

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD) YÖNTEMİYLE YAPILAN
ALÜMİNYUM KROM NİTRÜR (AlCrN) İNCE FİLM KAPLAMALARIN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuncay AKBAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

ŞUBAT 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD) YÖNTEMİYLE YAPILAN
ALÜMİNYUM KROM NİTRÜR (AlCrN) İNCE FİLM KAPLAMALARIN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tuncay AKBAL
(506111453)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

ŞUBAT 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111453 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Tuncay AKBAL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD) YÖNTEMİYLE YAPILAN ALÜMİNYUM KROM NİTRÜR (AlCrN) İNCE FİLM KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU**

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**

Savunma Tarihi : **17 Şubat 2014** iii

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı arkadaşlarım Ahmet Fatih YAYLA'ya, Nagihan SEZGİN'e, Sinem ERASLAN'a, Dilek DEMİROĞLU'na, Sinan AKKAYA'ya ve Erkan KAÇAR'a teşekkür ederim.

Taramalı elektron mikroskobu çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Hüseyin SEZER'e, Talat Tamer ALPAK'a ve Sevgin TÜRKELİ'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca vermiş oldukları her türlü maddi ve manevi desteklerden dolayı Ionbond-Tinkap Yüzey Teknolojileri A.Ş. ailesine teşekkür ederim.

Üzerimde sonsuz emekleri olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, gösterdikleri sabır ve özveriyle bugünlere gelmemi sağlayan aileme en içten sevgi ve saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

En kıymetli varlıklarım, sevgili eşim Ayşegül AKBAL'a ve kızım Beren AKBAL'a sonsuz teşekkür ederim.

Şubat 2014

Tuncay AKBAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD)	3
2.1 PVD Prosesleri	4
2.1.1 Buharlaştırma teknikleri	4
2.1.1.1 Rezistansla buharlaştırma.....	5
2.1.1.2 Elektron bombardımanıyla buharlaştırma.....	5
2.1.1.3 İndüksiyonla buharlaştırma	7
2.1.1.4 Katodik ark buharlaştırma	7
2.1.2 Sıçratma tekniği	9
3. PVD YÖNTEMLERİYLE ÜRETİLEN ÇEŞİTLİ KAPLAMALAR	13
3.1 Titanyum Nitrür (TiN).....	13
3.2 Titanyum Alüminyum Nitrür (TiAlN)	14
3.3 Alüminyum Titanyum Nitrür (AlTiN)	15
3.4 Krom Nitrür (CrN)	15
4. İNCE FİMLERİN ÇEKİRDEKLENME VE BÜYÜME	
 MEKANİZMALARI.....	17
4.1 Adsorpsiyon.....	18
4.2 Yüzey Difüzyonu	20
4.3 Çekirdeklenme.....	21
4.3.1 Çekirdek oluşumu	21
4.3.2 Çekirdeklenme kinetiği.....	22

4.3.3 Çekirdek büyümesi	24
4.3.4 Çekirdek büyüme modelleri.....	26
4.3.5 Yüzey enerjisinin etkisi.....	28
4.3.6 Çekirdeklenme yoğunluğu	30
4.4 Film Büyümesi	31
4.4.1 Yapısal zon modelleri	33
4.5 Film Büyümesinin Geliştirilmesi.....	35
4.5.1 Taban malzeme yüzey yapısı	35
4.5.2 Geliş açısı.....	36
4.5.3 Biriktirme işlemi sırasında çekirdeklenmenin düzenlenmesi	36
4.5.4 Yüksek enerjili iyon bombardımanı.....	36
4.5.4.1 İyon bombardımanının film mikroyapısına ve tercihli yönlenmeye etkileri	38
4.5.5 Latis hataları ve boşluklar	38
4.5.6 Film yoğunluğu.....	39
4.5.7 Mikroyapı üzerinde taban malzemenin etkisi	39
5. D.C. (DOĞRU AKIM) BİAS VOLTAJ MODU	41
6. ALÜMİNYUM KROM NİTRÜR (AlCrN) KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ.....	43
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
7.1 Taban Malzeme	51
7.2 PVD Kaplama İşlemi.....	52
7.2.1 Yüzey temizliği.....	52
7.2.2 Kaplamaların üretimi	53
7.3 Kaplamaların Karakterizasyon Deneyleri	55
7.3.1 Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri	55
7.3.2 Yüzey morfolojisi incelemeleri.....	56
7.3.3 Kimyasal bileşim analizleri.....	56
7.3.4 Kırık yüzey kesit incelemeleri ve kalınlık ölçümleri.....	56
7.3.5 Faz analizi (XRD) ve büyüme düzlemlerinin tayin edilmesi.....	56
7.3.6 Tane boyutunun belirlenmesi.....	56
7.3.7 Sertlik ölçümleri.....	57
7.3.8 Yapışma ölçümleri	57
8. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	59
8.1 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Sonuçları	59
8.2 Kimyasal Bileşim Analiz Sonuçları	63

8.3 Kırık Yüzey Kesit İncelemeleri ve Kalınlık Ölçüm Sonuçları.....	64
8.4 XRD Analiz Sonuçları ve Büyüme Düzlemlerinin Tayin Edilmesi.....	67
8.5 Tane Boyutu Ölçüm Sonuçları	69
8.6 Sertlik Ölçüm Sonuçları	71
8.7 Yapışma Ölçüm Sonuçları.....	73
9. GENEL SONUÇLAR	75
KAYNAKLAR	77
EKLER.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	87

KISALTMALAR

PVD	: Physical Vapour Deposition
BİAS	: Negatif Voltaj
DC	: Dogru Akım
FWHM	: Full Width at Half Maximum
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Çeşitli kafes sistemleri için düşük yüzey enerji düzlemleri [29].....	29
Çizelge 6.1 : AlCrN kaplamaların özellikleri.	44
Çizelge 7.1 : DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliğinin kimyasal bileşimi.	51
Çizelge 7.2 : Tüm deneylerde kullanılan proses parametreleri.	54
Çizelge 7.3 : Ultra-mikrosertlik deney parametreleri.	57
Çizelge 8.1 : AlCrN kaplı DIN 1.3343 kalite numunelerin yüzey pürüzlülükleri.....	59
Çizelge 8.2 : Çeşitli azot basınçlarında yapılan kaplamaların kimyasal bileşimleri.	63
Çizelge 8.3 : Çeşitli azot basınçlarında elde edilen kaplama kalınlıkları.	66
Çizelge 8.4 : AlCrN kaplamaların tane boyutları.	70
Çizelge 8.5 : AlCrN kaplanmış numunelerin sertlik ve elastisite modülü değerleri.	71

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : PVD yöntemleri [9].	4
Şekil 2.2 : Rezistansla buharlaştırmalı PVD sistemi [6].	5
Şekil 2.3 : Elektron tabancasıyla buharlaştırmalı PVD sistemi [7].	6
Şekil 2.4 : Katodik ark buharlaştırma sistemi [12].	8
Şekil 2.5 : Sıçratma yöntemi ve sıçratma mekanizmasının şematik gösterilişi [13,15].	10
Şekil 2.6 : Manyetik alanda sıçratma yöntemi [13].	11
Şekil 4.1 : Buharlaşma ve yoğuşma için potansiyel enerji diyagramı [29].	19
Şekil 4.2 : Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun mesafeye ve atomlararası etkileşim potansiyeline bağlı değişimi [31].	19
Şekil 4.3 : Klasik çekirdeklenme davranışı [29].	24
Şekil 4.4 : Çekirdeklenme türleri [33].	25
Şekil 4.5 : Çekirdek büyüme modelleri [31].	26
Şekil 4.6 : Tabaka büyümesinin çekirdeklenme ve büyüme simülasyonu [35].	28
Şekil 4.7 : Yüzey enerji oranına ve latis uyumuna bağlı film büyüme rejimleri [31].	32
Şekil 4.8 : Movchan ve demchishin'in yapısal zon modeli [5].	33
Şekil 4.9 : Çeşitli zon yapılarının kesit görünümleri [31].	34
Şekil 4.10 : İyon bombardımanının ve sıcaklığın zon yapılarına etkisi [37].	35
Şekil 4.11 : İyon bombardımanı sırasında, taban malzeme yüzeyinde gerçekleşen mekanizmalar [28].	37
Şekil 6.1 : Krom–Azot faz denge diyagramı.	44
Şekil 6.2 : Alüminyum–Azot faz denge diyagramı.	45
Şekil 6.3 : Alüminyum–Krom faz denge diyagramı.	45
Şekil 6.4 : CrN kristal yapısı (NaCl tipi).	46
Şekil 6.5 : AlN kristal yapısı (NaCl tipi).	46
Şekil 6.6 : CrN-AlN-YN üçlü sistem [56].	48
Şekil 6.7 : Çeşitli $Al_{1-x}Cr_xN$ ($0 < x < 1$) kaplamaların latis parametreleri [45].	49
Şekil 7.1 : DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliği taban malzemesinin kaplama öncesi mikroyapısı.	52
Şekil 7.2 : Deneyleerde kullanılan Ark PVD cihazı.	55

Şekil 7.3 : Rockwell-C indentasyon testinde kaplama yüzeyinde oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi [32].....	58
Şekil 8.1 : Azot basıncına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerinin değişimi.	60
Şekil 8.2 : Azot basıncına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (Rz) değerinin değişimi.	60
Şekil 8.3 : X1.000 büyütmedeki yüzey görünümleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr ve (e) 25 mtorr.	61
Şekil 8.4 : Azot basıncına bağlı olarak kaplama yapısındaki Al,Cr ve N elementlerinin miktarlarının değişimi.	63
Şekil 8.5 : X15.000 ve X20.000 büyütmelerdeki kırık yüzey görünümleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr ve (e) 25 mtorr.	64
Şekil 8.6 : Azot basıncı ve kaplama kalınlığı arasındaki ilişki.	66
Şekil 8.7 : AlCrN kaplamaların XRD paternleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr, (e) 25 mtorr.	67
Şekil 8.8 : Çeşitli azot basınçlarında büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi.	69
Şekil 8.9 : Azot basıncının ortalama tane boyutuna etkisi.	70
Şekil 8.10 : Azot basıncının AlCrN kaplama sertliğine etkisi.	72
Şekil 8.11 : Azot basıncının AlCrN kaplama elastisite modülüne etkisi.	72
Şekil 8.12 : AlCrN kaplamaların Rockwell-C izleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr, (e) 25 mtorr.	73
Şekil A.1 : Numunelerin kaplama öncesi, polisaj sonrası yüzey profiline örnek.	82
Şekil A.2 : 5 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.	82
Şekil A.3 : 10 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.	83
Şekil A.4 : 15 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.	83
Şekil A.5 : 20 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.	84
Şekil A.6 : 25 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.	84
Şekil B.1 : Kaplama sonrası numunelerin yüzey görüntüleri: (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr ve (e) 25 mtorr.	85

SEMBOL LİSTESİ

θ	: Difraksiyon açısı
λ	: X-ışınları dalga boyu
B	: Kristal düzlemleri arası mesafe
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
P_{N_2}	: Azot kısmi basıncı
ΔG^*	: Çekirdeklenme için gerekli enerji eşiği
γ	: Yüzey enerjisi
T	: °K cinsinden sıcaklık
V_{mc}	: Molar hacim
P	: Buhar basıncı
P_v	: Doyma buhar basıncı
R	: Çarpma hızı
N_0	: Taban malzeme yüzeyindeki muhtemel bölge sayısı
D	: Yüzey difüzyon katsayısı
T_s	: Taban malzeme sıcaklığı
E	: Elektriksel alan
V	: Potansiyel fark
F	: Kuvvet
Δt	: Süre değişimi
M	: Kütle
Δv	: Hız değişimini
ΔP	: Momentum değişimi

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD) YÖNTEMİYLE YAPILAN ALÜMİNYUM KROM NİTRÜR (AlCrN) İNCE FİLM KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

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

Fiziksel buhar biriktirme tekniği ile üretilen sert nitrür kaplamalar, gelişmiş yüzey özellikleri göstermeleri, takım ömrünü ve verimini arttırmalarından dolayı kesme, delme ve işleme uygulamalarında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüz endüstriyel uygulamalarında en yaygın kullanım alanına sahip sert nitrür kaplama olarak TiN kaplama gözükmese de rağmen temas yükü, temas geometrisi, kayma hızı ve nem gibi etkenlerden dolayı aşınma davranışlarının çok değişkenlik göstermesi sonucu, belirli tribolojik uygulamalarda AlCrN, CrN, ZrN, TiCN, TiAlN, TiCrN ve HfN gibi alternatif nitrür kaplamalara ihtiyaç duyulmuştur.

AlCrN kaplamalar yüksek sertliğe, mükemmel oksidasyon direncine ve iyi tribolojik özelliklere sahip ince sert seramik kaplamalardır. AlCrN'ün polisajlı yüzeyinin oda sıcaklığında ve yağlamasız ortamda alümina (Al_2O_3) bilyaya karşı sahip olduğu görece düşük ($\mu=0,40$) sürtünme katsayısı, talaşlı ve talaşsız imalat proseslerinde kullanılan kesici takım veya kalıp parçalarının AlCrN kaplanması halinde normal olarak takım veya kalıbın adhezif (sıvamalı) aşınma dayanımını arttırmakta, yığıntı köşe oluşumunu ve takım veya kalıp yüzeyinde sarma ve sıvanma sonucu yüzey kaybı oluşumunu önemli oranda azaltmaktadır. Böylelikle, özellikle adhezif

aşınmanın baskın olduğu işlemlerde AlCrN kaplamalar aşınma dayanımını yüksek oranda artırma özelliğine sahiptir.

Deneyisel çalışmalarda AlCrN kaplamaların, kullanılan reaktif gaz (azot) basıncına bağlı optimizasyonu yapılmıştır. 5, 10, 15, 20 ve 25 mtorr azot basınçlarında üretilen AlCrN filmlerin çeşitli deney yöntemleriyle yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlığı, kaplama sertliği, kaplama yapışma karakteristiği ve kaplama kompozisyonu gibi özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, azot basıncının artmasıyla birlikte;

1. Yüzey pürüzlülük değerlerinde azalma görülmüştür.
2. Kaplamaların azot içeriğinde bir miktar artış gözlemlenmiştir.
3. Kaplama kalınlıkları azalmıştır.
4. Tane boyutunun genel olarak artış gösterdiği saptanmıştır.
5. Sertlik üzerinde doğrudan bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
6. Kaplamaların yapışma kalitelerine bakıldığında HF2 (kabul edilebilir) yapışma karakteristiğine uygun olduğu görülmüştür.

Karakterizasyon sonuçları biraraya getirildiğinde en uygun azot basıncının 25 mtorr olduğu tespit edilmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ALUMINIUM CHROMIUM NITRIDE (AlCrN) THIN FILMS DEPOSITED BY PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION (PVD)

SUMMARY

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

Metals are protected with metallic, ceramic or organics coatings. These coatings are used for preventing or for reducing corrosion of the substrate, for improving the physical or mechanical properties of the substrate material and for giving desired decorative apperance.

The choice of substrate material is usually governed by cost, weight and general physical, mechanical and manufacturing properties. A chosen material often does not have ideal wear and corrosion resistance in service condition. Coatings improve chemical and physical performans of the substrate.

Ceramic coatings due to its refractory properties have been succesfull and widely used on cutting tools where wear is critical.

Vapor deposited coatings are not only used in cutting industry but also in the other areas including optical, electrical, electronic, chemical and decorative applications. These coatings are extensively used on glass frame for optical and decorative functions, on watchs and automotive parts for decorative function, on capacitors for electronical function, on cutting tools for mechanical function and manufacturing corrosion resistant parts.

