

**NbN-Cu NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Sina ROUHI

**Yüksek Lisans Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK
2014**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NbN-Cu NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sina ROUHI

NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

NbN-CU NANOKOMPOZİT KAPLAMALARININ ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK danışmanlığında, Sina ROUHI tarafından hazırlanan bu çalışma 10/1/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

İmza :

Üye: Doç. Dr. Ersin ARSLAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ferhat BÜLBÜL

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NbN-Cu NANOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Sina ROUHI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

Geçiş metallerin nitrürlerinden oluşan sert seramik kaplamalar, üstün mekanik özellikleri, yüksek korozyon dayanımı, yüksek aşınma dirençleri ve kimyasal olarak kararlı yapıları nedeni ile endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda nitrür kaplamalara ilave edilen yumuşak fazlar yardımıyla, kaplamaların mekanik özelliklerini iyileştirme konusunda oldukça yoğun çalışmalar vardır. Az miktarda yumuşak metal ilavesi, kaplamaların büyüme morfolojilerini değiştirerek üstün mekanik özelliklere sahip, nanokompozit yapıların oluşumuna neden olmaktadır.

Literatürde NbN kaplamalar üzerine, özellikle üstün süper iletkenlik özellikleri konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. NbN kaplamaların mekanik özellikleri ve sürtünme aşınma dirençleri üzerine ise son yıllarda yapılan birkaç çalışma vardır.

Bu çalışmada NbN ve NbN yapısına bakır ilavesi ile elde edilen NbN-Cu kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. Düşük bakır içeren NbN-Cu kaplamalar, katkısız NbN kaplamalarla kıyaslandığında, sertlik ve aşınma dayanımlarında önemli artış olduğu saptanmıştır. Yüksek miktarlarda bakırı ilavesinin ise kaplamaların mekanik özellikleri ve beraberinde de sürtünme-aşınma özelliklerini olumsuz etkilediği gözlenmiştir.

2014, 63 sayfa

Anahtar Kelimeler : Niyobyum–nitrür, Bakır, Nanokompozit, Kaplama

ABSTRACT

Master Thesis

THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NbN-Cu NANOCOMPOSIT COATINGS

Sina ROUHI

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanotechnology

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK

Transition metal nitrides thin films are widely used in industry because of their superior mechanical properties, higher corrosion resistance and chemical inertness.

There are many studies on the improving of mechanical properties of coatings by adding of soft phases into nitride coatings recently. Adding small amount of soft metals causes forming of nanocomposite structures by changing of growing morphologies of coatings.

Many studies have been carried out on the NbN coatings because of their super conductivity properties. Only a few studies were reported on mechanical properties and friction-wear behavior of the NbN coatings lately.

In the present study, mechanical and tribological properties of pure NbN and NbN-Cu coatings were investigated. NbN-Cu coatings in small amount of copper have significant increase in hardness and wear resistance compared with pure NbN coatings. On the contrary, adding copper in higher amount affected both mechanical and tribological properties negatively.

2013, 63 pages

Keyword : Nanocomposite, Magnetron sputtering, PVD, Niobium- Nitride

TEŞEKKÜR

Bu tezi çalışmasında ihtiyaç duyduğum her türlü bilgi ve desteği benden esirgemeyerek, her an yanımda olan tez yöneticim ve değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK'e sonsuz teşekkür ederek, kişisel ve akademik hayatta kendisine sağlıklar ve başarılar diliyorum.

Ayrıca her türlü laboratuvar imkânları sağlayan, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU ve İstanbul Teknik üniversitesinde Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve ihtiyaç duyulan malzeme temini konusunda desteklerini esirgemeyen Sarkuysan A.Ş.'ne teşekkürlerimi arz ederim.

Sonuçta bu tezi, asıl sahiplerine yani beni her türlü destekleyip arkamda duran ve bana umut dolu bir hayat yaşatan, sevgili Annem ve değerli Babama sunarak kendilerine uzun ömür, sağlık ve mutluluk dolu bir yaşam arzu ederim.

Sina ROUHI

Ocak, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	14
2.1. Niyobyum.....	14
2.2. Niyobyum Özellikleri.....	15
2.2.1. Niyobyum elementel özellikleri.....	15
2.2.2. Niyobyumun fiziksel özellikleri.....	15
2.2.3. Korozyon.....	17
2.3. Niyobyum Esaslı Kaplamalar.....	17
2.4. NbN Kaplamaların Özellikleri	18
2.5. Nanokompozit Kaplama Yöntemleri.....	19
2.5.1. Buhar fazından kaplama teknikleri.....	19
2.5.2. Kimyasal buhar kaplama prosesinin prensibi.....	20
2.5.3. Kimyasal buhar kaplama prosesinin şematik görüntüsü	21
2.5.4. Fiziksel buhar biriktirme	21
2.5.4.a. Termal buharlaştırma yöntemiyle biriktirme.....	23
2.5.4.b. Termal buharlaştırma işleminde kullanılan buharlaştırma kaynakları.....	24
2.5.4.c. İyon kaplama	24
2.5.4.d. Sputtering yada sıçratma	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. Numune Hazırlaması.....	33
3.2. Parlatma.....	33
3.3. Kaplama İşlemi.....	33
3.4. Karakterizasyon.....	35

3.4.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi) ile görüntüleme	36
3.4.2. Yüzey profili incelemeleri	37
3.4.3. XRD analizleri	38
3.4.4. Ultra Mikro Sertlik testleri	39
3.4.5. Sürtünme ve aşınma deneyleri	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	40
4.1. Yapısal analizler	40
4.1.1. EDS analizleri	40
4.1.2. SEM analizleri	41
4.1.3. XRD analizleri	47
4.1.4. Pürüzlülük Ölçümleri	48
4.1.5. Mikro Sertlik Analizleri	49
4.2. Sürtünme Aşınma Deneyi Sonuçları	51
4.2.1. Ball on disk deneyleri	51
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER DİZİNİ

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CVD	Kimyasal buhar kaplama
°C	Santigrat derece
$E/(1/\nu^2)$	Normalize elastise modülü
H	Sertlik
H %Cu	Yüksek bakırlı NbN-Cu kaplama
L %Cu	Az bakırlı NbN-Cu kaplama
M %Cu	Orta bakırlı NbN-Cu kaplama
N	Newton
Nb	Niyobyum
NbN	Niyobyum-Nitrür
NbN-Cu	Niyobyum-Nitrür-Bakır
PCVD	Fiziksel-kimyasal buhar kaplama
PVD	Fiziksel buhar kaplama
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SSPD	Super conducting single photon detectors
XRD	X-Ray difraksiyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Taban malzemeye uygulanan bias potansiyelinin, NbN kaplamanın sertliği üzerine etkisi	3
Şekil 1.2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen NbN kaplamaların yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları.....	4
Şekil 1.3. Yakut üzerinde 9 nm lik kalınlığında biriktirilmiş bir NbN AFM görüntüleri...	6
Şekil 1.4. Bias voltajına bağlı olarak değişen δ -NbN yönlenmesi.....	7
Şekil 1.5. NbN kaplamanın örgü yapısı değişiminin XRD grafiği.....	8
Şekil 1.6. NbN kalınlığına bağlı sertlik- kritik yük miktarı.....	9
Şekil 1.7. İki tip Nb esaslı kaplamanın XRD grafiği.....	12
Şekil 2.1. Niyubiyumun elemental özellikleri	14
Şekil 2.2. NbN kafes yapıları.....	18
Şekil 2.3. Buhar fazından yapılan kaplamalar	20
Şekil 2.4. CVD çalışma prensibi.....	21
Şekil 2.5. Termal buharlaştırma işleminde kullanılan buharlaştırma kaynakları	24
Şekil 2.6. Kapalı alanda sıçratma çeşitlerinin şematiği	30
Şekil 2.7. Dengesiz manyetik alanda sıçratmanın şematik görüntüsü.....	31
Şekil 3.1. Taramalı elektron mikroskobu.....	36
Şekil 3.2. Yüzey profilometre cihazı	37
Şekil 3.3. XRD cihazı	38
Şekil 3.4. Ball on disk cihazı	39
Şekil 4.1. EDS analizine göre elementlerin yüzdesi	41
Şekil 4.2. NbN saf kaplamanın SEM görüntüleri	42
Şekil 4.3. Düşük bakır oranında NbN-Cu SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.4. Orta bakır içeren kaplamanın SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.5. Yüksek bakırlı NbN-Cu SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.6. M2 takım çeliği üzerine kaplanan NbN-Cu kaplamalara ait XRD grafiği	47
Şekil 4.7. Pürüzlülük değerleri	49
Şekil 4.8. Alümina bilye ile yapılan aşınma deneyinde bakır oranına göre değişen sürtünme katsayısı	53

Şekil 4.9. Alümina karşıt malzeme ile yapılan ball on disk deneylerinde bakır oranına bağlı disk aşınmaları	53
Şekil 4.10. Alümina karşıt malzeme ile yapılan ball on disk deneylerinde bakır oranına bağlı toplarda meydana gelen aşınmalar	54
Şekil 4.11. Alümina topu ile yapılan deneydeki disklerin aşınma hacimleri.....	55
Şekil 4.12. Alümina topu ile yapılan deneydeki topların aşınma hacimleri	55
Şekil 4.13. 440C çelik bilye ile yapılan aşınma deneylerinde bakır oranına göre değişen sürtünme katsayısı.....	56
Şekil 4.14. Alümina karşıt malzeme ile yapılan ball on disk deneylerinde bakır oranına bağlı disk aşınmaları	56
Şekil 4.15. 440C çelik bilye karşıt malzeme ile yapılan ball on disk deneylerinde bakır oranına bağlı toplarda meydana gelen aşınmalar	57
Şekil 4.16. 440C çelik bilye ile yapılan deneylerde disklerdeki aşınma hacimleri	58
Şekil 4.17. 440C bilye ile yapılan deneylerde topların aşınma hacimleri	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Niyobyumun fiziksel ve elementel özellikleri.....	16
Çizelge 3.2. Kaplama işlemi parametreleri.....	35
Çizelge 4.1. Cam altyapı üzerinde EDS analizinden elde edilen sonuçlar	40
Çizelge 4.2. Farklı taban malzemelerden elde edilen pürzlülük değerleri.....	48
Çizelge 4.3. M2 taban malzeme üzerinde yapılan mikro sertlik test sonuçları	50

1. GİRİŞ

İki ve ya daha çok malzemenin karışımından fiziksel karışımı ile elde edilen malzemelere kompozit malzemeler denir. Kompozit yapısın oluşturan malzemeler ve ya elementler birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal yapılara sahiptirler. Sonuç olarak kompozit yapıyı oluşturan malzemeler birbirleri ile uyumlu ya da yarı uyumludur. Kompozit malzemeler genelde kendilerini oluşturan malzemelerin özelliklerini taşımaktadırlar ve bu yüzden daha az malzeme kullanılarak daha fonksiyonel yapılara ulaşılma mümkündür. Ekonomik açıdan da kompozit yapılar sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompozit malzemeler genelde bir ana matris yapısı ve bir veya daha fazla takviye elemanından oluşmaktadır.

Kompozit malzemenin temel yapısını oluşturan faza alt matris yapısı denir. Takviye elemanı ise kompozit yapıdan istenen özellikleri sağlamak amacıyla matris yapısı içerisine ilave edilir. Bu iki faz ya dizinli ya da amorf olarak bir biriyle karışmaktadır. Takviye elemanı genelde noktasal, tel şeklinde ya da tabaka şeklinde matris fazı içinde dağılım gösterir.

Fazlarının birinin tane büyüklüğü 1 ile 100 nanometre arasında değişen bir kompozit malzemelere, nanokompozit malzemeler denir. Diğer bir deyişte nanokompozit malzemeler; aynı veya farklı gruplardaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemedeki toplamak amacıyla, nano seviyede birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir.

Nanokompozitler malzemeler üç gruba ayrılabilir;

- 1- Metal, seramik, polimer karışımı nanokompozitler
- 2- Karbon nanotüp gurubundaki nanokompozitler
- 3- Nanokompozit kaplamalar

Bu çalışmada niyobyum esaslı nanokompozit kaplamalar konusunda çalışılmıştır.

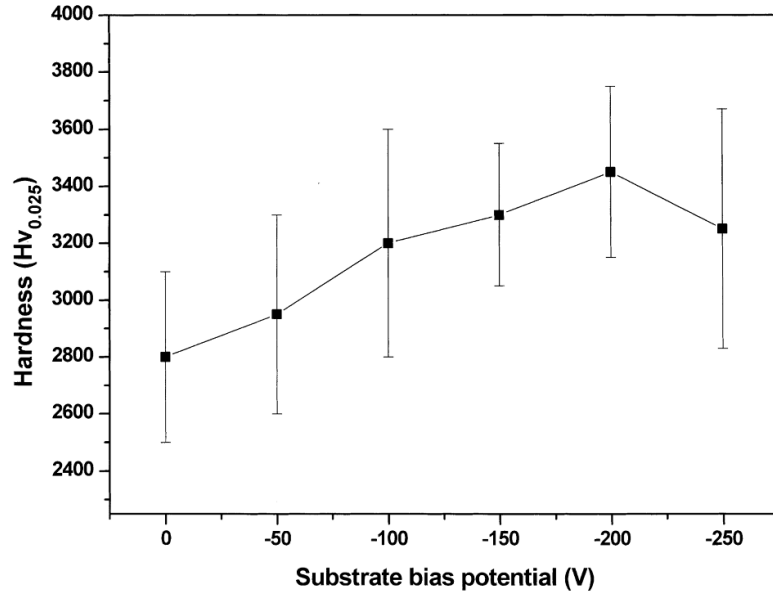
Günümüzde nitrür esaslı kaplamalar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Sanayide TiN, CrN, TiAlN gibi sert kaplamalar, üstün mekanik özelliklerinin yanında uygun maliyet özellikleri nedeniyle yaygın olarak yer almaktadırlar (Abadias *et al.* 2003).

Kaplama yöntemlerinin genişlenmesiyle birlikte NbN esaslı nanokompozit kaplamaların kullanımı da yaygınlaşmıştır. NbN kaplamaları üzerine yapılan çalışmalarda, öncelikle süper iletkenlik özellikleri üzerinde durulmuş, daha sonra mekanik-oksidasyon özellikleri incelenmiştir. Literatürde en fazla NbN alaşımının süper iletkenlik gösterdiği sıcaklığı yükseltmek konusu üzerine odaklanılmıştır. NbN kaplamalar, yüksek sürtünme-aşınma dayanımına sahiptirler. Ayrıca kimyasal olarak etkileşime girmezler, çok yüksek ergime noktasına sahipler, yüksek sıcaklıklara dayanımları çok iyidir ve çok iyi elektrik iletkenliğe sahiptirler. Bu yüzden NbN kaplamalar ayrıca field emission gun ve difüzyon bariyerleri için, çok iyi bir seçimdir. Metalürjide, çok iyi optik ve mekanik özellikler taşıyan malzemeler olarak kullanılırlar. Mikro elektronikte de pek çok özel kullanım alanları vardır. Yaygın olarak kullanılan takım çelikleri ile termal genleşme katsayısı uyumundan dolayı NbN ince filmler, aşınma uygulamaları içinde oldukça caziptir. (Kim *et al.* 2004)

NbN kaplamalar, reaktif magnetron sıçratma, iyon demeti ile kaplama, darbeli lazerle kaplama ve katodik ark fiziksel buhar kaplama gibi çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Ayrıca NbN süper latis kaplamaların vazgeçilmez bir elemanıdır. Örneğin süper latis TiN/NbN, TaN/NbN ve CrN/NbN kaplamalar yüksek sertlik ve aşınma direncine sahiptirler (Abadias *et al.* 2003).

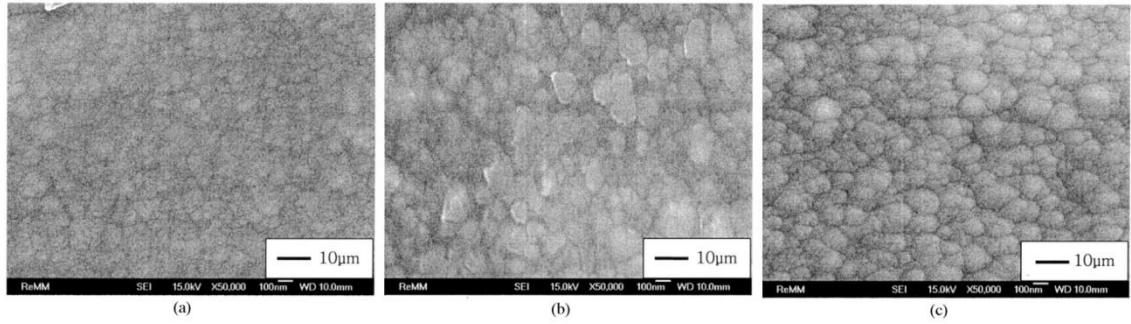
Niyobyum–nitrür seramik kaplamaların özellikleri üretim koşullarına önemli derecede bağlıdır. Birçok çalışmanın sonuçlarına göre azot-argon basıncı, uygulanan bias voltajı, taban malzeme sıcaklığı, kaplama süresi gibi deney koşullarının değişimiyle, çok farklı özelliklere sahip kaplamalar elde edilmiştir. (Kim *et al.* 2004)

Literatürde takım çeliği taban malzemeler üzerine DC magnetron sputtering yöntemiyle kaplanmış NbN ince filmlerin mekanik ve yapısal özellikleri üzerine N_2/Ar gaz oranı, kaplama sıcaklığı, bias voltajının etkisi incelenmiş, XRD sonuçlarına göre düşük N_2/Ar gaz oranlarında kübik NbN yapısının, yüksek N_2/Ar oranlarında ise hegzagonal NbN yapısının olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama işlemi sırasında sıcaklığının $300^\circ C$ çıkmasıyla, elde edilen örgü yapısı hegzagonal yapıya doğru yaklaşır. Bu nedenle elde edilen kaplamanın sertliği de artmaktadır (Kim *et al.* 2004) .



Şekil 1.1. Taban malzemeye uygulanan bias potansiyelinin, NbN kaplamanın sertliği üzerine etkisi(Kim *et al.* 2004)

Diğer taraftan kaplama sıcaklığı arttıkça kaplamaların adezyonu azalmaktadır. Kaplamaların sertliği Şekil 1.1'de gösterildiği gibi (-200)V bias voltajı uygulandığında maksimum değerine ulaşmış, bundan daha fazla veya daha az bias uygulanması durumunda ise sertlik azalmıştır. Kaplamalarda en iyi adezyonun -150V ve -50V bias potansiyeli uygulanan kaplamalarda olduğu görülmüştür. Adezyonun düşmesinin muhtemel nedeninin, sıcaklığın artmasıyla beraber kaplama ve taban malzeme arasında oluşan ($NbN_{0.09}O_{0.01}$) fazı nedeniyle olduğu ifade edilmiştir(Kim *et al.* 2004).



Şekil 1.2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen NbN kaplamaların yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları (a) 25°C, (b) 200°C, (c) 300°C (Kim *et al.* 2004).

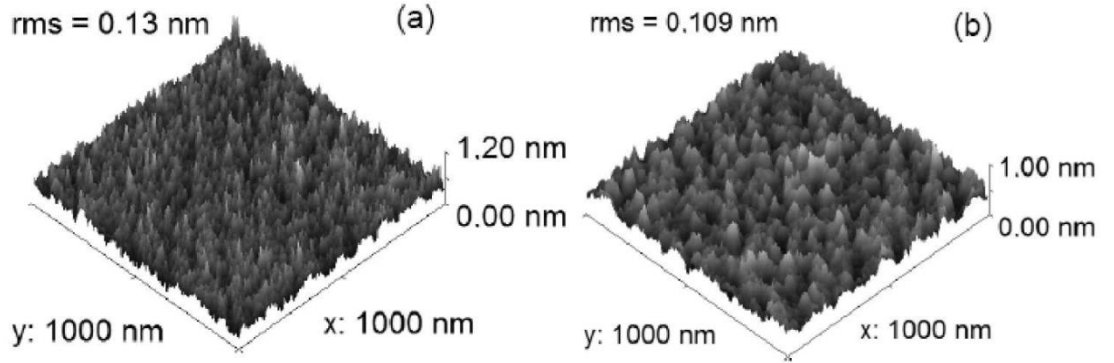
NbN kaplamalar süper iletkenlik özelliklerine sahiptirler. Süper iletken malzemelerin, süper iletkenliğe geçiş sıcaklığını artırmak, enerji tasarrufu ve maliyetin düşmesine neden olur. NbN en iyi süper iletkenlerden biridir, fakat geçiş sıcaklığı 4K olarak bilinmektedir. Bu düşük sıcaklığa ulaşmak çok maliyetli olabilir. Literatürde bu sıcaklığı yükseltmek amacıyla yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır. NbN nano çubuk kullanılarak üretilen SSPD (Super conducting single photon detectors) ler dünyadaki en hızlı ve hassas optik detektörleri ve infrared ışınına yakın foton sayıcıları olarak bilinmektedir (Slysz *et al.* 2010).

