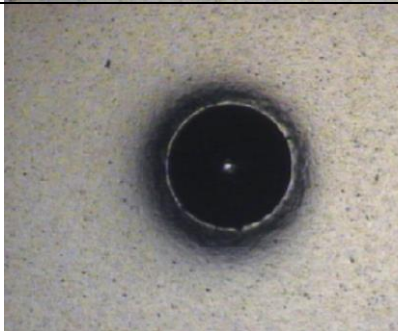
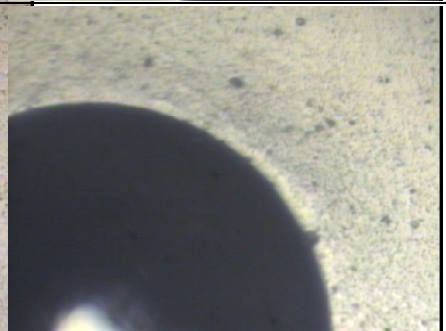
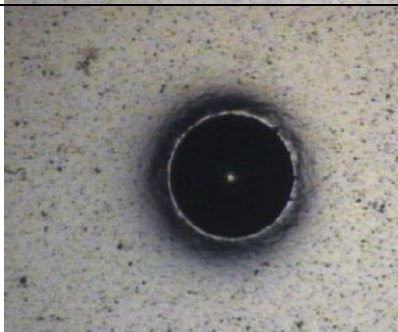
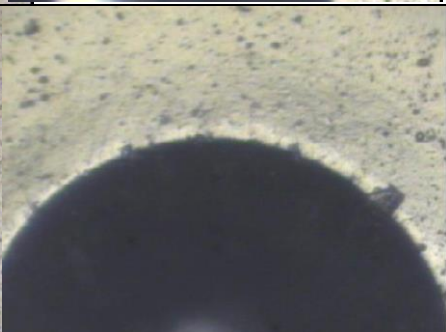
Ek olarak pulse bias modda üretilen kaplamalar daha yoğun ve de kusursuz mikro yapıya sahiptir. Bu da iç gerilme miktarını azaltmakta dolayısı ile adhezyon değerlerini arttırmaktadır [33].

Üç bias modu için akustik emiyon ve sürtünme kuvveti grafikleri ve çizik izlerinin mikroskop fotoğrafları EK- B' de verilmiştir.

Tablo 7.7: Unipolar Pulse Bias ın Rockwell Deneyi Çatlak Paterni

Nu m No	X50 Büyüt me	X140 Büyüt me	HF Değerleri
Cr N 8			HF 2
Cr N 9			HF 1
Cr N 10			HF 2
Cr N 11			HF 2

Tablo 7.8: Asimetrik Bipolar Pulse Basın Rockwell Deneyi Çatlak Paterni

Nu m No	X50 Büyüt me	X140 Büyüt me	HF Değerleri
Cr N 12			HF 2
Cr N 13			HF 1
Cr N 14			HF 1
Cr N 15			HF 2

7.3 Proses Parametrelerinin Kaplama Kalınlığı ve Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

Tablo 7.9: Numunelerin Kalınlık Sonuçları

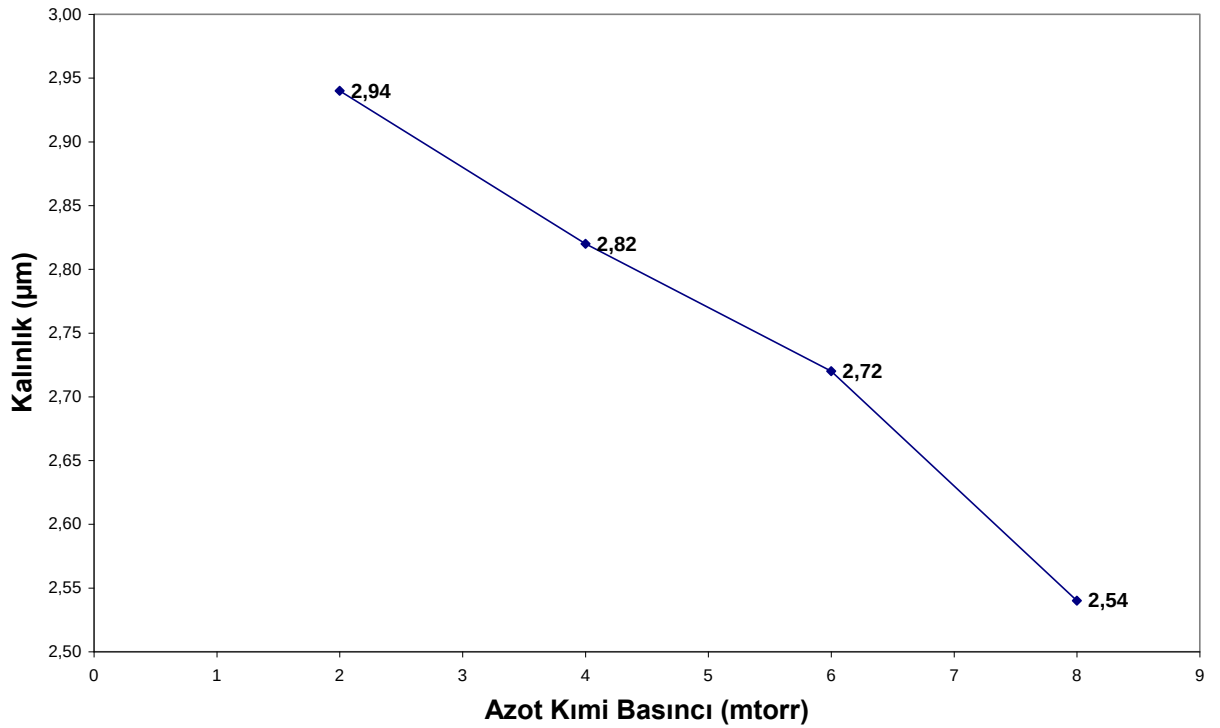
Numune Kodu	Kalınlık (μm)
Q N 1	2,94
Q N 2	2,88
Q N 3	2,72
Q N 4	2,54
Q N 5	3,22
Q N 6	2,78
Q N 7	2,13
Q N 8	2,87
Q N 9	3,24
Q N 10	3,10
Q N 11	3,74
Q N 12	2,79
Q N 13	3,55
Q N 14	3,53
Q N 15	3,23

Tablo 7.10: Numunelerin Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçları

Numune Kodu	Ra (μm)	Rz (μm)
Q N 1	0,10	1,78
Q N 2	0,13	2,57
Q N 3	0,11	1,60
Q N 4	0,12	2,19
Q N 5	0,13	1,88
Q N 6	0,13	1,48
Q N 7	0,14	1,62
Q N 8	0,17	2,11
Q N 9	0,16	3,24
Q N 10	0,20	3,08
Q N 11	0,22	3,30
Q N 12	0,13	2,16
Q N 13	0,14	2,13
Q N 14	0,14	2,41
Q N 15	0,27	4,60
Q N 16	0,13	2,7
Q N 17	0,26	4,55

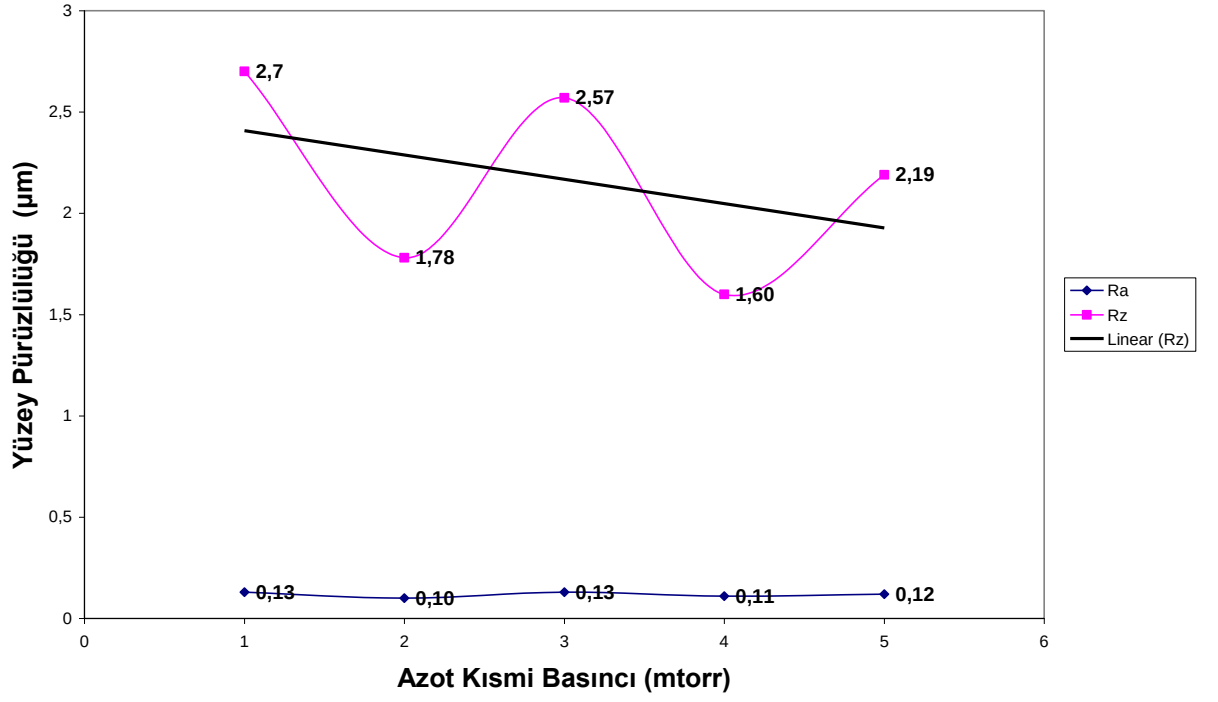
7.3.1 Azot Kısımı Basıncının (P_{N_2}) Etkisi

Şekil 7.26' de azot kısmi basıncının kaplama kalınlığına etkisi verilmiştir. Artan azot miktarı ile kaplama kalınlığı azalmaktadır. Buna sebep olarak literatürde iki farklı hipotez yaygındır. Birincisi, artan azot miktarı ile katod zehirlenmesinden dolayı iyonizasyon verimi düşmekte buna bağlı da kaplama kalınlığı azalmaktadır [24]. İkinci görüş ise artan azot miktarı plazma içerisindeki nötral atom sayısının arttığı ve buna bağlı biriktirme hızının azalmasıdır [34].



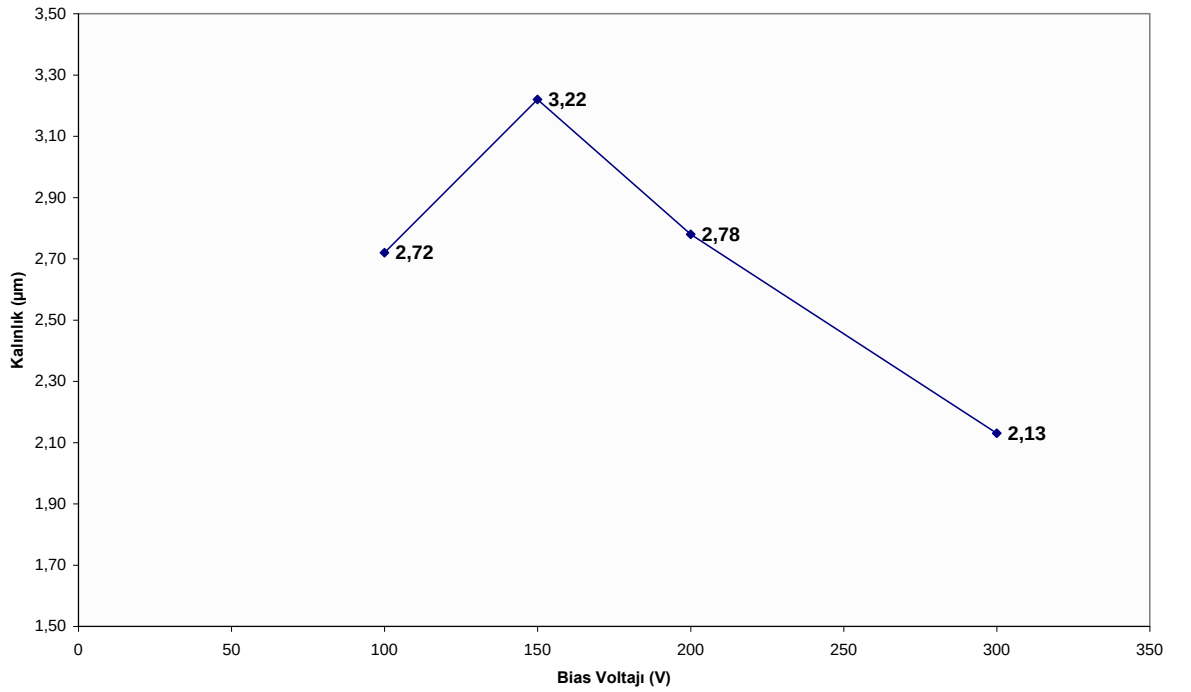
Şekil 7.26: Azot Kısım Basıncının Kaplama Kalınlığına Etkisi

Ayrıca azot miktarının kaplamamın yüzey pürüzlülüğüne etkisi de görülmüştür (Şekil. 7.27).



Şekil 7.27: Azot Kısmi Basıncı'nın Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi

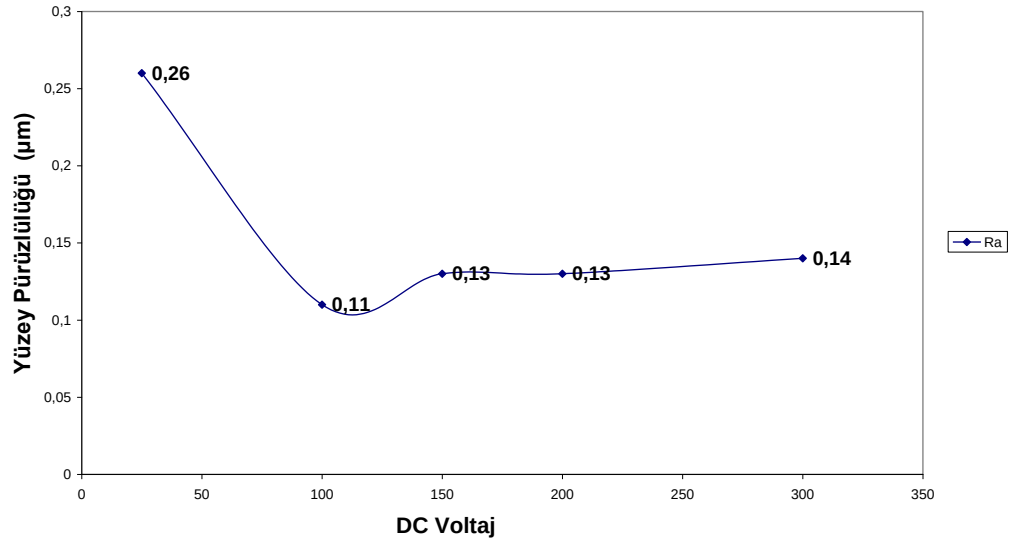
7.3.2 Bias Voltajının Etkisi



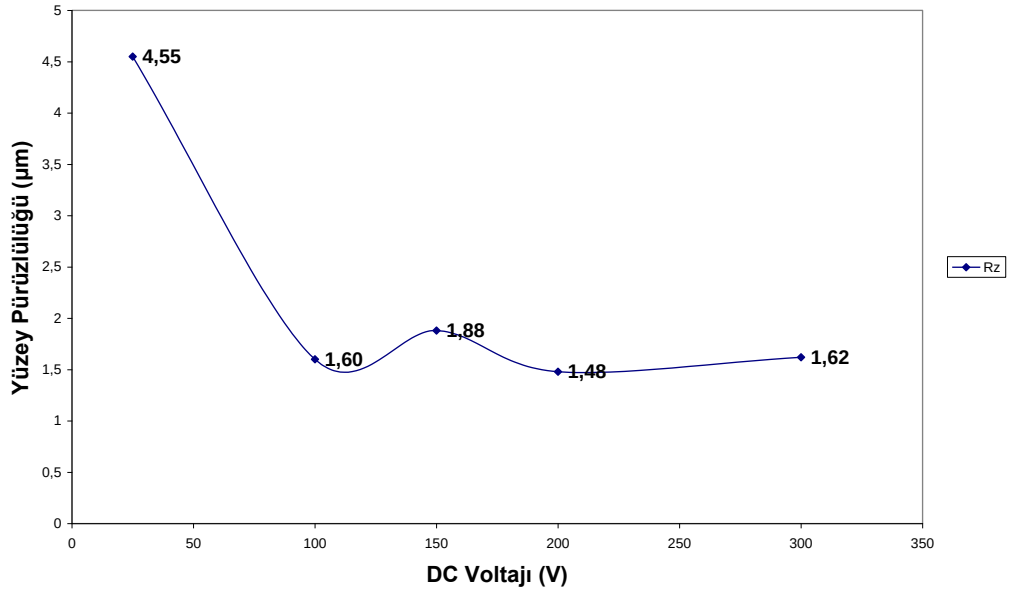
Şekil 7.28: DC Bias Voltajının Kaplama Kalınlığına Etkisi