Thin ceramic films based on carbides, nitrides and borides of transition metals are generally produced by Chemical Vapour Deposition (CVD) and Physical Vapour Deposition (PVD) methods. PVD methods have capability to deposit refractory materials as thin films and to coat uniformly complex shaped parts at high deposition rates.

PVD processes can be divided into two groups based on different mechanism in bringing material to be coated, into vapour phase. These PVD processes are evaporation and sputtering.

Evaporation is the oldest and the simplest PVD method. Material to be deposited is placed in a boat or crucible and then heated resistively or by the high current electron beam or laser beam or arc. In all cases the material evaporates and form a vapour flux in the vacuum chamber. Condensation of this vapour onto the substrate produces the desired film.

PVD by cathodic arc evaporation is often preferred for its low substrate coating temperature, good target economy, high deposition rate and high degree of ionization. Synthesis of nitrides involve an arc evaporation of the metal such as titanium, chromium, hafnium etc. in the reactive nitrogen gas.

One of the main characteristics of arc evaporation is macroparticles which are generated by the action of the cathode spots. Coatings that include significant macroparticles have a surface roughness and matt appearance. Applications where macroparticle would clearly be detrimental include optical and microelectronic coatings. In order to reduce the generation of macroparticle it is necessary to reduce the cathode temperature or to use steered arc deposition technique and to filter macroparticles from plasma by using low angle collectors and increasing substrate bias voltage.

The cathodic arc deposition technique is one of the important physical vapour deposition (PVD) methods, successfully used for the preparation of hard, wear resistant coating for tools and different mechanical parts. Cathodic arc method provides deposition rates up to several micrometers per minute when depositing pure metals or alloys. As a consequence, cathodic arc makes many applications economically feasible. With appropriate source and process developments to

eliminate microdroplets, applications of the arc process will be extended to the areas of magnetic and optical disc, hybrid circuit and flexible circuit.

When the surface of a material is bombarded with high energetic particles, generally ions, the physical erosion of the material from the surface is occurred. This effect is known as sputtering. Sputtering is widely used as a source of vapour for thin film deposition. In all sputtering PVD processes the ions for sputtering is produced by glow discharge plasma.

Introducing of reactive gas/gases into the chamber while depositing thin films causes compound film formation onto the substrate which is called as reactive PVD.

Ionizing the vapour to be deposited and applying negative potential (BIAS) to the substrate relative to the vacuum chamber walls is named as ion plating. Ion plating improves the film properties - such as adhesion, the increase of film density - and deposition rate.

All thin film processes contain four sequential steps. A source of film material is provided, the material is transported to the substrate, deposition takes place and finally it is analyzed to evaluate the process. The results of the analysis are then used to adjust the conditions of the other steps for the film property modification.

Because of the interesting colors of many thin films (such as carbides, nitrides and borides of the transition metal elements) produced by PVD technique, decorative applications of this type of coatings are available. These films give not only interesting colors but also wear resistance, ease of changing color and reproducibility of the film.

Hard nitride coatings deposited by means of PVD technique are extensively used in many types of cutting operations, where they enhance tool life, improve surface finish and increase productivity. Accompanied with that development, a large number of studies have been done so far on tribological properties of thin nitride coatings. In current industrial applications, TiN coatings are widely used. Since the wear of TiN coatings change dramatically with adjustment of parameters such as contact load, sliding speed, contact geometry and humidity, for certain specific applications alternative coatings such as AlCrN, CrN, ZrN, TiCN, TiAlN, TiCrN and HfN are developed.

AlCrN provides high hardness, superior oxidation resistance and good tribological behavior. The relatively low friction coefficient of the polished surface of AlCrN coating at room temperature and non-lubricated conditions against alumina (Al_2O_3) enhances adhesive wear resistance of AlCrN coated tools and considerably reduces the built-up edge formation and the material loss during machining and forming processes respectively. Therefore AlCrN coating has a significant effect to improve the wear resistance of the tools especially used in adhesive wear conditions.

In the experimental studies, AlCrN coating is optimized due to reactive gas (nitrogen) pressure. The basic properties such as surface roughness, thickness, hardness, adhesion and chemical composition of AlCrN films deposited in various nitrogen pressures (5, 10, 15, 20 and 25 mtorr) are determined and compared.

The investigations revealed that thickness and surface roughness decrease, grain size and nitrogen content increase respectively and hardness values are not affected linearly with increasing nitrogen pressure and all coatings have acceptable adhesion strength.

As a result, the coating produced under 25 mtorr nitrogen pressure exhibited the best properties.

1. GİRİŞ

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemleriyle üretilen sert seramik ince film kaplamaların ilk yapılmaya başlandığı andan itibaren kesici takımlarda, soğuk şekil verme takımlarında, plastik enjeksiyon kalıplarında ve toz sıkıştırma takımlarında aşınma önleyici olarak kullanılması kaçınılmaz olmuştur.

PVD yöntemleriyle kaplanan takımlarla,

- Verimlilik artırılabilir.
- Üretim maliyetleri azaltılabilir.
- Ürünlerin kalitesi iyileştirilebilir.
- Yağlayıcı tüketimi azaltılabilir.

Metal kesme, saç metal işleme, soğuk şekil verme, basınçlı döküm ve plastik işleme proseslerinde tüm bu avantajlara erişilebilir.

Takımların (metal kesme ve şekillendirme vb.) ve makine elemanlarının (valfler vb.) tribolojik özelliklerini geliştirmek için yapılan PVD sert kaplama uygulamaları sürekli olarak artmaktadır [1].

Son yıllarda büyük ilgi gören ve üzerinde detaylı bir şekilde araştırma yapılan kaplamalardan biri de alüminyum krom nitrür (AlCrN) kaplamalardır. AlCrN filmler diğer filmelere nazaran bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Örneğin, sanayide sıklıkla kullanılan titanyum alüminyum nitrür (TiAlN) filmlerle kıyaslandığında daha düşük sürtünme katsayısı ve daha iyi aşınma direncine sahip olduğu görülür. Kaplamaların çalışması esnasında oluşan aşınma partiküllerinin kontak arayüzeyinden ayrılması AlCrN kaplamalarda daha kolaydır. Oksidasyon direnci ve yapışma mukavemeti hususlarında da AlCrN filmler daha üstündür. Tribokimyasal reaksiyonlar sonucu AlCrN filmlerin yüzeyinde oluşan yüksek oksidasyon direnci ve termal kararlılığa sahip oksitler sayesinde AlCrN filmler daha iyi sürtünme ve aşınma özelliklerine sahip olmaktadır. Bu da kaymalı aşınma şartları altında çalışan parçalarda AlCrN kaplamaları daha cazip hale getirmektedir [2].

Bununla birlikte, krom nitrür (CrN) filmlerle karşılaştırıldığında düşük normal yükler altında CrN filmler daha iyi aşınma direncine sahipken, yüksek normal yükleme şartlarında AlCrN filmler daha iyi aşınma direncine sahip olmaktadır. Bu kaplamaların aşınma özellikleri arasındaki farklılığın nedeni, kontak arayüzündeki aşınma partiküllerinin arayüzeyden ayrılma verimiyle ve yük taşıma özellikleriyle ilişkilidir. Alüminyum ile alaşımlandırılan CrN filmlerin sertlikleri ve iç gerilmeleri önemli ölçüde artar, yapışma özellikleri oldukça iyileşir ve abrazyon aşınma oranları büyük miktarda azalır [3,4].

Bu çalışmada, 1.3343 kalite yüksek hız çeliği (HSS) numuneler üzerine çeşitli azot basınçlarında AlCrN kaplamalar yapılmış olup, daha sonra bu kaplamalar çeşitli karakterizasyon testlerine tabi tutularak hangi azot basıncında optimum özelliklerin sergilendiği tespit edilmiştir.

2. FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (PVD)

Günümüz teknolojisi, bir tek malzemeden elde edilmesi mümkün olmayan çeşitli özelliklerin kombinasyonuna sahip malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Bu amaç için kaplama tekniklerinden faydalanılmaktadır. Yüksek teknoloji uygulamaları için önemli kaplama yöntemleri; plazma ve termal spreyleme teknikleri, elektro biriktirme, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) prosesleridir [5,6].

PVD prosesleri bazı üstün özellikleri sebebiyle kaplama teknolojisinde önemli bir yere sahiptirler. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir [5,7]:

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

PVD proseslerinin uygulama alanları şu şekilde sınıflandırılabilir [8].

Dekoratif amaçlı uygulamalar: Oyuncaklar, takılar, gözlük çerçeveleri, saatler vb.

Optik uygulamalar: Lazer optikler, aynalar, projektör yansıtıcıları, kameraların optik elemanları vb.

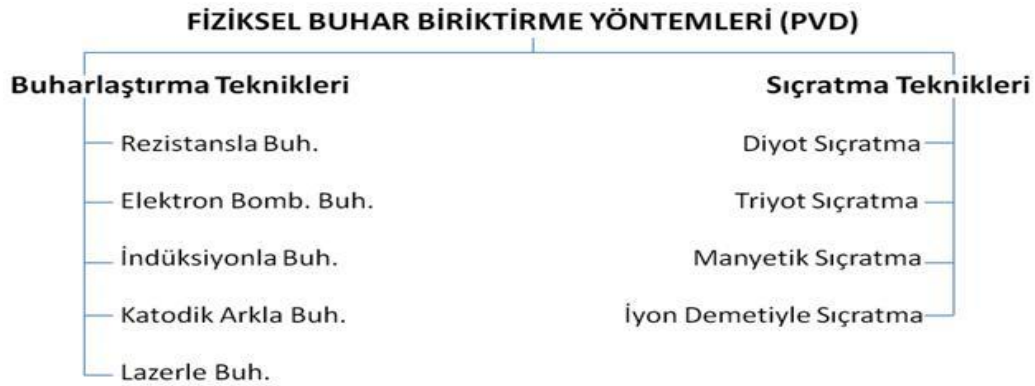
Elektrik uygulamaları: Yarı iletken parçalar, entegre devreler, kapasitörler, rezistörler, süper iletkenler, güneş pilleri vb.

Tribolojik uygulamalar: Yağlayıcı filmler, kesici takımlara yapılan sert kaplamalar vb.

Kimyasal uygulamalar: Korozyona dirençli malzemeler, gaz türbin motorları, denizcilik uygulamaları.

2.1 PVD Prosesleri

PVD tekniği, vakum altında bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplanacak olan alt malzeme yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanır. PVD prosesleri ikiye ayrılır. Bunlar, buharlaştırma ve sıçratma yöntemleridir. Bu iki yöntemde de kaplanan kütleye negatif potansiyel (Bias) uygulanması ve atomların iyonize edilmesi durumunda yöntemde iyon kaplama adı verilmektedir [5]. PVD yöntemleri Şekil 2.1’de sınıflandırılmıştır.



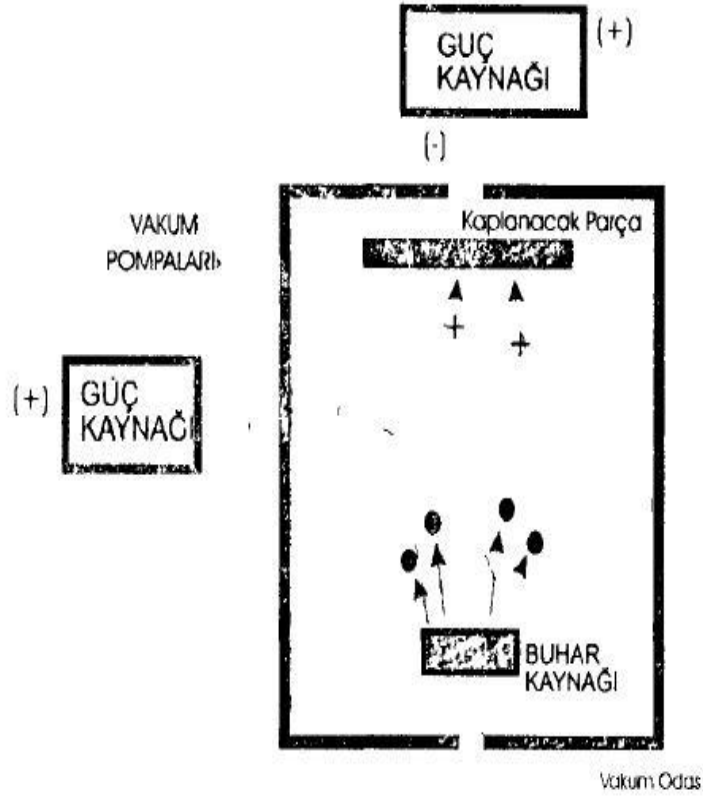
Şekil 2.1 : PVD yöntemleri [9].

2.1.1 Buharlaştırma teknikleri

Buharlaştırma yöntemiyle yapılan PVD kaplamalar için gerekli olan buhar fazı, rezistansla, indüksiyonla, elektron bombardımanı ve katodik arkla buharlaştırma yöntemleriyle elde edilir. Buharlaştırma prosesi genellikle $10^{-5} - 10^{-6}$ torr vakum altında gerçekleştirilir. Böylece buharlaştırılan atomlar bir hat boyunca çarpışmasız olarak taşınır ve taban malzeme üzerinde yoğunlaşır. Taban malzemeye genellikle bias voltajı uygulanmaz [5].

2.1.1.1 Rezistansla buharlaştırma

Rezistansla buharlaştırma sisteminde, buhar fazının elde edileceği kaplama malzemesi, yüksek sıcaklıklara dayanıklı refrakter potalar içine yerleştirilir. Sistemde ısıtma, pota etrafına sarılmış rezistanslı teller ile sağlanır [5]. Pota malzemesi olarak genellikle molibden (Mo) veya tungsten (W) gibi refrakter malzemeler ya da TiB₂-BN gibi bir metaller arası bileşik kullanılır. Bu yöntem Al, Cu, Ag ve Pb gibi düşük ergime sıcaklığına sahip malzemelerin buharlaştırılmasında kullanılmaktadır. [5]. Rezistansla buharlaştırma sisteminin taslağı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Rezistansla buharlaştırmalı PVD sistemi [6].