İlave olarak fiber tabanlı kuantum sistemlerinde liderlik rolü oynamaları beklenmektedir. Ayrıca optik detay alma sistemleri, uydu sistemleri ve tıbbi teşhis sistemlerinde en önemli araçlardır. SSPD sistemlerinde kullanılan bir detektör parçası $10 \times 10 \text{ mm}^2$ boyutunda ve 5nm kalınlığında Nb-N (nano strip) nano şerittir. Bu detektör NbN alaşımına ait olan kritik sıcaklığın çok altında ve kritik koşulların çok altında olan bir bias akımında çalışmaktadır. Detektör çalışırken bir atomun bile detektör yüzeyinde absorplanması, nano çubuğun süper iletkenliğini çok yüksek oranda bozar. Bu olay çubuğun üzerinde bir elektrik direnci oluşunca ortaya çıkar. Bias voltajının artmasıyla beraber detektörün çalışma performansı artar ama hot spot oluşumu ihtimali yükselir (Olaya *et al.* 2008) (Slysz *et al.* 2010).

Bu sistemi en uygun hale getirmek için taban malzeme önemlidir. Ayrıca eğer NbN yapısı yerine Nb-Ti-N kullanılırsa optimum şartları yakalamak mümkün olur.

Literatürde bu konu üzerinde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre 18nm kalınlığında yakut taban malzeme üzerinde büyütülen Nb-N filmlerin, eğer optimal sıçratma ve tavlama işlemleri koşullarında üretilmişse, süper iletkenlik faz geçişi sıcaklığı 4K den 15K'e kadar yükselip, kritik akım miktarı 8 (mA/cm²)'ye kadar çıkmıştır (Nigro *et al.* 1998).

Farklı hedef malzemeler kullanılarak magnetron sıçratma yöntemiyle yapılan, Nb-Ti-N kaplamaların epitaksiyel olarak büyüdüğü ve çok düşük sürtünme katsayısına ve düşük pürüzlülüğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Nb-Ti-N yapısı NbN dan daha iyi bir süper iletkenlik performansına sahiptir. Yakut taban malzeme üzerine NbN kaplama üretimi amacıyla genelde 900°C'de magnetron sputtering yöntemi kullanılmıştır. Bu taban malzeme üzerinde yapılan SSPD ler çok yüksek hassasiyete sahipler ve uzay araştırmalarında kullanılan cihazlarda çok iyi çalışma performansı sağlarlar. Bant aralıkları yüksektir, yarı iletken olarak kullanılabilir ve kuantum optik özellikleri çok iyidir. Fakat kaplama üretimi için 900°C'lik sıcaklık limiti, kaplamanın kalınlığının 5nm den az olmasını engel olmaktadır. Şekil 1.3'te yakut taban malzeme üzerine biriktirilmiş 9 nm kalınlığında bir NbN filminin AFM görüntüleri verilmiştir. Bu sınırlama, elektronik foton sayıcılar istenilen çalışma performansını ulaşılmasına engel olur. Bu problemi çözmek için taban malzeme değiştirilmiş, MgO, taban malzeme olarak kullanılmıştır. MgO üzerinde, oda sıcaklığı koşullarında büyütülen NbN kaplamalar kendiliğinden monolitik bir yapı göstermektedir fakat kuantum özellikleri düşüktür. Bu yüzden MgO yerine GaAs taban malzeme denenmiştir. Bu altyapı üzerinde yapılan işlemin sıcaklığı 400°C'dir ve 4 nm kalınlıkta monolitik büyümeyle beraber kuantum özelliklerinde de performansı artımı gözlenmiştir (Slysz *et al.* 2010)



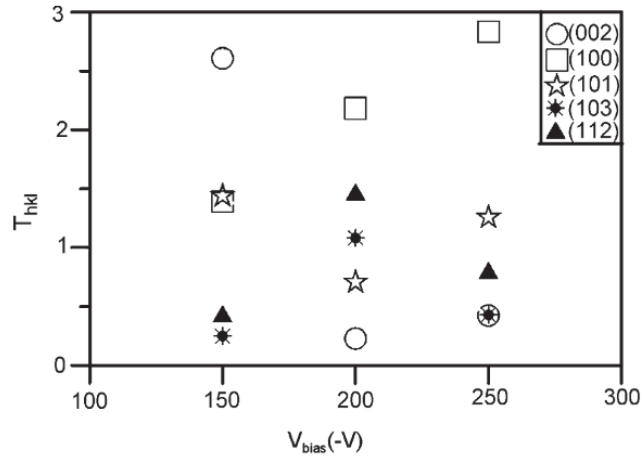
Şekil 1.3. Yakut üzerinde 9 nm lik kalınlığında biriktirilmiş bir NbN AFM görüntüleri
a) tavlama öncesi b) tavlama sonrası (Wang *et al.* 1996)

Nb esaslı olan bir araştırmada Nb içerisine azot implantasyonunun, malzemenin mekanik ve tribolojik özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Bu araştırmada (111) yönlenmesine sahip tek kristalli niyobyum içerisine azot gazı iyonlarını 110 keV ve 100K sıcaklıkta implante edilmiştir. Deneysel sonuçlarında azot implante edilmiş niyobyum malzemelerin sertliklerinin arttığı ve GCr15 çelik malzemeye karşı yapılan aşınma deneyleri sonucunda sürtünme- aşınma miktarlarının önemli derecede düştüğünü tespit etmişlerdir (Wang *et al.* 1996).

Üretim parametreleri, elde edilen kaplamaların özellikleri üzerinde önemli rol almaktadır. Bu etkileri araştırmak amacıyla paslanmaz çelik ve yumuşak çelik ve krom ile kaplanmış yumuşak çelik taban malzemeler üzerine, reaktif DC magnetron sputtering yöntemiyle NbN ince filmleri kaplayarak, azot akışı ve taban malzemeye uygulanan bias gerilimi değişiminin, kaplamaların sertlik, kalınlık ve adezyonu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada N_2/Ar oranının sıfırdan %70'e yükselmesiyle kaplama hızının bias uygulanmayan kaplamalarda 20nm/dakika dan 10nm/dakikaya, -50V bias uygulanan kaplamalarda ise 16nm/dakikadan 8nm/dakikaya düştüğünü rapor etmişlerdir. Yapılan XRD analizlerinde azot akım oranı artınca, örgü yapısı yavaş bir şekilde kübikten, hegzagonala doğru gider ve sertlik artar. Gaz akımını %20 oranında sabit tutarak bias 0 dan -150 volta kadar yükseltince kaplama hızı 15.9 nm/dak dan 6 nm/dak'ya düşer. Bunun nedeni, bias voltajı artınca kaplanacak metal

üzerine isabet eden atomlar daha güçlü şekilde çarpar ve daha çok geri saçılır. Ayrıca yüzey üzerinde absorbanmış gaz atomlarının çıkmasına neden olur. Bu şekilde kaplamanın yoğunluk oranı artar ve kaplama hızı düşer (Singh *et al.* 2011).

Literatür çalışmalarında NbN kaplamaların örgü yapısının bias voltajından etkilenmediği ifade edilmiştir ve farklı bias voltajları kullanarak yüksek hız takım çeliği üzerine katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretilen NbN kaplamalarından elde edilen XRD sonuçlarına göre, -150 V,-200V,-250V bias voltajlarında sadece δ -Niyobyum fazı oluşmuştur. Kaplamalarında oluşan faz dağılımlarının bias voltajı ile değişimi Şekil 1.4'de gösterilmiştir. En yüksek sertlik değeri 39GPa'a kadar çıkmaktadır. Çizme testiyle Rockwell uç kullanılarak belirlenen en yüksek adezyon miktarının (-150 V) bias voltajında üretilen kaplamalarda elde edilmiştir (Cansever 2007)

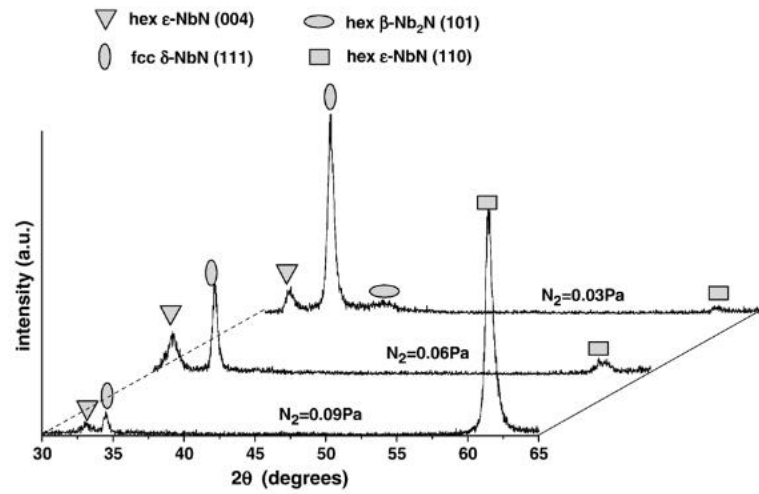


Şekil 1.4. Bias voltajına bağlı olarak değişen δ -NbN yönlenmesi (Cansever 2007)

Niyobyum nitrid nanokompozit kaplamalar nitrid fazına ilave edilen farklı elementler ile elde edilmektedir. Bu ikinci element metal, geçiş metali veya başka elementlerden oluşabilir. Yapılan bir araştırmada Nb-Si-N kaplamaları oluşturularak azot akışının kaplama özellikleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

Nanokompozit kaplama sistemlerinde eklenen element kendine ait olan özellikleri sisteme ekleyerek, yapıda olan özellikleri iyileştirebilmektedir. Örneğin yüksek sıcaklıklarda bakır difüzyonuna karşı yüksek termal kararlılığa sahip üçlü amorf ince filmler konusunda çok sayıda çalışma vardır. Bu konuda yapılan araştırmalara göre bazı kompozit yapılar örneğin, M(M=Ta, W, Mo, Ti, Zr)-Si-N yapıları bakır difüzyonuna karşı dayanıklı bir örgü yapısı oluşturur (Song *et al.* 2007).

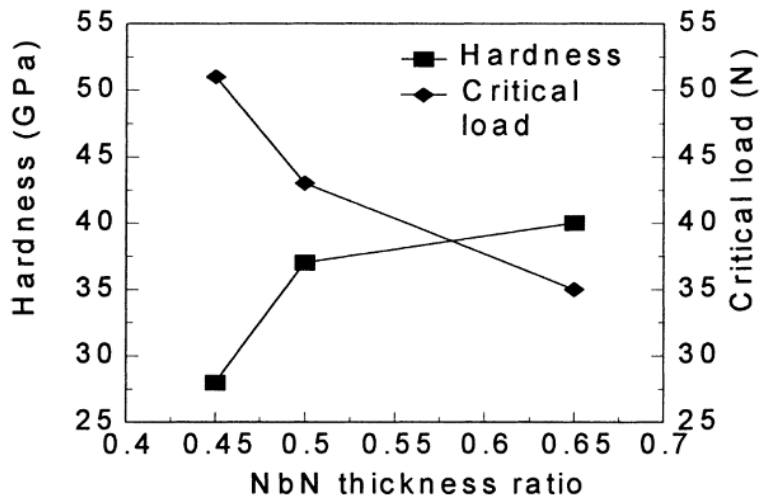
Literatürde yapılan bir çalışmada silisyum wafer taban malzeme üzerine Nb-Si-N kaplamalar yapılmıştır. XRD verilerine göre bu kaplamanın temel örgü yapısı SiN_x amorf yapısından oluşmuştur ve nano boyuttaki NbN ise bu örgü yapı içinde kapanarak sistemin sertliğini artırmıştır. Sonuçta azot kısmi basıncı artarken, yüzey pürüzlülüğünün azaldığı ve yapı içindeki NbN sisteminin hcp ϵ -NbN şekline gelerek sertliği arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 1.5. NbN kaplamanın örgü yapısı değişiminin XRD grafiği (Song *et al.* 2007)

Şekil 1.5'te farklı azot basınçlarında elde edilen kaplamalara ait faz dönüşümleri gösterilmiştir (Song *et al.* 2007).

NbN nanokompozit gurubunda süperlatis yapılar da görülmektedir. Bu araştırmada TiN/NbN süperlatis kaplamalar, kaplama bileşimlerinin farklı yüzde oranları ile oluşturulması amacıyla unbalanced magnetron sputtering kaplama cihazı kullanılmıştır. Kaplamalar yüksek hız takım çeliği taban malzemeler üzerine yapılmıştır. Üretilen kaplamaların polikristalin yapıda(100) ve (200) yönünde yönlendiği görülmüştür. TiN ve NbN oranına göre ortalama sertlik değeri 40 GPa'a kadar yükselmektedir (Zeng *et al.* 1999).



şekil 1.6. NbN kalınlığına bağlı sertlik- kritik yük miktarı (Zeng *et al.* 1999).

şekil 1.6'da NbN kalınlık oranına bağlı olarak kaplama sertlikleri ve kritik yük değerleri verilmiştir.

Nano boyutta çok tabakalı nanokompozit kaplamalar genelde mikro yada üstü boyutta olan sistemlere göre çok aşırı üstünlüklere sahiptir. Yüzey pürüzsüzlükleri daha yüksektir ve farklı elastik modüllere sahiptirler. Bu tür kaplama sistemlerinde akma dayanımı aşırı miktarda artış göstermektedir ve sertlik çok yüksektir.

Başka bir araştırmada çok tabakalı yapılar üzerine çalışılmış, latis uyumsuzluk faktörünün sertlik üzerinde etkisini açıklamıştır. Kaplama sistemlerinde örneğin Mo/Ni, TiN/Cu ve ZrN/W örgü sabiti fazlar arasında çok farklıdır. Bir geçiş metal yumuşak faz

olarak bir sert nitrür fazı ile bir araya gelince örgüde epitaksiyel büyüme meydana gelir (Probst *et al.* 2001).

Geçiş metallerrinin nitrürleri yani IVB ve VB gurubundaki elementlerin nitrürleri sert ve inert olmalarından dolayı teknolojik açıdan oldukça önemlidir. Bu yapılarda nano boyutuna geçince sertlik %100 oranında artmaktadır Nano boyutta örgü içindeki en küçük plastik deformasyonlar bile engellenir ve bu engellenme nitrür/nitrür ortak yüzeyinde ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşir (Ronald *et al.* 2004).

Öte yandan metal/seramik ara yüzeyleri yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans göstermektedir. Süper latislerde metal ve seramik özelliklerinin karşımı, alternatif özellikler göstermektedir.

Sonuçta eğer M ve A geçiş metalleri, ve X karbon yada azot olursa ve N 1 ile 3 arası miktarlarında ise, o zaman $M_{n+1}AX_n$ yapısı içinde çok özel iç yapı performansları görülür (Abadias 2007).

Paslanmaz çelik üzerinde kaplanan niyobyum esaslı kaplamalar diş implantlarında insan vücudu ile iyi bir uygunluk göstermiştir. NbN ve NbO kaplamalar unbalanced magnetron sputtering yöntemi ile ve standart koşullarda, yani altyapıya hiç bias uygulamadan ve ısıtmadan yapılmaktadır. Bu kaplamaların özelliklerinden insan vücudundaki hücrelerle yüksek adezyon sağlamaktır. Eskiden vücuttaki implantlar ve kemik protezlerinde kullanılan malzemelerde Ti_6Al_4V bileşimi kullanılmıydı. G. Ramirez ve gurubu tarafından yapılan bir araştırmada, NbN kaplamasının insan vücudundaki kemikler ile ne kadar uyum sağlayabileceği, 7 günlük bir deneyde araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre diş implantlarındaki mekanik özellikler çok önemlidir, çünkü implant direkt olarak yorulma riski altındadır (Ramírez *et al.* 2011).

En yüksek yorulma ömrü, metalik malzemelerde görülmektedir. Ancak metalik malzemeler biyolojik ortamlarda, kimyasal aşınmaya maruz kalır. Bu tür malzemeler için günümüzde kullanılan alaşım CoCrMo dir.

Başka yönden titanyum alaşımları da çok iyi performans sağlarlar. İnsan vücudundaki kullanılan implant sistemlerinde, iki parametre çok önemlidir

1- Kimyasal aşınma dayanımı

2- Kemikler ile bağlanma ve uyum sağlayabilmek (osteo integration)

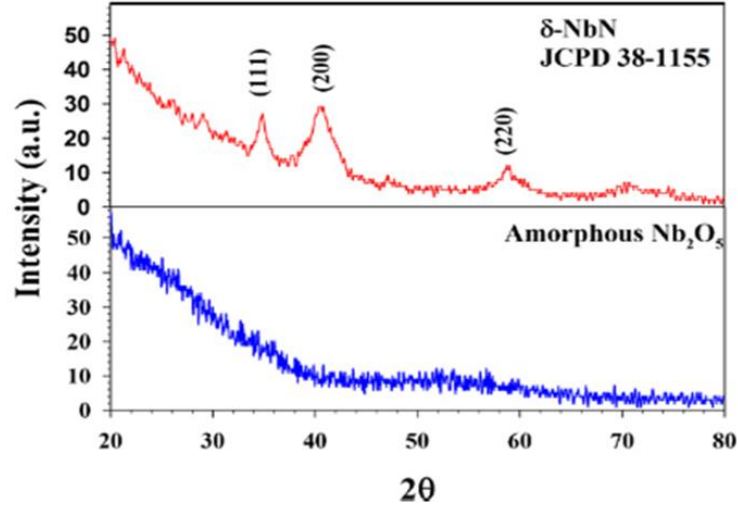
Aşınma dayanımı serbest olarak önemsenmez, fakat aşınma prosesi ürünlerinin, vücuttaki hücreler için zararsız olması lazımdır. Al, Ni, V, Fe, Co elementleri vücutta iyonize olarak çok zararlı bir ortam yaratıp hücrelerin metabolizmasını direkt etkileyebilirler (Escobar *et al.* 2013).

Başka açıdan kemiklerin yenilenmesi esnasında, kemik hücreleri, metalin yüzeyinde, fiber şeklinde büyüyerek, bir desen oluşturur. Bu ortak yüzey sayesinde, metalle kemik birbirine sıkıca yapışarak, oldukça güçlü bir mekanik sistem oluşturur (Dong *et al.* 1999).

Bu süreçte yaşayan kemik fiber yapısı, metalin uygunluk oranına bağlı olarak metal atomları ile bağ kurar. Bu deneyde taban malzeme, yüzeyi seramik ile kaplanan bir paslanmaz çeliktir.

Deney sürecinde iki türlü işlem yapılmıştır.

1. Magnetron sputtering ile paslanmaz çeliğin yüzey kaplaması
2. Kaplanmış paslanmaz çelik üzerinde biyolojik hücre büyütme



Şekil 1.7. İki tip Nb esaslı kaplamanın XRD grafiği (Ramirez *et al.* 2011)

Deneyde kullanılan kaplama malzemeleri Ti₆Al₄V ve niyobyum esaslı NbN ve Nb₂O₅ den oluşmuştur. Kaplanmış numuneler üzerinde kemik hücreleri büyütürük, sonuçlar her 24 saat içinde incelenmiştir. Kaplanmış yüzeylerden alınan verilere göre Ti₆Al₄V ve c-NbN fazları yaşayan kemik hücreleri ile daha çok iletişime girerek daha fazla biyolojik uyum sağlamıştır. Ama titanyum esaslı yüzeyler çok az miktarda daha fazla uyumluluk göstermiştir ve iki yüzeyin biyolojik çevre zehirlenme koruma oranı aynıdır (Ramírez *et al.* 2011).

NbN bileşimi olan çok tabakalı ince filim kaplamalarda, yüzey sertliği ve örgü yapısı, kaplamanın yöntemine bağlıdır. yapılan bir araştırmada, iyon bombardımanı ile yapılan TiN/NbN bileşimi kaplamasının özellikleri, TiN ve NbN monolithic filmleri karşısında incelenmiştir (Jenson *et al.* 1997).

Bu tür kaplamaların üzerinde yapılan sertlik deneyinden alınan sonuçlardan, kalınlığı 10 nm çıkan tabakaların sertlik oranı 3 kata kadar artmıştır. TiN/NbN kırılmış tabkalarının karakterizasyon verilerine göre TiN/NbN bileşimi TiN örgüsü içerisine, hiç hasar görmeden kapanmıştır. Yani kayma bantları, sadece TiN örgüsü içerisinde hareket eder. Bu yüzden TiN/NbN bileşiminin kalınlaşması örgü yapısında kayma sistemlerini

engeller. Diğer taraftan örgüdeki sertlik oranı TiN bileşiminden etkilenir. Sonuçta iyon bombardımanı ile tabakaların kalınlığını kontrol edebilir ve bu yüzden kaplama sertliğini artırma imkânı vardır. TiN/NbN kaplamasında en fazla elde edilen sertlik 29GPa dır ki bu oran magnetron sputtering yöntemine göre %50 oranında artış göstermiştir (Gunzel *et al.* 2001).