Her bias modu kendi içinde değerlendirildiğinde, bias voltajının artmasıyla kaplama kalınlığında 150 volta kadar arttığı, daha yüksek bias voltajlarında ise kaplama kalınlığının azaldığı gözlenmiştir (Şekil. 7.28). Bunun sebebinin, yüksek bias voltajlarında meydana gelen atom sıçramaları sonucu kaplama tabakasının bir yandan oluşurken, bir yandan yüzeyden atomların geri sıçraması mekanizmasına ile ilişkili dir [13].

a)



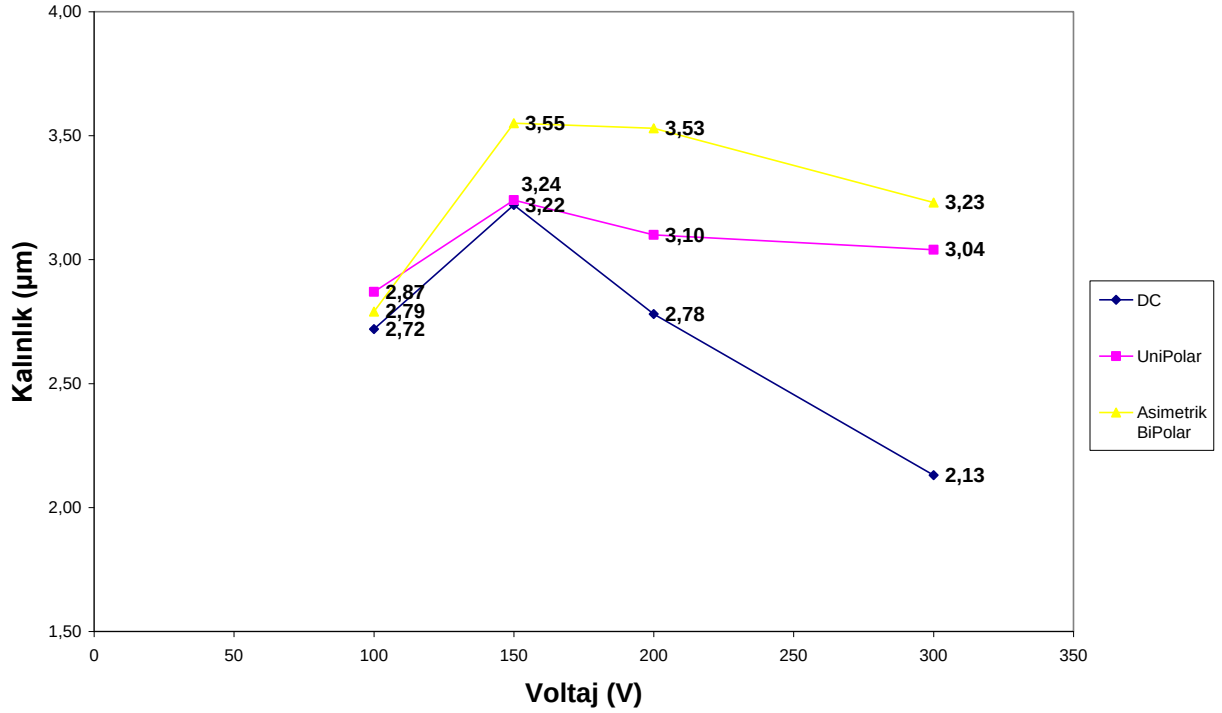
b)



Şekil 7.29: DC Bias Voltajının a) Ra Değeri ne; b) Rz Değeri ne Etkisi

Şekillerde görüldüğü gibi düşük DC bias voltajında ($V=25$ V) kaplamamın yüzey pürüzlülüğü çok fazla iken 100 V-300 V aralığında kaplamaların yüzey pürüzlülüğü oldukça düşüktür (0,11-0,14). Benzer sonuçlar literatürde bulunmuştur [28].

7.3.3 Uni-Polar Pulse ve Asimetrik B-Polar Pulse Bias Voltajının Etkisi

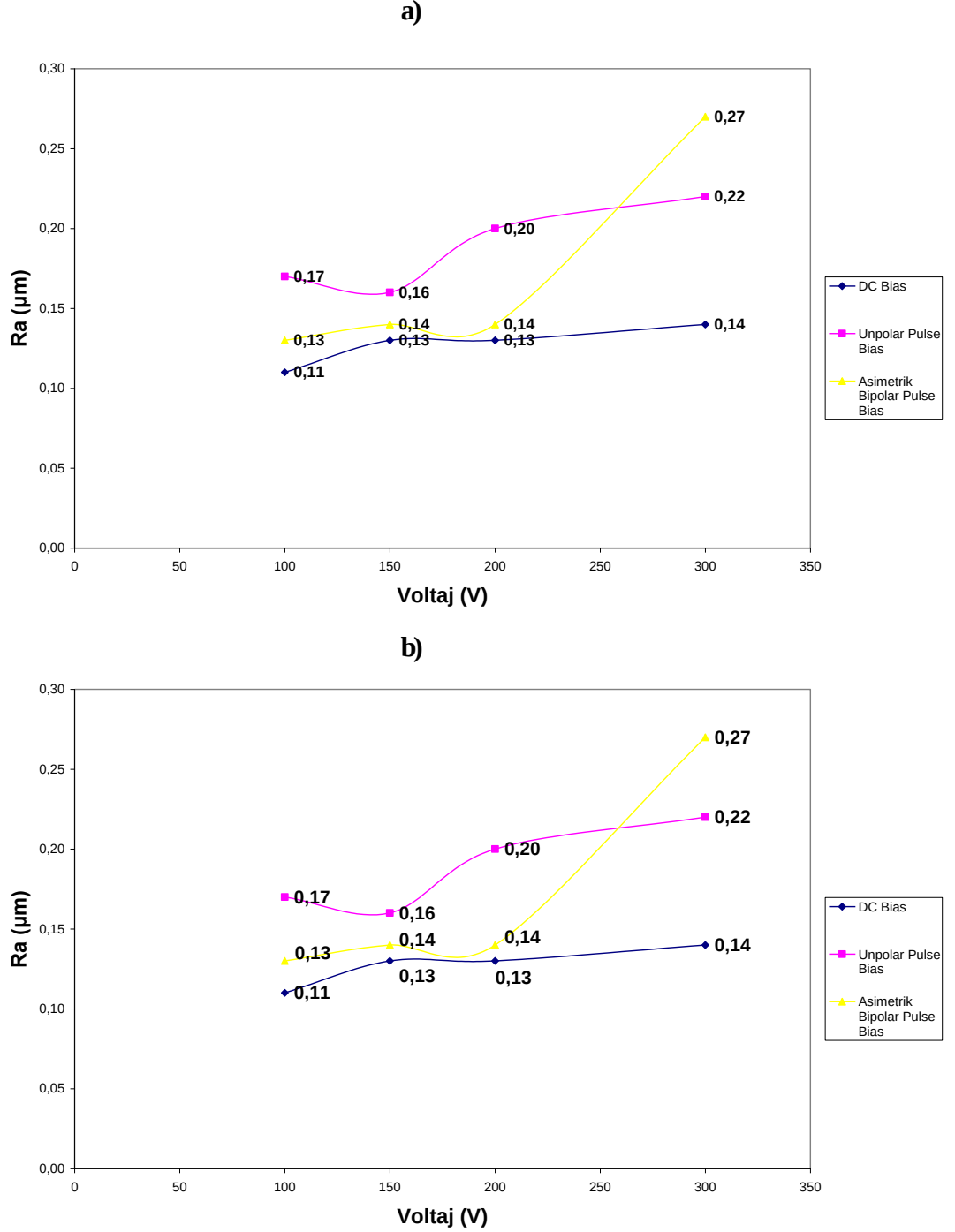


Şekil 7.30: Değişik Bias Voltaj Modlarının Kaplama Kalınlığına Etkisi

En düşük kaplama kalınlıklarının d.c. bias voltajıyla yapılan kaplamalarda elde edildiği görülmektedir. Pulse bias modlarında ise kaplama kalınlıkları artmaktadır. En yüksek kaplama kalınlığı değerlerine, asimetrik bipolar pulse bias modunda yapılan kaplamalarda ulaşılmıştır. Bu artışını ilk önce pulse modlarda frenleme etkisi ile geri sıçrayan atomların miktarının azalmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. İkinci olarak, biriktirme hızı krom ve azot iyon yoğunluğuna bağlıdır [34] ve krom iyonları nötral azot atomları arasında artan çarpışması sonrasında iyonize olan azot miktarında artış beklenmektedir.

Momentumdaki azalmaya bağlı olarak sıçratma etkisinin en az olduğu asimetrik bipolar pulse bias modunda, voltaja bağlı bu azalmanın en az seviyede olması da, Bölün 7.1.4’te anlatılan momentumdaki azalmanın sonucu iyonlarda görülen frenlemenin doğruluğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

Ek olarak pulse plazmaların daha yoğun olduğu literatürde fark çalışmalarında kanıtlanmıştır [17, 19]. Plazmanın daha yoğun dolayısı ile daha çok iyon içeriği biriktirme hızında da artışa sebep olacaktır.



Şekil 7.31: Değişik Bias Voltaj Modlarının a) Ra Değerine; b) Rz Değerine Etkisi

Şekiller incelendiğinde bias voltaj modunun yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisiyle ilgili kesin bir genellemenin yapılamayacağı görülmektedir. Genel olarak ünipolar

ve asimetrik bipolar pulse bias voltajlarında yapılan kaplamaların R_a ve R_z değerleri, d.c. bias voltajı uygulanarak yapılan kaplamalardan daha yüksek olmakla birlikte, arasındaki farkların oldukça düşük olması nedeniyle kesin bir yargıya varılamamıştır. Kaplama yüzeyleri optik mikroskopla incelendiğinde de, kaplama yapısındaki droplet boyut ve dağılımında önemli farklılıkların olduğu gözlemlenmiştir. Yani, pulse bias voltaj modlarının kaplama yapısındaki droplet sayı ve boyutlarını çok fazla etkilemediği söylenebilir.

8 GENEL SONUÇLAR

Deneyisel çalışmalar sonucu elde edilen genel bulgular aşağıda sıralanmıştır.

1. Artan azot kısmi basıncı ile (200) düzleminde büyüme gerçekleşirken tane boyu da artmaktadır. Özellikle büyümeden en çok (200) düzlemindeki tanelerin etkilenmesi ilgi çekicidir.
2. Cr_2N fazına sahip yapı büyük oranda boşluk içermekte ve hat yoğunluğu CrN fazına sahip yapıya oranla çok fazladır.
3. Artan azot kısmi basıncı ile kaplamaların adhezyonu azalmaktadır.
4. Artan azot kısmi basıncı ile kaltod zehirlenmesi ve iyonize metal atomlarının yolunda plazma içersindeki bulunan nötral atom sayısının artması sonucu biriktirme hızı azalmaktadır.
5. Artan DC bias voltajı ile 200 V' ta yönelme daha büyük atom yoğunluğuna sahip tanelerden geri sıçramayan tanelerin sayısındaki artış ile (200)' dan (111)' e değişmiştir.
6. 300 V' ta üretilen kaplamaların hat yoğunluğunda ani bir artış olduğu ve buna bağlı sertlik değerinde de artış olduğu gözlemlenmiştir.
7. DC bias voltaj uygulamasında 150 V' a kadar adhezyon değerlerinin arttığını 150 V' tan sonra azaldığını görülmüştür.
8. 300 V DC bias voltajda üretilen kaplamalar Zon-T yapısına sahipken unipolar pulse modda Zon-1 ile Zon-2 arası yapı, asi metrik bipolar pulse modda ise Zon-2 yapısına sahip filmler elde edilmiştir. 300 V' ta kaplama sonunda ölçülen sonuç sıcaklıklar sıcaklıklar DC 446 °C, Unipolar Pulse: 375°C ve Asi metrik Bipolar Pulse: 385 °C olduğuna dikkat edilecek olursa bu sonuçlar bize pulse bias voltajı uygulaması pulse magnetron sıçratma tekniğinde olduğu gibi enerjisi daha yüksek plazma üretildiğini göstermektedir. Bu literatür açısından orijinal bir bulgudur. Bu daha düşük kaplama sıcaklıklarında aynı yapıya sahip filmlerin üretilmesi avantajını sunmaktadır.
9. Pulse modda üretilen kaplamaların adhezyon değeri DC moda oranla daha iyidir. Pulse plazmanın sahip olduğu yüksek enerji atom mobilitesini arttırmakta

bu da daha düzgün yapıda ve hata yoğunluğu daha az olan film üretme şansı
tanımlanmaktadır.

10. 300 V DC modda üretilen kaplamalara oranla pulse modda üretilen kaplamaların daha az hata içerme sertlik değerlerinde düşmeye sebep olmaktadır.
11. Film yüzeyine ulaşan iyonların momentumunun frenleme etkisinden dolayı azalması sonucu pulse modda geri saçılma etkisi gözlenmemekte ve kaplama yapısındaki tanelerin NaCl yapısı için yüksek iyon enerjisinde tercih edilen yön olan (200) düzleminde büyüdüğü saptanmıştır.
12. Film yüzeyine ulaşan iyonların momentumunun frenleme etkisinden dolayı azalması sonucu unipolar pulse modda üretilen kaplamalar DC moddan, asimetrik bipolar pulse modda üretilen kaplamalar da unipolar pulse modda üretilen kaplamalardan daha kalındır. Dolayısı ile pulse modda biriktirme hızı daha yüksektir. Bu literatür açısından orijinal bir bulgudur.
13. Voltaj modlarının hiçbirinin tane boyutuna önemli etkisi olmadığı saptanmıştır.