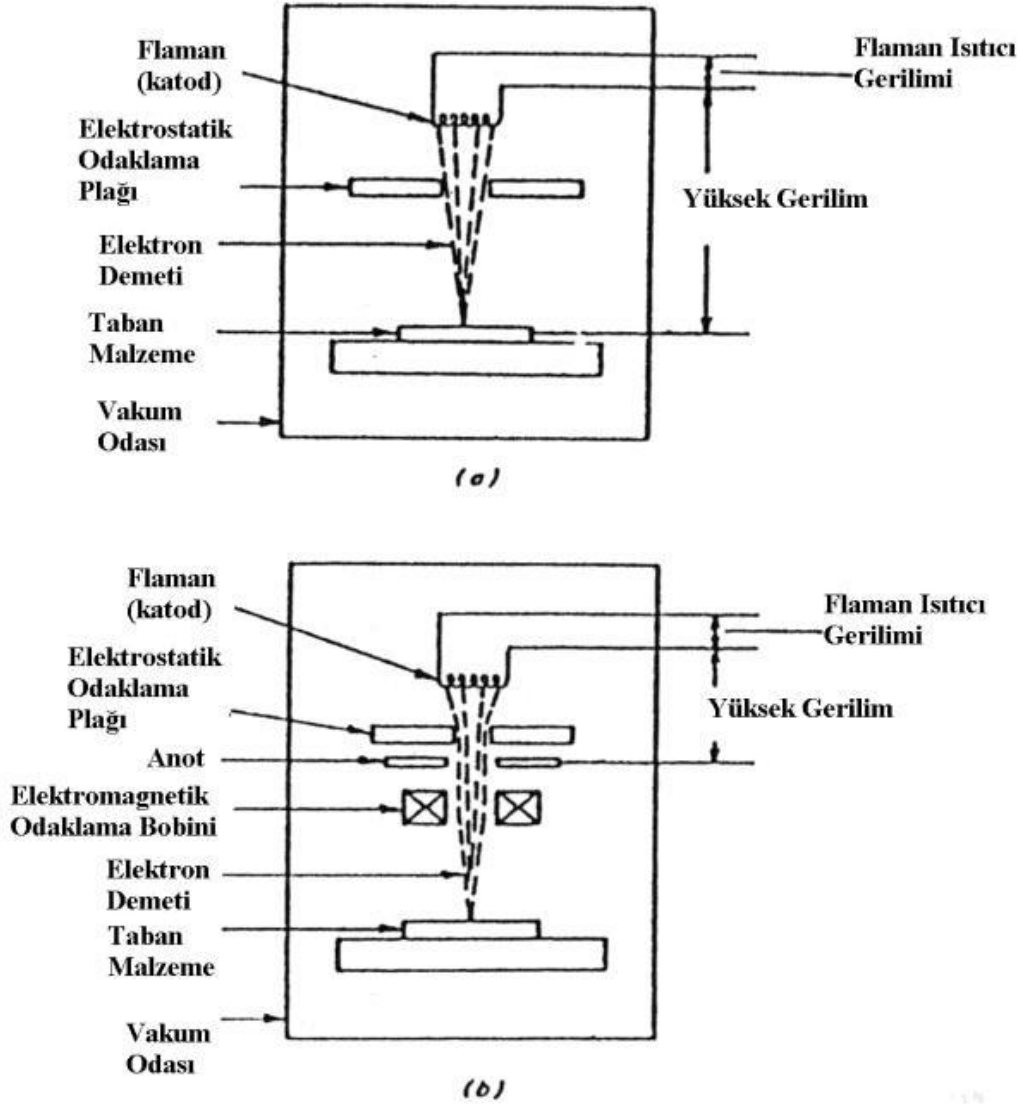
Bu yöntemde buharlaştırılacak malzemenin yerleştirildiği pota da buharlaşarak filmin saflığını bozabilir.

2.1.1.2 Elektron bombardımanı ile buharlaştırma

Bir elektron kaynağı aracılığıyla sağlanan elektronların, buhar fazın elde edileceği malzeme üzerine yönlendirilmesi neticesinde ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Elektronların odaklanması kolayca yapılabildiği için, yüksek güç yoğunlukları elde edilebilir ve yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler vakum ortamında kolayca

buharlaştırılabilir. Buharlaştırılan malzemelerin ergime sıcaklığıyla ilgili bir kısıtlama olmadığı için, bu yöntem gün geçtikçe daha yaygın hale gelmektedir. Yöntemde elektronlar, elektron tabancası veya oyuk katot yöntemleriyle üretilirler.

Elektron tabancası yönteminde, bir flaman tel üzerinden akım geçirilerek telin ısınması ve elektron yayması sağlanır. Elde edilen elektronlar bir manyetik alan yardımıyla hızlandırılarak yönlendirilirler. Elektronları hızlandırmak için 6-10 kV civarında bir potansiyel kullanılır. Bu yöntemin taslağı Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Oyuk katot yönteminde ise, oyuk bir silindir içinde inert gazların kullanımıyla oluşturulan plazma yardımıyla elektron üretimi gerçekleştirilir.



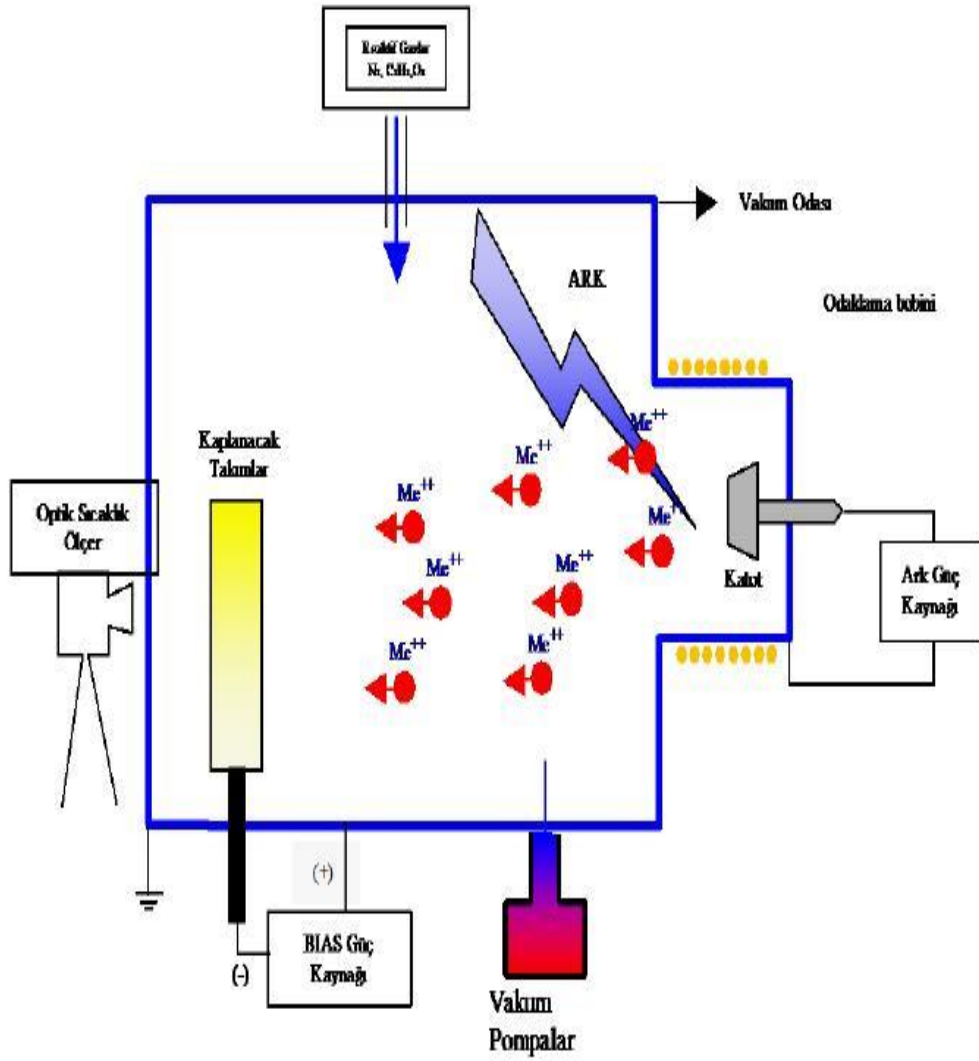
Şekil 2.3 : Elektron tabancasıyla buharlaştırmalı PVD sistemi [7].

2.1.1.3 İndüksiyonla buharlaştırma

İndüksiyonla buharlaştırma sistemli PVD kaplamalarda, buhar fazının elde edileceği kaplama malzemesi yüksek sıcaklıklara dayanıklı refrakter potalar içerisine yerleştirilir. Buharlaştırma ise pota etrafına su soğutmalı olarak sarılmış bakır tellere uygulanan r.f. akımı sonucunda üretilen ısı neticesinde meydana getirilir. [10,11]

2.1.1.4 Katodik ark buharlaştırma

Ark, yüksek akımlı elektriksel yük boşalmaları (atlamalar) olarak tanımlanır. Yüksek akımın verimli bir şekilde ısıya dönüşmesi arkı iyi bir buharlaştırma kaynağı haline getirir. Katodik ark FBB tekniğinde vakum odası anot, kaplama malzemesi ise katot olarak düşük gerilim yüksek akım sağlayan (20-50 V, 20-200 A) bir DC güç kaynağına bağlanır. Katod üstüne gönderilen elektrik arkı küçük bir noktaya odaklanarak bu bölgelerde metal buharlaştırılır ve aynı anda iyonize edilir. Taban malzemeye hızlandırma voltajı uygulanması durumunda taban üzerine üniform kaplama yapmak mümkündür. Ayrıca sisteme reaktif gazlar verilerek bileşik kaplamalar yapılabilir. İletken olmak şartıyla alaşım katod malzemeleri kullanılarak çok bileşenli kaplamalar yapılabilir. FBB sisteminin şematik görünümü Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 : Katodik ark buharlaştırma sistemi [12].

Katodik ark FBB yönteminin avantajları şu şekilde özetlenebilir:

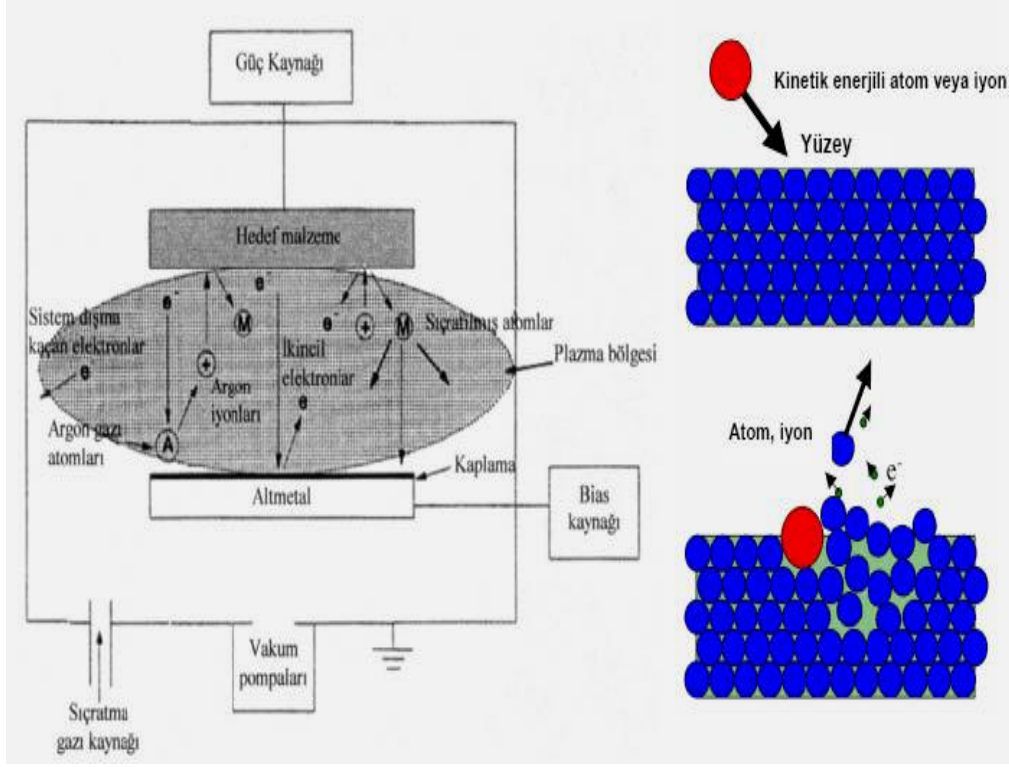
- İletken malzemeler yüksek verimle buharlaştırılabilir.
- Biriktirme hızı sıçratma yöntemine göre daha yüksektir.
- Ark FBB plazmasında gerek buharlaştırılan metal gerekse reaktif gazlar yüksek iyonizasyon mertebelerine ulaşabilmektedir.
- İyonize edilmiş metal buharı ve reaktif gazlar taban malzeme üzerine uygulanan hızlandırma voltajı ile yönlendirilerek verimli kaplama imkanı tanır.

- Sert ve aşınmaya dayanıklı kaplamalarda sıçratma yöntemine göre daha düşük taban malzeme sıcaklıklarında daha iyi mekanik özelliklere sahip kaplamalar biriktirilebilir.
- Sıçratma yönteminde olduğu gibi katot zehirlenme yaşansa da bu problem sıçratma yöntemlerine göre daha az sorun teşkil eder.
- Özellikle yönlendirilmiş Ark ve Manyetik Odaklamalı Ark tekniklerinde katod kullanım verimi sıçratma tekniklerine göre çok daha yüksektir.
- Büyük kaplama hacimlerinde uygulama şansı yüksektir.
- Yatırım maliyeti özellikle sıçratma tekniklerine oranla çok daha düşüktür [12].

2.1.2 Sıçratma tekniği

Sıçratma yöntemi, hedef malzeme yüzeyinin, genellikle plazma veya iyon tabancası aracılığı ile hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonlarıyla bombardıman edilerek, atomların yüzeyden sıçratılması ve hedef malzeme yüzeyinden koparılan atomların buhar fazına geçerek altlık malzemesi üzerine biriktirilmesi esasına dayanır [13,14]. Sıçratma işleminde, genellikle pozitif yüklü argon gazı iyonları kullanılmaktadır. Şekil 2.5'te sıçratma yöntemi ve sıçratma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir. Sıçratma yöntemi, ısı kullanılmadan momentum transferi aracılığı ile buharlaşmanın gerçekleştiği bir FBB kaplama tekniğidir [13,15].

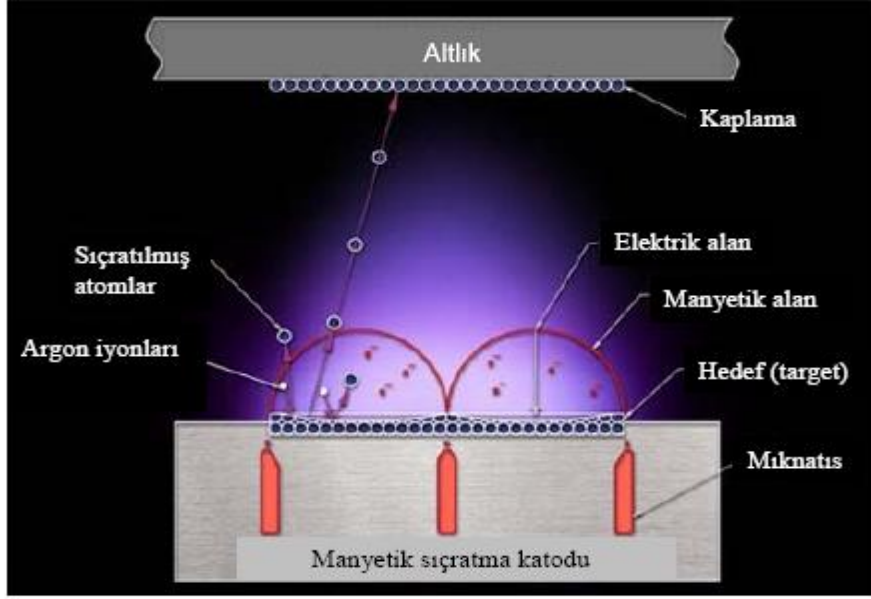
Sıçratma yöntemi kaplama yüzeyini bozan dropletlerin oluşmaması, hedef malzeme ile aynı özellikte kaplamaların elde edilebilmesi, sisteme sıçratma amacıyla verilen soy gazlar haricinde reaktif gazlar verilerek bileşik kaplamaların elde edilebilmesi gibi avantajlara sahiptir [14,16].



Şekil 2.5 : Sıçratma yöntemi ve sıçratma mekanizmasının şematik gösterilişi [13,15].