Başka bir açıdan, sertlik artış nedeni, iyon bombardımanı yönteminde, tane sınırlarında oluşan daha az pürüzlük değeridir. Çünkü iyon bombardımanı yönteminde daha sıkı bir yapı elde edilebilir (Jeong *et al.* 2003).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Niyobyum

Niyobyum (Nb) yada Columbium (Cb) olarak adlandırılan element, periyodik tabloda bir geçiş metaldir. Gri ve parlaktır ve oda sıcaklığında katıdır. 1801 yılında *Charles Hatchett* adında bir İngiliz bilim adamımı tarafından keşfedilmiştir. Bu element Tantalyum elementine çok benzediği için, 1864 yılına kadar tantalyum olarak algılanmıştır ve 1949 yılında resmi olarak niyobyum adlandırmıştır.

Niyobyum isimi Yunanistan'a ağıt olan bir efsanedeki Tantalus padişahın kızının isimi Niobe dan alınmıştır.

İlk olarak 20. Yüz yılda Niyobyum ticari olarak Brezilya'da kullanmaya başlamıştır.

																<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <p>41 92.90638</p> <p>Nb ${}^6D_{1/2}$</p> <p>1,60</p> <p>Niobium</p> <p>8,57 6,7589</p> <p>2477 4744</p> <p>(m) 146 BCC</p> <p>$[Kr] 4d^4 5s^1$</p> <p>+3,5</p> </div>																
H																He																
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne													
Mg	Na													Al	Si	P	S	Cl	Ar													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr															
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe															
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn															
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo															
* La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																																
** Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																																

Şekil 2.1. Niyubiomun elemental özellikleri

2.2. Niyobyumun Özellikleri

2.2.1. Niyobyumun elementel özellikleri

Niyobyum dünyada dağılım miktarı oranına göre 33. elementtir ve mineral içinde 20 ppm'e kadar bulunmaktadır.

Başka bir tahmine göre bulunma oranı çok daha yüksektir ama ağır bir metal olduğundan dolayı, dünyanın çekirdeğinde yer almaktadır. Niyobyum serbest olarak bulunmaz, ancak minerallerde çözülmüş olarak mevcuttur.

Niyobyum içeren mineraller genelde titanyum da içerir. Bu minerallerin en önemlisi columbite ((Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆) ve columbite–tantalite (yada coltan, (Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆) mineralleridir. Bu mineraller genelde pegmatit, toryum ve pyrochlore gibi az bulunan metallere niyobat olarak kimyasal bileşim yapar ve ((Na,Ca)₂ Nb₂O₆ (OH,F)) gibi formüller oluşturur. Ama niyobyum en fazla carbonatites (carbonate-silicate igneous rocks) yani pyrochlore mineralinin esas maddesi içinde bulunur. Doğada yaygın olarak, önceden söylendiği gibi niyobit [(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆], niobite tantalite [(Fe, Mn) (Ta, Nb)₂O₆], mineralleri içerisinde bulunur.(Garcia *et al* 2012)

Dünyadaki 1950 yılından sonra bulunan iki önemli niyobyum kaynağı Brezilya ve Kanada'da bulunmuştur ki bu iki kaynak dünyadaki niyobyumun %75 oranını içerir.(Hotovy 1997)

2.2.2. Niyobyumun fiziksel özellikleri

Niyobyum genelde alaşım şeklinde kullanılmaktadır. Ferroniyobyum alaşımını ilk kez Brezilya'da gaz boru hatlarında kullanmıştır. Çelik içerisine %0.1 Ni ilave edilirse çekme mukavemeti önemli oranda artmaktadır.

Niyobyum termal dayanıklılığı çok yüksektir ve ergime noktası 2410°C'dir. Aynı anda çok iyi termal iletkenliğe sahiptir. Niyobyumun fiziksel ve elementel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Niyobyum alaşımları (niyobyum-titanyum ve germanyum-niyobyum ve niyobyum nitrür) *kriyojenik* sıcaklıklarda (-150°C altında) süper iletkenlik gösterirler. Bu özellik MRI cihazlarının kullanma alanında çok önemlidir. Niyobyum, elementler arasında en fazla manyetik etki derinliği özelliğine sahip olan elementtir.

Bu element 2.tip süper iletkenlerdendir. Bu süper iletkenler uygulanan mıknatıs alan içerisinde bir girdap akım oluşturarak, manyetik alanı cismin içerisine nüfuz ettirir. Oluşan girdap akımın büyüklüğü, mıknatıs alanın gücüne bağlıdır. Niyobyum süper iletkenlik konusunda vanadyum ve tektenyum metalleri arasında yer alır ve süper iletkenlik miktarı Nb'un saflık oranına bağlıdır.

Çizelge 2.1. Niyobyumun fiziksel ve elementel özellikleri

Atom numarası	41
Atom kütlesi	92.91 g.mol ⁻¹
Yoğunluk	8.4 g.cm ⁻³ at 20°C
Ergime noktası	2410°C
Kaynama noktası	5100°C
Vanderwaals yarı çapı	0.143 nm
İyonik yarı çapı	0.070 nm (+5) ; 0.069 nm (+4)
Izotları	14
Elektron dağılımı	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹
I.İyonizasyon enerjisi	652 kJ.mol ⁻¹

2.2.3. Korozyon

Niyobyum ve alaşımları çeşitli ortamlarda çok iyi aşınma ve korozyona karşı özelliklerine sahiptirler. Bu ortamlar mineral asitler, organik asitlerin birçoğu, sıvı metaller ve metalik tuzları içerir. Son yıllarda hidroklorik asit taşıyan tankların iç kısmında da kullanılmaktadır.

Nb ve alaşımları çok eskiden beri çeşitli sanayilerde kullanılmaktadır. Başlıca kullanım alanları:

- Çelikler ve reaktif metallerde alaşım üretimi
- Katodik koruma sistemlerinde anot olarak
- Sıcaklığa çok dayanım göstermeli yapıların üretimi (mesela roket nozülleri)
- Sodyum buhar lambaları yapımı
- Kuyumculukta mücevherlerin yüzey kaplamasında
- Madenden elde edilen taşların oksidasyonu için kullanılan oksijen lanslarında
- Kimyasal depolarında kullanılan malzemelerin yüzey korumasında ...

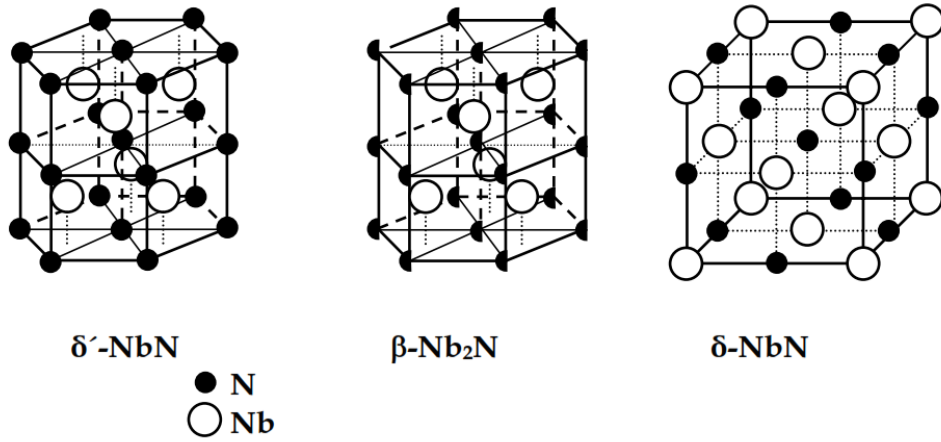
Bu alanlarda genelde korozyon engellenmesi amacıyla kullanılır. Niyobyumun en önemli korozyona karşı kullanım alanları hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, organik asitler, sıvı metaller ve metal tuzları karşısındadır.

2.3. Niyobyum Esaslı Kaplamalar

Günümüzde nitrür esaslı seramik kaplamalar çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Genelde sıçratma yöntemiyle nitrür alaşımlarından oluşan tek yada çok tabakalı nano kompozit kaplamalar yapılmaktadır. TiN, CrN, TiAl-N gibi yapılar sanayi alanında bir çok uygulamada yer almaktadır.

2.4. NbN Kaplamaların Özellikleri

NbN kaplamaların öncelikle süper iletkenlik özelliklerinden dolayı kullanılmış, daha sonrasında ise mekanik özellikleri incelenmeye başlanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda en fazla NbN alaşımının süper iletkenlik gösterdiği sıcaklığı yükseltmek konusu üzerine odaklanmıştır. NbN kaplamalar yüksek sürtünme dayanımına sahiptir, kimyasal olarak etkileşime girmezler, çok yüksek ergime noktasına sahiptirler, yüksek sıcaklıklarda dayanıklıdır ve çok iyi elektrik iletkenliğe sahiptirler. NbN kaplamalara ait kristal yapılar Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. NbN kaplamaları çeşitli yöntemlerle mesela, reaktif magnetron sputtering, iyon demeti ile kaplama, darbeli lazer kaplama ve katodik ark kaplama gibi yöntemlerle yapılmaktadır. Ayrıca NbN alaşımı süper latis kaplamaların vazgeçilmez bir elemanıdır. Örneğin süper latis TiN/NbN, TaN/NbN ve CrN/NbN kaplamaların sertlik ve aşınma direnci çok yüksektir (Ston 2012).



Şekil 2.2. NbN kafes yapıları (Ston 2012)

Kaplama yöntemlerinin genişlenmesiyle birlikte NbN nanokompozit kaplamaların uygulama alanlarında yaygınlaşmıştır.

2.5. Nanokompozit Kaplama Yöntemleri

Sanayide ve ya günlük yaşam içerisinde kullanılan malzemeler, yaptığı iş ve fonksiyonuna bağla olarak bir takım özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler genelde iki türlü elde edilebilir, ya malzemenin ana yapısının tamamında uygulanır ya da istenilen özelliğin sağlanması amacıyla uygun bir yüzey işlemi kullanılarak malzemenin yüzey özellikleri iyileştirilir. Genelde malzemenin yüzeyine uygulanan yüzey işlemi, üretim fiyatının düşürülmesine ve istenilen fonksiyonun elde edilmesini sağlar. Yüzeye malzeme ilavesi söz konusu ise yapılan işlem kaplama işlemi olarak adlandırılır. Yüzey özelliklerini değiştirmek için her zaman malzeme ilavesine gerek duyulmayabilir. Yüzeyin mikro yapısının değiştirmek amacıyla yüzeye termo-kimyasal işlemler de uygulanabilir. Bu işlemlerin etkinlikleri ve elde edilen amaçlar işlemlerin türüne bağlıdır (Bülbül 2006).

Kaplamanın tekniği ya da yüzey işleminin seçiminde etkili olan faktörler:

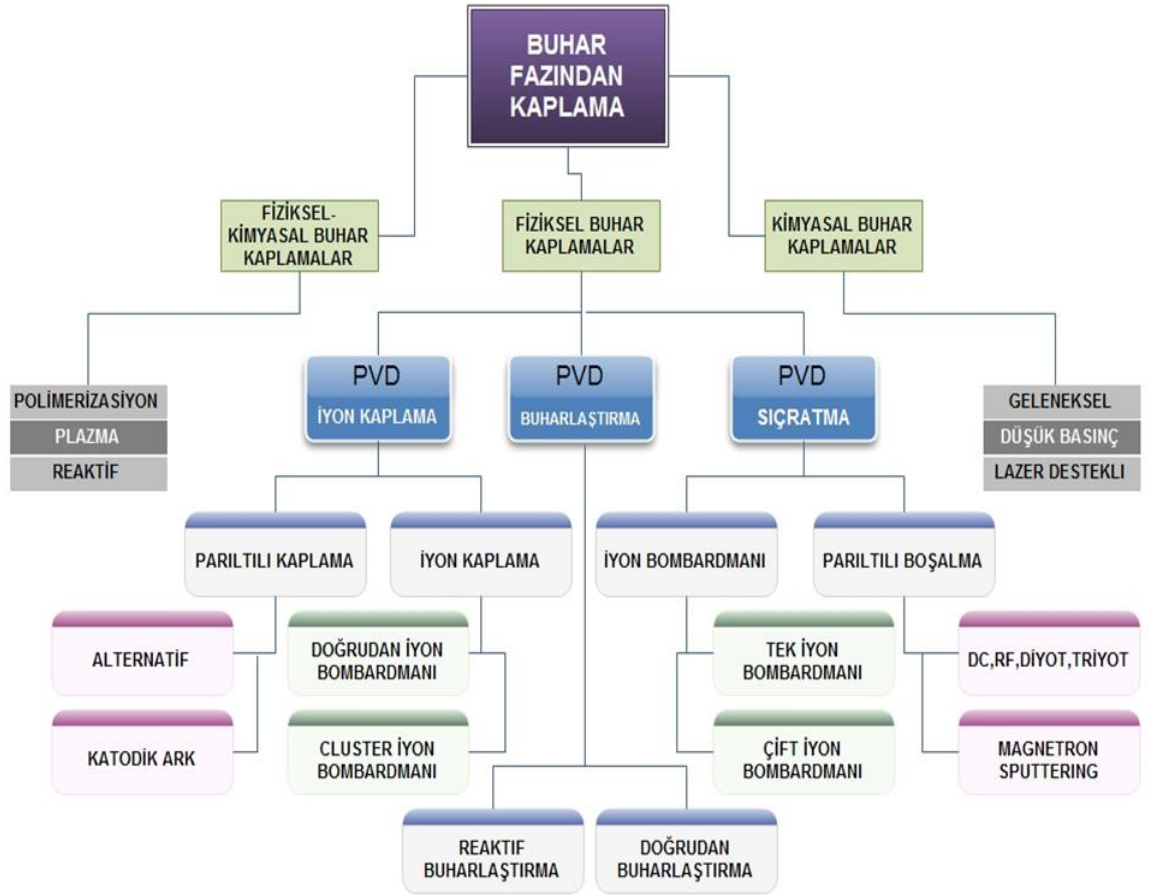
- 1- Taban malzemenin şekli
- 2- Taban malzemenin boyutu ve metalürjisi
- 3- Taban malzemenin uygulanacak tekniğe uygun olması
- 4- İstenilen adezyon seviyesi
- 5- Cihazların kullanışlılığı ve maliyetleri vb. şeklinde sıralanabilir (Havey *et al.* 1997).

2.5.1. Buhar fazından kaplama teknikleri

Buhar fazından kaplama tekniğini başlangıç noktası, Faraday'ın 1857 yılında metal telleri düşük basınçta inert bir gaz atmosferinde kaplaması olmuştur. Daha sonra bu konuda pratik olarak denemeler yapılmıştır (Ji *et al.* 2005).

Buhar fazından kaplamalar 3 ana başlıkta incelenebilir;

- Kimyasal buhar kaplamalar (CVD)
- Fiziksel buhar kaplamalar (PVD)
- Fiziksel-kimyasal buhar kaplamaları (PCVD)



Şekil 2.3. Buhar fazından yapılan kaplamalar

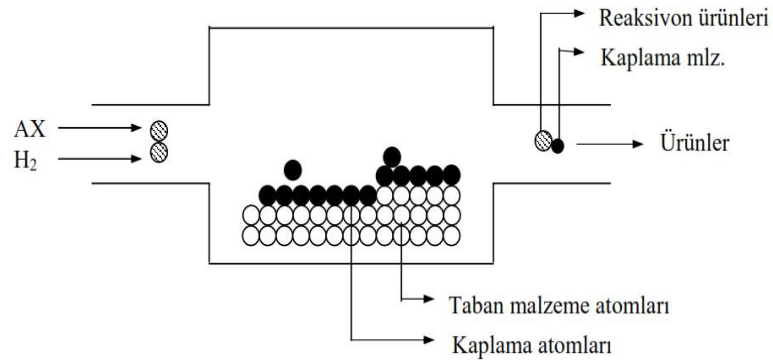
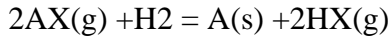
2.5.2. Kimyasal buhar kaplama prosesinin prensibi

CVD genelde saflık oranı çok yüksek olan kaplamalar yapma için bir yüzey işlemidir. Bu işlem yarı iletken sanayisinde ve eş olan altyapı ve kaplama sistemleri örneğin silisyum altyapısı üzerine silisyum yapmak için kullanılır. İşlemden yapılan kimyasal reaksiyonların baş reaksiyonu $A+AB_2=2AB$ olarak tanımlanır. A kaplanacak element, ve AB gaz bileşimidir. AB yüksek sıcaklıklarda dayanıklıdır ama sıcaklık düştüğünde A ayrılır ve malzeme üzerine kaplanır (Stone *et al* 2012).

Kimyasal buhar kaplama veya termal CVD olarak ta adlandırılan buhar kaplama tekniği geniş kullanım alanı bulan bir tekniktir. Kimyasal buhar kaplamada, kaplamayı üretmek için heterojen katı-gaz reaksiyonları kullanılır. Kaplama reaksiyonları, taban malzemenin ısıtılmasıyla indüklenir ve sürdürülür. Kaplama ve taban malzemenin özellikleri, kaplama şartlarının seçimiyle kontrol altında tutulur. Filmi hazırlamak amacıyla reaktif buharlaştırma gibi buhar oluşturma prosesleri kullanılır (Stone *et al* 2012).

2.5.3. Kimyasal buhar kaplama prosesinin şematik görüntüsü

Bir gaz karışımı (AX) Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi bir reaktöre girer. Isıtılmış malzemenin yüzeyinde veya yüzeyine yakın kısımlarında meydana gelen kimyasal reaksiyonlarla, taban malzeme üzerinde çökeltme sonucu, kaplama prosesi başlar ve devam eder. (Arnel *et al* 1997)



Şekil 2.4. CVD çalışma prensibi

2.5.4. Fiziksel buhar biriktirme

Yüksek vakum altında (10^{-6} - 10 Pa ya 10^{-8} - 10^{-1} Torr) atomik seviyede olan iyonlar ve atomları taban malzeme üzerine çarpması ya yoğunlaştırılması yani hedef yüzeyinden

atom ya iyon çöktürülmesi üzerinde yapılan işlemlerin her birine PVD yani fiziksel buhar kaplama denir. Bu işlemlerin başlıcaları:

- 1- Termal buharlaştırma
- 2- Hızlandırılmış reaktif kaplama
- 3- Parıltılı boşalma
- 4- İyon bombardımanı ile iyon kaplama
- 5- İyon bombardımanı ile sıçratma gibi yöntemlerdir (Arnel *et al.* 1997).

İyon bombardımanı ile kaplama yönteminde kaplama parçacıklarının kinetik enerjisinin fazla olduğundan dolayı taban malzemenin ısıtmasına gerek kalmadan, parıltılı boşalma ya buharlaştırma yöntemlerine göre, çok yüksek seviyede adezyon oranı sağlar. Termal buharlaştırmada yönteminde kaplama malzemesi 1000°C ile 2000°C'ye kadar ısıtılarak buharlaştırılır. Taban malzeme yüksek bir elektrik kaynağına bağlanarak ısıtılır. Ortamda kaplama malzemesinin buhar basıncı, ortamdaki diğer gazların basıncından çok yüksek olunca, taban malzeme üzerine adezyon gerçekleşir (Window *et al.* 1997).

Termal Buharlaştırmanın Avantajları

1. En düşük maliyet ekipmanı,
2. Yüksek enerjili proseslerden daha düşük taban malzeme ısınması,
3. Prosesin kontrolü kolay,
4. İletken olmayan malzemeleri kaplamak mümkün,
5. Piyasada bu sistemleri bulmak kolay,
6. Kaplama oranı yüksek.(Window *et al.* 1997)

PVD kaplama yönteminde kaplanacak malzeme yüksek vakumlu bir kaplama sistemi içerisine yerleştirilir ve yüksek enerji ile iyonize olan reaktif gazlarla oluşan plazma ya maruz kalarak kaplanır. Kaplamanın homojen olabilmesi için kaplanacak malzeme hareket ettirilir (Arnel *et al.* 1997).

Yarıiletken endüstrisinin gelişimi ile kendine endüstride yer bulan PVD tekniği, günümüzde pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Mikro elektronik, tıp, dekoratif amaçlı, korozyona karşı direnç gerektiren uygulamalar kullanma alanlarındandır. Yüzey işlemleri eskiden beri malzemelerin üzerinde uygulanmaktadır ama bilimin gelişmesiyle daldırma, püskürtme ve başka eski yöntemler yerini yeni yöntemlere bırakmıştır. (Kelly 1994).