KAYNAKLAR

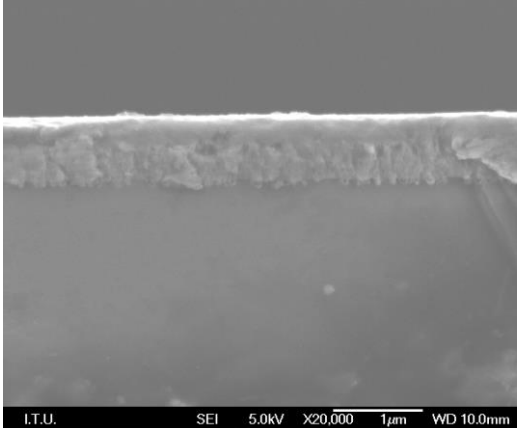
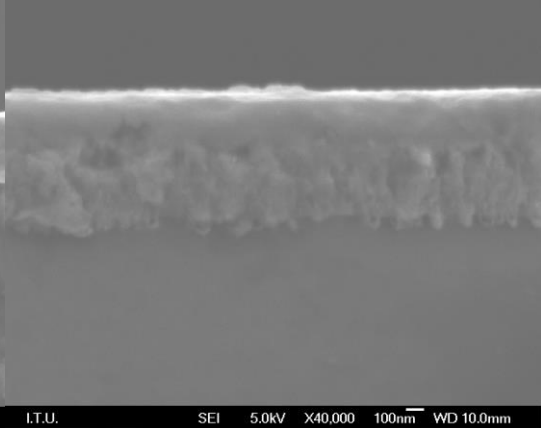
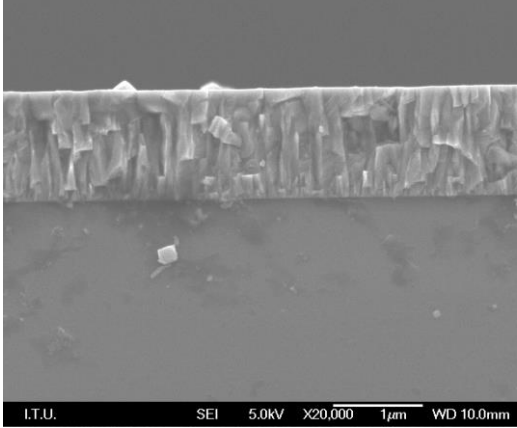
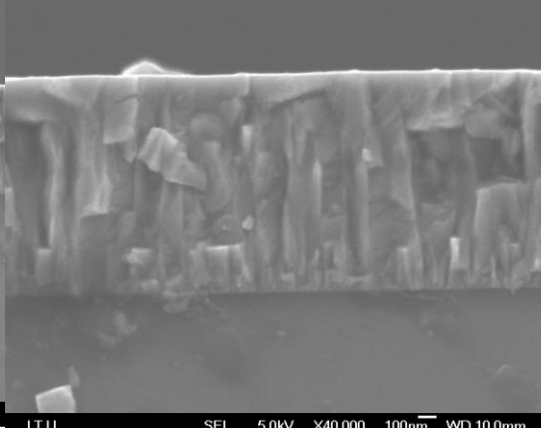
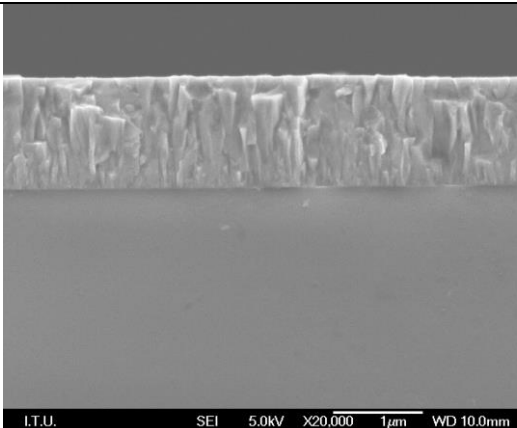
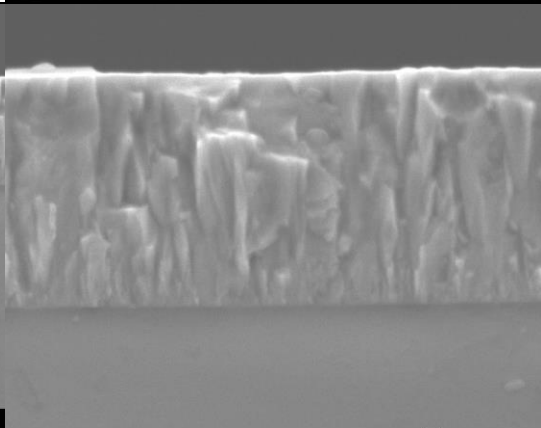
- [1]- **Türküz, M C**, 1997, Ark pvd yöntemiyle Ti N kaplanmış kesici takımların karakterizasyonu ve performanslarının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2]- **Ürgen M**, 1997, Modern Yüzey İşlem Teknolojileri ve Türkiye'deki Gelişmeler, *9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı*, İstanbul, s. 333-348.
- [3]- **Mattox D M**, 1999, Vacuum Deposition Processes, Products Finishing Magazine, <http://www.pfonline.com/articles/069901.htm>
- [4]- **Tavşanoğlu T**, 1998, İyon sıçratma (sputtering) ve cvd (chemical vapour deposition) yöntemleriyle ince tabaka biriktirilmesi, Bitirme Ödevi, İ. T. Ü. Kıyma Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [5]- **Mattox D M**, 1998, Handbook of physical vapor deposition (PVD) Processing film formation adhesion surface preparation and contamination control, pp. 398-495, 588-624, Noyes Publications, New Jersey.
- [6]- **Smith D L**, 1995, Thin film deposition – principles & practice, pp. 119-215, McGraw Hill Inc., New York.
- [7]- **Mahan J. E**, 2000, Physical vapor deposition of thin films, pp. 4-17, 45-83, John Wiley & Sons Inc., USA.
- [8]- **Ohring M**, 2002, Materials science of thin films – deposition & structure, pp. 357-414, 495-556, 723-750 Academic Press.
- [9]- **Atar, E**, 2004, Zirkonyum hafniyum nitrür kaplamalarının mekanik ve aşınma özelliklerini incelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10]- **Jehn H A**, 1992, Nucleation and growth of thin films, , pp. 5-29, Advanced Techniques for Surface Engineering Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [11]- **Gündüz, O**, 2004, Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle Zr N kaplamalarının farklı bias voltajlarında üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12]- www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-nucleation-and-coating-growth.htm
- [13]- **Li, M and Wang E**, 2003, Effect of nitrogen partial pressure and pulse bias voltage on (Ti, Al) N coating by arc-ion plating Surface & Coating Technology, **167**, 197-202.

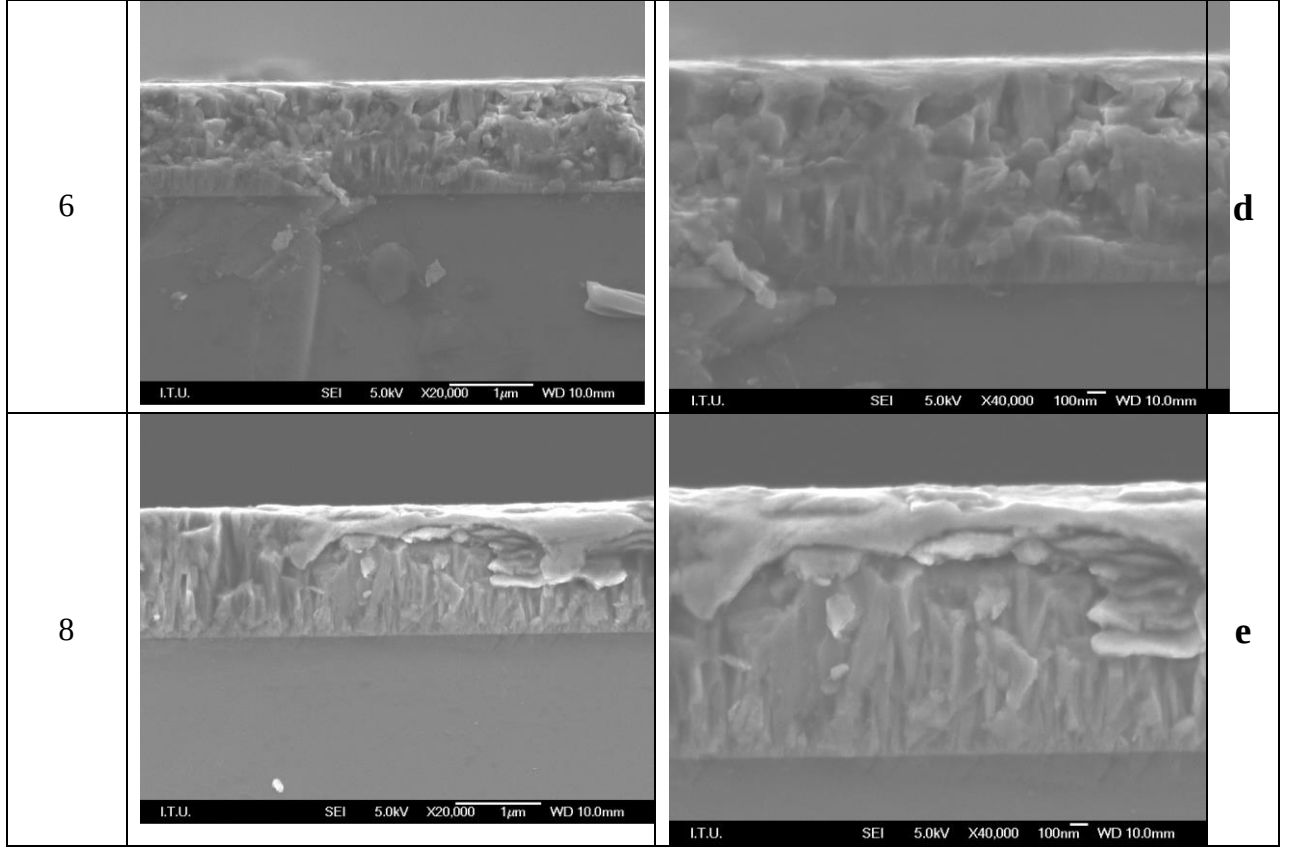
- [14]- **Bunshah, R E**, 2001, Handbook of hard coatings – deposition technologies properties and applications, pp. 108-229, Noyes Publications, New Jersey.
- [15]- **Göss, D, Franch, P., Zywitzky, Mdes, T., Kinkenber, S and Gottfried, C**, 2005, Photocatalytic titanium dioxide thin films prepared by reactive pulse magnetron sputtering at low temperature, Surface & Coating Technology, Article in Press.
- [16]- **Myagi, T, Kamei, M, Ogawa, T, Mitsuhashi, T, Yamazaki, A and Sato, T**, 2003, Pulse mode effect on crystallization temperature of titanium dioxide films in pulse magnetron sputtering Thin Solid Films, **442**, 32-35.
- [17]- **Yan, P, Yang, S, Li, B and Chen, X**, 1995, Room temperature synthesis of cubic boron nitride films by pulse high energy density plasma, Journal of Crystal Growth, **148**, 232-235.
- [18]- **Sokoowsky, M, Sokoowska, A, Michalski, A, Romanowski, Z, Rusek-Mazurek, A and Woronowski, M**, 1981, The deposition of thin films of materials with high melting points on substrates at room temperature using the pulse plasma method, Thin Solid Films, **80**, 249-254.
- [19]- **Myagawa, Y, Ikeyama, M, Myagawa, S and Nakadate, H**, 2003, Computer simulation of plasma immersed ion implantation and deposition with bipolar pulses, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms, **206**, 767-771.
- [20]- **Wölzel, T, Dunger, T, Kupfer, H and Richter, F**, 2005, Studies of the temporal behavior of pulsed magnetron deposition discharges, Surface & Coating Technology, Article In Press.
- [21]- **Gautier, C, Moussaoui, H, Hstner, F and Machet, J**, 1996, Comparative study of mechanical and structural properties of CrN films deposited by d.c. magnetron sputtering and vacuum arc evaporation, Surface & Coating Technology, **86-87**, 254-262.
- [22]- **Gautier, C and Machet, J**, 1997, Study of growth mechanism of chromium nitride films deposited by vacuum arc evaporation, Thin Solid Films, **295**, 43-52.
- [23]- **Subramanian, C, Strafford, T P, Wilks, T P and Ward, L P**, 1996, On the design of coating systems: metallurgical and other considerations, Journal of Materials Processing Technology, **56**, 385-197.
- [24]- **Han, Z, Tian, T, Lai, Q, Yu, X and Li, G**, 2003, Effect of n_2 partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputted CrN films, Surface & Coating Technology, **162**, 189-193.
- [25]- **Oden, M, Alner, J and Hakansson, G**, 1999, The effect of bias voltage and annealing on the microstructure and residual stress of arc-evaporated Cr-N coatings, Surface & Coating Technology, **120-121**, 272-276.

- [26]- **Yung M.J., Nam K.H., Yung Y.N. and Han, J. G.**, 2003, Nucleation and growth behavior of chromium nitride film deposited on various substrates by magnetron sputtering, *Surface & Coating Technology*, **171**, 59-64.
- [27]- **Oden, M., Åner, L., Håkansson, G. and Olsson, M.**, 2000, Microstructure-property relationship in arc-evaporated Cr-N coatings, *Thin Solid Films*, **377-378**, 407-412.
- [28]- **Oden, M., Ericsson, C., Håkansson, G. and Ljungcrantz, H.**, 1999, Microstructure and mechanical behavior of arc-evaporated Cr-N coatings, *Surface & Coating Technology*, **114**, 39,51.
- [29]- **Kazmanlı, K.**, 1999, Mo- N kapizisel buhar biriktirme yöntemiyle üretimi ve karakterizasyon, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [30]- **Gündüz, S.**, 2002, Reaktif dc magnetron sıçratma ile İTO üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31]- **Cunha, L., M., Andritschky, Hschow K. and Wang, Z.**, 1999, Microstructure of Cr Ncoatings produced by pvd techniques, **355-356**, 465-471.
- [32]- **Barata, A., Cunha and Mura, C.**, 2001, Characterization of chromium nitride films produced by pvd techniques, *Thin Solid Films*, **398-399**, 501-506.
- [33]- NGL Cleaning Technology SA Katalogları, 1995-1996, İsviçre.
- [34]- **Yukimura, K., Sano, M., Teramoto, T. and Maruyama, T.**, 2000, The effect of plasma density on the deposition and ion implantation to the material with three different topologies in metal d.c. plasma-based ion implantation, *Surface & Coating Technology*, **131**, 98-101.

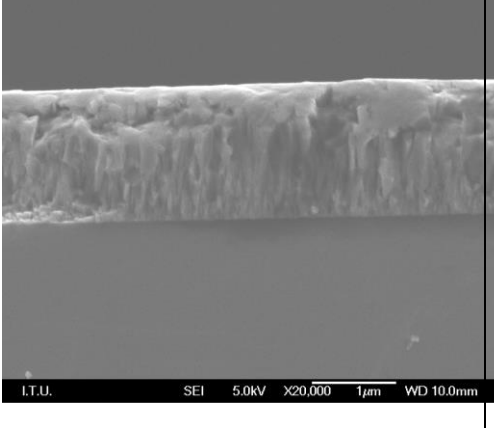
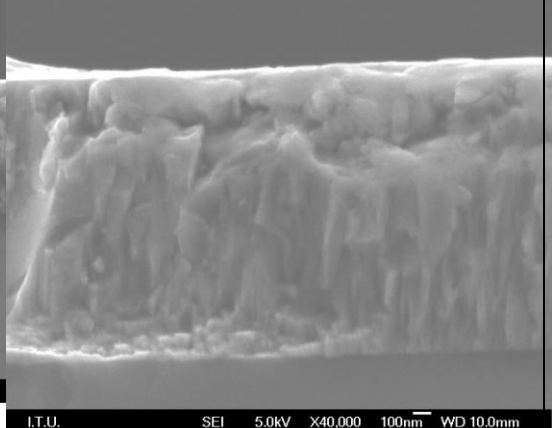
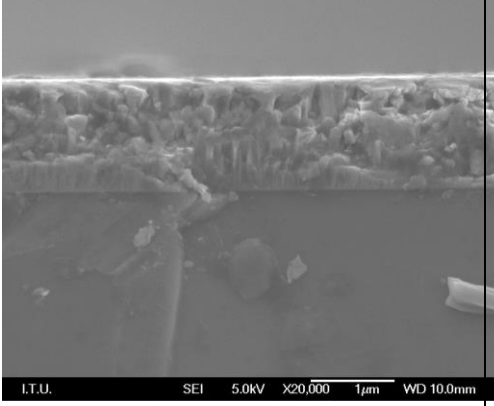
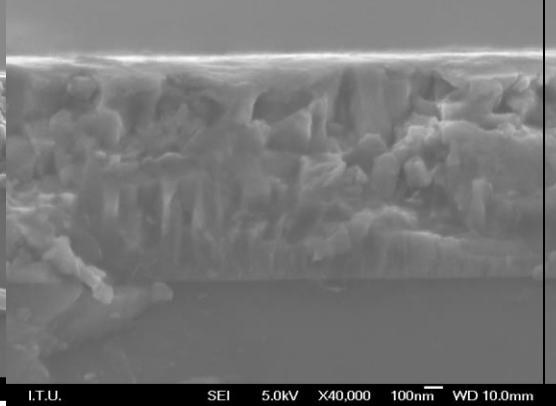
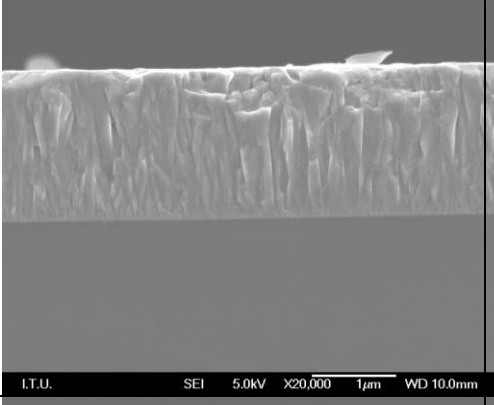
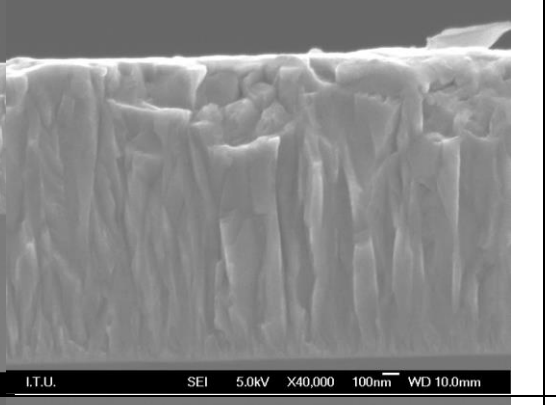
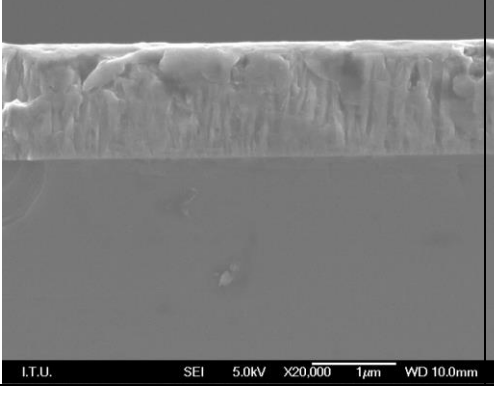
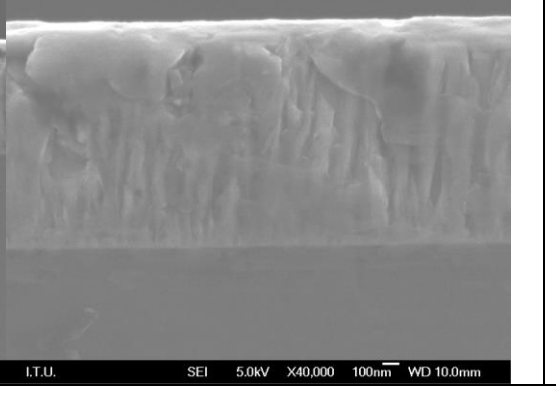
EKLER