Sıçratma yöntemi diyot, triyot, iyon demeti ve manyetik alanda sıçratma olmak üzere dört grupta incelenmektedir [14]. Plazma içindeki iyonlaşma etkisinin ve biriktirme hızının düşük olması, işlem sırasında altlık malzemesinin ısınarak yüksek sıcaklık değerlerine çıkması, sıçratma prosesinin kullanım alanlarını 1970’li yılların ortalarına kadar sınırlamıştır. Manyetik alanda sıçratma yönteminin kullanılmaya başlanması ile ise, bu olumsuzluklar büyük ölçüde ortadan kalkmıştır [13,17,18].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde kalıcı mıknatıslar ve elektrik enerjisi etkisi ile hedef malzeme önünde plazma oluşturulur. Kalıcı mıknatıslar aracılığı ile oluşan manyetik alan, hedef malzeme yüzeyine yakın elektronların toplanmasını, bu şekilde iyonlaşma ve sıçratma hızında artış gerçekleşmesini sağlamaktadır. Plazma içinde hızlandırılan iyonlar, hedef malzeme yüzeyinden atom ve moleküllerin sıçratılmasını ve daha sonra altlık malzemesi üzerine birikmesini sağlamaktadır [14,17,19]. Manyetik alanda sıçratma yönteminin prensibi Şekil 2.6’da görülmektedir.



Şekil 2.6 : Manyetik alanda sıçratma yöntemi [13].

3. PVD YÖNTEMLERİYLE ÜRETİLEN ÇEŞİTLİ KAPLAMALAR

Belli başlı sert seramik film kaplamaların çeşitleri, fiziksel özellikleri, takım aşınma karakteristiklerini nasıl etkilediği ve kullanım alanları aşağıda belirtilmiştir [20,21].

3.1 Titanyum Nitrür (TiN)

Dünyada aşınmaya karşı yapılan kaplamaların başında TiN (titanyum nitrür) gelmektedir. Bu kaplamaların avantajları ve özellikleri şöyle sıralanabilir.

- Yüksek sertliği (2800-3100 HV) ve düşük ısıl geçirgenliği nedeniyle talaşın takıma ısı transferini engeller ve takımın ısınarak, yumuşamasını önler. Krater oluşumunu ve serbest yüzey aşınmasını minimuma indirir. Bu sebep ile kesme ve ilerleme hızları %20 kadar arttırılabilir.
- Kimyasal stabilitesi yüksek bir malzeme olduğundan iş parçasına yapışmaz, kayganlık özellikleri yükselir. Kesme anında uç birikintilerinin büyümesini engelleyerek iş parçası yüzeyinin temiz çıkmasını sağlar.
- Sürtünme katsayısı düşük olduğu için kesme ve sürtünme kuvvetleri azalır ve buna bağlı olarak takımın ısınmasını önleyerek plastik deformasyonu geciktirir.
- Kimyasal reaksiyonlara girmediğinden iş parçasının çalışma yüzeyleri daha uzun süre aktif kalır. Özellikle paslanmaz çelik iş parçalarında takımdan, iş parçasına demir transferi olmadığı için paslanmayı önler.
- Kaplama yüzeye mükemmel yapıştığından sıvama kenarlarında ve kesici kenarlarda kaplama dökülmesi olmaz. Yüksek tonajlı preslerde dahi yüzeyden dökülmezler.
- Kalınlığı 1-4 µm arasında olduğundan takımların toleranslarını değiştirmezler. Kaplama sonrası ilave bir işlem gerektirmeden takım kullanılır.
- İnce film olduklarından ısıl genişleme katsayıları takımların ısıl genişleme katsayılarını alırlar. Bu nedenle ısıl genişleme ve eğilme ile takım yüzeyinden dökülmezler.

- Renkleri takımlardan farklı olması nedeniyle takımın aşınma miktarı kolaylıkla görülebilir.

TiN kaplama takımların, kalıpların ve diğer makina elemanlarının aşınmalarını engellemesine karşın her türlü aşınma probleminin çözümü değildir. PVD teknikleri ile daha başka birçok metal ve metal bileşiği kaplama yapmak mümkündür. Bu kaplamaların TiN'ün fiziksel özelliklerini taşıması yanı sıra ayrıca ilave değişik özelliklere de sahiptirler [5,20,21].

3.2 Titanyum Alüminyum Nitrür (TiAlN)

TiN sağladığı tüm avantajlara karşın nikel bazlı süper alaşımlar, titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler ve dökme demirler gibi malzemelerin işlenmesi için kullanımında başarısız sonuçlar vermektedir. Bu tür malzemelerin işlenmesi için yüksek hızda çalışmak gereklidir. Yüksek hızda çalışmanın sonucu olarak sıcaklık yükselmektedir. TiN'ün oksidasyon direncinin düşük olması yeni alternatif filmlerin araştırılmasında itici güç olmuştur. TiN filmlere ilave edilen alüminyum, vanadyum gibi elementler kaplamanın oksidasyon davranışını etkilemektedirler [22].

PVD titanyum alüminyum nitrür kaplamalar yüksek oksidasyon dirençleri, yüksek erime noktası ve sertlikleri, iyi aşınma ve korozyon dayanımları ile ince film kaplamalar olarak 1980'li yıllarda TiN filmlere alternatif olarak kullanılmaya başlamışlardır. İlk TiAlN kaplamalar Knotek ve arkadaşları ile Münz tarafından manyetron sıçratma yöntemi ile biriktirilmiştir. TiAlN kaplamaların üretilmeleri günümüzde ark buharlaştırma ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir [23,24].

Kaplı filmlere alüminyum ilavesinin temel amacı filmin oksidasyon davranışını geliştirmektir. TiN 300-400°C'de oksitlenmeye başlarken alüminyum içerikleri % 50'ye varan TiAlN filmlerin oksidasyon direnç sıcaklığı 750°C üzerine çıkmaktadır. TiAlN filmlerin yüksek oksidasyon dirençlerinin açıklaması, yüzeyi daha fazla oksidasyondan koruyan refrakter karakterli Al₂O₃ tabakasının oluşumudur [25,26].

3.3 Alüminyum Titanyum Nitrür (AlTiN)

Alüminyum içeriği yüksek olan AlTiN kaplamalar patlıcan moru, siyaha yakın bir renktedirler. Soğutma sıvısı kullanımına gerek duymadan, yüksek kesme hızlarında ve sürekli talaş kaldırma işlemlerinde çok iyi sonuçlar vermektedir. 4200 HV gibi çok yüksek sertliğe sahip olmalarına rağmen oldukça tok ve darbelere dayanıklı kaplamalardır. Aynı zamanda çok yüksek oksidasyon sıcaklığına sahip olan AlTiN kaplamalar, ısıl kalkanı etkisi sebebi ile yüksek sıcaklıkların olduğu kesme işlemlerinde başarı ile uygulanmaktadır.

AlTiN kaplamanın yüksek alüminyum içeriği, çalışma sırasında yüzeyde alümina (Al_2O_3) katmanı oluşumuna yol açarak, takımın ısıl dayanım özelliğini artırır. Bunun sonucunda yüksek kesme ve ilerleme hızlarında takım sorunsuz olarak çalıştırılabilir. Oksidasyon sıcaklığı 900-1100°C civarındadır. AlTiN kaplamanın yüksek sertliği ile beraber tokluğunun da yüksek olması, özellikle dökme demir gibi sert iş parçalarının yüksek hızda tornalanması ve frezelenmesi gibi şiddetli işlem koşullarında, seri üretime olanak verir. Aynı zamanda 1-4 µm kalınlığında kaplanabilen AlTiN kaplamaların sürtünme katsayısı ise 0,60'dır [27].

3.4 Krom Nitrür (CrN)

CrN kaplamalar bilinen tüm fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile biriktirilebilmektedir. Tüm sistemlerde başarılı olunmaktadır. Ama CrN kaplamalar endüstriyel amaçlı kaplamalar olduğundan dolayı, ekonomiklik ve performans optimizasyonu göz önüne alındığında , kaplamanın kullanıldığı ortama bağlı olarak prosesler arasında avantaj ve dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. CrN kaplamaların proses parametrelerinin değişmesiyle kaplamaların tribolojik ve mekanik özelliklerinin değişmesinin yanı sıra, yapı kimi zaman $CrN+Cr_2N$ kimi zaman da tek faz CrN olmaktadır.

Kağıt, tekstil, plastik ve metal enjeksiyon endüstrisinde olduğu gibi abrasif aşındırıcı etkiler mevcut ise kaplama kalınlığı önem kazanır. TiN kaplamaların kalınlıkları 5 µm üstüne çıktığı zaman iç gerilimler artmaktadır. Bu nedenle kalınlıkları maksimum 5-7 µm kalınlığa kadar yapılabilir. CrN kaplamaların kalınlıkları iç gerilimlerinin düşük olması nedeniyle 10 µm'ye kadar çıkabilmektedir. Sertlikleri 2400-2800 Hv arasındadır. Yüzey pürüzlülüğü TiN kaplamalara kıyasla daha iyidir.

700°C'ye kadar olan çalışma sıcaklıklarında stabilitesini kaybetmez. Kimyasal stabilitesi TiN kaplamadan daha yüksektir, asidik ve bazik ortamlarda kesinlikle çözülme göstermezler. CrN tabakaların tutunma mukavemetleri düşük sıcaklıklarda TiN'e oranla daha düşüktür. Bunun yanında abrasif aşınmaya karşı yüksek mukavemet gösterirler ve kalın kaplanabildiklerinde TiN'e göre daha iyi korozyon mukavemeti gösterirler.

Özellikle;

- Sıvama kalıplarında,
- Pirinç, bakır ve demir boruların imalatında kullanılan çekme matrislerinde,
- Metal enjeksiyon kalıplarında,
- Plastik ve kağıt sanayinde kullanılan bıçak ve makaslarda kullanılmakta ve yüksek performans vermektedir [12].

4. İNCE FİLMLERİN ÇEKİRDEKLENME VE BÜYÜME MEKANİZMALARI

Atomik film büyümesi, bir yüzey üzerinde hareketli atomların (adatomlar) yüzeye yoğunlaşmasının bir sonucudur. PVD prosesiyle üretilen bir filmin özellikleri dört etkene bağlıdır ve bu etkenler film büyümesini ve özelliklerini etkiler [28].

1. Taban malzemenin yüzey koşulları; örneğin yüzey morfolojisi (pürüzlülük, inklüzyonlar, istenmeyen partiküller vb.), yüzey kimyası (yüzey bileşimi, yüzey temizliği), yüzeydeki kılcal çatlaklar, gaz salma, tercihli çekirdeklenme merkezleri ve yüzey kararlılığı.
2. Biriktirme işleminin detayları ve sistem geometrisi; örneğin adatomların geliş açısı, taban malzeme sıcaklığı, biriktirme hızı, kirletici gazlar ve iyon bombardımanı.
3. Taban malzeme yüzeyinde film büyüme detayları; örneğin adatomların yüzeydeki hareketliliği, çekirdeklenme, arayüzey oluşumu, arayüzey çatlağı oluşumu, büyüyen filme enerji girişi, iyon bombardımanı, filmin büyüme yapısı, biriktirme ortamıyla reaksiyon, biriktirme sırasında film ve arayüzey özelliklerindeki değişimler.
4. Biriktirme işlemi sonrası meydana gelen reaksiyonlar; ortamla film yüzeyinin reaksiyonu, ısıl ve mekanik çevrimler, korozyon, arayüzeyin bozulması, yumuşak yüzeylerin deformasyonu, kaplama üzerine kaplama.

İnce filmlerin biriktirilmesi altı adımda gerçekleşir:

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

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

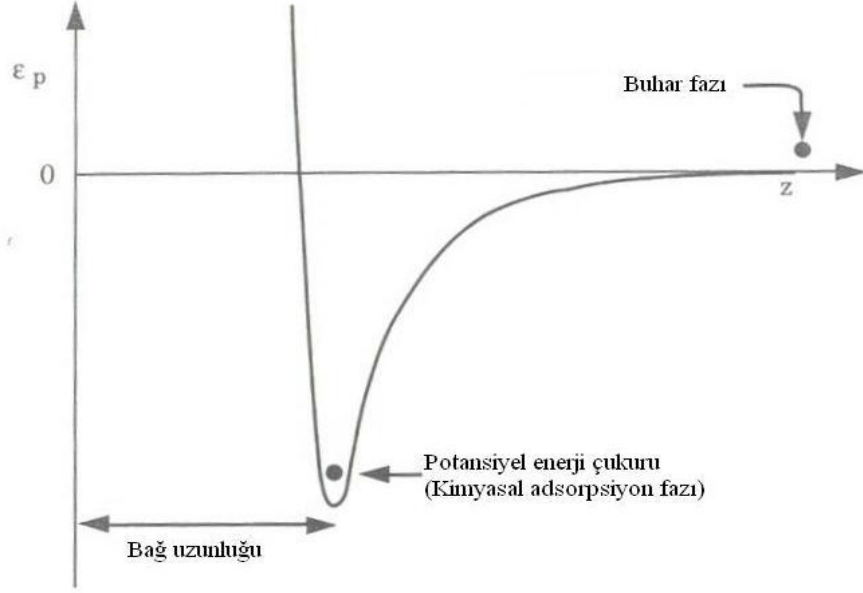
Bu adımların tümü enerjiye gereksinim duymaktadır. Kaplama işlemine enerji verilmesi çekirdeklenme reaksiyonlarını kolaylaştırmakta ve daha iyi bir film yapısının oluşmasını sağlamaktadır [29].

4.1 Adsorpsiyon

Vakum ortamda yüzeye çarpan atomlar ya hemen geri sıçrar, ya belli bir kalma süresi sonunda geri buharlaşır, ya da yüzeye adsorbe olur (yoğuşur). Yüzeye adsorbe olan atomların, toplam çarpan atom sayısına oranı “bağlanma katsayısı” olarak isimlendirilir. Eğer atomlar yüzeye hemen reaksiyona girmezlerse, yoğuşma öncesi yüzey üzerinde belli bir derecede yüzey hareketliliğine sahip olacaklardır. Yüzey üzerindeki hareketli atomlar “adatom” olarak isimlendirilir. Geri buharlaşma olayı, adatom ile yüzey arasındaki bağ enerjisinin, yüzey sıcaklığının ve hareketli atomların hareket enerjisinin bir fonksiyonudur [28,30].

Buhar fazında yüzeye ulaşan bir atom, yüzey atomlarıyla etkileşime girer ve yüzeyden birkaç atom mesafede bir çekim kuvveti oluşur. Yaklaşan atom yoğuşmak için Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilen potansiyel enerji çukuruna çekilir. Bu durumda atom, çukurun en dibine doğru hızlanırken, hızla artan bir oranda bir itme kuvveti oluşur. Bu da çekirdeğin karşılıklı itilmesine yol açar. Eğer atomun momentumu, bu etkileşim sırasında yüzeye yeteri kadar dağılırsa, atom yüzey boyunca hareket edebilmesine rağmen, geri itildiğinde potansiyel enerji çukurundan dışarı çıkamayacaktır. Bu atom, fiziksel adsorpsiyon adı verilen zayıf bir adsorpsiyon kuvvetiyle yüzeye tutunmuştur. Genel olarak, bir atom yüzeye tutunmaksızın geri yansısız bile, çok kısa bir süre için yüzeye yerleşir. Fiziksel adsorpsiyon ile yüzeye bağlanmış bir molekül, çok düşük taban malzeme sıcaklıkları haricinde yüzeyde hareketlidir ve yüzey atomik merkezleri arasında bir difüzyon gerçekleşir [28,30].