Fiziksel buhar fazından kaplama teknikleri birkaç guruba ayrılır:

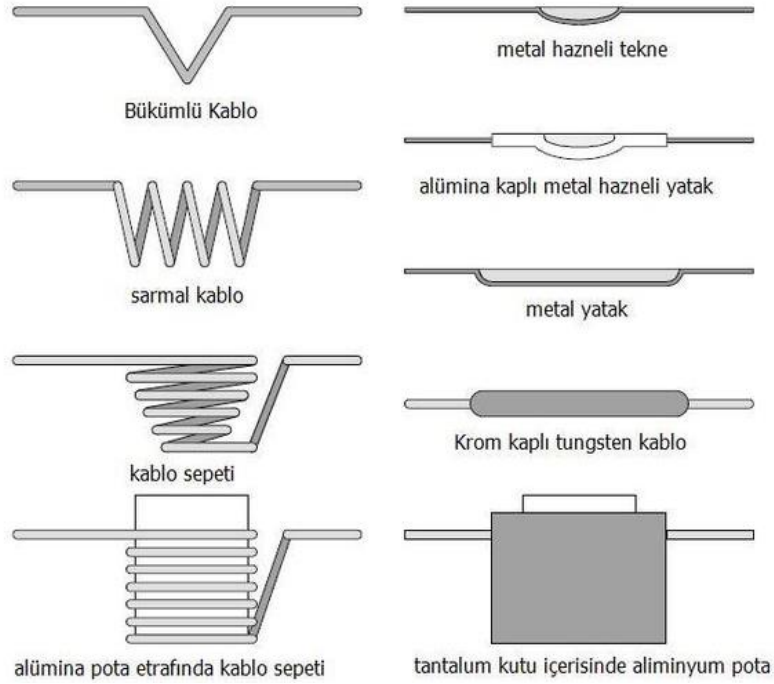
- Termal buharlaştırma ile biriktirme
- Saçtırma ile biriktirme
- Katodik-Ark biriktirme
- İyon kaplama
- Lazer biriktirme (PLD)
- Elektron demeti yardımı ile biriktirme (EBPVD) (Kelly *et al* 1994)

2.5.4.a. Termal buharlaştırma yöntemiyle biriktirme

Termal buharlaştırma işlemi sırasında, taban malzemenin kaynağa yakın bölümünün daha kalın kaplanması taban malzemeye dönme hareketi verilmesiyle önlenebilir. Başka bir çözüm ise, vakum odasında 0.005-0.2 Torr basınçlı bir inert gaz vererek, buhar atomlarının birbirleriyle çarpışarak, taban malzeme üzerinde eşit miktarda dağılmasını sağlamaktır. Bu yöntem ile düzgün bir kaplama elde edilebilir. Termal buhar kaplama işleminde, buharlaşan atomların kinetik enerjileri çok düşüktür. Bu nedenle yüksek adezyon gücü oluşturamazlar ve kaplamanın yapışkanlığı azdır. Ama başka bir açıdan, sistemin oldukça basit, buhar veriminin yüksek, kaplama malzemesi seçiminin geniş olması, termal buharlaşma tekniğinin avantajlarıdır (Window *et al.* 1996).

2.5.4.b. Termal buharlaştırma işleminde kullanılan buharlaştırma kaynakları

Termal buharlaştırma işlemi, 10^{-6} Torr'nun altındaki vakumlu ortamda, buharlaştırılan kaplama malzemesinin ve taban malzeme üzerine yoğunlaşması ile kaplama oluşturulan prosestir. Termal buharlaştırma işlemi, “vakum katmanlama” olarak adlandırılabilir. Termal buharlaştırma işleminde kullanılan buharlaştırma kaynakları Şekil 2.5 de verilmiştir. Rezistansla ısıtma işlemi, ince film kaplamalarında sıkça kullanılır. Kaplanacak olan malzemeler, W, Mo, Ta gibi ısıya dayanıklı, ergime noktası çok yüksek olan metallere imal edilmiş potaların içinde veya direkt olarak ısıtılmıştır (Dong *et al.* 1997)



Şekil 2.5. Termal buharlaştırma işleminde kullanılan buharlaştırma kaynakları

2.5.4.c. İyon kaplama

İyon kaplama, işlemi kaplama malzemesinin iyon şeklinde taban malzemeye çökmesi sonucunda elde edilir. Aslında, termal buharlaştırma ile sıçratma prosesinin karışımıdır.

Taban malzemesi, DC güç kaynağının katoduna bağlıdır. Filament ya da ısıya dirençli kısım anottur. Vakum yaklaşık olarak 10^{-6} Torr dur. Vakum odası içerisindeki basınç, 10^{-2} Torr a ulaştınca oda içerisine argon ya da başka bir inert gaz gönderilir ve yüksek gerilim güç kaynağı devreye sokulur. Böylece, filament ile taban malzeme yani anot ve katot arasında plazma meydana gelir. İyonize olan gaz atomları, taban malzemeyi bombardıman eder ve taban malzeme yüzeyindeki atomları söker, yani yüzeyde atomik boşluklar oluşturur. Bu aşama, prosesin taban malzemeyi temizleme kısmıdır. Temizleme işlemi bitikten sonra, ısıya dirençli filamentte gerilim verilir ve filament buharlaşarak nötr atom halinde plazma içerisine girmeye başlar. Filamentten çıkan bu atomların bir kısmı, taban malzemedan çıkan elektronlar ile çarpışarak iyonize olur, iyonize olan bu atomlar, taban malzeme yüzeyine çarparak kaplama işleminin bir kısmını gerçekleştirirken, bu çarpma esnasında da taban malzemesinden elektron çıkarırlar. Buharlaşma hızı, atomların taban malzemesinden ayrıldıkları hızdan daha hızlı tutulur. Buharlaştırılan kaplama malzemesinin taban malzeme üzerine iyon halinde çökmesi, kaplamada mükemmel derecede adezyon sağlar (Havey *et al.* 1997).

İyon kaplama, hem termal buharlaştırma hem de sıçratma ile kaplamada istenen özellikleri sağlayabilecek kapasitede vakum sistemleri kullanılabilir. Bu sistemde, buharlaştırma için bir güç kaynağı ve plazmayı oluşturmak için de yüksek enerjili bir güç kaynağına ihtiyaç vardır. 1650°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ergime noktasına sahip olan malzemeleri kaplamak için, bir elektron bombardıman (demeti) kaynağı kullanılır. İletken olmayan malzemelerin kaplanmasında ise, plazmayı oluşturmak için RF güç kaynağı kullanılır. Plazma gazı olarak genelde argon kullanılsa da, buharlaştırılan kaplama malzemesinin plazma gazı ile reaksiyona girip taban malzeme üzerinde bileşik oluşturması söz konusu ise, reaktif bir gaz kullanılır. Bu işlemde kullanılan proses kontrol parametreleri, sıçratma ve termal buharlaştırma işlemleriyle aynıdır. İyon kaplama işlemi, her iki prosesi bir arada bulundurduğu için, kaplama yapan kişinin, plazma sistemi, gaz basıncı ve plazma akımı vs. gibi normal kontrollerin yanı sıra, buharlaştırma kaynağına verilen elektriğin kontrolünü de dikkate alması gerekmektedir (Dong *et al.* 1997).

Bu işlemde, buharlaştırılan malzeme ile taban malzeme arasındaki mesafe, sıçratma ile kaplamada alınan mesafeye göre büyük olmalıdır. Plazma içerisindeki iyon ve elektronların buharlaştırılan malzemeye çarpması, kaplanacak taban malzemenin çökeltilmesi açısından iyidir. Kaplama iyonları, taban malzeme üzerine farklı açılarda çarparak filmin uniform bir şekilde büyümesini sağlar (Dong *et al.* 1997)

İyon kaplamada taban malzemesi için gerekli şartlar, sıçratma ile kaplamadaki şartlar ile aynıdır. Taban malzeme metal ya da metal olmayabilir, fakat iletken olmayan metallerde RF güç kaynağına gerek duyulur. Isının taban malzemeye etkileri, sıçratma ile kaplamadaki etkilere benzer. Plastik türü malzemelerin kaplanmasında soğutma tertibatına ihtiyaç vardır. Çalışma sıcaklıkları, sıçratma ile kaplamadaki gibi 260-540°C arasındadır (Sen 2004).

Termal buharlaştırma ile kaplanabilen malzemeler, iyon kaplama ile de kaplanabilir. Buharlaştırılması en kolay olan malzemeler metallerdir, bu nedenle iyon kaplamada genellikle metaller kullanılır. Bu proses, iyi bir metal prosesi olarak düşünülebilir, fakat bunu diğer kaplama prosesleri için söylemek zordur. Metal alaşımların kaplanmasında, termal buharlaşma kanunları geçerlidir. Termal buharlaştırma ile alaşımın oransal bileşimi değiştirilebilir ve kaplamada istenen oransal bileşime ulaşmak için deneysel olarak tespit edilen bileşim ya da kompozisyona ihtiyaç duyulabilir. (Window *et al.* 1996)

Özet olarak, iyon kaplama prosesi:

- Taban malzeme ile kaplanan film arasında çok iyi adezyona sahip kaplamalar üretir.
- Termal buharlaştırma ve sıçratma ile kaplamanın bir bileşimi olup, bu iki prosesde geçerli olan kanunlar, bu proses için de geçerlidir.
- İyon kaplama, genellikle metalik kaplamalar için yapılır. Hatta, titanyum gibi elektrokaplama (electroplating) ile kaplanması zor olan malzemeler üzerine ön metal kaplama yapmak için kullanılır. Böylece iyon kaplama işleminden sonra, elektrokaplama işlemine geçilir. İyon kaplama işlemi yeni ortaya çıkmış vakum-prosesi olup bu işlemi

geliştirme çalışmaları artan bir şekilde devam etmektedir. Gelişim süreci ve hızı dikkate alındığında, klasik elektro kaplama işleminin yerini olmaya aday gözükmektedir. (Arnel *et al* 1997)

2.5.4.d. Sputtering yada sıçratma

Sputtering yada sıçratma nano kaplama yöntemleri içinde en çok kullanılan yöntemlerden biri sayılır. Bu temel yöntemde bir metal parçası hedef olarak seçilir ve onun yüzeyinden yüksek enerjili partiküllerle bombardımanı ile (50–1000eV) atomları ayırıp kaplanacak malzeme üzerine çarptırıp adezyon kuvveti oluşturulur. Hedefe negatif voltaj uygulanır. (Arnel *et al.* 1997)

Bir yada birden fazla gaz karşımı birkaç mili torr dan kaç yüz mili torr a kadar basınçla içeriye gönderilerek elektrik alanda iyonize olup pozitif iyonları hedefe çarparak momentum transferiyle birlikte atomların kopmasına ve taban malzeme üzerinde birikmesine neden olur. Kısacası sıçratma, hedef yüzeyi üzerinden atom yada iyon akışı oluşturmak için *glow discharge* kullanan atomik bir prosestir. Bu iyonlar/atomlar hedef yüzeyine çarparak momentum transferi vasıtasıyla atomların sıçratılmalarına sebep olurlar (Window *et al.* 1996).

a. DC saçtırma işlemi çalışma prensibi

DC sıçratma sisteminde iki elektrot bir düzlem şeklinde birincisi katot, diğeri anot olarak sisteminde yerleştirilir. Bu işlemde anot taban malzeme ve katot kaplama malzemesidir. Saçtırma sistemine argon gazı doldurularak elektrotlar arsında dc gerilim uygulama ile ışıldamalı deşarj meydana gelir. Ar^+ iyonları, hedef atomlarını sıçratır ve yüzeye çarpan kaplanacak malzeme taban malzeme üzerinde ince bir filim tabakası oluşturur. Bu yöntem sadece iletken malzemeler için uygundur (Arnel *et al.* 1997).

b. Manyetik alanda sıçratma

Manyetik alanda sıçratma yöntemi son yılların en önemli kaplama yöntemi sayılır. Bu yöntem ile yapılan kaplamalar diğer yöntemlere göre yapılan kaplamalarla mukayese edildiğinde, çok düşük kalınlıklarda bile yüksek performans sağlamaktadır. Bu yöntemle çok farklı özelliklere sahip kaplamalar yapılabilmektedir. Örneğin aşınmaya dayanıklı, düşük sürtünme katsayısına sahip ve korozyona dayanıklı kaplamalar, ayrıca dekoratif ve özel elektrik ve optik amaçlı kaplamalar yapılmaktadır (Arnel *et al* 1997).

Sıçratma denilen işleminin temeli, katı fazda olan malzemenin yüzeyinden güçlü iyonlar ile atom koparmak ve başka yüzey üzerine biriktirmekten ibarettir ve son yılların en fazla kullanılan yöntemlerdendir. Manyetik alanda saçtırma yönteminde, plazma ortamı oluşturulur katot yani hedeften ayrılan elektronlar, anot yani taban malzeme yüzeyine doğru ilerleyip ortamdaki gaz atomları ile çarpıştıktan sonra atomlar arası iyonizasyon olayı ortaya çıkar. İyonize olan atomlar hedefe yakın olan taban malzeme yüzeylerinde birikirler (Arnel *et al* 1997).

Sıçratma yöntemi ilk olarak konvansiyonel sıçratma olarak tanımlanır fakat bu sistem bazı kusurlar içerir. Düşük kaplama hızı, plazma ortamında düşük iyonizasyon oranı ve taban malzeme ısınması en önemli sorunlardandır. Bu sorunları çözmek amacı ile magnetron sıçratma ve son yıllarda dengesiz magnetron sıçratma yöntemleri öne sürülmüştür.

Konvansiyonel ve magnetron sistemleri arasında temel fark nedir? Bu iki yöntem arasındaki en önemli fark plazma ortamının hangi şekilde limitlenmesi ve yönlendirilmesidir. Açıklamak için konuyu iki guruba ayıra biliriz.

1- Konvansiyonel sıçratma işleminde, plazma ortamı hedefin yaklaşık 60mm uzaklığında olan bir alanda odaklanır. Eğer taban malzeme plazma ortamına maruz kalırsa kaplama kalınlığı ve özellikleri çok fazla bir şekilde artacaktır ama öte yandan maruz kalmadığı süreçte, kaplamanın tamamlanması için iyon bombardımanı oranı

yeterli olmayacaktır. Bu yüzden kompleks ve geniş yüzeylerde yoğun ve kusursuz bir kaplama elde etmek çok zordur.

2- Konvansiyonel sıçratmanın diğer bir sorunu piyasaya sürülecek fazla miktarda ürün yapılamamasıdır (Window *et al.* 1996).

Diyot ve konvansiyonel sıçratma yöntemlerinin kusurlarını ortadan kaldırmak için güç kaynaklarını değiştirip, mıknatıs parçaları kullanarak plazma ortamını genişletmek faydalıdır. Ayrıca sıçratma yöntemleri gelişmesine göre diyot sıçratma, konvansiyonel sıçratma, manyetik alan ve dengesiz manyetik alanda sıçratma şeklinde sıralanır. (Window *et al.* 1996).

c. Magnetron sıçratma yöntemi

Magnetron yani manyetik alanda sıçratma, sistem içerisinde genel mıknatıs parçalarını özel bir şekilde konfigürasyon etmekle yapılır. Bu yöntem farklı bileşime sahip olan sert kaplamalar üretmesi için kullanılır. Bu kaplama sistemini oluşturan parçalar:

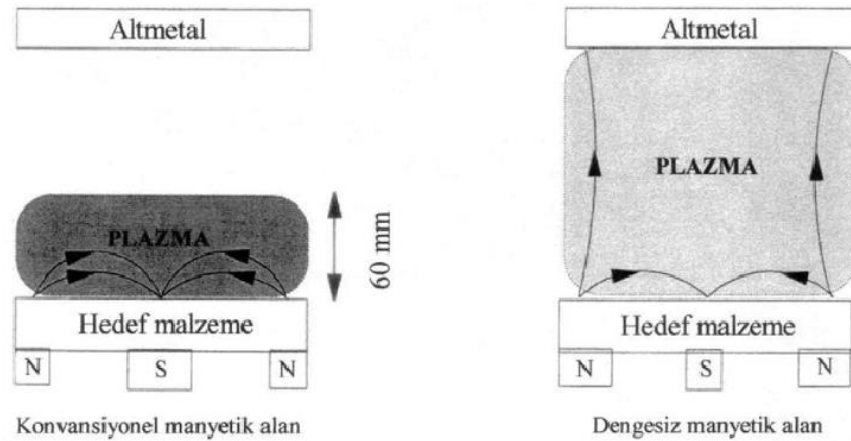
- 1- Kaplama sistemi
- 2- Vakum pompaları
- 3- Soğutma sistemi
- 4- Taban malzeme iletken tutucuları ve ona bağlı olan cihazlar
- 5- Gaz akışı sistemleri
- 6- Hedefler
- 7- Mıknatıs hedef tutucuları (Arnel 1997)

Manyetik alan sistemlerinde hedefe, 200W ve üzerinde büyük güç yoğunlukları uygulanır. Window ve Savvides, 1986 yılında konvansiyonel manyetik alan sistemlerindeki konfigürasyon modelini değiştirerek, dengesiz manyetik alanlar yaratıp yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Kaplanacak malzeme tutucusu hedef malzeme ile karşılıklı olan bir güç kaynağına bağlanır veya topraklanır. Kaplanacak malzemeye verilen sıcaklık kaplama şartlarına göre değişir (Window *et al.* 1996).

Sistem basıncı, 10^{-3} - 10^{-2} mbar aralığında Ar ya N_2 gazı içeriye göndererek sağlanır. Hedeye negatif potansiyel uygulayarak plazma oluşumu sağlanır. Hedef malzemeye uygulanan negatif potansiyel oranı 2-3 kV dur ve plazmada pozitif iyonlar oluşumuna sebep olur. Bu pozitif iyonlar, hedeye çarparak momentum transferi yaparak hedef atomlarını yerlerinden koparıp taban malzeme yüzeyine göndererek orada biriktirip yüzeyde hedef cinsinden bir film oluşturur (Arnel *et al* 1997).

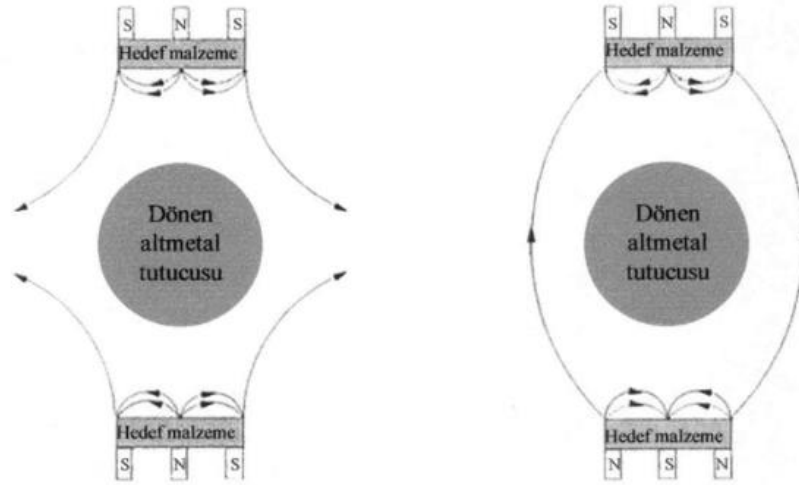
Manyetik alanda sıçratma yöntemini diğer sistemlerden ayıran en önemli fark, hedeflerin arkasındaki mıknatıslardır. Bu mıknatıslar hedef önünde bir manyetik alan oluşturur ki bu alanın bir kutbu hedefin merkez eksenini ve diğeri kenarlarıdır.

Sistemdeki mıknatısların dış halkalarını güçlendirerek plazmanın odaklanmasını engelleyip mıknatıs alanda, dolaysıyla alt yapı üzerinde hareket etmesine neden olur ve taban malzeme üzerindeki iyon akışı artarak, kaplamanın kalitesini artırır. Plazma ortamının doğru hedefe yönelmesi ile, alt metale bir bias negatif potansiyel uygulamasına gerek kalmaz. Ama yine de bu süreçte kompleks yüzeyleri kaplamak zordur. Kompleks yapıları kaplamak için bir kapalı alan geliştirmek gereklidir ki bu kapalı alan birkaç mıknatıs vasıtasıyla yapılır (Arnel *et al.* 1997). Mıknatıslar dairesel yâda dörtgen şeklinde bir birine karşı olan bir pozisyonda dizilir. Bu türlü diziliş elektrik ve manyetik alanların hedef üzerinde birbirine dik olmasına neden olur. Şekil 2.6.'da kapalı alanda sıçratma çeşitlerinin şematik resmi verilmiştir.



Şekil 2.6. Kapalı alanda sıçratma çeşitlerinin şematığı (Cansever 2001)

Eğer sistemde iki tane dengesiz mıknatıs birbirine karşı bağlanırsa, yüz yüze bakan kutupları aynı yada farklı olabilir. Kutupların aynı olduğu takdirde, oluşan alan açık (mirrored-field) oluşur ki bu alanda, alan eğrilerinin bir kısmı çember duvarlarına dik gelir ve bu halde saçılan ikinci elektronların bir kısmı alan eğrilerini takip ederek duvarlara çarpar ve prosesten çıkarak plazma yoğunluğunu düşürür. Karşı kutuplar farklı olduğu zaman ise alan eğrileri hedefler arasında kapanarak sistem bir kapalı alan oluşturur. Bu yüzden kapalı alan, mıknatıs alan eğrileri arasında kapanan bir alandır ve bu alan plazmanın doğrudan taban malzeme üzerine yönlenmesi ve en çok etkiyi sağlamasına neden olur. Bu yöntem sayesinde yeni materyaller ile yeni özellikleri olan kaplamalar elde edilir ve işlem plazma ve gaz akış oranı kontrolü ile kontrol edilir. Kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi, nitrür alaşımları yapmak amacı ile geniş bir alanda kullanılır (Window 1996) (Cansever 2001). Şekil 2.7.'de dengesiz manyetik alanda sıçratmanın şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.7. Dengesiz manyetik alanda sıçratmanın şematik görüntüsü (Cansever 2001)

d. Darbeli manyetik alanda sıçratma

Darbeli manyetik alanda sıçratma yöntemi (PMS) çok kaliteli, korozyona karşı koruyucu kaplamalar, örneğin alüminyum oksit kaplamaları oluşturmak için çok iyi bir yöntemdir. Oksit içeren kaplamalar reaktif magnetron sıçratma yöntemi ile kontrollü

oksijen atmosferinde ve bir metalik ya metal oksit hedef kullanarak da yapılabilir. Ama kaplama hızı bu yöntemde çok düşüktür ve sistem çok karmaşık ve pahalıdır (Window *et al.* 1996) (Cansever 2001).