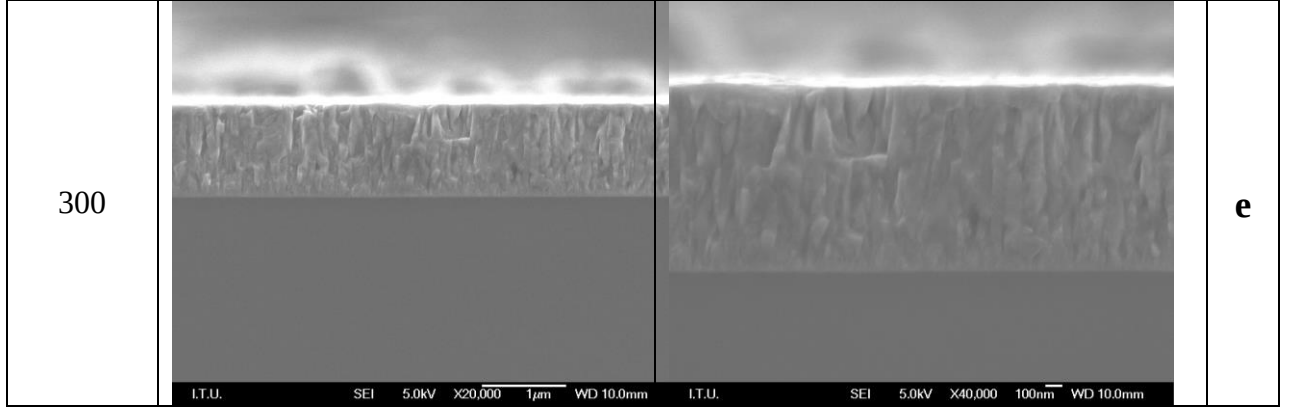
Ek- A Kırık Yüzey Fotoğrafları

Azot Kısmı Basıncı (m Torr)	20.000 Büyütme	40.000 Büyütme	
0.5			a
2			b
4			c



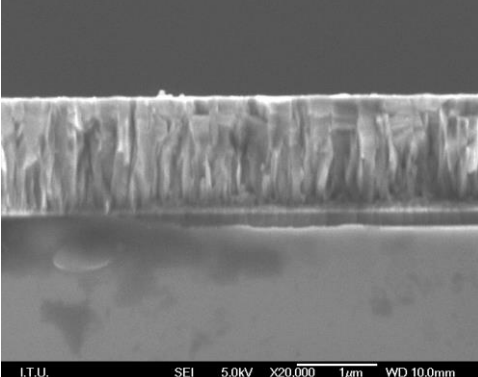
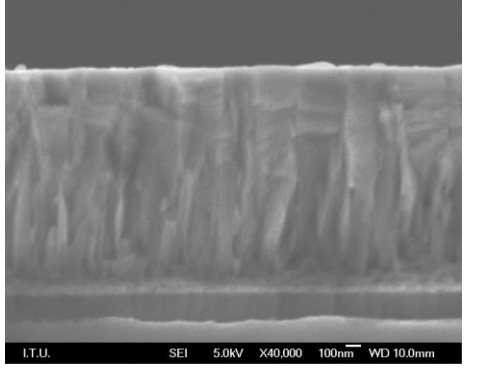
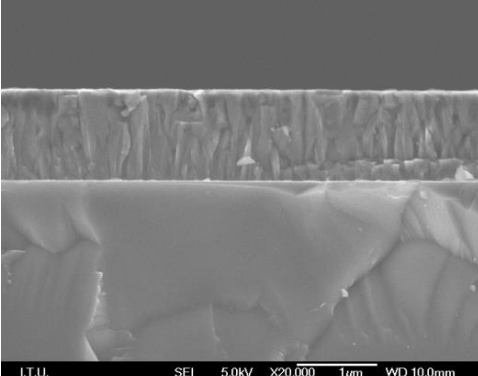
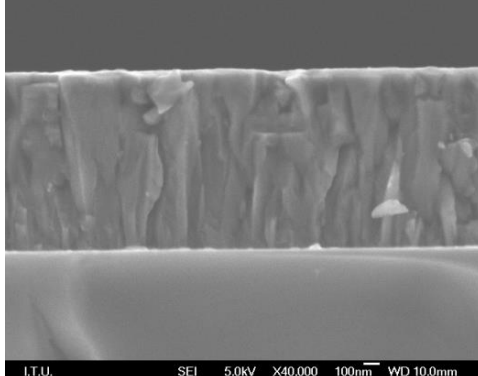
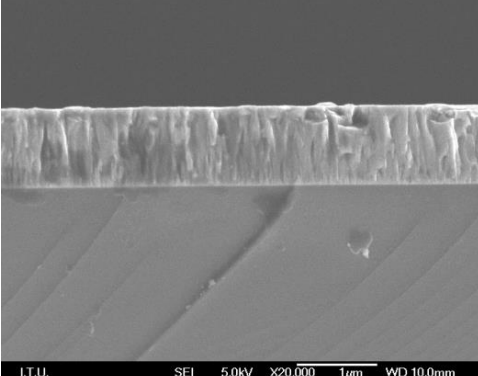
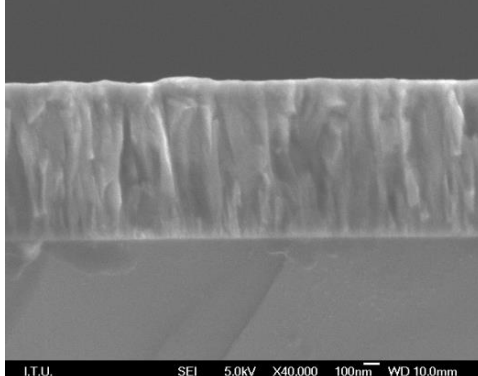
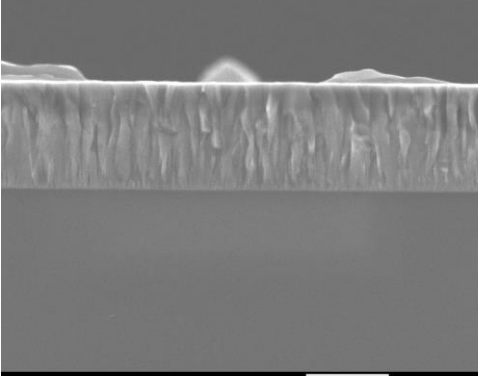
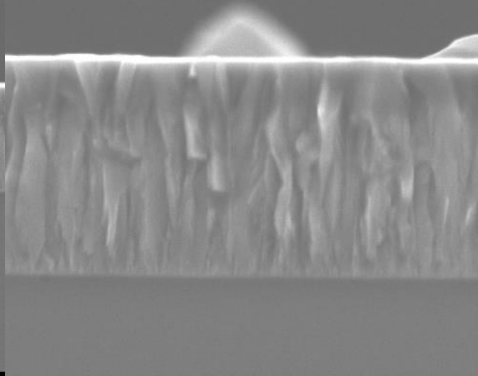
Şekil A1: 100 V DC Basıltajında Üretilen Kaplamaların Azot Kısını Basıncına Bağlı Kırık Yüzey Analizleri. a) 0.5 mtorr, b) 2 mtorr, c) 4 mtorr, d) 6 mtorr, e) 8 mtorr

DC Bas Voltajının Etkisi (V)	20.000 Büyütme	40.000 Büyütme	
25			a
100			b
150			c
200			d



Şekil A2: $P_{N_2} = 6$ mtorr’da Üretilen Kaplamaların DC Bias Voltajına Bağlı Kırık Yüzey Analizleri.

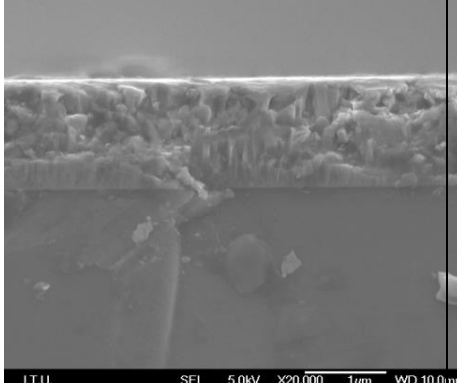
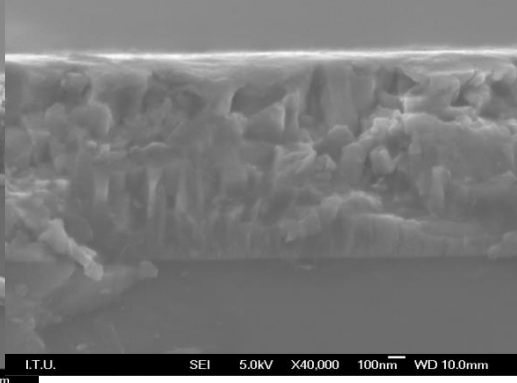
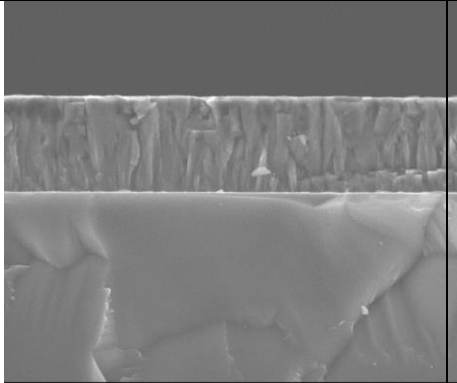
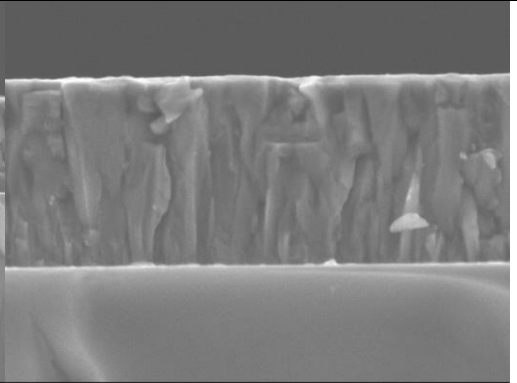
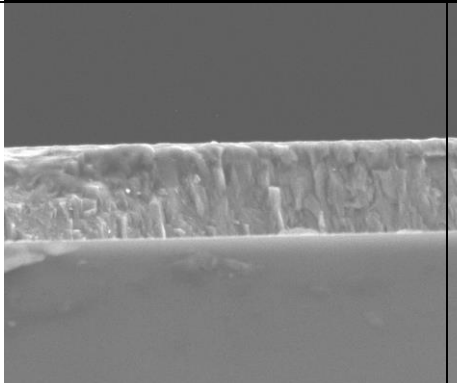
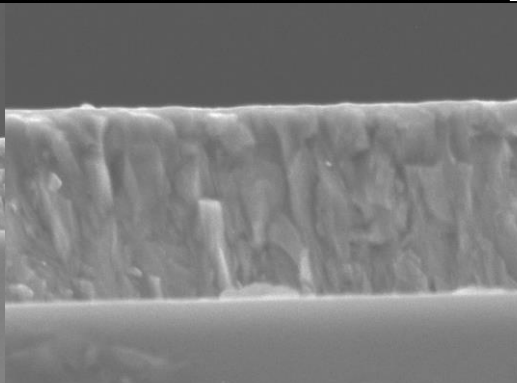
a) 25 V b) 100 V c) 150 V d) 200 V e) 300 V

Uni pol ar Pulse Bas Voltajı n n Et lisi (V)	20.000 Büyüt me	40.000 Büyüt me	
100			a
150			b
200			c
300			d

Şekil A3: $P_{N_2}=6$ mtorr, $f=30$ kHz, $V_{ef}+=0$ V da Üretilen Kaplamaların Uni pol ar Pulse Bas Voltajına Bağlı Kırık Yüzey Analizleri.
a) 100 V b) 150 V c) 200 V d) 300 V

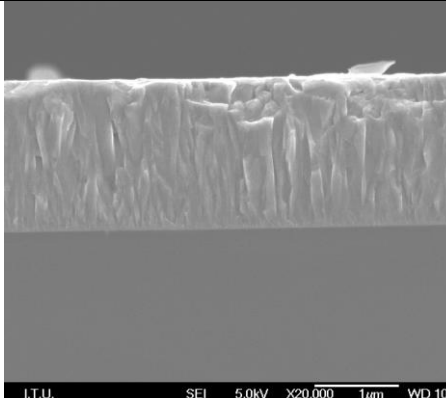
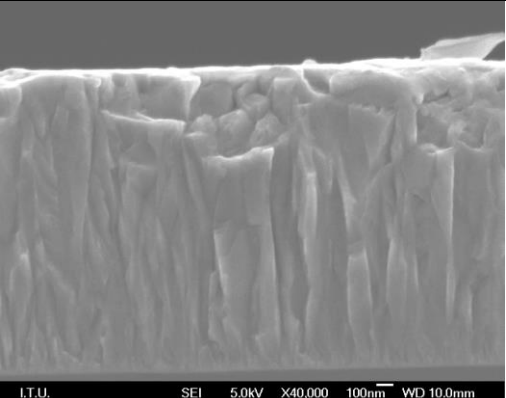
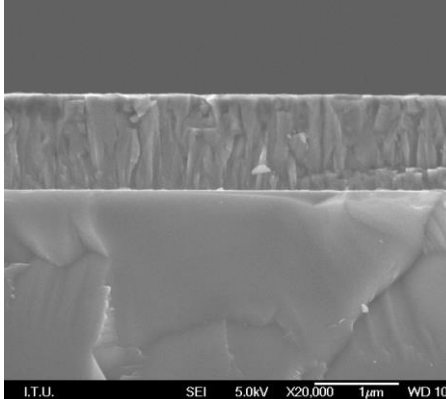
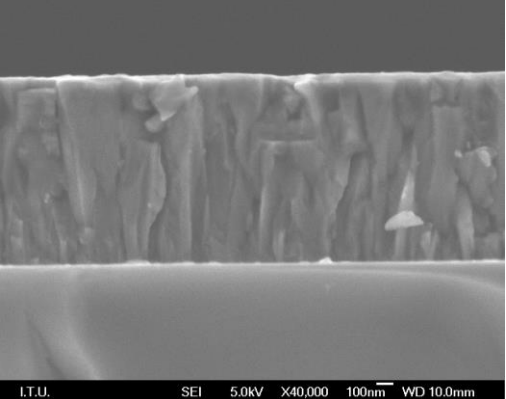
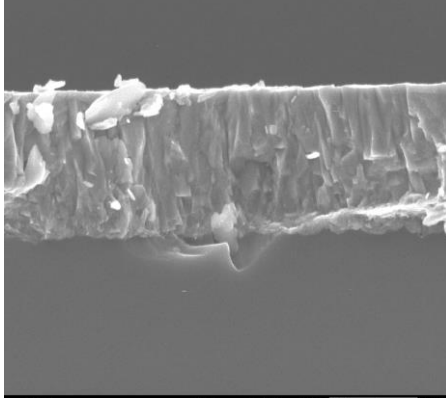
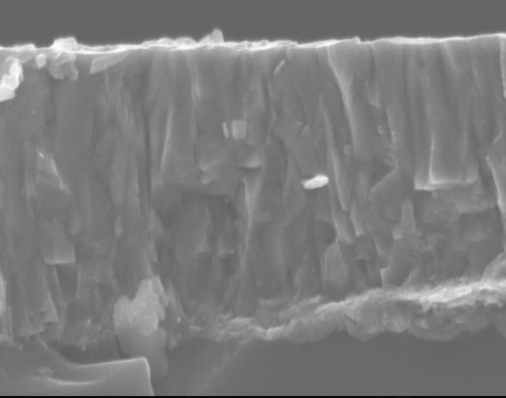
Asimetrik Bipolar Pulse Bias Voltajının Etkisi (V)	20.000 Büyütme	40.000 Büyütme	
100			a
150			b
200			c
300			d