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



Şekil 4.1 : Buharlaşma ve yoğuşma için potansiyel enerji diyagramı [29].



Şekil 4.2 : Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun mesafeye ve atomlararası etkileşim potansiyeline bağlı değişimi [31].

Kimyasal adsorpsiyonun tamamlanmasından sonra gerçekleşecek olan çekirdeklenme, tüm yüzey bölgelerinin kinetiğiyle ilgili karmaşık bir modeldir. Çekirdeklenmede, sadece çekirdeklenme merkezi olarak nitelenen belli bazı aktif taban malzeme yüzey merkezleri üzerinde film birikme hızı sıfırdan büyüktür. Çekirdeklenme merkezlerini oluşturabilmek için birkaç yöntem mevcuttur. Kuvvetli bağlara sahip, uygun bir çekirdeklenme prosesinin başarılabilmesi için, oluşan öncü bağların birbirleriyle değil, taban malzeme yüzeyiyle bağ yapma eğilimi fazla olmalıdır. Öncü bağların, yüzey yerine birbirleriyle bağ yapma eğilimi yüksek olduğunda, homojen olmayan filmler meydana gelir. Bu gibi durumlarda, atomların taban malzemeye kimyasal bağlar yapması için gerekli aktivasyon enerjisi çok yüksektir; çünkü taban malzeme atomlarının arasındaki bağ mukavemeti çok yüksektir. Sonuç olarak, böyle bir durumda biriktirilen film atomları fiziksel adsorpsiyon durumunda kalır ve eğer diğer adsorbe olan atomlarla karşılaşır bağ oluşturarak bir çekirdek oluşturamazlarsa, buradan kolaylıkla geri buharlaşabilirler. Oluşan çekirdek, kütle malzeme gibi davranmaya yetecek kadar büyürse, taban malzeme sıcaklığı yeterince düşük olduğu sürece çekirdek buharlaşmayacaktır. Taban malzeme sıcaklığının çok düşük seviyede olması durumunda ise bu taban malzemeler üzerinde çok daha istenmeyen, “benekli” tabir edilen bir film yapısı oluşacaktır. Bu yapı, çekirdek oluşumunun meydana gelmediği boş bölgelerle ayrılmış olan adacıklardan oluşmuştur [29,30].

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

4.2 Yüzey Difüzyonu

Yüzey difüzyonu, yüzeye adsorbe olan atomların birbirlerini ve en aktif yüzey merkezlerini bulmalarını sağladığından, film yapısı için son derece önemli bir etkendir [29].

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

azalması ile yüzeye adsorplanan atomların hareketliliği azalacağından adsorbe olduğu bölgelerde çekirdeklenmeye çalışacak ve böylece oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelecektir [32].

Bir atomun yüzey üzerindeki hareketliliği atomun enerjisine, atom-yüzey etkileşimine (kimyasal bağ oluşumu) ve yüzey sıcaklığına bağlıdır. Yüzey üzerindeki hareketlilik yüzey kimyasına ve kristalografisine bağlı değişebilir. Bir yüzeyin farklı kristalografik düzlemleri farklı serbest yüzey enerjilerine sahiptir ve bu da yüzey difüzyonunu etkiler. Örneğin Yüzey Merkezli Kübik (YMK) metallerde (111) düzleminin serbest yüzey enerjisi (100) düzleminden daha azdır ve adatomların yüzey hareketliliği (111) düzleminde (100) düzlemine göre daha yüksektir. Bunun anlamı farklı adatom yoğunlaşma oranlarında, farklı kristalografik düzlemlerde büyüme gerçekleşir. Adatom yüzey hareketliliği, kaplama sırasında düşük enerjili iyon bombardımanı ile artırılabilir [28].

Aynı zamanda, taban malzeme sıcaklığının düşmesi yüzey difüzyonunu kısıtlar ve böylece çekirdeklenme ve film büyümesi prosesleri durmaya zorlanır. Bu gibi durumlarda yüzeye ulaşan iyonlar yeterli termal enerjiye sahip olmadıklarından dolayı ne geri saçılabilirler ne de yüzeye gömülebilirler. Yüzey difüzyon aktivasyon enerji bariyeri nedeniyle bu proses kinetik olarak kısıtlanmıştır.

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

4.3 Çekirdeklenme

4.3.1 Çekirdek oluşumu

Buhar biriktirme yöntemleriyle elde edilen bütün filmlerin yapıları, temel olarak çekirdeklenme prosesleriyle kontrol edilir [5].

Film oluşumunun ilk aşamalarında, yeterli sayıda buhar atomu veya molekülü yüzeye yoğunlaşır ve taban malzeme üzerinde kalıcı olarak bulunabileceği bölgeler oluştururlar. Buna çekirdeklenme adı verilir. Bir sonraki aşamada, oluşan çekirdekler yayılarak birbirleriyle kaynaşır. Bu kaynaşma devam ettikçe, adacıklar birbirlerine

bağlanırlar ve aralardaki boşluklar film malzemesi tarafından doldurulur. Sonuçta, boşluk içermeyen sürekli bir film yapısı oluşur [31].

Atomlar enerji kaybederek ve diğer atomlara bağlanarak yüzeye adsorbe olurlar. Bunlar enerjilerini taban malzeme yüzey atomlarıyla kimyasal reaksiyona girerek, tercihli çekirdeklenme merkezleri bularak (latis hataları, empüriteler vb.), diğer yüzey atomlarıyla ve diğer adsorbe olmuş atomlarla çarpışarak kaybederler [28].

Adsorbe olan atomlar (adatomlar) yüzey ile atom atoma kimyasal bağ oluşturmak için reaksiyona girerler. Eğer atom atoma etkileşim kuvvetli ise, yüzey hareketliliği düşüktür ve her yüzey atomu bir çekirdeklenme merkezi olarak davranır.

Eğer adatomlar ve yüzey arasında oluşan kimyasal bağlar kuvvetli ise, bu olaya kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Eğer adatom-yüzey etkileşimi zayıfsa, adatomlar yüksek yüzey hareketliliğine sahip olacak ve tercihli çekirdeklenme merkezlerine yoğunlaşacaklardır. Bu bölgelerde daha kuvvetli bağlar oluşmaktadır. Tercihli çekirdeklenme merkezleri yüzey pürüzleri ve yüzey çizikleri gibi hatalı bölgeler, nokta hataları ve tane sınırları gibi yüzey latis hataları, yüzeydeki yabancı atomlar veya yüzey üzerindeki farklı kimyaya ve kristalografiye sahip bölgeler olabilir.

Örneğin tek kristal NaCl veya KCl üzerinde altın biriktirildiğinde, klivaj düzlemleri tercihli çekirdeklenme merkezleri olarak davranırlar [28].

Latis hataları da tercihli çekirdeklenme merkezleri olarak davranabilirler. Hareketli adatomlar, diğer yüzey atomlarıyla çarpışarak çekirdeklenebilir. Bu yüzden çekirdeklenme yoğunluğu, biriktirme hızına bağlıdır. Örneğin kurşun üzerine gümüş biriktirildiğinde 0,1 nm/dak. biriktirme hızında gümüşün tamamı geri buharlaşırken, 10 nm/dak. biriktirme hızında gümüşün tamamı yüzeye yoğunlaşır [28].

4.3.2 Çekirdeklenme kinetiği

Çekirdeklenme kinetiği incelendiğinde, serbest enerji değişiminin (ΔG) maksimum olduğu noktadaki çekirdek yarıçapı, kritik çekirdek yarıçapı (r^*) olarak adlandırılır ve bundan daha küçük yarıçaptaki çekirdekler derhal bozular; daha büyük boyuttaki çekirdekler ise karardır ve büyüme eğilimindedir. Buna bağlı olarak (4.1) ve (4.2) eşitlikleri elde edilir [29]:

$$r^* = \frac{2\gamma_f}{\left(\frac{RT}{V_{mc}}\right) \cdot \ln\left(\frac{P}{P_v}\right)} \quad (4.1)$$

$$\Delta G^* = \frac{\left(\frac{16}{3}\right) \cdot \pi \cdot \gamma_f^3}{\left[\left(\frac{RT}{V_{mc}}\right) \cdot \ln\left(\frac{P}{P_v}\right)\right]^2} \quad (4.2)$$

Burada;

ΔG^* : Çekirdeklenme için gerekli enerji eşiği

γ_f : Film yüzey enerjisi

T : °K cinsinden sıcaklık

V_{mc} : Molar hacim

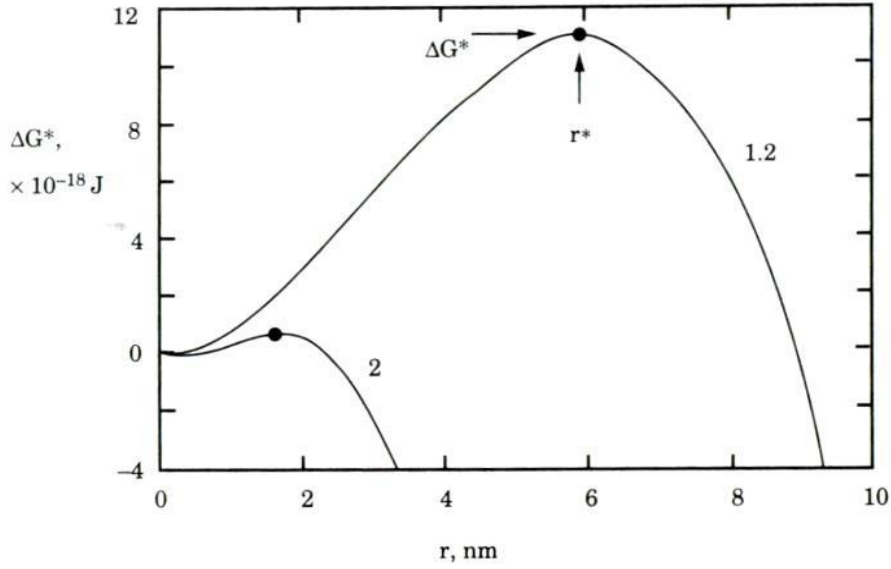
P : Buhar basıncı

P_v : Doyma buhar basıncıdır.

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

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

Oluşan çekirdeklerin yüzey üzerinde hareketli olması ve birbirleriyle kısa sürede kaynaşması da çekirdeklenme için önemlidir. Bunun için, iyon enerjisinin ve sıcaklığın, yüzey difüzyonunu sağlayacak kadar yüksek olması gereklidir. Klasik çekirdeklenme davranışı Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : Klasik çekirdeklenme davranışı [29].

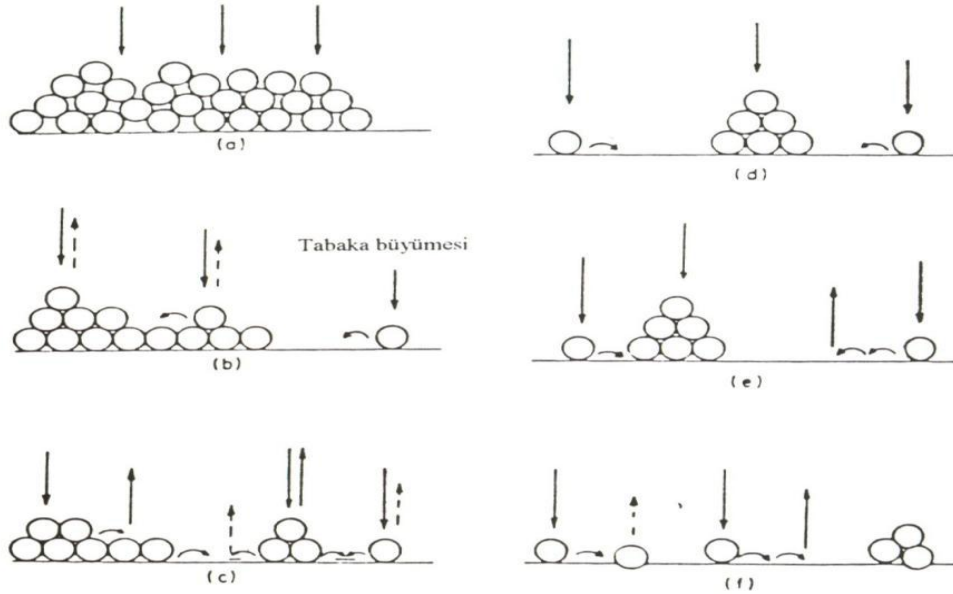
4.3.3 Çekirdek büyümesi

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

Yüzeye biriktirilen atomlar için üç tip bağ enerjisi gözönüne alınmalıdır:

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

Bu model yardımıyla, farklı biriktirme koşulları için çekirdeklenme ve büyüme modları elde edilebilir. Düşük taban malzeme sıcaklığı ve yüksek çarpma hızları ($R/N_0^2 \cdot D \geq 1$) için, çarpan atomlar ilk yoğunlaştıkları bölgeye bağlanır ve bunun sonucunda oldukça düzensiz bir film yapısı meydana gelir. Bu durum Şekil 4.4(a)'da gösterilmiştir. Burada R çarpma hızı, N_0 taban malzeme yüzeyindeki muhtemel bölge sayısı, D ise yüzey difüzyon katsayısıdır [5,33].



Şekil 4.4 : Çekirdeklenme türleri [33].

Daha yüksek sıcaklık ve düşük biriktirme hızlarında ($R/N_0^2 \cdot D < 1$) ve taban malzeme üzerinde yüksek bir adsorpsiyon enerjisi mevcut olması durumunda ($E_a > E_a'$) atomik katmanlar oluşur. İkinci katmandaki atomlar desorpsiyon eğilimindedir (Şekil 4.4(b)). Ayrıca tabaka sayısı arttıkça E_a' azalır. Bu kuvvetli atom-taban malzeme bağı Frank-van der Merwe modeli olarak isimlendirilir.

Atomların bağ enerjilerinin, adsorpsiyon enerjisinden daha yüksek olması durumunda ($E_2 > E_a'$), ilk tabakanın üzerinde adacıklar oluşur. Atomlar üst katmanlardan hızla desorbe olurlar ve böylece film kalınlığı çok düşük seviyede kalır; bir kristal kütlesi oluşmaz. Bu filmler kararlı bir mikroyapıya sahip değildir. Bu durum Stranski-Krastanov modeli olarak adlandırılır (Şekil 4.4(c)).

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

yalıtkan taban malzemeler üzerine metalik filmlerin biriktirilmesi sırasında gerçekleşir. Film yüzeyinden atomların desorbe olup olmamasına bağlı olarak, tam ya da kısmi yoğunlaşma meydana gelir (Şekil 4.4(d) ve (e)). Çekirdeğin kritik boyutu, E_2 bağ enerjisiyle ilişkilidir. E_2 değeri yükseldikçe kritik boyut azalır. Çok yüksek E_2 değerlerinde, kritik boyut tek atom bile olabilir (Volmer-Weber modeli).

E_a ve E_2 değerlerinin çok düşük olması durumunda adsorpsiyon meydana gelmez ve bunun sonucunda çok düzgün bir yüzeyde çekirdeklenme de oluşmaz. Yüzeyde hatalı bölgeler mevcutsa, bu bölgeler daha yüksek adsorpsiyon enerjisine sahip oldukları için çekirdeklenme merkezleri olarak davranırlar (Şekil 4.4(f)) [5].