RF yöntemi ile yapılan yalıtkan kaplamalarda çok karşılaşılan sorun, çalışma sırasında hedefin merkez kısmından uzak olan yerlerinin, bir yalıtkan yüzey ile kaplanmasıdır. Bu olaya hedef zehirlenmesi denir. Kaplanan bölgelerde elektrik yüklenmesi meydana gelir ve aniden ark oluşumuna neden olur. Oluşan arklarla hedef üzerinde oluşan ergimiş damlalar, alt yapı üzerine enjekte olur. Bu olay kaplamanın stokiyometrisini bozarak yüzeye zarar verir. Ayrıca birden bire oluşan arklar sistemin güç kaynağını bozar (Window 1996).

Sayılan problemleri çözmek için reaktif güç kaynağı, darbeli güç kaynağı ile değiştirilmiştir. Bu yöntem 10-200 kHz lik bir frekansta yapılır ve ark oluşumunu engellenir. Darbeli manyetik alanda sıçratma AC ve DC güç kaynakları ile çalışabilir ama genel olarak DC kaynak kullanılır. Bu prosesin özelliği, güç kaynağının sürekli olmamasından dolayı, uygulanan güç oranı zaman aralığında kısıtlıdır ve kaplanan bölgelerde yüklenmeye yetmez ve ark oluşumu engellenir. Pulsed DC magnetron sputtering denilen bu sistemde iki türlü darbeli güç oluşur. Bunların birisi Unipolar ve öbür şekil Bipolar pulseler dır. Unipolarlarda targete uygulanan voltaj, normal işlem ve topraklama arasında bir miktardır. Bipolarlarda ise normal miktarda ama sürekli pozitif ve negatif olarak yön değiştirir (Cansever 2001) (Arnel *et al* 1997).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Numune Hazırlaması

Kaplama üretimi amacıyla iki tür taban malzeme seçilmiştir. Sertlik incelemeleri, sürtünme ve aşınma testlerinde kullanılmak üzere M2 takım çeliği diskler, kaplama büyüme morfolojisini incelemek amacıyla cam taban malzemeler kullanılmıştır. M2 takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan çelik taban malzemelerin kimyasal bileşimi

Bileşen	C	Si	Cr	Mn	Mo	W	V
Ağırlıkça %	0.80	0.30	4.2	0.30	5.1	6.3	1.95-2

3.2. Parlatma

Parlatmak için ilk aşama zımpara işlemleridir. Zımparalama genelde 5 aşamadan oluşmuştur. Zımparalama işleminde sırayla 400, 600, 800, 1000 ve 1200 mesh ebatlı zımparalar kullanılmıştır. Numuneler her zımpara kademesinde 5 dakika zımparalandıktan sonra bir ince zımparaya geçerken 90 derece çevrilmiştir. Zımparalama işlemi bittikten sonra 3µm çapında alümina tozu bulunan çözelti kullanılarak çuha üzerinde parlatma işlemi yapılmış ardından numuneler sırasıyla aseton ve etil alkol ile yıkandıktan sonra sıcak hava fanı ile kurutulmuştur.

3.3. Kaplama İşlemi

Kaplamaların üretimi amacıyla Kapalı Alan Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma (CFUBMS) esasına göre çalışan Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) sistemi

kullanılmıştır. Kaplama işlemi 4 farklı şartta gerçekleştirilmiştir. Numuneler numune tutuculara sabitlendikten sonra kaplama sistemi içerisine yerleştirilmiş ve ardından kaplama sistemi vakuma alınmıştır. Her kaplama prosesi öncesinde iyon bombardımanı ile yüzey temizleme işlemi yapılmıştır. Bu temizleme işlemi sırasında taban malzemelere (-800V) bias voltajı uygulayarak hızlandırılmış Argon iyonları ile yüzey temizliği yapılmıştır. Bu işlemle taban malzeme yüzeylerindeki olası kirlilikler temizlenmiştir. Daha sonra yapılan kaplama prosesleri aşağıda açıklanmıştır;

I. Grup: Bu kaplama sisteminde katkısız NbN kaplamanın özelliklerinin incelemek amacıyla 1 saat süreyle NbN kaplamalar üretilmiştir.

II. Grup: Bu kaplama sisteminde Nb hedefe ilaveten Cu hedefte devreye alınmıştır. Bu kaplamalar en düşük bakır içeriğine sahiptir. Bu gruptaki numuneler 30 saniye süreyle Nb, 1 saniye süreyle Cu hedef önünde tutularak kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

III. Grup: 3. grupta bakır oranı 2. gruba göre daha yüksektir. Bu grupta numuneler 10'ar saniyelik periyotlarla Nb ve Cu hedefler önünde tutularak 2. Gruptan daha fazla Cu içeren kaplamalar üretilmiştir.

IV. Grup: En yüksek bakır içeriğine sahip kaplamalar üretilmiştir. Bu grupta numuneler her 30 saniyede bir hedefin önünden geçecek şekilde döndürülerek kaplamalar üretilmiştir.

Kaplama parametreleri Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Kaplama işlemi parametreleri

Deney parametreleri	Deney detayları					Targete verilen değerler				
	Basınç (Pa)	Basınç (Torr)	N ₂ /Ar akım oranı	BIAS (V)	Frekans (kHz)	Target	BIAS zamanı (us)	Voltaj (V)	Akım (A)	Potansiyel (KW)
NbN	0.3	2.5*10 ⁻³	5/24.3	(-100)	150	Nb	2	306	3	0.918
Düşük bakır oranı	0.3	2.5*10 ⁻³	5/25.4	(-100)	150	Nb	2	304	3	0.912
						Cu	2	293	0.15	0.045
Orta bakır oranı	0.3	2.44*10 ⁻³	5/26.9	(-100)	150	Nb	2	300	3	0.9
						Cu	2	314	0.2	0.63
Yüksek bakır oranı	0.3	2.5*10 ⁻³	5/27.1	(-100)	150	Nb	2	305	3	0.915
						Cu	2	405	0.5	0.2

3.4. Karakterizasyon

Kaplamalar üretildikten sonra yüzey özelliklerini incelemek için numuneler karakterizasyon prosedürüne tabi tutulmuşlardır. Karakterizasyon amacıyla aşağıda sıralanan 5 karakterizasyon işlemi yapılmıştır. Bunlar;

- SEM görüntüleme: Kaplama büyüme morfolojisi incelenmiştir.
- EDS analizi: Kaplamaların kimyasal analizleri yapılmıştır.
- XRD analizi: Kaplamalarda oluşan faz yapıları incelenmiştir.
- Yüzey profili incelemeleri: Yüzey pürüzlülüğü araştırılmıştır.
- Ultra mikro sertlik deneyi: Kaplamaların sertlik değerleri incelenmiştir.

3.4.1. SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile görüntüleme



Şekil 3.1. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (Şekil 3.1) kullanılarak kaplamaların büyüme morfolojileri ve kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Kaplamaların büyüme morfolojilerini incelemek için önceden çentik açılmış çelik malzemeler sıvı azot ortamında soğutularak kırılmıştır. Bu amaçla ayrıca cam üzerine biriktirilen kaplamalarda cam lamalar kırılarak incelenmiştir. Kaplama kalınlıkları da elde edilen bu kesit görüntüleri kullanılarak tespit edilmiştir.

3.4.2. Yüzey profili incelemeleri



Şekil 3.2. Yüzey profilometre cihazı

Yüzey profilini incelemek amacıyla kullanılan 3 boyutlu yüzey profilometre (Şekil 3.2) yardımıyla kaplanmış numunelerin yüzey topografisi incelenmiştir. Ayrıca bu sistem kullanılarak aşınma sonucunda oluşan aşınma profilleri de 3 boyutlu olarak incelenmiş ve aşınma hacimleri 3D profilometre kullanılarak tespit edilmiştir. Yüzeyden elde edilen pürüzlülük değerleri:

Ra: Ortalama yüzey çizgisinin altında ve üstünde kalan değerlerin toplam mesafeye bölünmesi ile elde edilen ortalama pürüzlülük değeridir. Ra değeri yüzeyin profili açısından çok bilgi vermemesine rağmen pürüzlüğünü ifade eden genel bir kavram olduğundan, en çok kullanılan pürüzlülük değeridir.

Rq: Ra değerine benzerdir. Hesaplama sırasında pürüzlülük değerlerinin karelerinin karekökünün ortalaması alınarak yüzey pürüzlülüğü hesaplanır.

Rz: Yüzey üzerinde alınan belli bir alandaki maksimum ve minimum pürüzlerin aritmetik ortalamasını ifade eder. Tüm yüzeyde olmasa bile belli kısımlarda oluşan maksimum tepe-çukur mesafesi ölçülerek elde edilir.

Rt: Alınan bir örnek kesitteki en yüksek ve en derin yer arasındaki farkı ifade eder.

Bu alanda bizim çalıştığımız değer sadece Ra değeridir. Deneylerimiz Veeco Wyko NT1100 3D profilometre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.4.3. XRD analizleri



Şekil 3.3. XRD cihazı

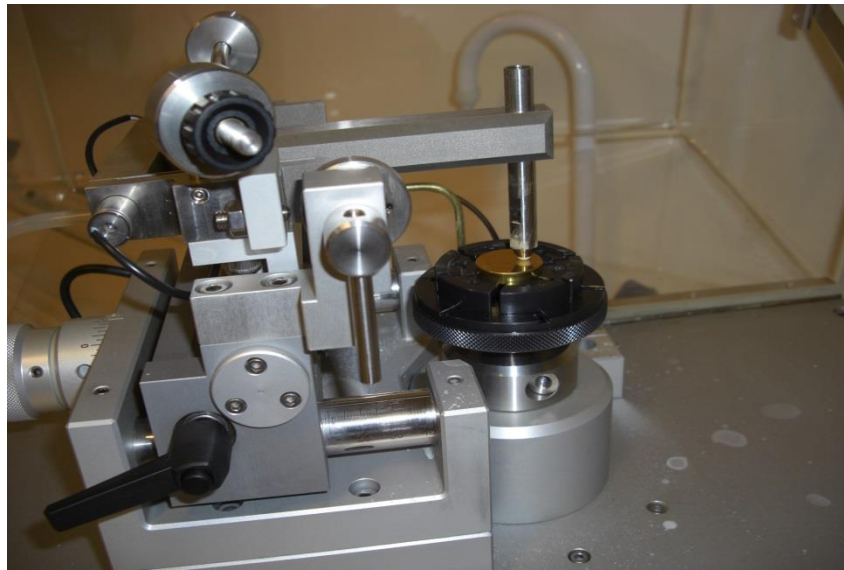
Kaplamada prosesi sonucunda oluşan fazların incelenmesi amacıyla XRD cihazı kullanılmıştır. Yapılan XRD incelemelerinde 1.54nm dalga boyuna sahip Cu K α ışınımı kullanılmıştır. Taramalar 10 ile 100 derece arasında 0.02 derecelik adım aralığı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler JCPDS data kartları ile mukayese edilerek oluşan fazlar tespit edilmiştir. XRD incelemelerinde Rigaku XRD cihazı kullanılmıştır.

3.4.4. Ultra MİKRO SERTLİK testleri

Kaplamaların sertlikleri FISCHER HV100XY cihazı kullanılarak 20mN maksimum yük 120 adımda ve 0.5s adım aralığıyla numune yüzeyine bastırılmış, daha sonra oluşan izlerden faydalanılarak kaplama sertlik değerleri ve normalize elastisite modülü değerleri elde edilmiştir. Tüm sertlik ölçme deneyleri 20 kez tekrarlanmış, hatalı veriler elimine edildikten sonra elde kalan deney sonuçlarının aritmetik ortalaması alınarak sertlik değerleri tespit edilmiştir.

3.4.5. Sürtünme ve aşınma deneyleri

Üretilen NbN ve NbN-Cu kaplamaların tribolojik özelliklerini incelemek amacıyla CSM marka aşınma test cihazı (Şekil 3.4) kullanılmıştır. Deneylerde karşıt malzeme olarak 10mm çaplı alumina seramik bilyeler ve 440C paslanmaz çelik bilyeler kullanılmıştır. Aşınma deneyleri öncesinde numunelerin yüzeyleri hegzan, aseton ve izopropil alkol kullanılarak temizlenmiştir. Sürtünme ve aşınma deneyi sonrasında kaplama yüzeylerinde meydana gelen aşınma izleri 3 boyutlu optik profilometre kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 3.4. Ball on disk cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yapısal Analizler

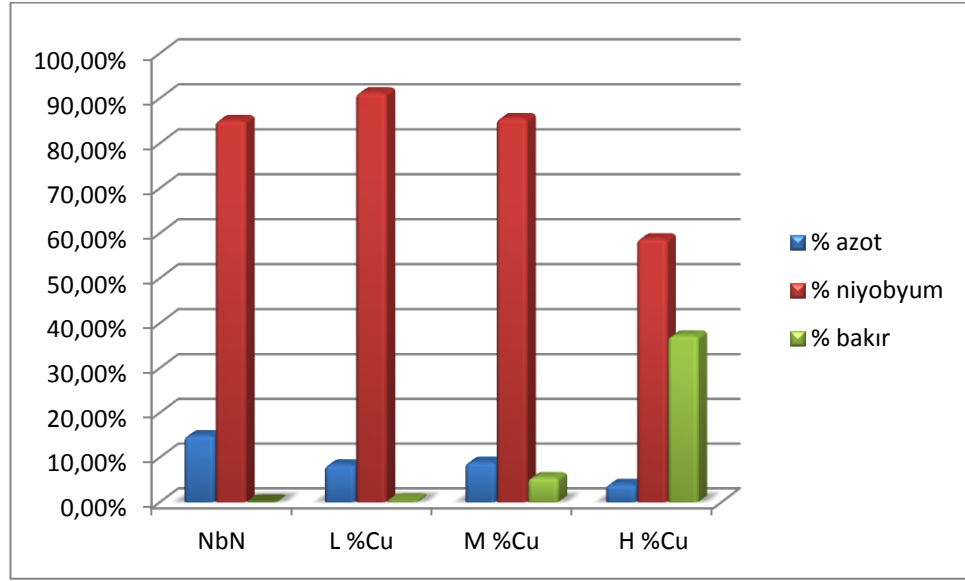
4.1.1. EDS analizleri

Aşağıda verilen Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1’de kaplamaların kimyasal yapılarını incelemek amacı ile yapılan EDS analizi sonuçları verilmiştir.

Kaplama yapısının en çok miktarı niyobyuma aittir. Bakır hedefe uygulanan akım değerine bağlı olarak bakır miktarı sıfırdan en fazla 38.95% kadar yükselmiştir. Bakır hedefinin önünde bekletme zamanı arttıkça kaplamada bakır oranı artmaktadır. Bakırın oranı artması ile örgüde uyumsuzluk oranı düşmektedir. İkinci etaptaki deneyde bakır en az miktarında yani %0.4 oranındadır. Bu oranda bakır atomları kendi aralarında tane oluşturmadan NbN tanelerinin kolonsal büyümesine engel olmuş ve büyüme morfolojisini değiştirerek eş eksenli yapısı oluşturmuştur.

Çizelge 4.1. Cam altyapı üzerinde EDS analizinden elde edilen sonuçlar

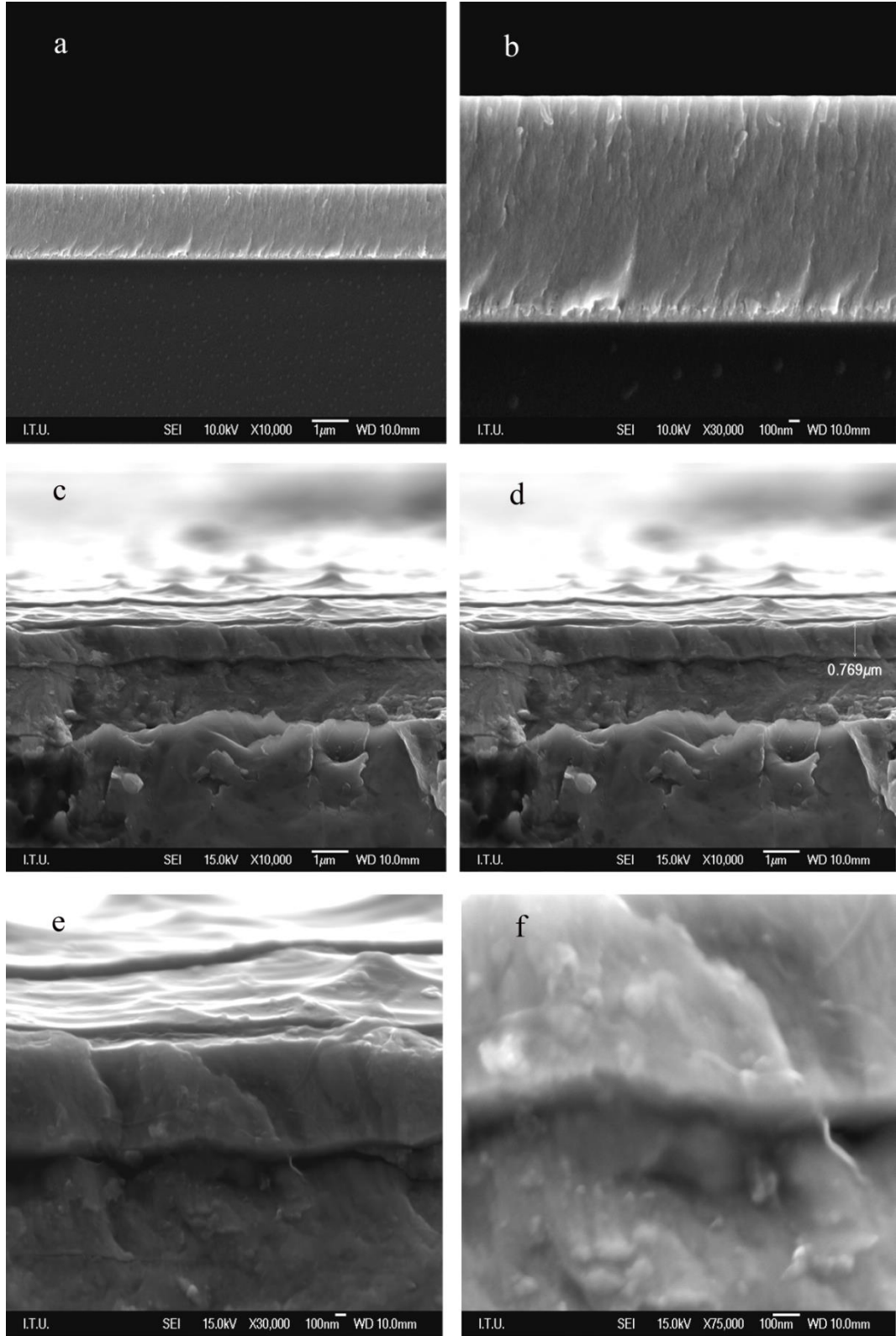
EDS analizlerinden elde edilen kaplamalardaki element miktarları			
Ağırlık %	% N ₂	% Nb	% Cu
NbN	% 14.9	% 85.1	*
L %Cu	% 8.35	% 91.24	% 0.4
M %Cu	% 8.94	% 85.53	% 5.52
H %Cu	% 4.01	% 58.79	% 37.2