Şekil A4: $P_N=6$ mtorr, $f=30$ kHz, $V_{ef}=+10$ V da Üretilen Kaplamaların Asimetrik Pulse Bias Voltajına Bağlı Kırk Yüzey Analizleri.
a) 100 V, b) 150 V, c) 200 V, d) 300 V

100 V	20.000 Büyütme	40.000 Büyütme	
DC			a
Uni polar Pulse			b
Asimetrik Bipolar Pulse			c

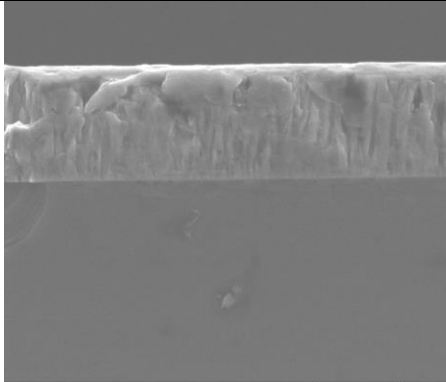
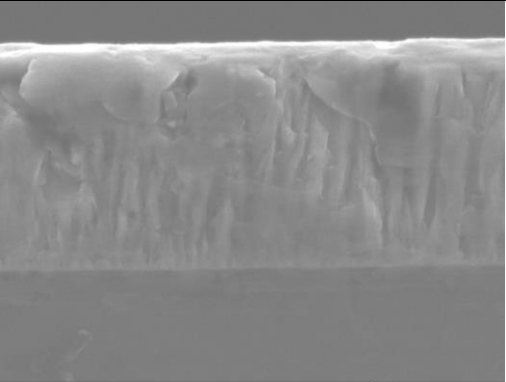
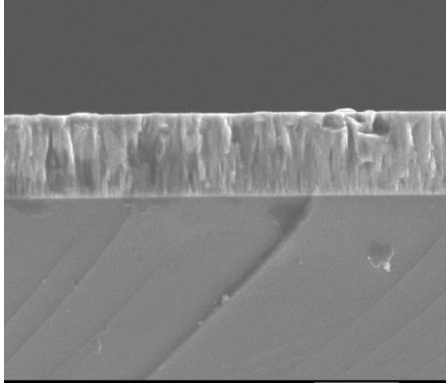
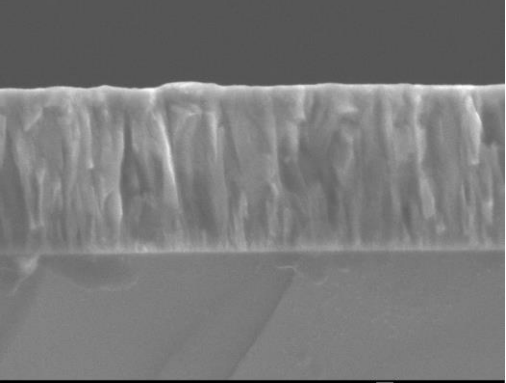
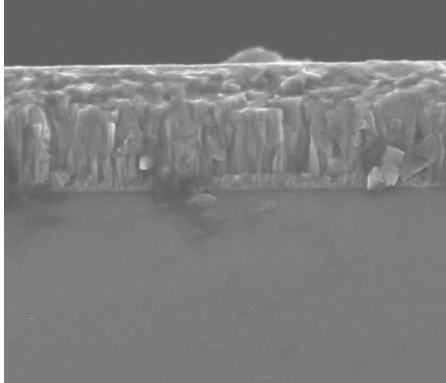
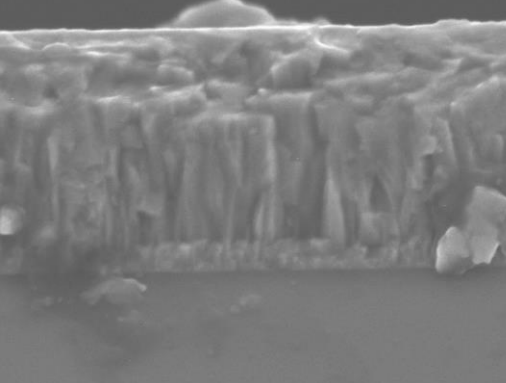
Şekil A5: $P_{N_2}=6$ mtorr, 100 V ta Değişik Bas Modlarında Üretilen Kaplamaların Kırık Yüzey Analizleri.

a) DC, b) Uni polar Pulse, c) Asimetrik Bipolar Pulse

150 V	20.000 Büyütme	40.000 Büyütme	
DC			a
Uni polar Pulse			b
Asimetrik Bipolar Pulse			c

Şekil A6: $P_{N_2}=6$ mtorr, 150 V ta Değişik Bas Modlarında Üretilen Kaplamaların Kırık Yüzey Analizleri.

a) DC, b) Uni polar Pulse, c) Asimetrik Bipolar Pulse

200 V	20. 000 Büyüt me	40. 000 Büyüt me	
DC			a
Uni pol ar Pulse			b
Asi metrik Bi pol ar Pulse			c

Şekil A7: $P_{N_2}=6$ mtorr, 200 V ta Değişik Bas Modlarında Üretilen Kaplamaların Kırık Yüzey Analizleri.

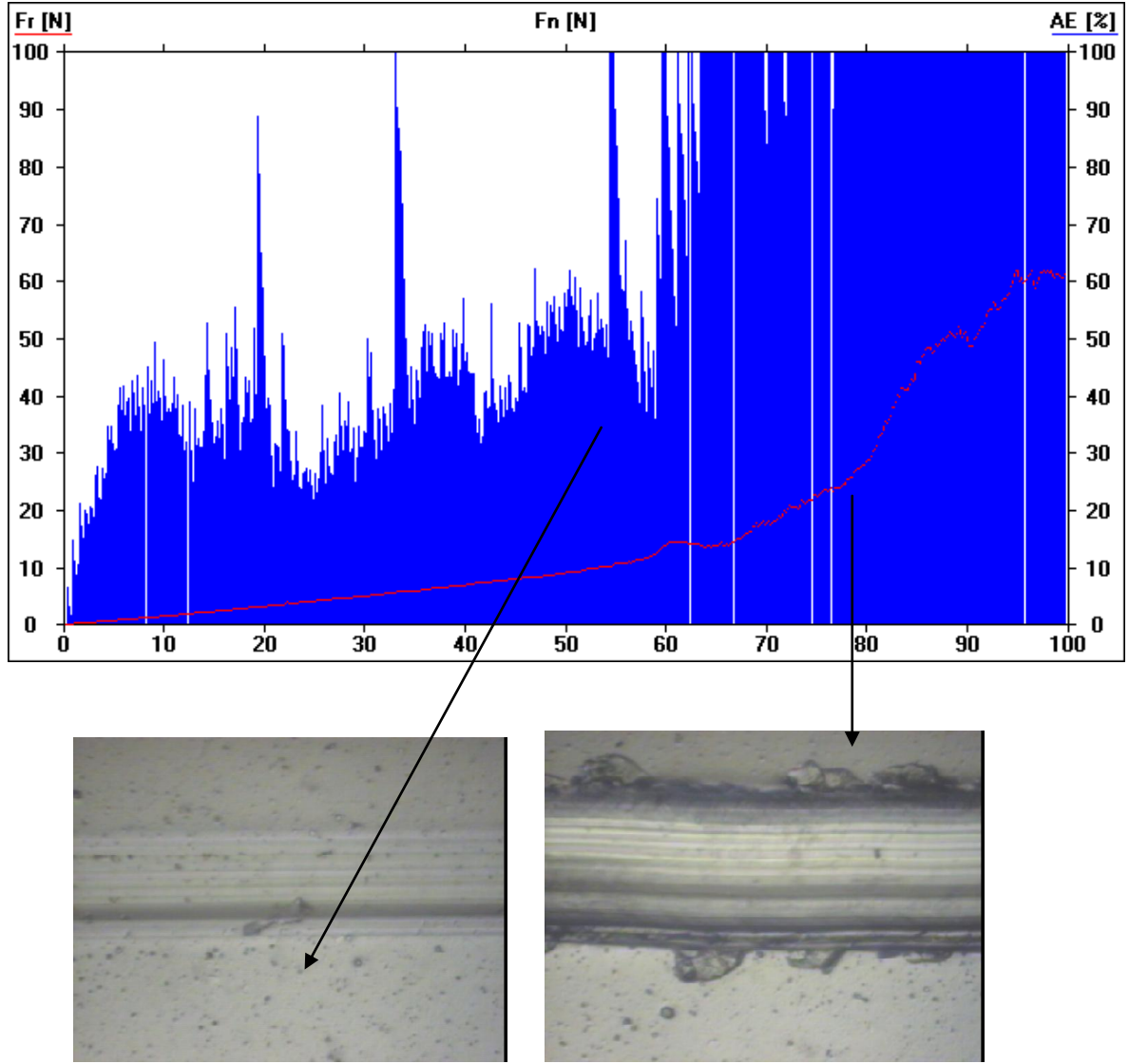
a) DC, b) Uni pol ar Pulse, c) Asi metrik Bi pol ar Pulse

300 V	20.000 Büyütme	40.000 Büyütme	
DC			a
Uni polar Pulse			b
Asimetrik Bipolar Pulse			c

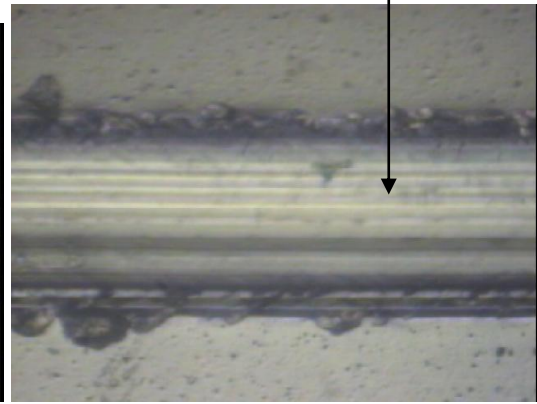
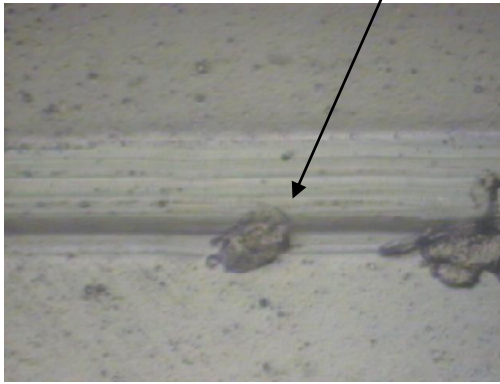
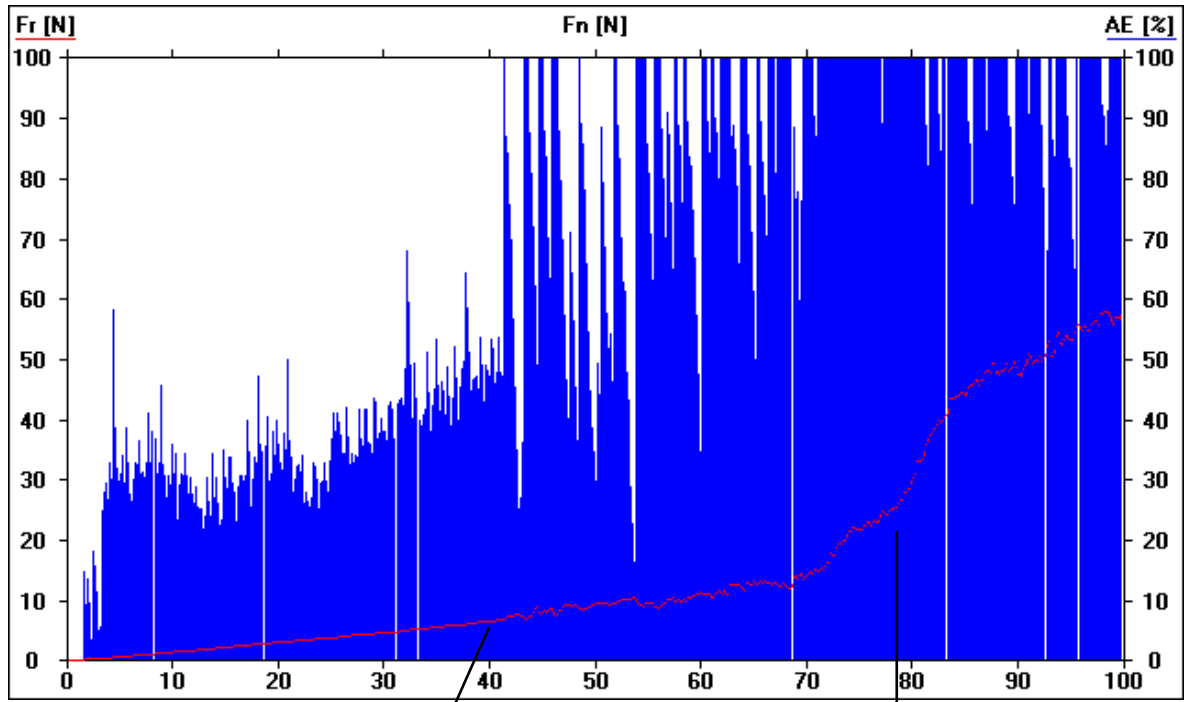
Şekil A8: $P_{N_2}=6$ mtorr, 300 V ta Değişik Bas Modlarında Üretilen Kaplamaların Kırık Yüzey Analizleri.

a) DC, b) Uni polar Pulse, c) Asimetrik Bipolar Pulse

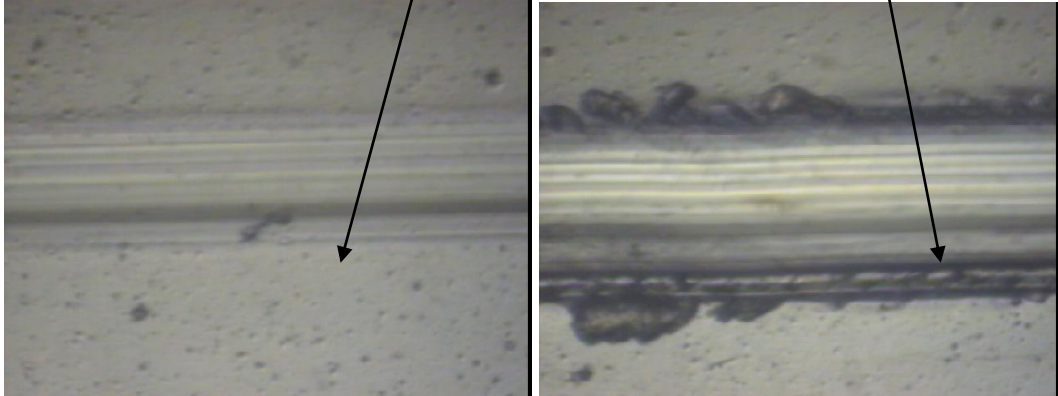
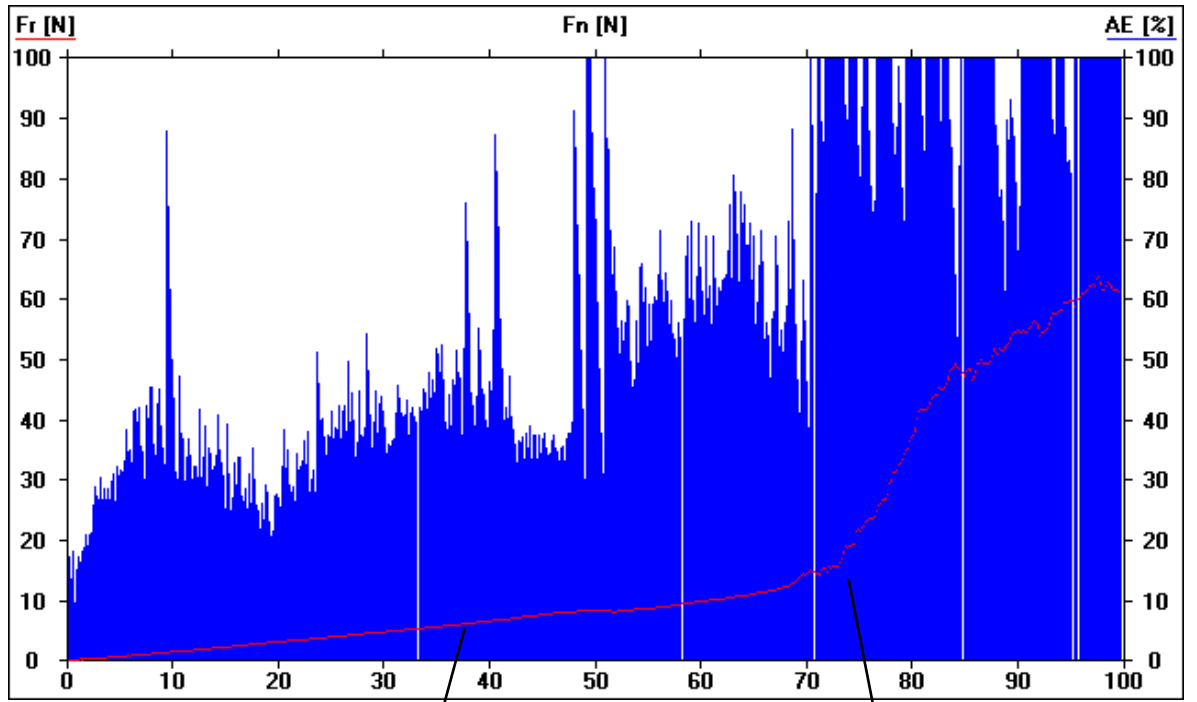
Ek- B Çizik Testi Sonuçları