4.3.4 Çekirdek büyüme modelleri

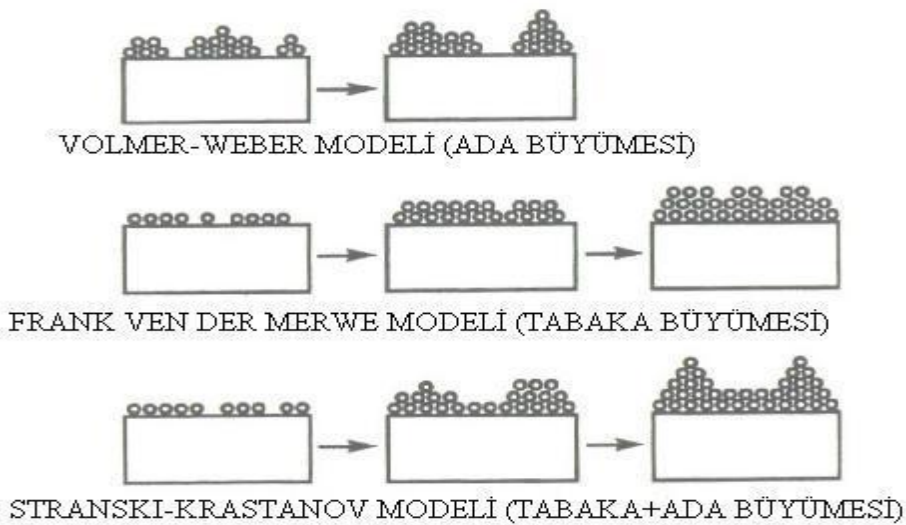
Çekirdek büyümesi, adatomların doğrudan çekirdeğe çarpması veya yüzey üzerinden çekirdeğe difüzyonu sonucu adatomların çekirdek tarafından toplanmasıyla gerçekleşir. Biriktirilen atomlar ile taban malzeme arasındaki etkileşime bağlı olarak 3 farklı tipte çekirdeklenme mekanizması mevcuttur [28,31,34].

1- Ada büyümesi (Volmer-Weber modeli)

2- Tabaka büyümesi (Frank van der Merwe modeli)

3- Tabaka+Ada büyümesi (Stranski-Karastanov modeli) olarak isimlendirilir.

Bu modeller Şekil 4.5'te gösterilmiştir [28,31,34].



Şekil 4.5 : Çekirdek büyüme modelleri [31].

Ada büyümesi, taban malzeme yüzeyinde çekirdeklenmenin meydana gelmesi ve oluşan çekirdeklerin üç boyutlu adacıklar halinde büyümesiyle gerçekleşir. Bu büyüme modeli, biriktirilen atom ya da moleküllerin birbirleriyle yaptığı bağların, taban malzeme ile yaptıkları bağlardan daha kuvvetli olması durumunda meydana gelir. Özellikle oksit taban malzemeler üzerine biriktirilen metal ve yarı iletken filmlerde bu büyüme modeli gözlenir [28,29,31,5,34].

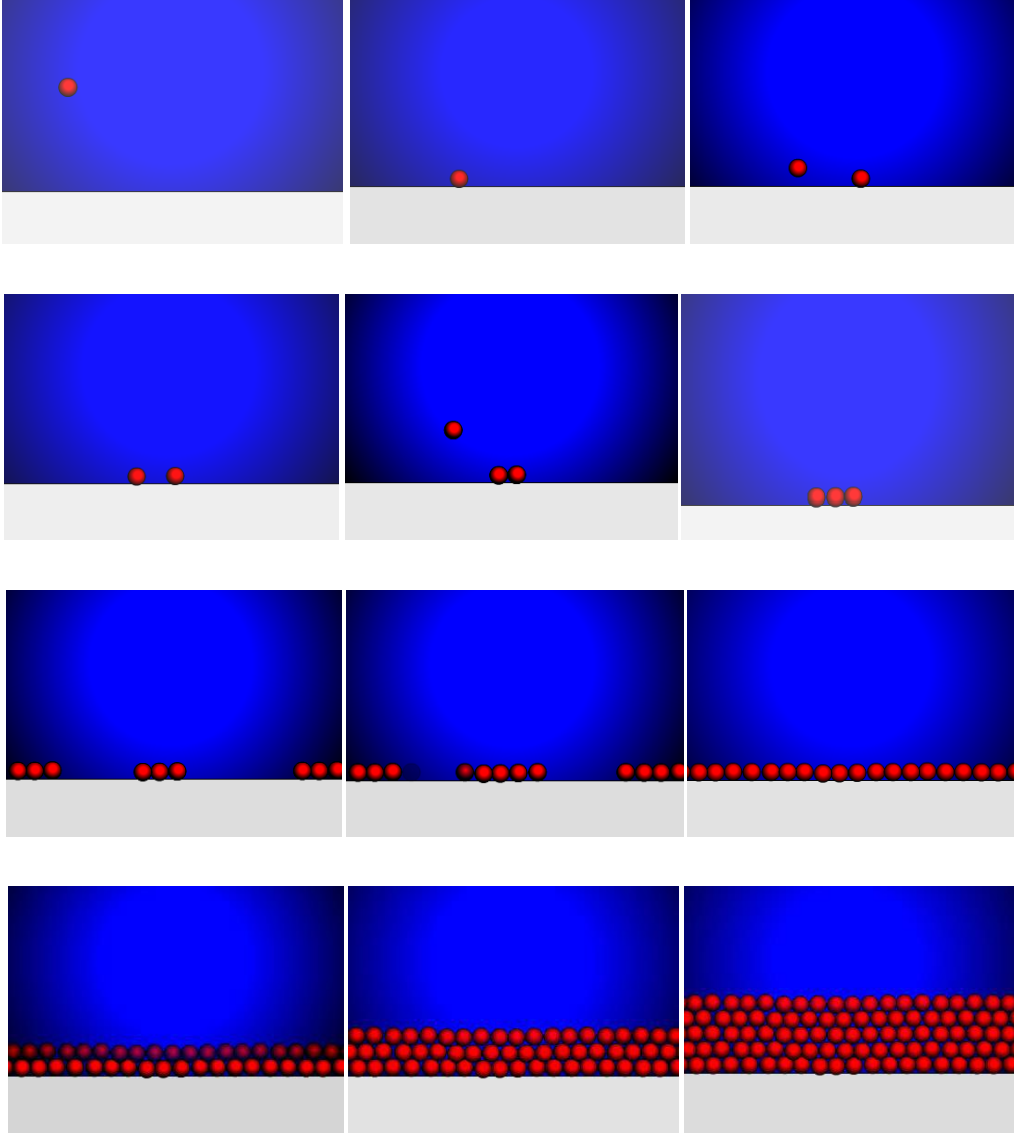
Tabaka büyümesi modelinde ise, en küçük kararlı çekirdeğin büyümesi, taban malzeme boyunca iki boyutlu olarak gerçekleşir ve sonuçta film tüm taban malzeme yüzeyini düzlemsel olarak sarar. Bu büyüme modelinde, atomların taban malzemeyle yaptığı bağlar, birbirleriyle yaptıkları bağlardan daha kuvvetlidir. Oldukça kuvvetli bağlanmış ilk katmanın üzerini, daha zayıf bağlı ikinci katman kapatır. Yarı iletken filmlerin, tek kristal eş eksenli büyümesi, bu büyüme modelinin en önemli örneğidir [28,29,31,5,34].

Tabaka+Ada veya Stanski-Krastanov büyüme mekanizması, önceki iki modelin birleşimidir. Bu modelde bir veya birkaç tabakanın oluşumundan sonra, ada büyümesi meydana gelir. Bu büyüme modeli, metal-metal ve metal-yarı iletken sistemlerinde oldukça yaygındır [31]. Stranski-Krastanov mekanizması özellikle, düşük sıcaklıkta yüzey hareketliliğinin düşük olduğu durumlarda metal üzerine metal biriktirmede yaygın olarak gözlenir. Bu büyüme tipleri için koşullar genel olarak termodinamik ve yüzey enerjisi bulgularına göre açıklanır [5,28,34].

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

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

Eğer adatomlar ve taban malzeme arasında kuvvetli kimyasal etkileşim varsa; ancak difüzyon az ise, filmin kristalografik yönelmesi, taban malzemenin kristalografik yönelmesinden etkilenir. Buna eş eksenli (epitaxial) büyüme adı verilir [5,28,29,31,32,34]. Tabaka büyümesinin simülasyonu Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Tabaka büyümesinin çekirdeklenme ve büyüme simülasyonu [35].

4.3.5 Yüzey enerjisinin etkisi

Çekirdeklenme olayı, yüzey enerjisiyle yakından ilişkilidir. Yüzey enerjisi, adsorbe olan atomların birbirlerini çekmesi sonucu oluşur. Yüzeyin oluşumu, taban malzeme yüzeyinin üst katmanındaki moleküler temasın ortadan kaldırılması; yani bağların kırılması sonucunda olur ve enerjiye ihtiyaç duyar. Adsorbe olan atomların arasındaki hareketi arttırmak için, toplam yüzey enerjisinin en aza indirilmesi

gereklidir. İnce film büyümesinde, yüzey enerjisi (γ) değişkendir. γ değeri yüzeyden, kimyasal bileşimden, kristalografik yönelmeden, atomik yeniden oluşumlardan ve atomik ölçekte pürüzlülüğten etkilenir. Örneğin YMK kafes sisteminde, (111) düzlemi en sıkı paketli düzlemdir ve bu düzlemde yüzeye zayıf bağlı doymamış bağların sayısı diğer düzlemlerden daha azdır. Bu nedenle, YMK kafes sisteminde (111) düzlemi en düşük yüzey enerjisine sahiptir. Farklı kristal yapıları için, düşük yüzey enerjili düzlemler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Çeşitli kafes sistemleri için düşük yüzey enerji düzlemleri [29].

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

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

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s \quad (4.3)$$

Yani, ıslatılmış taban malzeme için toplam yüzey enerjisi, çıplak taban malzeme yüzeyinin enerjisinden daha düşüktür. Bunun sonucunda, atomik tabakaların büyümesi ile meydana gelen Frank van der Merwe (Tabaka Büyümesi) modeli gerçekleşir. Bu büyüme modelinin gerçekleşmesi için, film ve taban malzeme

arasında, γ_i değerini azaltmaya yetecek kadar kuvvetli bağların oluşması gereklidir. Böyle bir bağlanma olmadığında, aşağıdaki bağıntıda verilen durum gerçekleşir:

$$\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s \quad (4.4)$$

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

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

Genel olarak, bir büyüme modelinin etkinlik kazanması, γ_i değerine bağlıdır. γ_i azaldıkça tabaka büyümesi, γ_i arttıkça ada büyümesi etkinlik kazanır. Film-taban malzeme bağının kuvvetlenmesiyle γ_i azalır. Örneğin kaplama ara tabakaları veya iyon bombardımanı ve iyon kaplama gibi yüksek enerjili teknikler kullanıldığında, film ile taban malzeme arasındaki bağ aktivasyon enerjisi kolayca aşılar ve bunun sonucunda γ_i azalır. Özellikle yüksek enerjili tekniklerin kullanılması, film yapısının modifiye edilmesinde çok etkilidir [29].

4.3.6 Çekirdeklenme yoğunluğu

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

Taban malzeme yüzeyine biriktirilen atomların çekirdeklenme yoğunluğu farklı yollarla modifiye edilebilir [28].

- Biriktirme sıcaklığının değiştirilmesi: Sıcaklık arttırıldığında yüzeye reaksiyon ve yüzey hareketliliği artar. Sıcaklıkta azalma ise yüzey hareketliliğini azaltır.

- Biriktirme hızını (veya plazma enerjisini) arttırma, adatomların çarpışma olasılığını arttırır.
- Yüzey kimyası değiştirilerek (örneğin yüzeyi temizleme) yüzey daha reaktif hale getirilebilir.
- Yüzey üzerinde latis hataları gibi elverişli çekirdeklenme merkezleri oluşturmak. Yüksek enerjili iyon bombardımanı ile veya yüzeyi pürüzlendirerek latis hataları oluşturulabilir.

4.4 Film Büyümesi

Film büyümesi, biriktirilen atomların sürekli çekirdeklenmesi ile gerçekleşir. Film büyümesi ve çekirdeklenme tipi; film yoğunluğu, yüzey alanı, yüzey yapısı ve tane boyutu gibi bir çok film özelliğini belirler. Film büyümesini etkileyen önemli faktörler [28]:

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

Yüzey yapıları çok düzgünden (cam yüzeyi gibi), çok pürüzlüye (sinterlenmiş malzeme yüzeyi) kadar geniş bir aralıkta değişir. Genel olarak film büyümesi sırasında yüzey pürüzlülüğü artar; çünkü bazı bölgeler ve kristalografik düzlemler diğerlerinden daha hızlı büyür. Yüzey pürüzlülüğü homojen olmayabilir ve bazı bölgelerde çizikler, yapışmış partiküller vb. olabilir. Bunlar bu bölgelerdeki film özelliklerinde değişimlere yol açar [28].

Film büyümesinde de, çekirdek büyümesiyle aynı mekanizmalar etkindir. Bu nedenle, film büyümesi mekanizması, yüzey enerjisiyle yakından ilişkilidir. Yani;

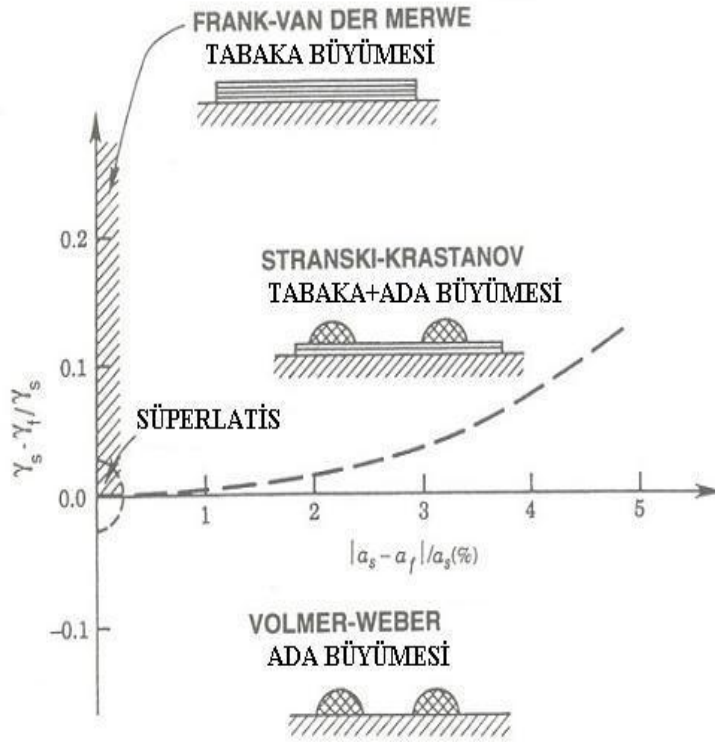
$\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s$ durumunda ada büyümesi,

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

Başlangıçta $\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$, birkaç tabaka sonra $\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s$ olduğunda ise tabaka+ada büyümesine bağlı olarak film büyümesi baskın hale gelir [31].

Metal-yarı iletken sistemlerinde genel olarak $\gamma_s > \gamma_f$ 'dir. Eğer latis parametreleri arasındaki fark %10'dan küçük ise tabaka büyümesi, %10'dan büyükse tabaka+ada büyümesi etkin hale gelir [31].

Yüzey enerji oranına ve latis uyumuna bağlı, film büyüme rejiminin değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7 : Yüzey enerji oranına ve latis uyumuna bağlı film büyüme rejimleri [31].