Şekil 4.1. EDS analizine göre elementlerin yüzdesi

4.1.2. SEM

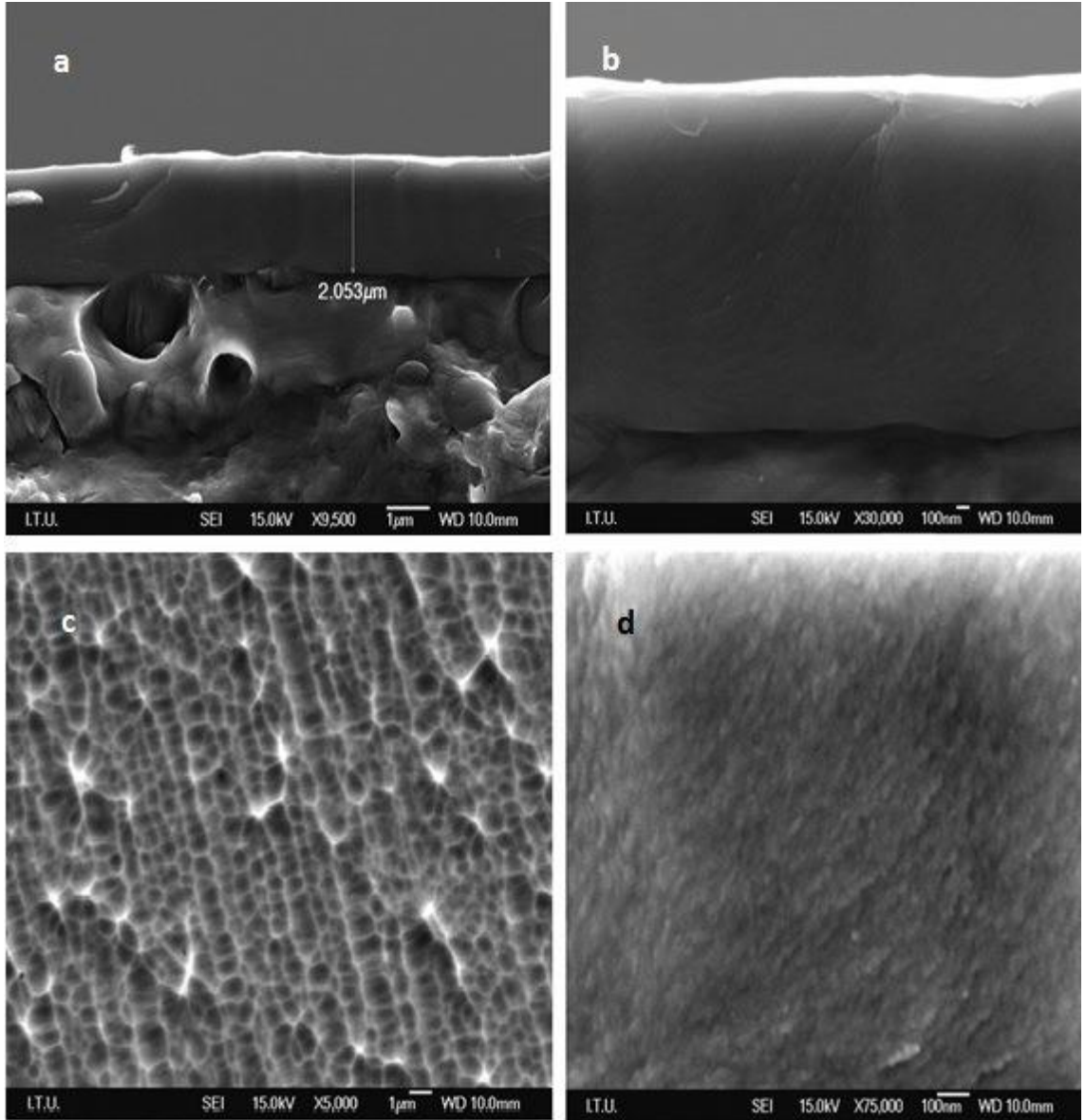
Numuneler üzerindeki kaplamanın morfolojik yapısı ve kesit alanında kalınlığını ve yüzeye yapışma şeklini incelemek için SEM analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerde M2 takım çeliği ve cam üzerinde aynı koşullarda kaplanan yüzeyler incelenmiştir. M2 takım çeliği numunelerden elde edilen pürüzlülük değerleri taban malzemenin kaplama öncesi yüzey pürüzlülüğüne yakın değerlere sahiptir. M2 takım çeliği üzerine yapılan kaplamalardan bakır oranı en yüksek miktarda olanlarda pürüzlülük miktarı yüksektir. Cam üzerine büyütülen kaplamalarda ise çelik numunelerin aksine aynı koşullarda kaplanan kaplamada yüzeydeki pürüzlülüğü en düşük değerindedir. Cam üzerine üretilen kaplamalarda, kaplama bakır içermediği sürece, yani saf NbN kaplamada pürüzlük miktarı en fazladır. Kaplaman içerisine bakır ilavesi ile, cam ve kaplama yüzeyinin arasındaki örgü uyumsuzluk miktarının düşmesi nedeniyle pürüzlülük miktarının da azaldığı söylenebilir. Ayrıca bakır ilave edilen kaplamalardan alınan taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde bakır ilavesine bağlı olarak büyüme morfolojisinde daha homojen bir hal aldığı, buna bağlı olarak da pürüzlülüklerin düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2. NbN saf kaplamanın SEM görüntüleri

*a) ve b) cam taban malzemeden c-)d-)e-)f-) M2 çelik numunelerden farklı büyütmelemlerde alınan kaplama kesiti görüntüleri (Kaplama kalınlığı 0.769 μm)

Bakır katkısız NbN kaplamadan elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. a ve b görüntüleri morfolojik yapının kolonsal büyüdüğünü göstermektedir. c,d,e,f görüntülerinde kaplamanın büyüme yapısının alt yapıdan etkilendiği görünüyor. Şekillere göre kaplama yüzeyinde pürüzlü bir yapı oluşmuştur.

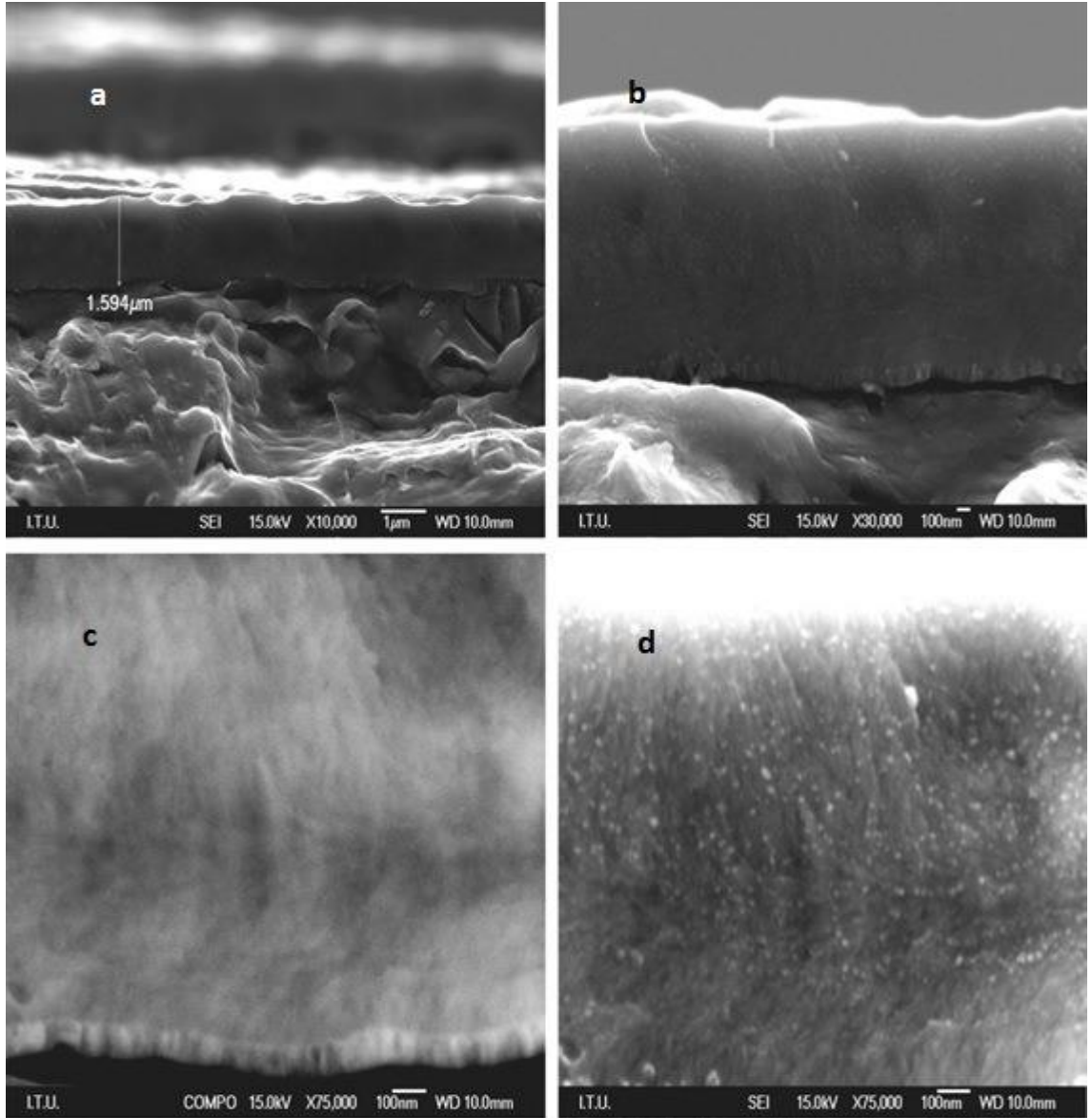


Şekil 4.3. Düşük bakır oranında NbN-Cu SEM görüntüleri

*a) ve b) Cam taban malzeme c) Kaplanmış çelik malzeme yüzeyi d)Kaplamanın kesit görüntüsü

Kaplama düşük bakır oranında saf NbN kaplamadan daha kalındır. Kesit görüntülerine göre, kaplama büyüme yapısı değişmiş ve daha homojen bir yapı sergilemiştir. Kaplama kalınlığı görüldüğü gibi 2,053 μm 'dir. Kaplamanın yapısı NbN kaplamayla kıyasla daha yoğundur. Ayrıca NbN kaplamada görülen kolonsal yapılar bu kaplama sisteminde yerini eş eksenli, yoğun ve gözeneksiz bir yapıya bırakmıştır.

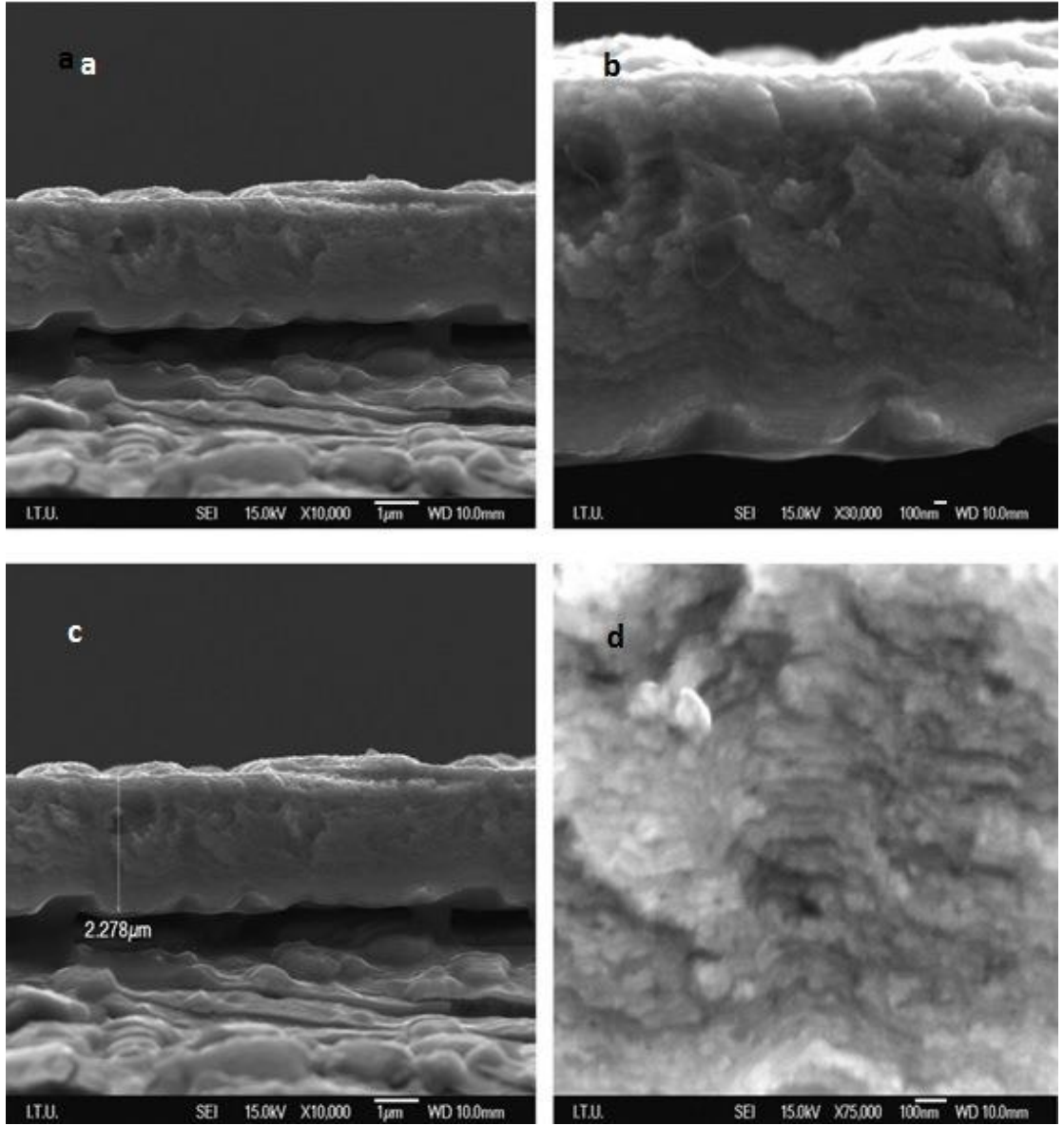
Orta bakırlı numunenin SEM görüntüleri aynı koşullarda çekilmiştir. Kaplama kalınlığı düşük bakırlı kaplamaya göre daha azdır (1.594 μm). Orta bakır oranına sahip kaplamada yüzey yapısı az bakır oranına göre daha pürüzlüdür ve büyüme yapısında bir miktar bozulma olduğu görülmektedir. Bu kaplamalardan 75000 kat büyütmede elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde yapı içerisinde dairesel yapıda ve birkaç nanometre boyutta parlak renkli öbekler gözlenmiştir. Bu yapıların kaplama sırasında bakır tanelerinin bir araya gelerek çökelmiş olması ihtimali olduğu düşünülerek aynı malzemeye aynı büyütme miktarında Backscatter elektron dedektörü kullanılarak kompozisyonel modda inceleme yapılmıştır. Şekil 4.4.c' den de görülebileceği üzere bu öbeklerden farklı bir kontrast elde edilmemiştir. Bunun sonucu olarak oluşan bu öbeklerin kaplama kompozisyonuna sahip olduğu ve kaplama içerisinde homojen bir dağılım olduğu söylenebilir.



Şekil 4.4. Orta bakır içeren kaplamanın SEM görüntüleri

*a) ve b) Kaplamanın kesir görüntüleri, c) 75000 büyütmede kompozisyonel modda d) SEI modda çekilmiş SEM görüntüsü

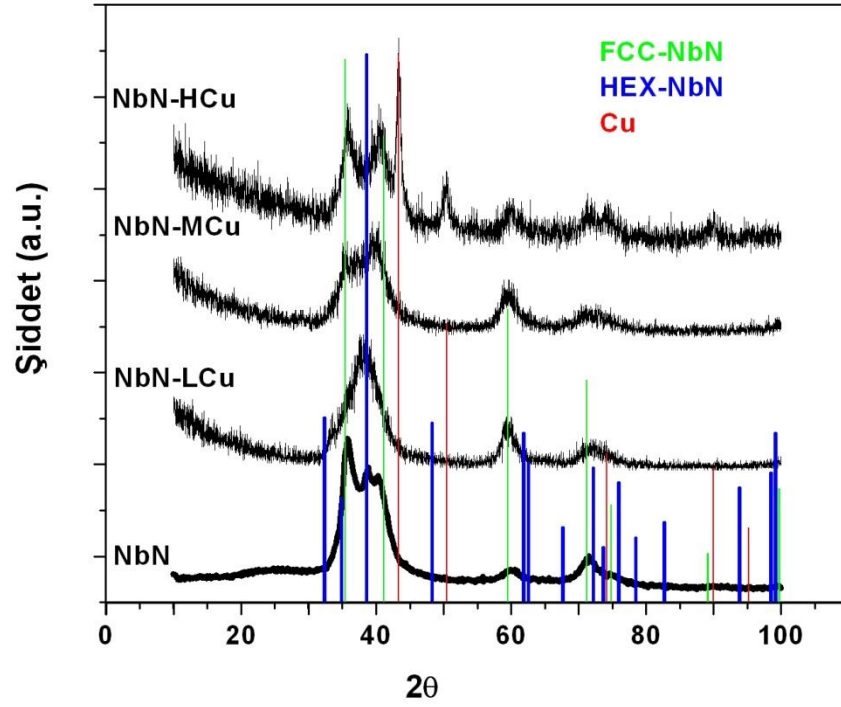
Yüksek bakır içeren kaplamaların kalınlığı en yüksek değerdedir ($2.278\mu\text{m}$). Görüntüler 15kV ve 10000, 30000 ve 75000 büyüklüğünde alınmıştır. Yüksek bakır içeren kaplamalarda kaplamanın büyüme morfolojisi tamamen değişmiştir. Oldukça gözenekli ve katmanlı bir büyüme morfolojisi göze çarpmaktadır.



Şekil 4.5. Yüksek bakırlı NbN-Cu SEM görüntüleri

4.1.3. Yapısal analizler (XRD)

XRD incelemelerinde M2 paslanmaz çelik taban malzemeler üzerine kaplanan NbN-Cu kaplamalar incelenmiştir.



Şekil 4.6. M2 takım çeliği üzerine kaplanan NbN-Cu kaplamalara ait XRD grafiği

XRD analizleri JCPDS 38-1155 (FCC NbN), 25-1361 (Hegzegonal NbN) ve 04-0836 (FCC-Cu) referans pikleri ile mukayesede edilmiştir. Saf NbN kaplamadan alınan XRD grafiğinde baskın faz yüzey merkezli kübik NbN yapısıdır. 35,36° de (111) yönlenmesi ve 41,06° de (200) yönlenmesi, orta ve yüksek bakır içeren kaplamalarda da ortak gözlemlenen yapıdır. Düşük bakır içeren kaplamada ise temel yapı hegzegonal kafes sistemine sahipken pikteki genişleme yapının nanokompozit yapıya yaklaştığının göstergesidir. Sertlik değerleri incelendiğinde de bu yapının en yüksek sertliğe sahip olan yapı olduğu görülmüştür. 43.29° de Cu (111) ve 50.43° de görülen Cu (200) düzlemlerine ait yansımalar ancak orta ve yüksek bakır içeren kaplamalarda net olarak gözlemlenebilmektedir. Düşük bakır içeren kaplamada bakıra ait herhangi bir pik oluşumu gözlenmemiştir.

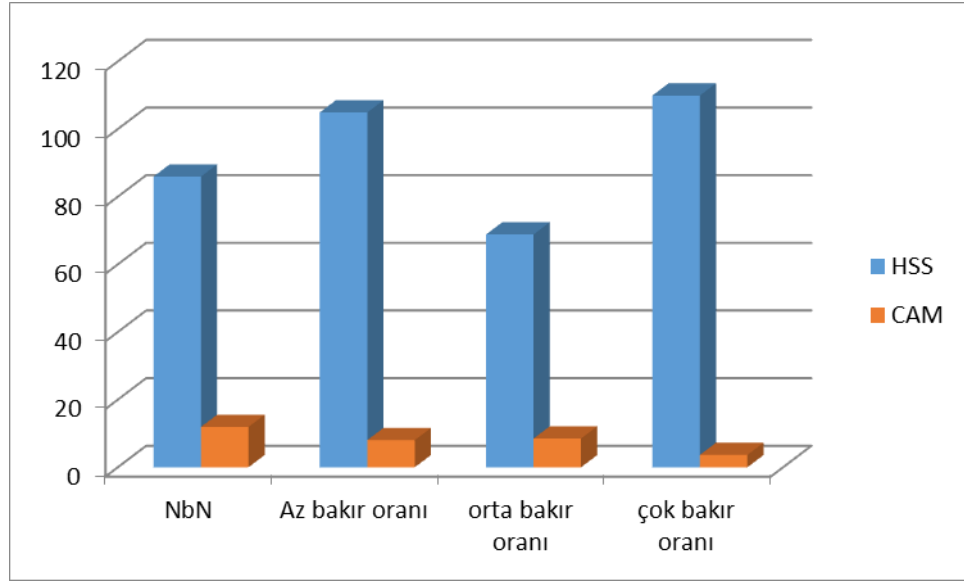
4.1.4. Pürüzlülük ölçümleri

Kaplamaların yüzey pürüzlük değerleri 3 boyutlu optik profilometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Kaplamaların pürüzlülük değerleri büyük bir oranda taban malzemenin pürüzlülüğünden etkilenmektedir. Ayrıca genel olarak bakır içermeyen kaplamada, yani NbN yapısında, pürüzlülük, o altyapıya ait olan kaplama gurubuna göre yüksek orandadır.