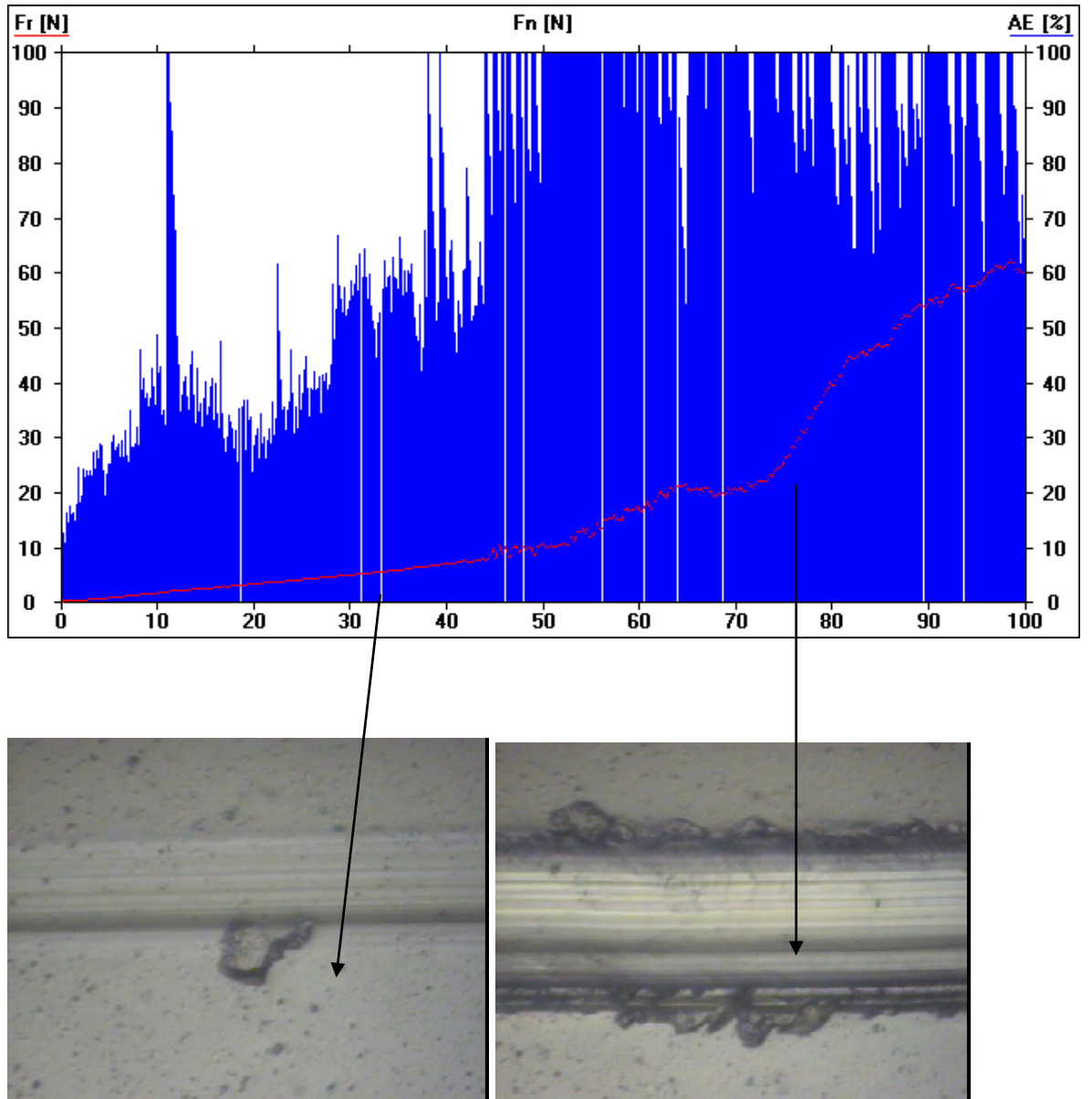
Şekil B1: 2morr (G N 1) gaz basıncında Üretilen GN Kaplamaları'nın Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



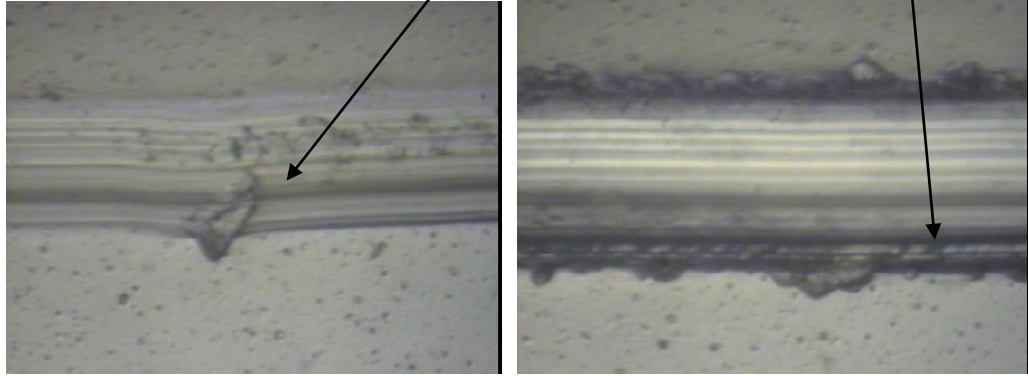
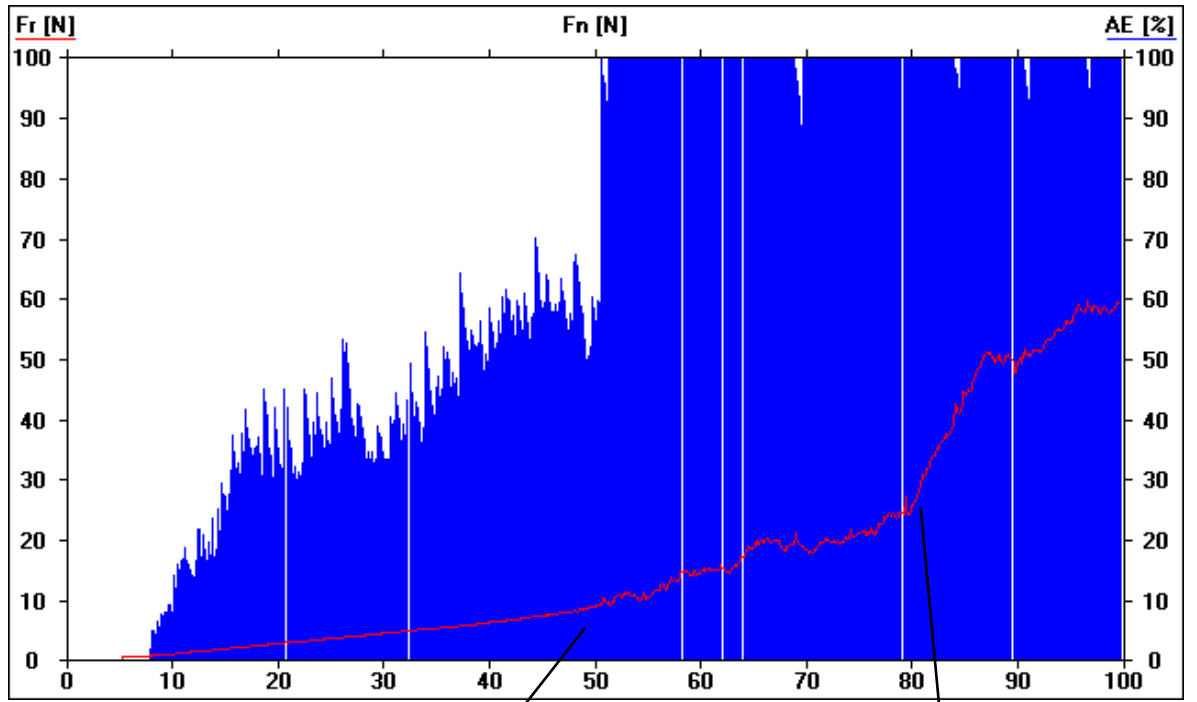
Şekil B2: 4morr ($G N_2$) gaz basıncında Üretilen GN Kaplamaları'nın Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgeleri'nin Fotoğrafları



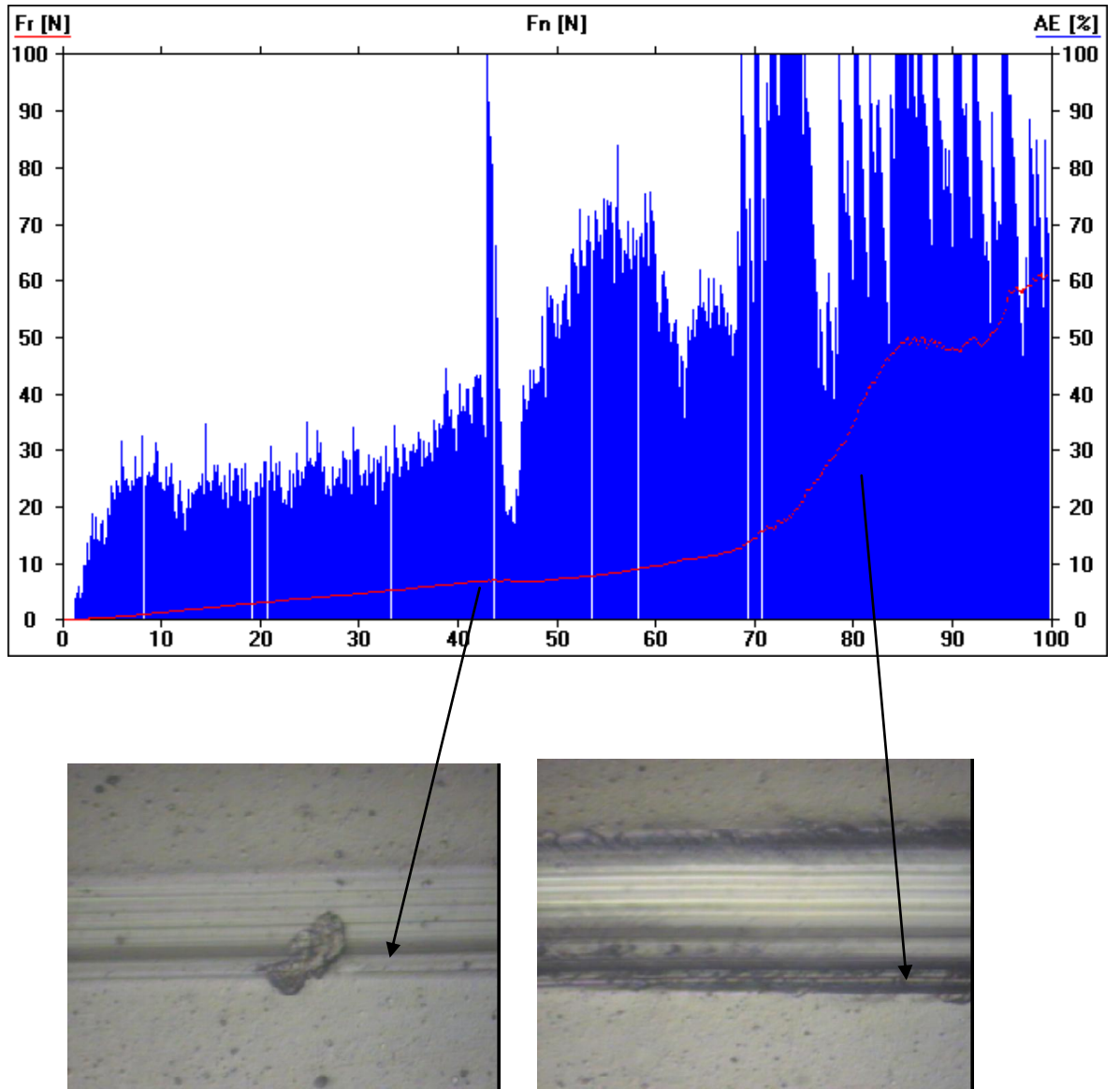
Şekil B3: 100 V ve 6m Torr (G N 3) gaz basıncında Üretilen G N Kaplamalarının Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



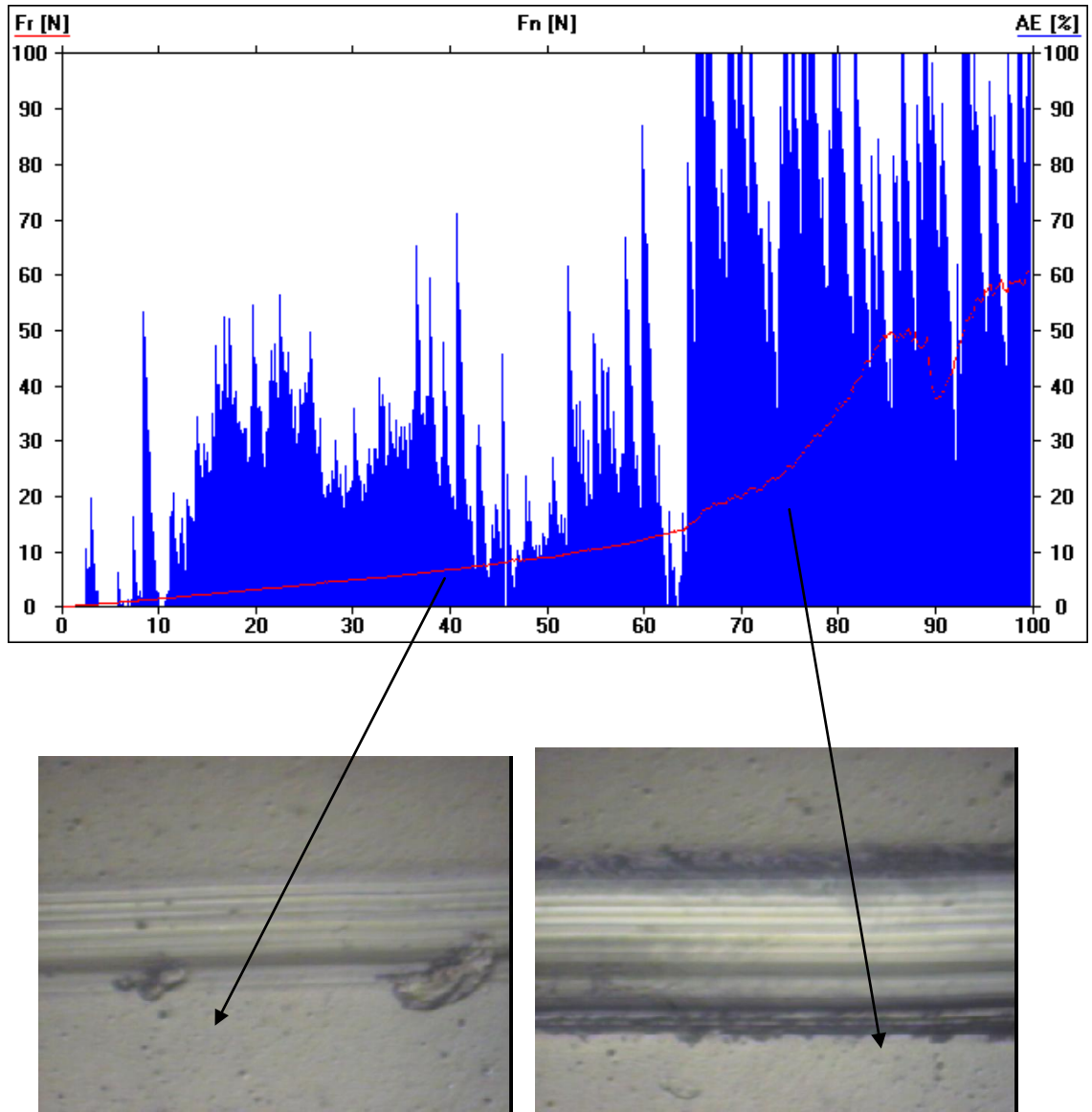
Şekil B4: 8morr (G N 4) gaz basıncında Üretilen GN Kaplamaları'nın Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