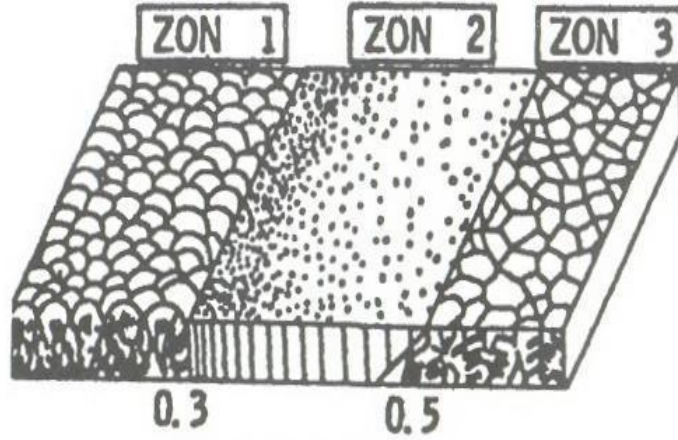
Burada film büyüme rejimini etkileyen diğer unsurlar, taban malzeme sıcaklığı ve biriktirme hızıdır. Genel olarak taban malzeme sıcaklığının artması ve biriktirme hızının azalması ile yüzey difüzyonu artmakta; bunun sonucunda oluşan çekirdekler hızla birbirleriyle kaynaşarak, atomik katmanlar oluşturma eğilimine girmektedir (Tabaka büyümesi- Frank van der Merwe modeli). Diğer yandan, düşük taban malzeme sıcaklığı ve yüksek biriktirme hızlarında, atomlar düzensiz bir şekilde yüzeye yapışmakta ve çok sayıda küçük çekirdeğin gelişigüzel büyümesi ile düzensiz bir film yapısı meydana gelmektedir [5,33].

4.4.1 Yapısal zon modelleri

Buhar fazındaki atomların yoğuşması prosesinde, yüzeye gelen ve adsorbe olan adatomlar, film yüzeyinde geri buharlaşana veya düşük enerjili latis merkezleri tarafından yakalanana kadar difüzyon gerçekleştirirler. Son olarak, bağlanan atomlar kütle difüzyon hareketleriyle, latiste denge konumuna ulaşırlar [31].

Film yapısı yapısal zon modelleriyle açıklanabilir. Yapısal zon modelleri ilk olarak vakumda yapılan kaplamalar için 1969 yılında Movchan-Demchishin tarafından modellenmiştir. Daha sonra Thornton tarafından geliştirilmiş ve daha sonra Meissier tarafından nokta hatalarının ve boşlukların kaynaşmasını da içerecek şekilde modifiye edilmiştir [28,31].

Şekil 4.8’de, farklı T_s/T_m oranlarında (T_s : °K cinsinden biriktirme işlemi sırasındaki film sıcaklığı, T_m : °K cinsinden filmin ergime sıcaklığıdır) oluşan 3 farklı yapısal zon modeli gösterilmiştir [36].



TABAN MALZEME SICAKLIĞI (T_s/T_m)

Şekil 4.8 : Movchan ve demchishin'in yapısal zon modeli [5].

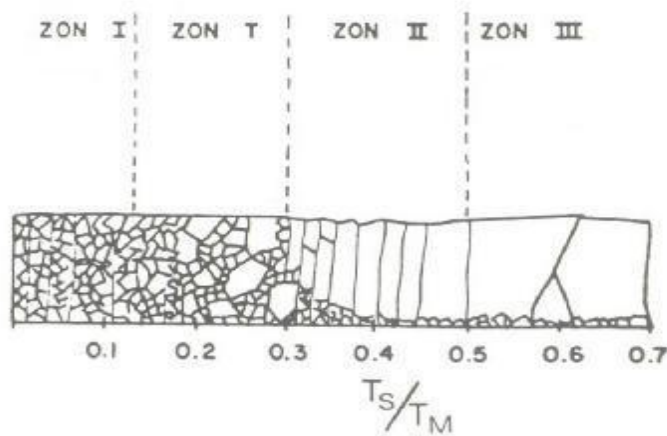
Zon-1 yapısı ($T_s/T_m < 0,3$), lifli tanelerden oluşan ve çok sayıda latis hatası ve gözenekli tane sınırı içeren ince taneli bir yapıdır. Bu yapı, düşük adatom hareketliliğine ve gölgeleme etkisine bağlı olarak, biriktirme sırasında tanelerin sürekli çekirdeklenmesi sonucu oluşur. Yüzeye gelen film atomları, yüzeye çarpma noktalarına yapışırlar ve yapıştıkları noktalarda hareketsiz kalırlar [37]. Kristalitler birbirleriyle temas halinde değildir. Aralarında birkaç yüz angstrom genişliğinde boşluklar vardır. Bu nedenle yapıda porozite miktarı fazla ve yapının yoğunluğu

düşüktür. Ayrıca yapıda dislokasyon yoğunluğu ve artık gerilme miktarı da yüksektir [5].

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

Thornton, bu zon yapısı sınıflandırmasını genişletmiştir. Bu modelde zon-1 ve zon-2 arasına bir zon-T yapısı eklenmiştir. Zon-T yapısı, yoğun düzende lifli tanelerden oluşur ve boşluk miktarı azdır. Zon-T yapısına sahip filmler, daha yoğun ve zon-1 ve zon-2'ye göre daha düzgün yüzey yapısına sahiptirler. Filmin tane boyutundaki azalma ve film yoğunluğundaki artış, iyon bombardımanı ile kolaylaştırılır [37].

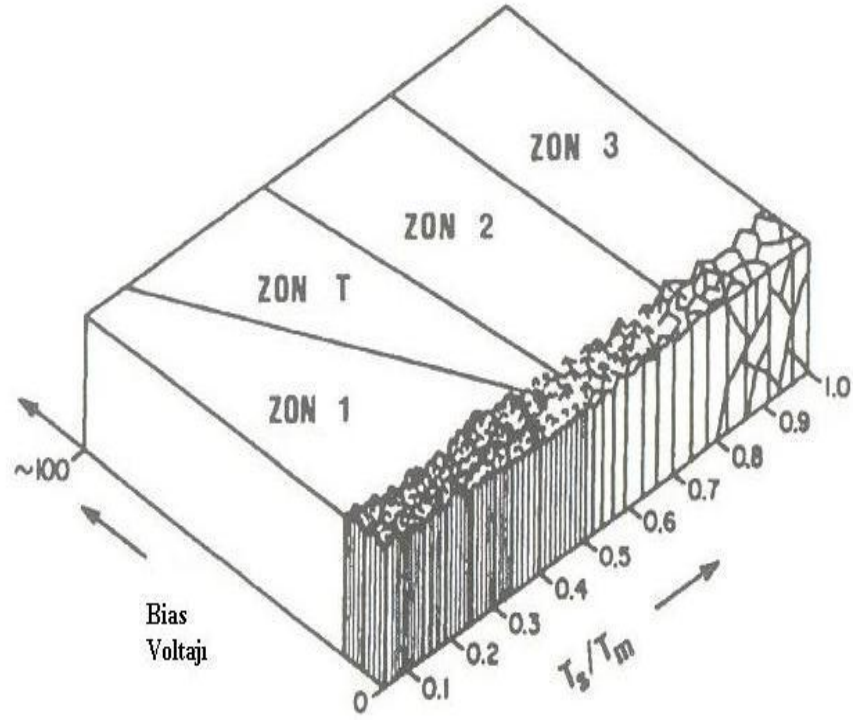
Movchan ve Demchishin'in modeli, saf metallerin biriktirilmesi üzerine yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir ve Thornton'un modelindeki geçiş zonunu (Zon-T) kapsamamaktadır. Zon-T, saf metallerin biriktirilmesi sırasında belirgin olarak oluşmaz; kompleks alaşımların ve refrakter bileşiklerin biriktirilmesi sırasında net bir şekilde gözlemlenebilir [5]. Zon yapılarının kesitten görünümü Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 : Çeşitli zon yapılarının kesit görünümü [31].

Messier, zon-1 ile zon-T sınırının lineer olmadığını ve uygulanan taban malzeme bias voltajına bağlı olarak değiştiğini bulmuştur. Bombardıman enerjisi arttığında, zon-T'nin genişliği artmaktadır; zon-1'in ise genişliği azalmaktadır. Bu model

Şekil 4.10'da gösterilmiştir [5,28,31,37]. Şekilden görüldüğü gibi, biriktirme sırasında yüksek bias voltajı uygulanması ve atomların iyonize edilmesi durumunda Zon-1 yapısının oluşma aralığı önemli oranda daralmaktadır. Bu olay şu şekilde açıklanabilir; bias voltajı uygulanması durumunda buharlaşan atomların kinetik enerjilerinde önemli bir artış meydana gelmektedir. Ayrıca oluşan iyon bombardımanı yüzeye biriken atomların hareketliliğini ve çekirdeklenme hızını arttırmaktadır [5].



Şekil 4.10 : İyon bombardımanının ve sıcaklığın zon yapılarına etkisi [37].

4.5 Film Büyümesinin Geliştirilmesi

4.5.1 Taban malzeme yüzey yapısı

Taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü film özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Eğer taban malzeme yüzey yapısı kontrol edilmezse, film büyümesi ve filmde beklenen özellikler farklılıklar gösterebilir. Genel olarak, parlatılmış düz yüzeylere biriktirilen filmler, pürüzlü yüzeylere biriktirilen filmlere kıyasla kütsel özelliklerine daha yakındır.

4.5.2 Geliş açısı

İyon akışının geliş açısı sistem geometrisine, buharlaştırma kaynağına, taşıyıcı tasarımına ve taşıyıcı hareketine bağlıdır. Genel olarak, iyonların geliş açısı yüzeye dik olduğunda film yoğunluğu artar ve kütleli değerlere yaklaşır.

4.5.3 Biriktirme işlemi sırasında çekirdeklenmenin düzenlenmesi

Reaktif biriktirme işlemlerinde gaz kısmi basıncının büyüme, yapı, yüzey ve film özellikleri üzerine etkisi vardır. Yüksek kısmi gaz basınçlarında yüzey hareketliliği azalır ve yüksek biriktirme sıcaklıklarında bile kolonsal yapı oluşumuna yol açar.

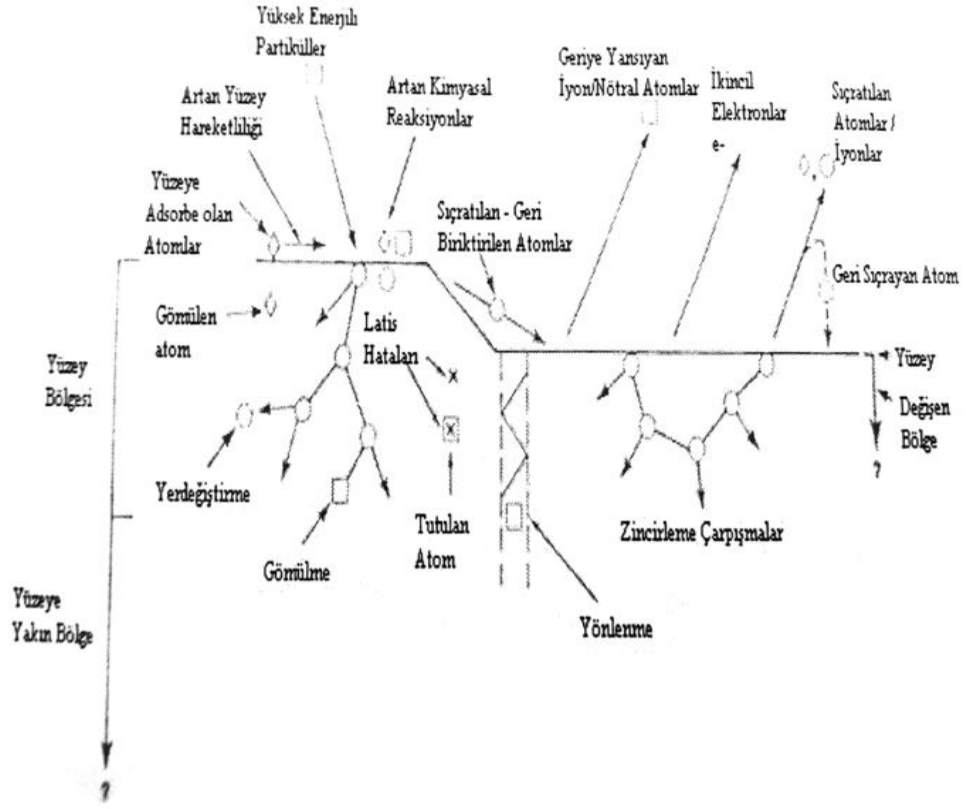
4.5.4 Yüksek enerjili iyon bombardımanı

PVD proseslerinde, atomik boyutta yüksek enerjili partiküller ile bombardıman yapılması film özelliklerini etkiler. Bu yüksek enerjili biriktirme işlemine ‘‘iyon kaplama’’ adı verilir ve bu bombardıman işlemi, film büyümesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bombardıman işlemi sürekli veya periyodik olabilir.

Bombardımanın etkileri:

- İkincil elektronların oluşumu
- Bazı yüksek enerjili partiküllerin geri yansıması
- Yüzeye yakın bölgede atomsal yer değiştirmelerin olması
- Yüzey atomlarının sıçratılması
- Yüzeyin ısıtılması
- Atomların latis konumlarından ayrılması sonucu latis hatalarının oluşturulması
- Bombardıman yapılan iyonların latis boşluklarında tutulması
- Atomların latis içine doldurulması (Bunun sonucunda basma gerilmeleri oluşur)
- İyonların yüzeyin altına aşılması (implantasyon)
- Yüzeyin kimyasal reaktifliğinin değiştirilmesi

İyon bombardımanı sırasında, taban malzeme yüzeyinde gerçekleşen mekanizmalar Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 : İyon bombardımanı sırasında, taban malzeme yüzeyinde gerçekleşen mekanizmalar [28].

Yüksek enerjili partikül bombardımanı ile büyüyen bir filmde, yüzeyde ve yüzeye yakın bölgede sürekli iyon gömülmesi meydana gelir ve büyüyen film içinde bombardıman etkileri oluşur.

Bombardıman enerjisinin çoğu yüzeye yakın bölgede harcanır ve ısıya dönüşür. Isıtma, film oluşumu sırasında difüzyon ve gerilim boşalması gibi yüzey hareketlerine yol açabilir. Filmin ısıl iletkenliği düşükse, film büyümesi sırasında kalınlık arttıkça yüzeyde ısınma meydana gelir.

Film büyümesi sırasında partikül bombardımanı "atomik darbeleme" etkilerine sebep olur. Yüzey atomları darbeye maruz kalır ve yüzey bölgesinde latis arayer merkezlerini ve boşlukları doldurur. Bunun sonucunda filmde yoğunlaşma meydana gelir ve filmin basma gerilmeleri artar. Yoğunlaşma filmde bir takım özellikleri değiştirir. Partikül bombardımanı tipik olarak filmin tane boyutunu azaltır; ancak bombardıman sırasında fazla ısınma meydana gelirse tane büyümesine yol açabilir. Bombardıman ayrıca film malzemesinin sıçratılmasına ve yeniden biriktirilmesine

sebepe olur. Böylelikle gevşek bağı atomsal yapılar uzaklaştırılarak filmde yoğunlaşma sağlanır. Bombardıman ayrıca yüzeyin temizlenmesini de sağlar [28].