Konuya bu açıdan bakılırsa, bakırın kaplamaya girdiğinde pürüzlülük oranının düşmesine neden olduğu söylenebilir. Cam üzerinden alınan pürüzlülük değerleri incelendiğinde ise artan bakır içeriği ile birlikte pürüzlülük değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun temel sebebi bakırın NbN kaplama ile cam taban arasındaki uyumu iyileştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda da ilave edilen ikinci fazla birlikte pürüzlülük değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir (Wang *et al.* 2007). M2 takım çeliği üzerine yapılan kaplamalarda ise kaplamanın pürüzlük değerleri taban malzeme özelliklerine bağlı olarak yüksek değerlerdedir.

Çizelge 4.2. Farklı taban malzemelerden elde edilen pürüzlülük değerleri

Pürüzlülük (Ra) (nm)	M2	CAM
NbN	85.94	11.93
Az bakır oranı	104.9	8.02
orta bakır oranı	68.83	8.5
çok bakır oranı	109.9	3.64



Şekil 4.7. Pürüzlülük değerleri

4.1.5. Mikro sertlik analizleri

Kaplamalardan elde edilen mikro sertlik değerleri Çizelge 4.3'te özetlenmiştir. Tabloda W_t sertlik ölçümü sırasında kaplamaya uygulanan toplam enerjiyi, W_e elastik olarak geri verilen enerjiyi, W_r plastik deformasyon sonucunda harcanan enerjiyi ifade etmektedir. Kullanılan sistemde ayrıca normalize elastisite modülü, sertlik değeri (H) ve toplam batma derinliği (hr) değerleri verilmiştir. Sertlik ölçümleri sırasında ilk olarak en yumuşak olduğu düşünülen yüksek bakır içeriğine sahip kaplamaya 100mN yük uygulanarak batma derinliği tespit edilmiş, ardından alınan sertlik değerlerinin taban malzemedan etkilenmemesi için 20mN yük uygulanmasına karar verilmiştir. 20mN yük 120 adımda ve her bir adımın arası 0.5 olacak şekilde malzemeye uygulanmış ve aynı hız değerleri kullanılarak yük boşaltılmıştır. Elde edilen batma derinliği değerleri incelendiğinde tüm ölçümlerde kullanılan Vickers uç için taban malzemedan etkilenme oranı olan 1/10 oranından daha az bir batma derinliğine ulaşıldığı görülmektedir.

Tüm sertlik ölçümleri numunelerin farklı bölgeleri seçilerek 20 kez tekrar edilmiş, deney sisteminde oluşan hataları ortadan kaldırmak için hatalı veriler temizlenmiş ve sonuç olarak kalan verilerin ortalaması alınarak sertlik değerleri tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. M2 taban malzeme üzerinde yapılan mikro sertlik test sonuçları

Ultra Mikro sertlik testi (M2) [20 mN / 120 step / 0.5 sec]						
KAPLAMA	Wt (nJ)	We (nJ)	Wr (nJ)	$E/(1-\nu^2)$ [Gpa]	H plastik [N/mm2]	hr' [μm]
NbN	1.2	0.95 (%79.23)	0.25 (%20.77)	208.60 ± 3.78	29528 ± 1030	0.139 ± 0.002
L %Cu	1.17	0.99 (%84.60)	0.18 (%15.40)	236.39 ± 5.26	40120 ± 1625	0.119 ± 0.002
M %Cu	1.21	1.01 (%83.59)	0.2 (%16.41)	221.47 ± 3.78	36338 ± 1142	0.125 ± 0.002
H %Cu	1.72	0.77 (%44.93)	0.94 (%55.07)	132.81 ± 1.63	8282 ± 139	0.262 ± 0.002

Bakır katkısız NbN kaplamaların sertlik değerleri 29GPa değerindedir. Literatürde nitrür esaslı kaplamalarda benzer sertlik değerleri elde edilmiştir. Yapı içerinse az miktarda bakır ilavesi ile sertlik değerinde ciddi bir artış olmuş ve 40GPa değerine kadar yükselmiştir. Bu yüksek sertliğin temel sebebi kaplama büyüme morfolojisi incelendiğinde anlaşılabilir. Kaplama içerisine az miktarda bakır ilavesi ile elde edilen yapı katkısız NbN kaplamaya kıyasla oldukça yoğun ve homojendir. Kolonsal olarak büyüyen NbN kaplamaya Cu ilavesi ile elde edilen yapıda kolonsal yapının yoğun ve homojen hale gelmesi sertlik değerlerinde önemli bir artışa neden olmuştur.

Orta ve yüksek bakır içeriklerinde ise NbN-Cu yapısında yumuşak fazın mekanik özellikleri bozmasına bağlı olarak sertlik değerlerinde de azalma gözlenmektedir. En yüksek bakır içeriğine sahip kaplamada sertlik değeri 8GPa gibi oldukça düşük bir değere kadar düşmüştür.

4.2. Sürtünme Aşınma Deneyi Sonuçları

4.2.1. Ball on disk deneyleri

Ball on disk deneyleri kaplamaların sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deney sürecinde, sürtünme kuvvetini ölçen sensörden alınan veriler cihaza entegre bilgisayar sistemi kullanılarak sürtünme katsayısı-mesafe grafikleri elde edilmiştir.

Sürtünme ve aşınma deneylerinde en önemli parametrelerden birisi havadaki nem oranıdır. Yüksek nem miktarı, sürtünmenin azalmasına ve buna bağlı olarak sürtünme katsayısının düşmesine neden olabilir.

Deneyde M2 takım çeliği taban malzemeler üzerine yapılan NbN ve NbN-Cu kaplamalar incelenmiştir. Yüzeyin her türlü kirlilikten temizlenmesi için, kaplama yüzeyi önce hegzan ve ardından etanol kullanılarak ultrasonik banyoda temizlenmiştir.

Deneylerde uygulanan koşullar, her 4 deney için aynıdır. Aşınma deneylerinde uygulanan yük 2N, sürtünme mesafesi 500 metre, havanın nem oranı %46 ve hava sıcaklığı 30°C'dir. Deneylerde karşıt malzeme olarak 440C paslanmaz çelik ve alümina bilyeler kullanılmıştır. Bilyelerin çapları 10 mm dir.

Sürtünme ve aşınma deneyleri ASTM-G99 standardına göre yapılmış, hesaplamalarda kullanılan förmülasyonlarda yine aynı standarttan alınmıştır. Deney sonucunda disklerdeki aşınma hacmi;

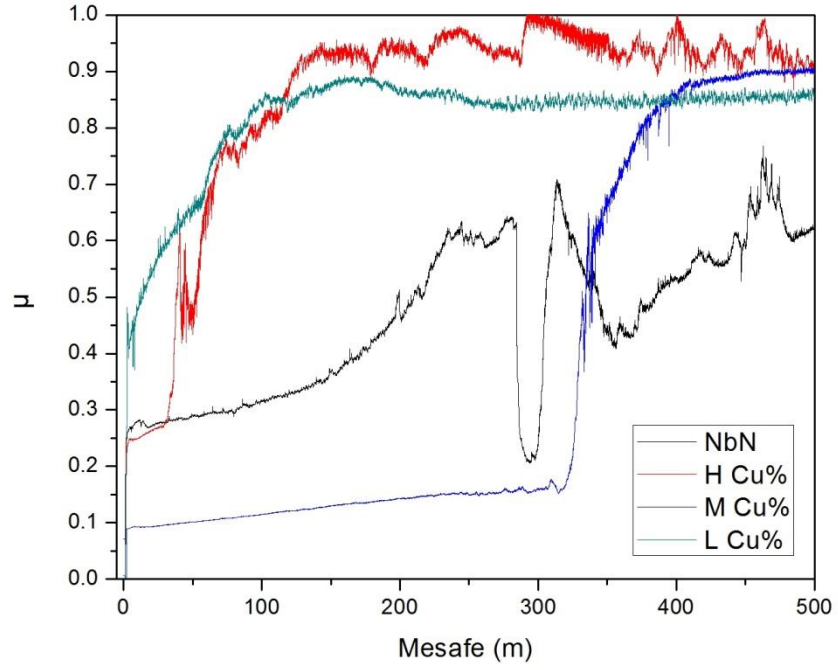
$$\text{Disk aşınma hacmi (mm)}^3 = \frac{\pi (\text{çizik yarıçapı(mm)}) (\text{çizik yüksekliği(mm)})^4}{6 \times \text{çizik yarıçapı}}$$

formülü kullanılarak, toplarda meydana gelen aşınma hacimleri ise

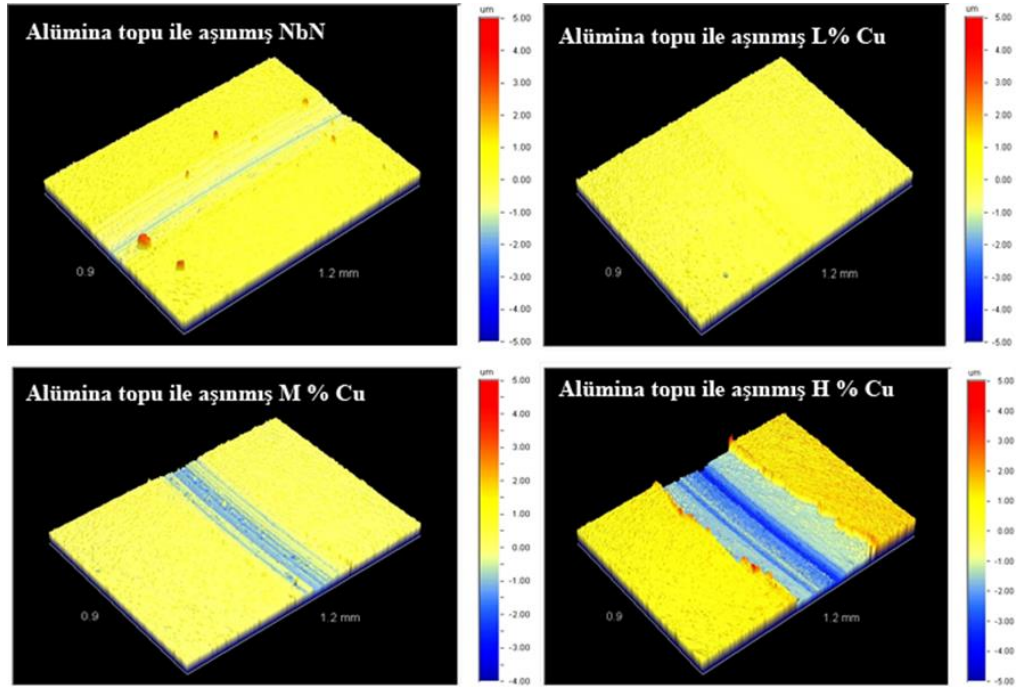
$$\text{Aşınma hacmi (mm)}^3 = \frac{\pi (\text{çizik çapı (mm)})^4}{64 \times \text{çizik yarıçapı(mm)}}$$

formülü kullanılarak elde edilmiştir.

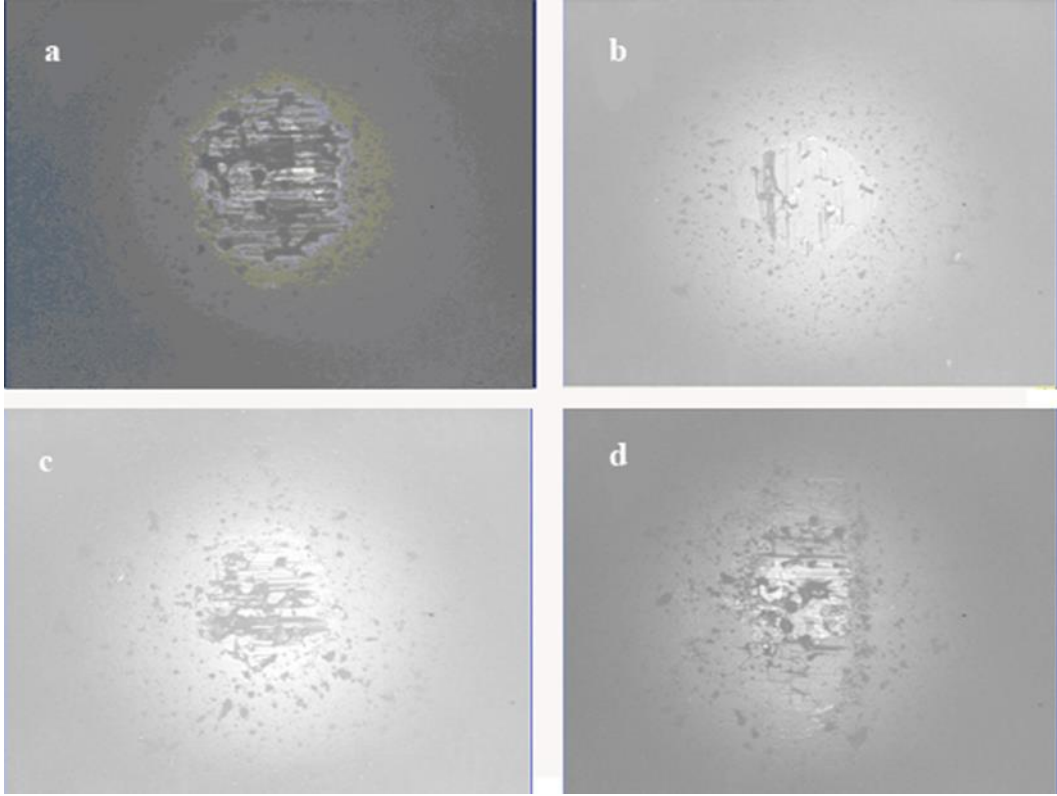
Karşıt malzeme olarak alümina bilye kullanılarak yapılan sürtünme-aşınma deneylerinde en yüksek sürtünme katsayısı yüksek bakır içeriğine sahip kaplamalarda gözlemlenmiştir (Şekil 4.8). Yüksek bakır içeriğine sahip kaplamaların düşük sertlik değerine sahip olması ve aşınma yüzeylerinden kopan bakırın karşıt malzeme yüzeyine sıvanması, hem sürtünme katsayısını hemde kaplamada meydana gelen aşınmayı arttırmıştır. Katkısız NbN kaplamanın sürtünme katsayısı değerleri en fazla 0.7 değerine kadar ulaşsa da kararsız bir davranış sergilemektedir. Sert kaplamadan kopan parçacıkların kaplama-karşıt yüzey arasında abrazif etki oluşturması sonucunda bu kaplamalarda, diskte fazla derin olmayan bir aşınma izi görünmektedir (Şekil 4.9). Orta bakır içeriğine sahip kaplamalarda ilk 300m için oldukça düşük olan sürtünme katsayısı değeri (yaşlakık 0.1), daha sonra yükselerek 0.9 değerine ulaşmıştır. Bu kaplamada yumuşak bakır-sert NbN fazının faydalı bileşimi, deneyin devamında kaplamadan kopan sert fazın kaplamayı deforme etmesi sonucunda sürtünme katsayısı ve aşınma miktarında artmasına neden olmuştur.



Şekil 4.8. Alümina bilye ile yapılan aşınma deneyinde bakır oranına göre değişen sürtünme katsayısı

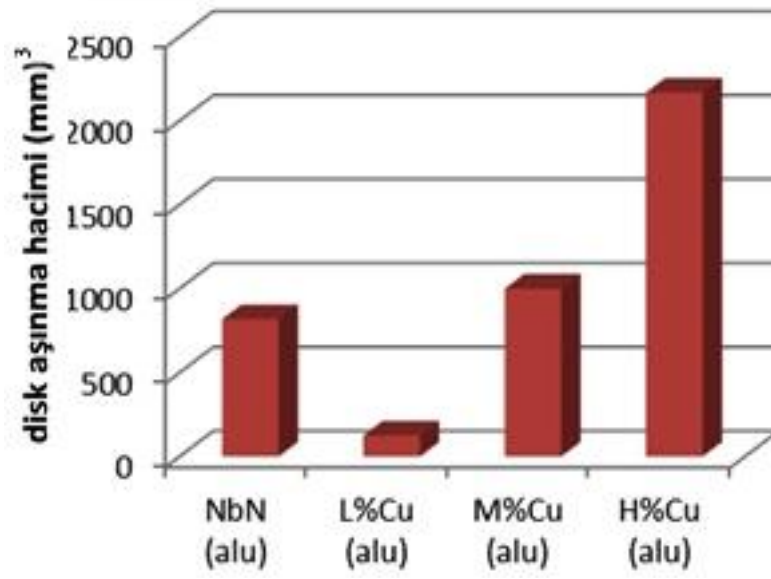


Şekil 4.9. Alümina karşıt malzeme ile yapılan ball on disk deneylerinde bakır oranına bağlı disk aşınmaları

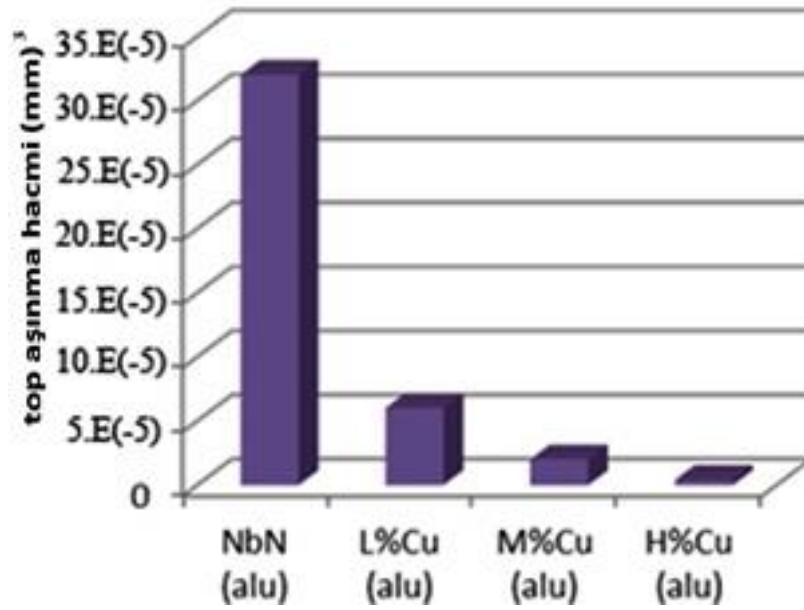


Şekil 4.10. Alümina karşıt malzeme ile yapılan ball on disk deneylerinde bakır oranına bağlı toplarda meydana gelen aşınmalar
a) NbN b) düşük bakır c) orta bakır d) yüksek bakır

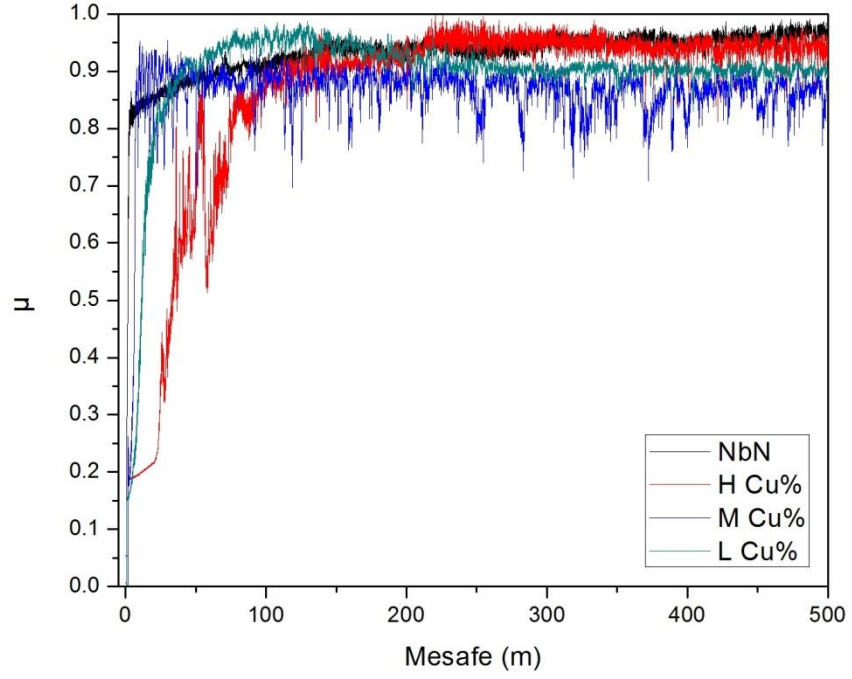
Kaplamada bakır oranı arttıkça kaplama sertliği düşmektedir. Ayrıca aşınma testi sırasında yüzeyden kopan kaplama parçalarının miktarıda artmaktadır. Bu parçalar aşınmanın artmasına neden olur. NbN yapısına az miktarda Cu ilavesi ile elde edilen kaplamanın sertliği artmış, buna bağlı olarak sürtünme-aşınma deneyi sonucunda diskte herhangi bir aşınma oluşmamıştır. Orta ve yüksek bakır içeriklerinde ise mekanik özellikleri açısından daha zayıf bir yapı sergilemesi nedeniyle kaplamalarda aşınma meydana geldiği görülmektedir.