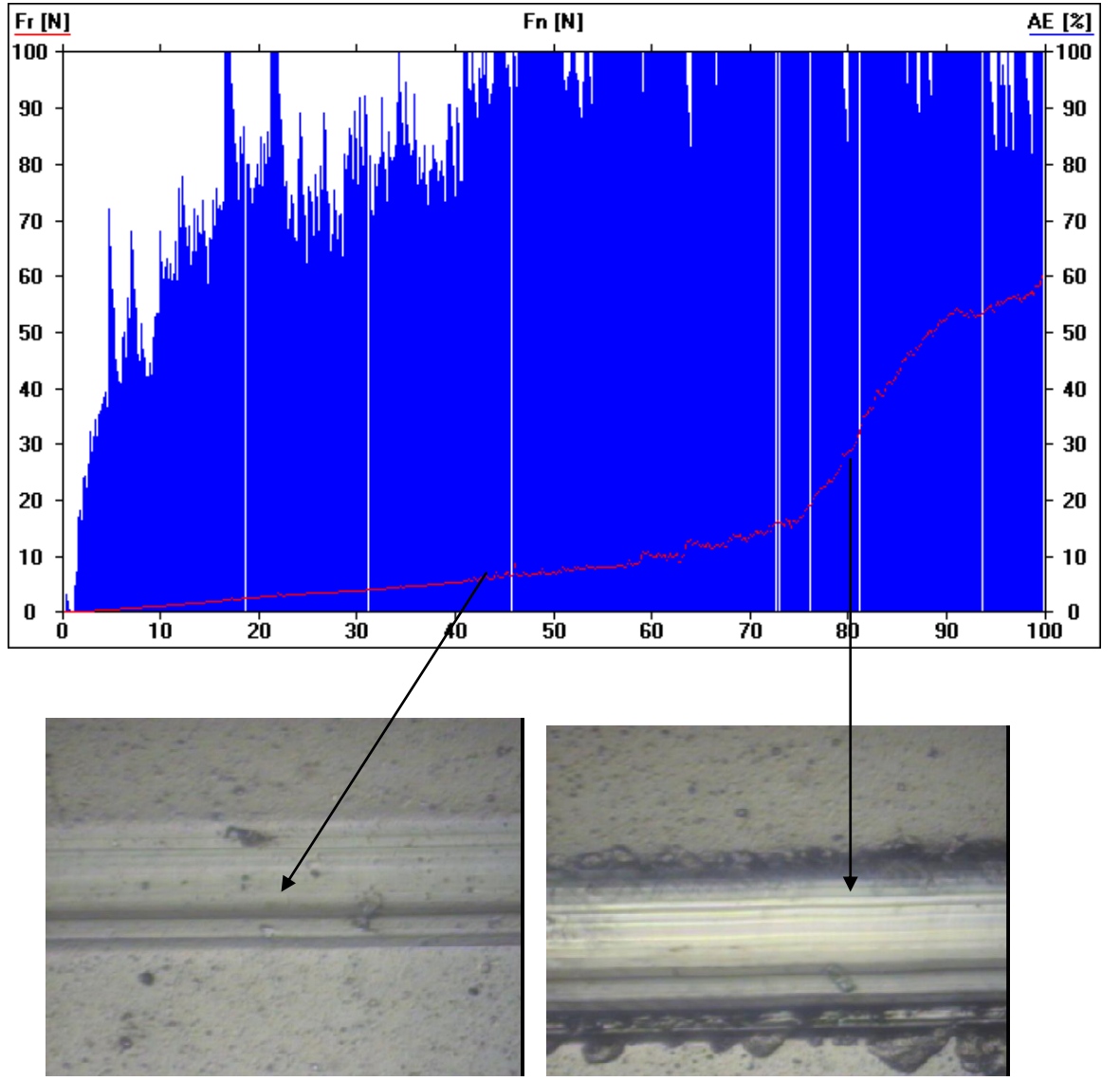
Şekil B5: 150 V (CrN 5) DC Bias Voltajında Üretilen CrN Kaplamalarının Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



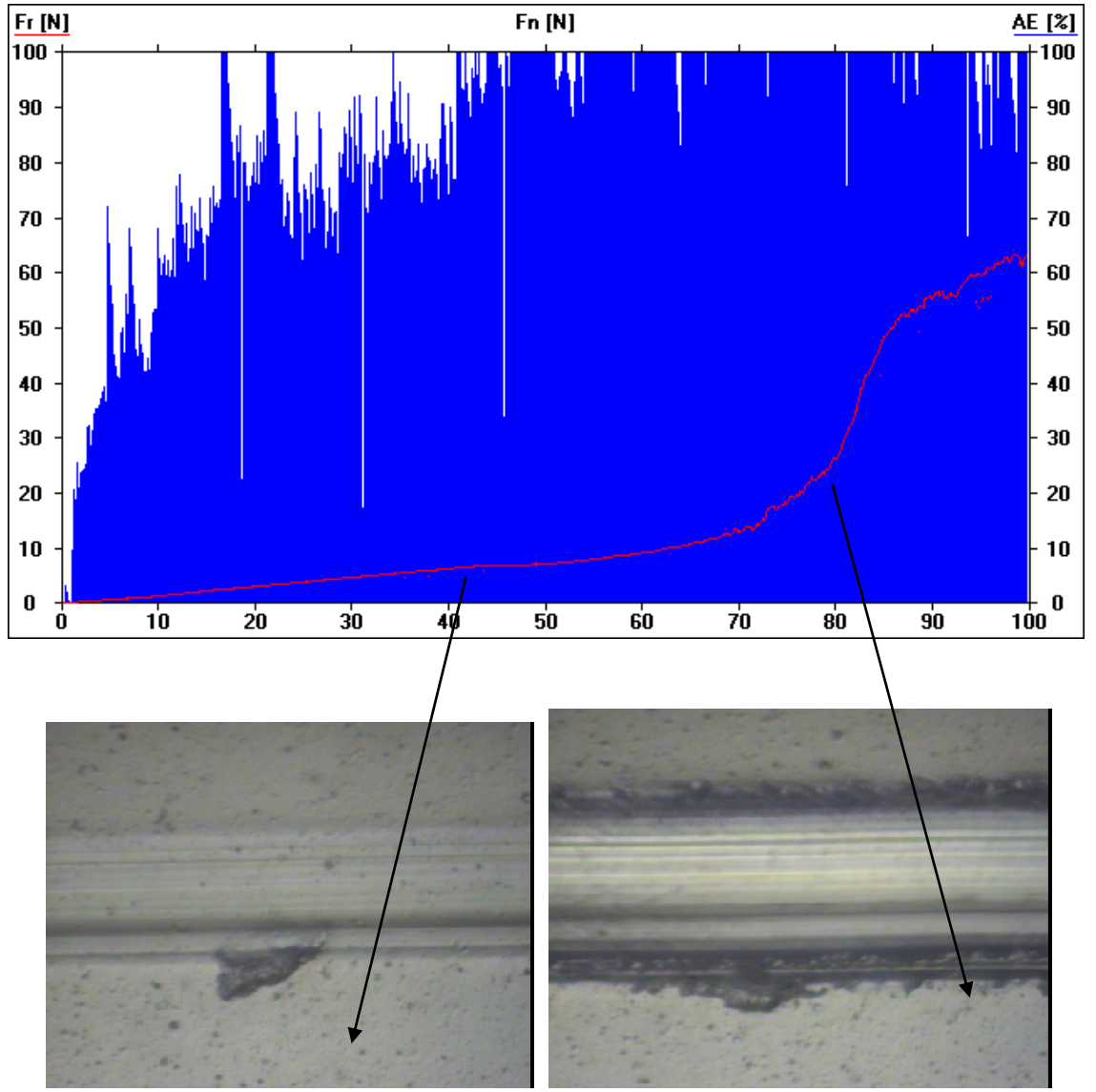
Şekil B6: 200 V (Gr N 6) DC Bias Voltajında Üretilen Cr N Kaplamalarının Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



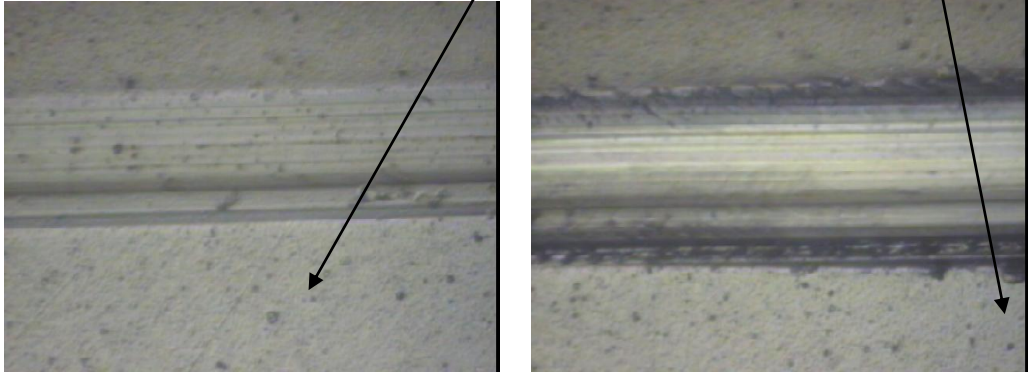
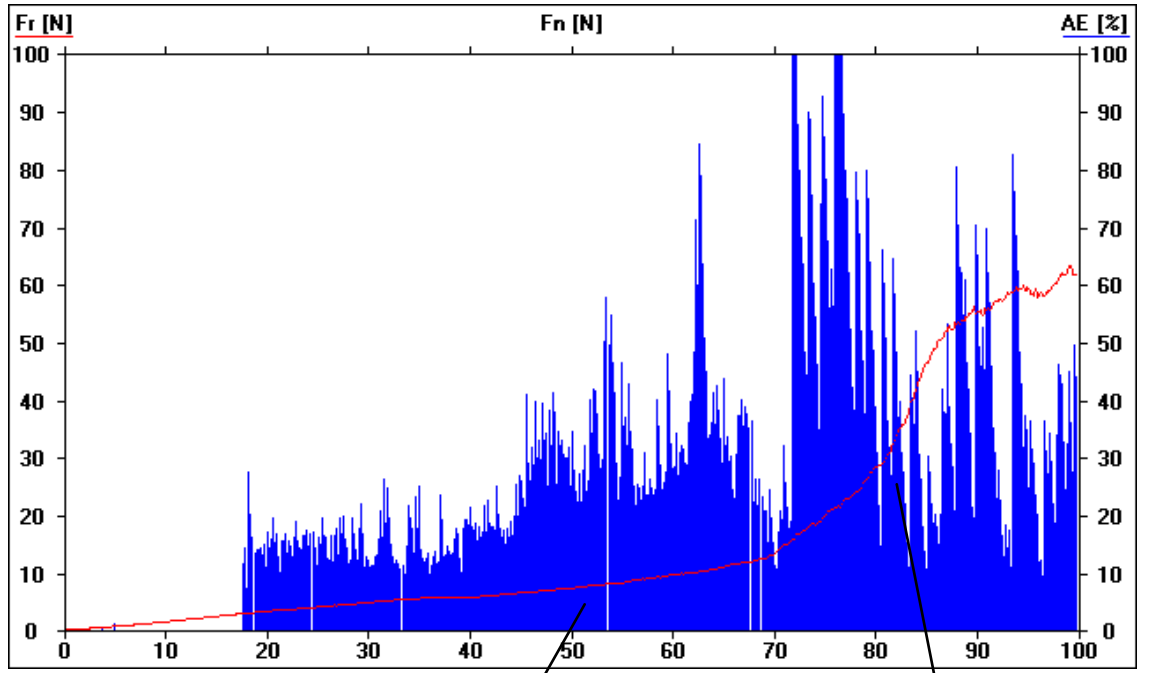
Şekil B 7: 300 V (Cr N 7) DC Bias Voltajında Üretilen Cr N Kaplamalarının Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



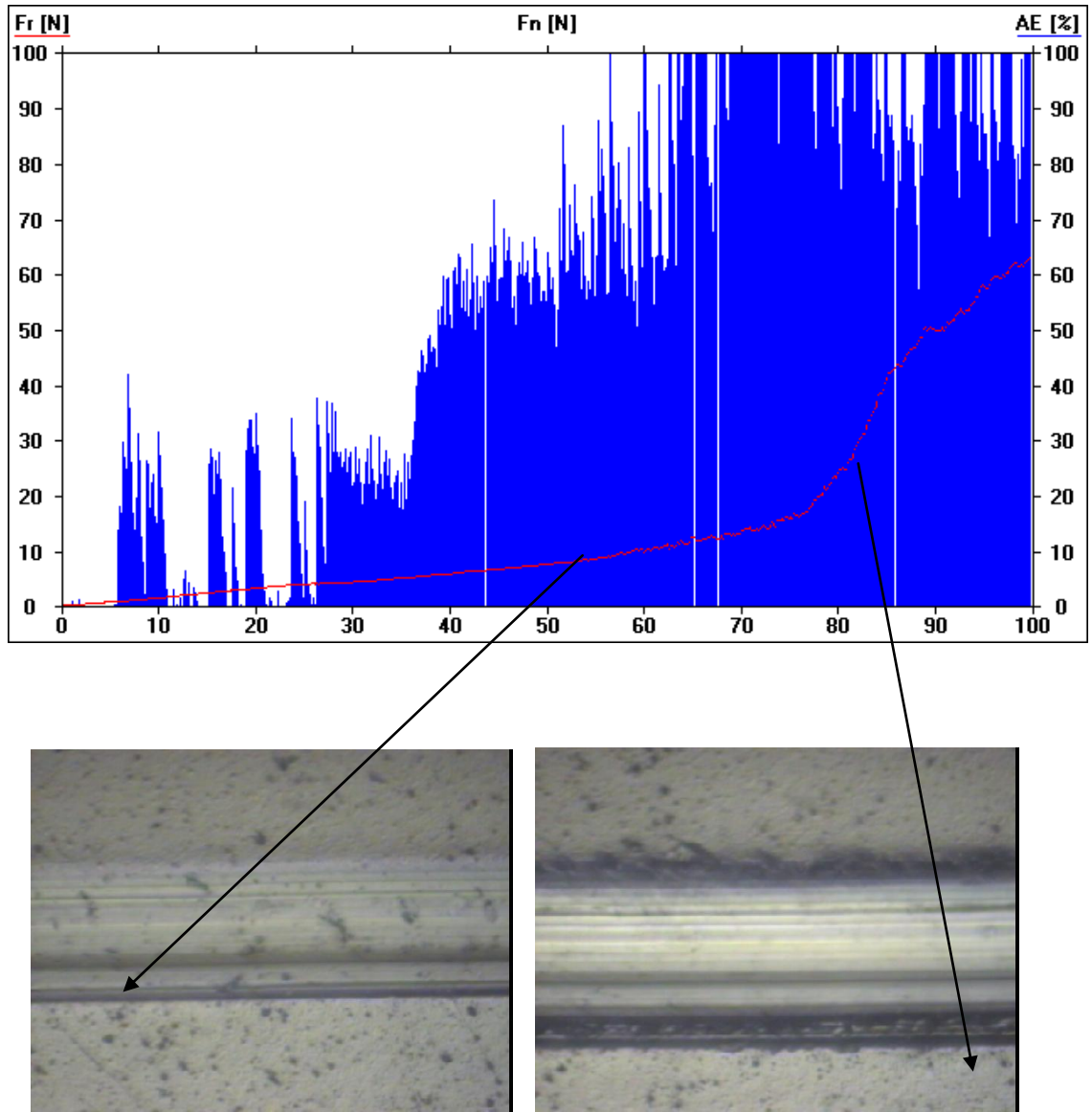
Şekil B8: 100 V (G N 8) Uni polar Pulse Voltajında Üretilen G N Kaplamaların Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