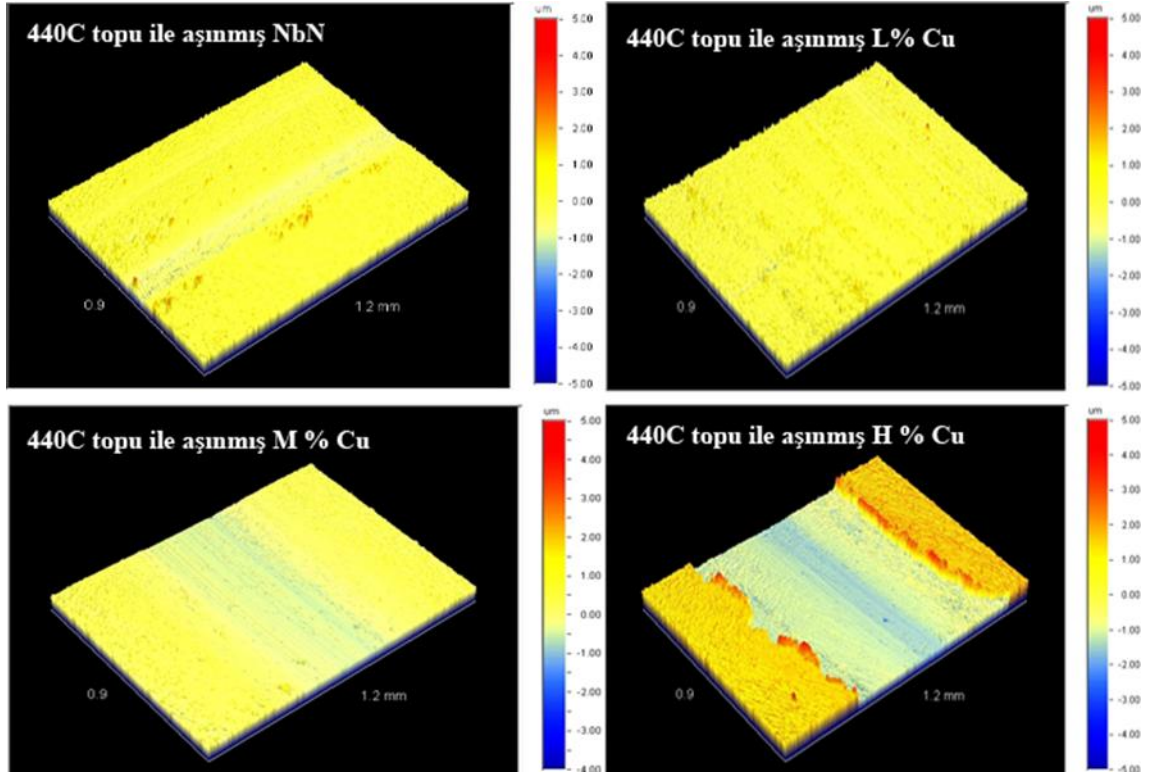
Şekil 4.11. Alümina topu ile yapılan deneydeki disklerin aşınma hacimleri



Şekil 4.12. Alümina topu ile yapılan deneydeki topların aşınma hacimleri

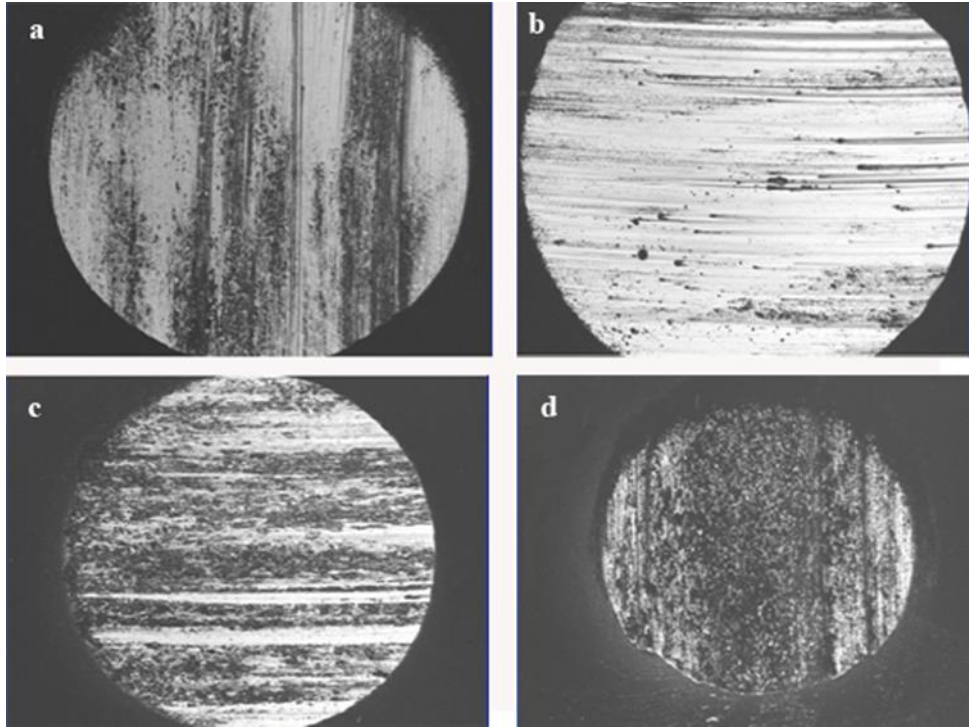


Şekil 4.13. 440C çelik bilye ile yapılan aşınma deneylerinde bakır oranına göre değişen sürtünme katsayısı



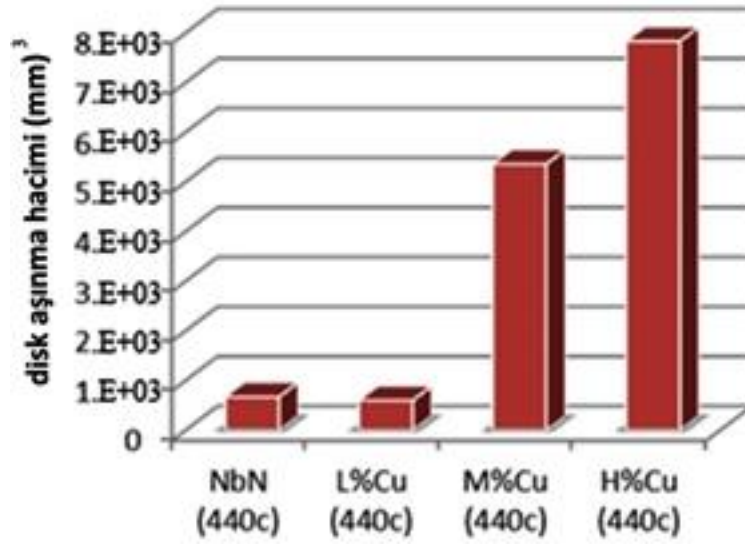
Şekil 4.14. Alümina karşıt malzeme ile yapılan ball on disk deneylerinde bakır oranına bağlı disk aşınmaları

440C çelik bilye ile yapılan sürtünme-aşınma deneylerinde sürtünme katsayısı yaklaşık 100 metre mesafeden sonra sabit kalmaktadır. Disklerde meydana gelen aşınmalar incelendiğinde alumina bilye kullanılan deneylere benzer olarak en yüksek sertliğe sahip olan az bakırlı kaplamalarda en az aşınmanın meydana geldiği görülmektedir. Orta ve yüksek bakır içeren kaplamalarda disklerde meydana gelen aşınmaların çelik bilyeden kopan parçacıkların abrazif etkisinden kaynaklandığı açıktır.

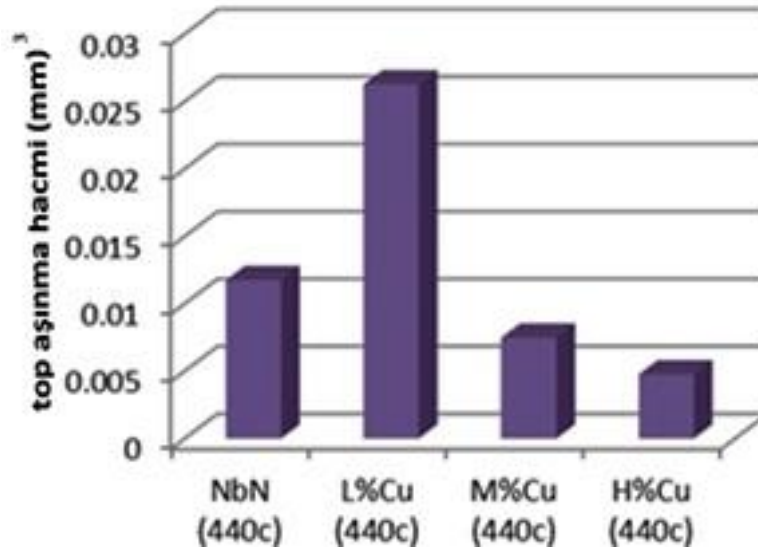


Şekil 4.15. 440C çelik bilye karşıt malzeme ile yapılan ball on disk deneylerinde bakır oranına bağlı toplarda meydana gelen aşınmalar
a) NbN- b) düşük bakır- c)orta bakır-d) yüksek bakır

Çelik bilyelerde meydana gelen aşınmalar incelendiğinde, en yüksek aşınmanın düşük bakır içeren kaplamaya karşı kullanılan bilyede olduğu görülmektedir. Kesici takımlarda meydana gelecek aşınmalar dikkate alındığında, karşıt malzemedede en yüksek aşınmayı oluşturan aynı zamanda da kendisi aşınmayan kaplama en ideal kaplama tipidir. Az bakır içeren NbN-Cu kaplamanın bu bakımdan oldukça iyi bir kesici takım kaplaması olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.16. 440C çelik bilye ile yapılan deneylerde disklerdeki aşınma hacimleri



Şekil 4.17. 440C bilye ile yapılan deneylerde topların aşınma hacimleri

Tüm sürtünme-aşınma deneylerinde, kaplama malzemesine kıyasla oldukça yumuşak olduğu için çelik bilyelerde ciddi bir aşınma görülmektedir. Bakır içeriği yüksek kaplamalarda karşıt malzemede meydana gelen aşınma miktarları düşük olmasına rağmen kaplamada meydana gelen aşınma, bu tip kaplamaların kesici takımlarda kullanılmasını sınırlar. Düşük bakır içeriğine sahip kaplamaya karşı kullanılan topta

meydana gelen aşınma miktarı, katkısız NbN kaplamaya oranla 5 kat daha fazladır. Bu sonuçlara göre az bakır içeriğine sahip NbN-Cu kaplama, gerek mekanik özellikleri açısından gerekse sürtünme-aşınma özellikleri açısından en mükemmel özelliklere sahip kaplamadır sonucuna ulaşılmıştır.

NbN kaplamalara az miktarda bakır ilavesi ile kaplamaların sertlik değerlerinde yaklaşık %30 luk bir artış meydana gelmiştir. Sertlikteki artışa bağlı olarak tüm sürtünme aşınma deneylerinde en az disk aşınması da bu kaplama tipinde görülmüştür. Yükselen bakır içeriği ile birlikte bozulan mekanik özellikler ve azalan sertlik, sürtünme-aşınma deneylerinde kaplama aşınmasını da beraberinde getirmiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir;

- Dengesiz manyetik alan sıçratma yöntemi kullanılarak NbN ve farklı bakır içeriğine sahip kompozit yapılı NbN-Cu ince filmleri başarıyla üretilmiştir.
- NbN yapısı içerisinde çözünürlüğü olamayan Cu ilavesi ile kaplamaların büyüme morfolojileri ve mekanik özelliklerinde önemli değişiklikler gözlemlenmiştir.
- Az miktarda Cu ilavesi ile elde edilen kaplamaların XRD incelemesi sonucunda bakıra ait herhangi bir pik gözlenmezken %5 Cu içeren kaplamalarda bakıra ait pikler görünür hale gelmeye başlamış, %38 Cu içeren kaplamada ise NbN piklerine ilaveten bakır pikleri de baskın hale gelmiştir.
- Yapı içerisine az miktarda bakır ilavesi ile kaplamaların büyüme morfolojilerinde daha yoğun ve eş eksenliye yakın bir büyüme yapısı görülmektedir. Bu da kaplamaların mekanik özelliklerinde görülen artışın bir sebebidir.
- NbN yapısı içerisine ağırlıkça %0.4'e kadar Cu ilavesi, kaplamanın sertliğinde %15 oranında bir artış olmuş, buna bağlı olarak bu kaplamaların diğer kaplamalara kıyasla daha yüksek sürtünme ve aşınma dayanımına sahip olduğu tespit edilmiştir.
- %5'in üzerindeki Cu ilavesi ile NbN kaplamaların sertlik değerlerinde azalma olduğu gözlenmiş, yumuşak bakır fazının artması ile kaplamalarda oluşan aşınma miktarlarında da artış gözlenmiştir.
- Karşıt malzemelerde meydana gelen aşınmalar da incelendiğinde, çelik toplarda en fazla aşınmanın NbN-%0.4Cu içeren kaplamaya karşı kullanılan topta meydana geldiği tespit edilmiştir. Takım çeliği üzerine yapılan kaplamalardan istenen yüksek aşınma direnci ve yüksek aşındırma özelliğinin bu kaplamada görüldüğü söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abadias G., Tse Y.Y., MicheA. I, Jaouen C., . Jaouen M (2003) Nanoscaled composite TiNCu multilayer thin films deposited by dual ion beam sputtering: growth and structural characterisation .Thin Solid Films 433 166–173
- Abadias. G., Michel A., Tromas C.and Jaouen C. (2007) .Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings. Surface & Coatings Technology 202 844–853
- Window B., 1996.Isues in Magnetron Sputtering of Hard Coatings, Surface and Coatings Technology, 81, 92-98,
- Caicedo, J.C., Amaya, C. and G. Cabrera, 2011. Corrosion surface protection by using titanium carbon nitride/titanium–Niobium carbon nitride multilayered system.Thin Solid Films, 519, 6362–6368.
- Cansever .N(2007) Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition Thin Solid Films 515 3670–3674
- Cansever N. Danişman M., Kazmanlı K. (2008) The effect of nitrogen pressure on cathodic arc deposited NbN thin films .Surface & Coatings Technology 202 5919–5923
- Dong H., Shi W., Bell T. 1999 Potential of improving tribological performance of UHMWPE by engineering the Ti6Al4V counterfaces Wear 225–229 146–153
- Escobar .C., Villarreal. M. And Caicedo. J.C. Aperador Wand . Prieto P. (2013) Novel performance in physical and corrosion resistance HfN/VN coating systemSurface & Coatings Technology SCT-18355
- García-Lecina. E., García-Urrutia .I, Díez J.A., Morgiel J.and P. Indyka. (2012) A comparative study of the effect of mechanical and ultrasound agitation on the properties of electrodeposited Ni/Al nanocomposite coatings .Surface & Coatings Technology 206 2998–3005
- Gunzel R., Shevshenko N., Matz W., Mucklich A. and Celis J.P. 2001. Structural investigation and wear resistance of submicronTiN coatings obtained by a hybrid plasma immersion ion implantation process .Surface and Coatings Technology 142144 -978-983
- Havey K.S., Zabinski J.S. and Walck .S.D. (1997) The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films . Thin Solid Films 303 238-245
- Hotovy I., Buc D., Brcka J. and Srnanek R. (1997) Study of Niobium Nitride Films Produced by DC Reactive Magnetron Sputteringphys. stat. sol. (a) 160, 97 Subject classification: 68.55.Nq; 73.61.Le; S1.62
- Jensen Henja, Sorensen Gunnar, Mannike Ilze, Muktepavela Faina and Sobota Jaroslav(1999) Reactive sputtering of nanostructured multilayer coatings and their tribological properties Surface and Coatings Technology 116-119 1070-1075
- Jeong J.J., Lee C.M. (2003) Effects of post-deposition annealing on the mechanical and chemical properties of the Si/NbN multilayer coatings .Applied Surface Science 214 11–19

- Ji .A.L, Du .Y., Ma .L.B.and Cao. Z.X. (2005) . Effect of substrate temperature on the growth of ternary Al–C–N thin films by reactive magnetron sputtering .*Journal of Crystal Growth* 279 420–424
- Kim S.K ,Cha B.C, Yoo J.S. (2004) Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process. 177 –178 (2004) 434–440
- Nigro A., Nobile G., Palmieri V., Rubino G. and Vaglio R. 1988Superconducting and Normal State Properties of Niobium-Nitride Thin Films. *Physica Scripta*. Vol. 38, 483-485,
- Olaya J.J., Huerta L., Rodil S.E. and Escamilla.R. (2008) Superconducting niobium nitride films deposited by unbalanced magnetron sputtering . *Thin Solid Films* 516 8768–8773
- Kelly,P.J. ArnelR.D. I. W.Ahmed, 1993 Some Recent Applications of Materials Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering, *Surface Engineering*, 9, (4),287-291,.
- Patel U., Avci S., Xiao Z. L., Hua J., Yu S. H., Ito Y., Divan R. Ocola L. E., Claus H., Hiller J., Welp U., Miller D. J., and Kwok. W. K. 2007Synthesis and superconducting properties of niobium nitride nanowires and nanoribbons *APPLIED PHYSICS LETTERS* 91, 162508
- Probst J., Gbureck U., Thull R. (2001) Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications .*Surface and Coatings Technology* 148 226–233
- ArnelR.D. I, Kelly P.J., 1999 Recent Advances in Magnetron Sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 112, 170-176,
- Ramírez G., Rodil S.E., Arzate H., Muhl S., Olaya J.J. (2011)Niobium based coatings for dental implants. 255 2555-2559
- Ronald A. Graham and Richard C. Sutherlin,Chang Wah.(2004)NIOBIUM AND NIOBIUM ALLOYS IN CORROSIVE APPLICATIONS .An Allegheny Technologies Company 1600 Old Salem Road, NE, Albany, OR 97321-4548
- Sen Ugur (2004) Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique . *Materials Chemistry and Physics* 86 189–194
- Sen Ugur (2005) Friction and wear properties of thermo-reactive diffusion coatings against titanium nitride coated steels *Materials and Design* 26 167–174
- Sen Ugur (2005) Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel .*Thin Solid Films* 483 152– 157
- Singh .Kulwant, Bidaye .A.C.and Suri A.K. (2011) .Magnetron sputtered NbN films with electroplated Cr interlayer. *Vacuum* 86 267-274
- Slysz W. , Guziewicz M. , Borysiewicz M. , Domagala J.Z. , PasternakI. Hejduk K. , Ratajczak W. , J. , Bar J. , Wegrzecki Grabiec M.,P. , Grodecki R. Wegrzecka. I. and Sobolewski R. (2010) Ultrathin NbN Films for Superconducting Single-Photon Detectors. 14627-0231
- Song Z.X, Y Wang . Wang .C.J.F. Liu C.L. and, Xu K.W. (2007) The effect of N₂ partial pressure on the properties of Nb–Si–N films by RF reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology* 201 5412–5415
- Stone D.S., Migas. J. and Martin .A. Smith i, T., Muratore C., Voevodin A.A. and Aouadi S.M. (2012)Adaptive NbN/Ag coatings for high temperature tribological applications *Surface & Coatings Technology* 206 4316–4321

- Totik Yasar 2010 Investigation of the adhesion of NbN coatings deposited by pulsed dc reactive magnetron sputtering using scratch tests .J. Coat. Technol. Res., 7 (4) 485–492, DOI 10.1007/s11998-009-9200-6
- Wang J. Song Z., Xu K., (2007), Influence of sputtering bias on the microstructure and properties of Nb–Si–N films, Surface and Coatings Technology, 201, 4931-4934
- Wang T.M., Wang .X.J., Wang .W.J.and Shi. J, (1996) Tribological study of nitrogen implanted Niobium Wear 196,197-201
- Zeng .X.T., Mridha S. and Chai U, (1999) Properties of unbalanced magnetron sputtered TiN/NbN multilayer coatings. Journal of Materials Processing Technology 89-90 528-531
- Cansever. N. (2001). Manyetik alanda sıçratma yönteminde gelişmeler. Mühendis ve makine 42 496 503 18-24

ÖZGEÇMİŞ

Sina ROUHI, İran uyruklu, 1984 doğumlu, Atatürk Üniversitesi Nanobilim ve Nanomühendislik Bölümü, Yüksek lisans öğrencisidir. 2002 yılında İran–Esfahan Azad Üniversitesinde lisans öğrenimini tamamlamıştır. 2011 yılında da Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadri Vefa EZİRMİK in danışmanlığı altında yüksek lisans programına girmiştir.

Lisans öğrenimi döneminde ve dönemi bitirdikten sonra 12 ay İran da Toz Metal Fabrikasında Mühendis olarak çalışmış ve askerlik döneminde de 18 ay İran Ulusal Sanayi Ofisinde askerlik yapmıştır.

Yüksek lisans çalışması sürecinde, 2013 yılında Atatürk Üniversitesi tarafından düzenlenen NANOTR-9 konferansında aşağıda verilen iki adet posterini sunmuştur.

Rouhi. Sina, Jafarpour .S., Taghizadehghalehjoughi. Ali. A summary about the Aerogels applications in health-related industries 9th NanoTR

Taghizadehghalehjoughi .Ali, Rouhi .Sina Study of surface properties modification with Nano particles coating for Ankle joint implants in order to increasing Osseointegration ratio and mechanical properties 9th NanoTR