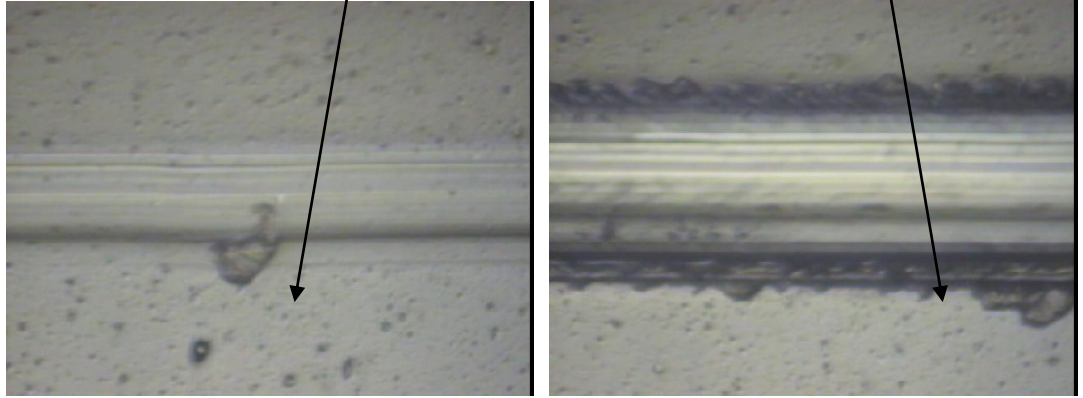
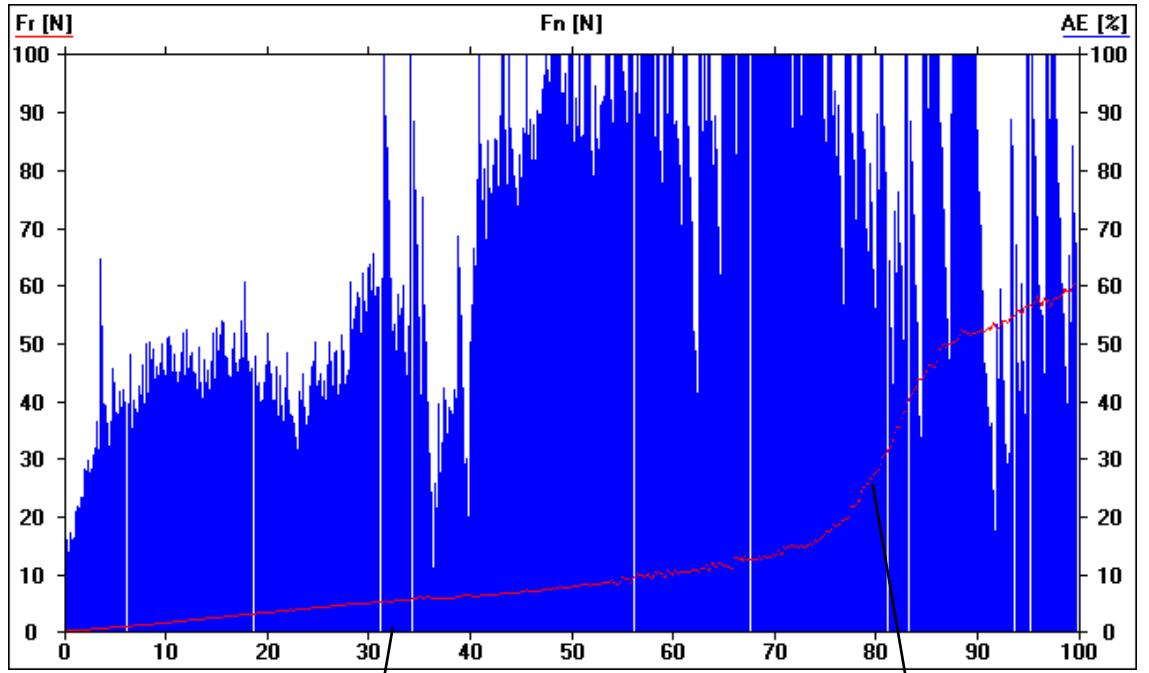
Şekil B9: 150 V (Gr N 9) Unipolar Pulse Voltajında Üretilen Gr N Kaplamaların Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



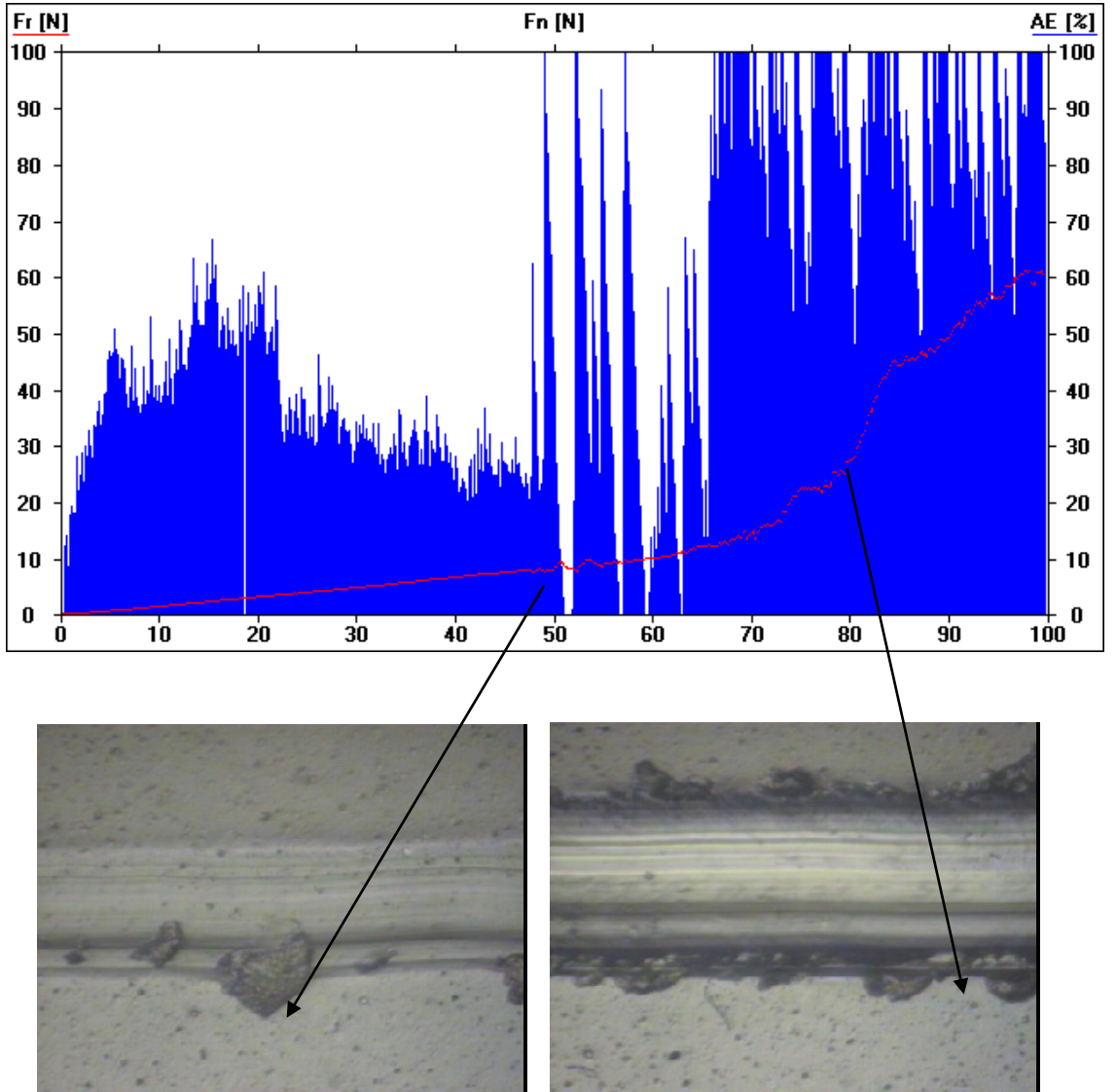
Şekil B 10: 200 V (Gr N 10) Uni polar Pulse Voltajında Üretilen Gr N Kaplamaların Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



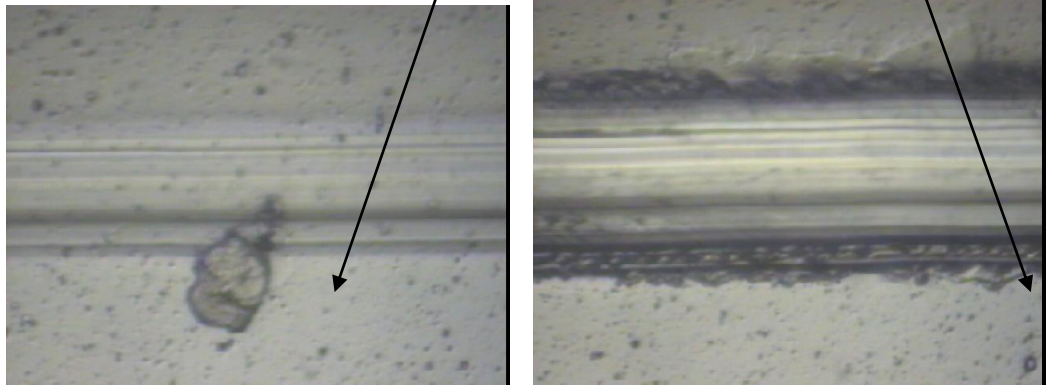
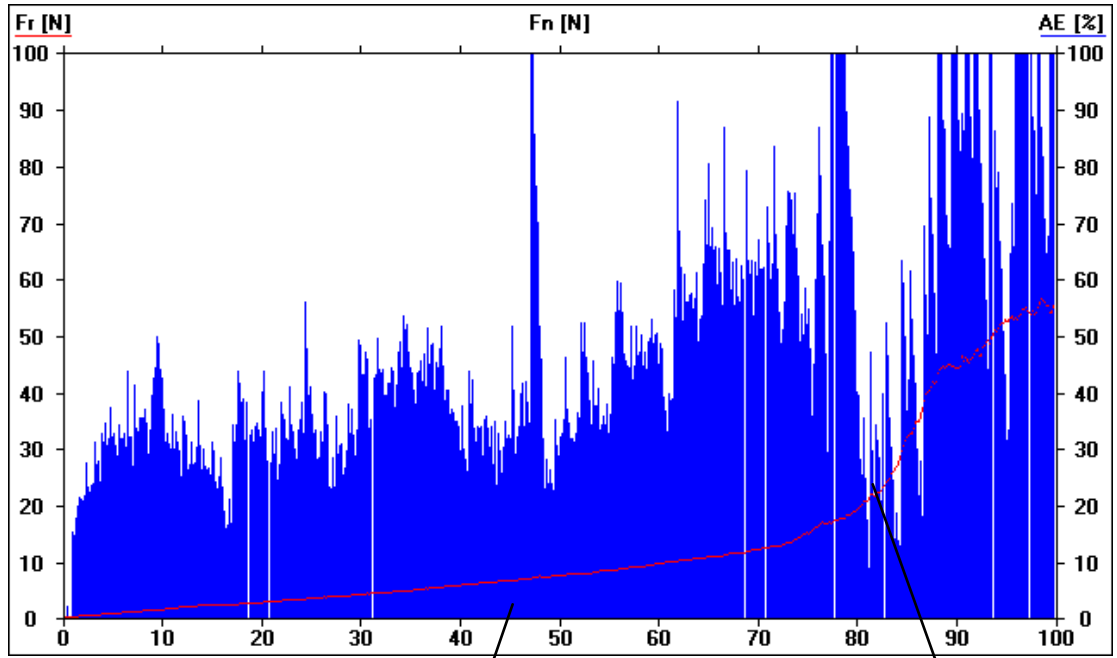
Şekil B 11: 300 V (Gr N 11) Uni polar Pulse Voltajında Üretilen Gr N Kaplamaların Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



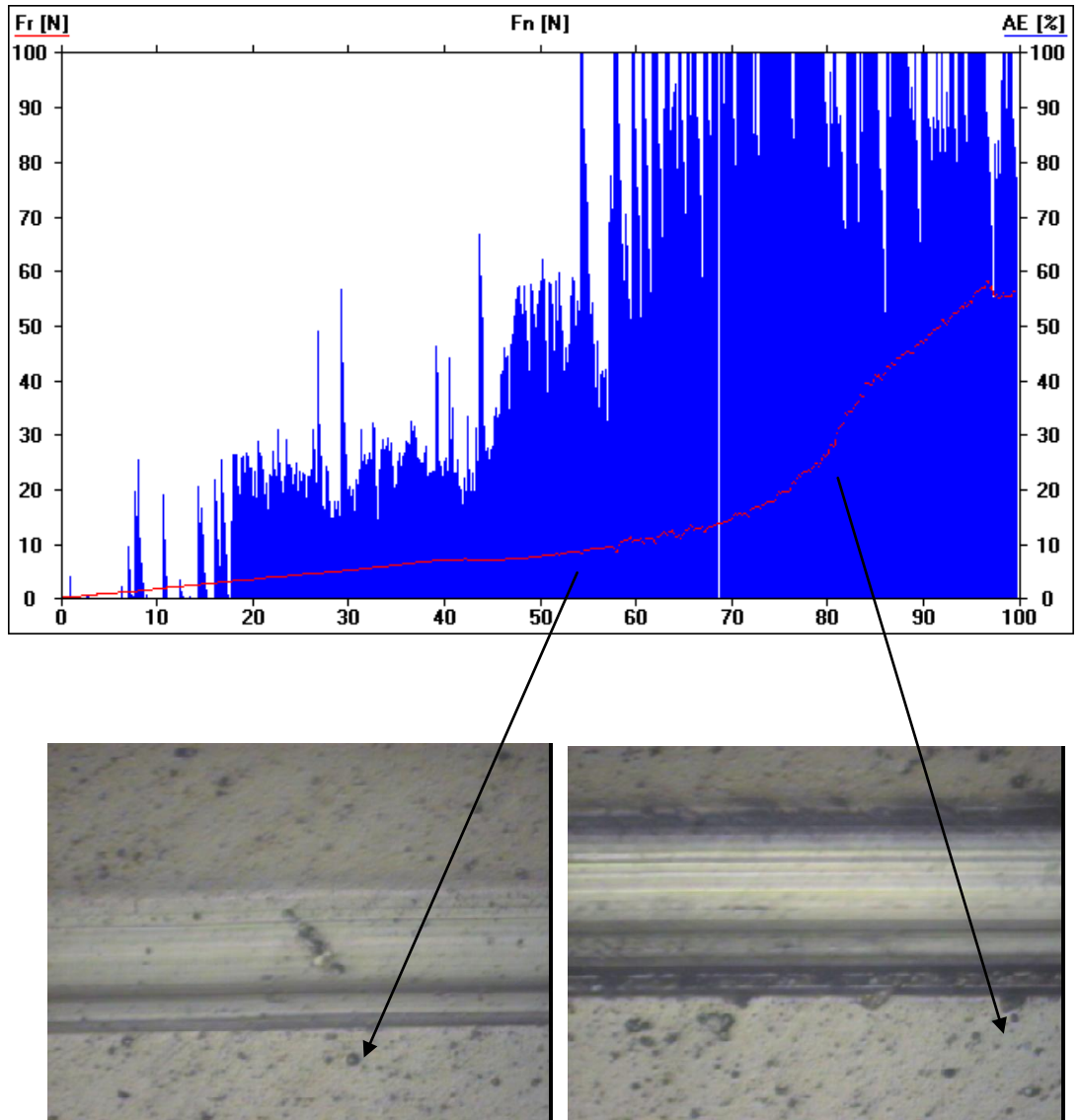
Şekil B12: 100 V Vref+ 10 Vve 30 kHz’de (G N 12) Asi metrik B polar Pulse Voltajında Üretilen G N Kaplamaların Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



Şekil B13: 150 V Vref+ 10 Vve 30 kHz’de (G N 13)Asi metrik B polar Pulse Voltajında Üretilen G N Kaplamaların Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları



Şekil B14: 200 V V_{ref}+ 10 V ve 30 kHz’de (G N 14) Asi metrik B pol ar Pulse Voltajında Üretilen G N Kapla maları n Ç z i k Testi Sonuç ları ve H at al ı B ö l g e l e r i n F o t o ğ r a f l a r ı



Şekil B 15: 300 V- $V_{ref} + 10 V$ ve 30 kHz’de (G/N-15) Asi metrik B polar Pulse Voltajında Üretilen G/N Kaplamaların Çizik Testi Sonuçları ve Hatalı Bölgelerin Fotoğrafları

ÖZGEÇMİŞ

Onur GÖZ, 2 Nisan 1980 yılında Çanakkale’de doğdu. İlkokulu Fevzi Çakmak İlköğretim Okulu’nda orta öğretim ve lise eğitimi ni Üsküdar Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girdi. Lisans programını 2003 yılında tamamladıktan sonra aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Programı ve Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Ağustos 2003 yılında TİNKAP Vakum Plazma Teknolojileri San. Tic. Ltd. Şti’nde Arge Mühendisi olarak işe başladı. Ocak 2004’te Kalite Yöneticisi görevine getirildi. Halen TİNKAP Vakum Plazma Teknolojileri San. Tic. Ltd. Şti’nde Kalite Yöneticisi olarak çalışmaktadır.