4.5.4.1 İyon bombardımanının film mikroyapısına ve tercihli yönlenmeye etkileri

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

1. Gözenekli kolon sınırları yoğunlaşır
2. Yüzeyde hatalar oluşturulur
3. Yüzeyde oluşan hatalar, yeniden çekirdeklenme hızını artırır

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

1. Artan adatom hareketliliği ve artan iyonlaşma oranı. Bunun sonucu artan film yoğunluğu [31,37].
2. İyon bombardımanının yol açtığı yüzey hataları üzerinde artan yeniden çekirdeklenme ve tane boyutunun küçülmesi [37].
3. Adatom hareketliliğinin aşırı artması durumunda oluşan tane büyümesi [37].
4. Yüksek iyon enerjilerinde, film yapısındaki boşluklar kapatıldığı için, çekme iç gerilmeleri azalır [31].

İyon bombardımanının diğer bir etkisi, film kristalografisini değiştirmesidir. Örneğin iyon kaplama yöntemiyle biriktirilen TiN filmlerde, filmin tercihli kristalografik yönlenmesi, iyon enerjisi arttığında (111) düzleminden, (200) düzlemine değişmiştir [31,37]. Çok yüksek iyon enerjilerinde, yine (111) yönlenmesi tercihli hale gelmiştir [31].

4.5.5 Latis hataları ve boşluklar

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

4.5.6 Film yoğunluğu

Film yoğunluğu; elektrik direnci, kırma indeksi, mekanik deformasyon gibi bazı film özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. Düşük sıcaklıklarda ve iyon bombardımanı yapılmayan koşullar altında biriktirilen filmin yapısı geometrik etkilerle belirlenir; partiküllerin geliş açısı film yoğunluğu üzerinde önemli etkiye sahip olur. Bombardıman koşullarında, implantasyon, geri sıçrama, sıçratma ve yeniden kaplama, artan çekirdek yoğunluğu ve atomların artan yüzey hareketliliği filmin yoğunluğunu arttırıcı ve film özelliklerini düzenleyici etkiye sahiptir. Yüksek enerjili partikül bombardımanı, filmin yüzeyi tamamen kapatması özelliğini de geliştirir ve biriktirilen filmdeki gözenekleri azaltır. Bu artan yoğunluk ve gelişmiş yüzey kapatma etkisi, daha iyi korozyon direnci, artan sertlik, azalan elektrik direnci gibi istenilen film özelliklerine ulaşılmasına yardımcı olur [28].

4.5.7 Mikroyapı üzerinde taban malzemenin etkisi

Yapısal zon modelleri film mikroyapısının sınıflandırılmasında yeterli bilgi vermesine rağmen, film büyümesi üzerinde taban malzemenin etkilerini içermemektedir. Sert kaplamaların gözlemlenen mikroyapılarının sadece sıcaklık, iyon bombardımanı gibi proses parametrelerine değil; taban malzeme kristal yapısı, morfoloji, bileşim gibi çekirdeklenmeyi etkileyen kritik etkenlere de bağımlı olduğu belirlenmiştir. Örneğin kaplamalardaki tercihli tane yönelmesi, yüzey enerjisini azaltma, yoğunlaşma katsayılarındaki değişim gibi etkilere sahiptir. Bu nedenle, taban malzemenin seçimi ve ön işlemleri de kritik önem taşır.

Örneğin taban malzeme yüzey pürüzlülüğü ve yüzey düzensizlikleri fazla olduğunda, gölgeleme etkisiyle büyümenin sonucu olarak, yüksek boşluk konsantrasyonuna ve pürüzlülüğe sahip zon-1 yapısı, yüksek taban malzeme biriktirme sıcaklıklarında oluşması beklenen zon-2 ve zon-3 bölgelerinde bile oluşabilmektedir.

HSS taban malzeme üzerine TiN kaplanması durumunda, TiN ile VC arasındaki yakın yapısal uyum sebebiyle, VC fazı üzerinde bölgesel bir eksenli büyüme gözlemlenmiştir. Bu iki faz da NaCl kristal yapısındadır ve aralarındaki latis uyumsuzluğu sadece %1,6'dır. Çelik matris üzerinde ve molibden karbür veya tungsten karbür fazları üzerinde TiN'in büyük yapısal uyumsuzluğu sebebiyle, eksenli büyüme engellenmiştir ve TiN film ince taneli polikristal yapıda büyümektedir.

Buhar fazında elmas büyümesi durumunda, çekirdeklenme oranı taban malzeme türüne kuvvetle bağlıdır. Örneğin karbür yapıcı taban malzemeler (Si, Mo, W gibi) üzerinde elmasın çekirdeklenme yoğunluğu, karbür oluşturmayan taban malzemeler (Cu, Au gibi) üzerindeki çekirdeklenme yoğunluğundan iki kat daha yüksektir. Yüzey çizikleri, tane sınırları ve dislokasyonlar gibi yüzey hataları çekirdeklenme yoğunluğunu şiddetle arttıırırlar [37].

5. D.C. (DOĞRU AKIM) BİAS VOLTAJ MODU

d.c. bias modunda, taban malzemeye belli bir değerde sürekli olarak negatif voltaj uygulanmaktadır.

Taban malzemeye bias voltajı uygulanarak yapılan iyon kaplama işleminde, gelen kaplama iyonlarının enerjilerinin ve hızlarının artırılmasının, kaplama özelliklerine etkisi Bölüm 4.5'te detaylı olarak incelenmiştir.

Genel olarak, d.c. bias kullanımında, kaplama iyonları kaplanacak taban malzeme üzerine sabit hızda ve sürekli olarak ulaşmaktadır. Özellikle düşük bias voltajlarında veya hiç bias voltajı uygulamadan yapılan kaplamalarda, kaplanacak taban malzemeye ulaşan düşük enerjili iyonlar yüzeyde gelişigüzel bir çekirdeklenme ve büyümeye maruz kalmaktadır. Düşük enerjili iyonlar taban malzeme yüzeyine çarptıklarında enerjilerinin tümünü kaybetmiş oldukları için, film büyümesi de gelişigüzel doğrultularda gerçekleşmekte, enerjinin kaybedilmesinden dolayı atom hareketliliği de azaldığı için, taneler arası difüzyon ve adsorpsiyon aktivasyonu aşamaz ve atomlar film yapısındaki boşlukları doldurmadan gelişigüzel büyürler. Bunun sonucunda Bölüm 4.4'te incelenen, yoğunluğu düşük, boşluklar içeren, karnabahar görünümünde zayıf bir kaplama dokusu oluşur (zone-1 yapısı).

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

Çok yüksek bias voltajları uygulanması halinde ise kaplama sırasında aşırı yüksek enerjiye sahip kaplama iyonları, sürekli olarak sabit hızda taban malzeme yüzeyine çarparlar ve enerjilerini tüketemedikleri için geliş açısına göre ya geri saçılırlar (back sputtering), yada taban malzeme içine gömülürler (implantation), yüksek oranda iç gerilme ve latis hataları içeren kararsız bir film yapısı oluştururlar. Ayrıca bu aşırı iyon enerjisi taban malzemenin de ısınmasına yol açmakta ve çelik gibi taban

malzemelere kaplama yapıldığında, taban malzemede yumuşamalar ısı deformasyonları meydana gelmektedir. Ek olarak yüksek bias voltajlarının yol açtığı ısınma, kaplama tanelerinin de büyümesine sebep olmakta ve bunun sonucu kaplama sertliği azalmaktadır [28,31,37,38,39]. Ayrıca yüksek bias voltajlarında oluşan latis hataları ve porozite sebebiyle, atomların hareketliliği de azalmakta ve bağ enerjileri düşmektedir [40]. Bu sebeplerden dolayı, PVD kaplama işleminde taban malzemeye uygulanacak d.c. bias voltajının 50-250 volt arasında olması gerekmektedir.

Bias voltajıyla ilgili bir diğer önemli ayrıntı, filmin kristalografik büyüme düzlemleriyle ilgilidir. Titanyum, zirkonyum, krom, hafniyum gibi yemek tuzu (NaCl) kristal yapısına sahip metaller kullanılarak yapılan nitrür esaslı PVD kaplamalarda film büyümesi, düşük iyon enerjilerinde (111) oryantasyonunda gerçekleşmektedir. İyon enerjisi arttıkça film büyümesi termodinamik açıdan daha düşük enerjiye sahip yani daha kararlı ve daha yüksek atomik paketlenme faktörüne sahip (200) oryantasyonunda gerçekleşmektedir. Yani tüm NaCl yapısındaki metaller kullanılarak yapılan nitrür kaplamalarda iyon enerjisi (yani bias voltajı) arttırıldığında film büyümesi (200) oryantasyonuna yönelmektedir. Bu yönelme farklılığının gerçekleşmesi için gereken enerji metalin atomik kütlesi ile orantılıdır. Literatüre göre TiN kaplamalarda (111) oryantasyonu 0-100 volt aralığında etkindir. -100 voltun üzerinde negatif voltajlarda (200) oryantasyonu aktif hale gelmektedir. Zirkonyumda ise -250 volt bias voltajına kadar (200) oryantasyonu hiç gözlenmemektedir. Yani titanyum gibi hafif bir metalde bu geçiş -100 volt bias voltajında gerçekleşirken, zirkonyum gibi ağır bir metalde (200) oryantasyonunun aktifleşmesi için -250 voltun üzerinde bias voltajlarına ihtiyaç duymaktadır (zirkonyumun atomik kütlesi titanyumdan yaklaşık 2 kat daha yüksektir). Yukarıda açıklanan sebeplerden dolayı bu kadar yüksek bias voltajlarının uygulanması da film yapısını olumsuz etkilemektedir [5,41,42,43].

6. ALÜMİNYUM KROM NİTRÜR (AlCrN) KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ

Alüminyum krom nitrür mükemmel oksidasyon davranışına, yüksek sertliğe ve iyi tribolojik özelliklere sahip bir bileşiktir. Bu özellikler bileşiğin kompozisyonuna ve mikro yapısına bağlıdır. AlCrN kaplamalar üzerine son yıllarda oldukça fazla araştırmalar yapılmıştır [44].

Farklı atomik alüminyum içeriğine sahip (0,21 / 0,46 / 0,71 / 0,83) katotlar kullanılarak yapılan AlCrN kaplamaların mekanik özelliklerine, termal kararlılığına ve oksidasyon davranışına bakıldığında; %71'den (atomik) az alüminyum içeriğine sahip katotlar kullanılarak yapılan kaplamalarda yüzey merkezli kübik (ymk) yapının kararlı olduğu görülmüştür, yapıda ymk AlN ve CrN fazları mevcuttur. %71'den daha fazla alüminyum içeriğine sahip katotlar kullanılarak yapılan kaplamalarda ise faz dönüşümü olmakta ve hegzagonal sıkı paket yapı görülmektedir. Kübik yapıda (%71'den az Al olduğu durum) Al içeriği arttıkça sertlik ve iç gerilmenin arttığı, aşınma hızının ise azaldığı görülmüştür. %71 Al içeren kübik yapıdaki kaplamanın termal kararlılığının 900°C civarı olduğu tespit edilmiştir. Kübik yapıda artan Al içeriğiyle kaplamanın oksidasyon davranışının geliştiği, %71'den sonra ise faz dönüşümü nedeniyle oksidasyon davranışının kötüleştiği saptanmıştır. Bu nedenle AlCrN kaplama çalışmaları genellikle optimum özelliklerin elde edildiği %71 Al içeren katotlarla yapılır [45].

AlCrN kaplamalar 900-950°C civarına ısıtıldığında AlN çökelteleri sebebiyle yaşlandırma (ageing) prosesi gerçekleşir, bu da yüksek sıcaklıklarda mikroyapının değişmesi nedeniyle mekanik özelliklerin iyileşmesiyle sonuçlanır [44]. AlCrN kaplamalar, yüzeylerinde oksit filmler (Al_2O_3 gibi) oluştuğu için ve bu oksit filmler de adeta bir koruyucu tabaka görevi üstlendikleri için mükemmel oksidasyon davranışına sahiptirler [46].

Servis koşullarında kaplamalar ve kaplamaların temas halinde çalıştıkları yüzeyler arasında aşınma ürünleri meydana gelir. AlCrN'de bu aşınma ürünlerinin ara yüzeyi terk etme verimi Alüminyum titanyum nitrür (AlTiN) kaplamalara oranla daha iyidir.

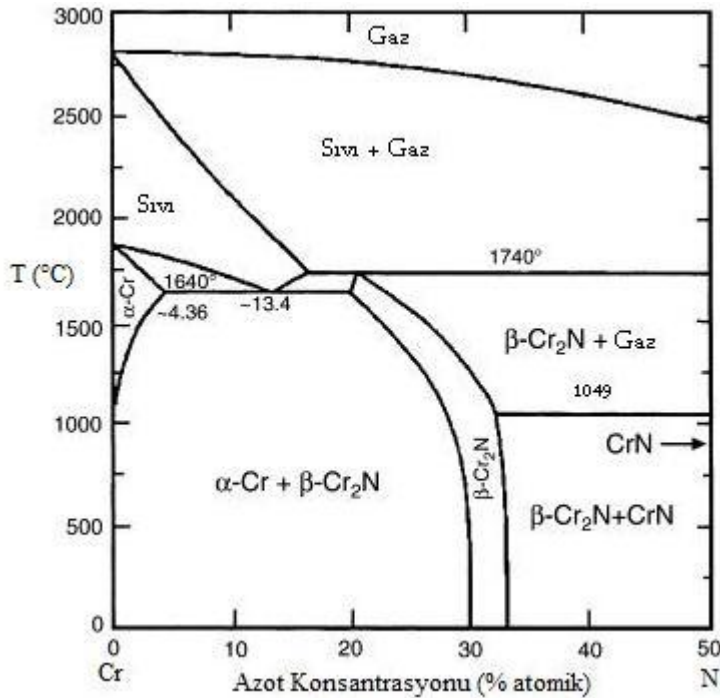
Aynı şekilde aşınma direnci de AlTiN'e göre daha yüksektir. CrN kaplamalara kıyasla AlCrN kaplamalar daha serttir, fakat CrN'ün aşınma direnci düşük yüklerde (5 Newton, 10 Newton) AlCrN'den yüksektir [47]. Yüksek yüklerde ise AlCrN'ün aşınma direnci CrN'e göre daha yüksektir.

AlCrN kaplamaların çeşitli özellikleri Çizelge 6.1'de gösterilmiştir.

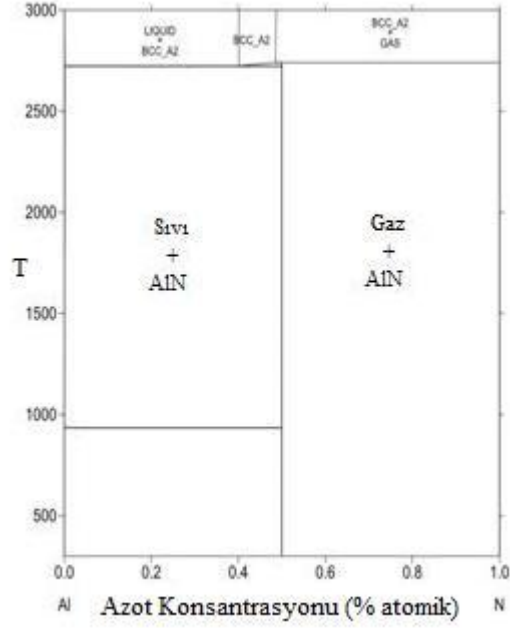
Çizelge 6.1 : AlCrN kaplamaların özellikleri.

Kaplama Malzemesi	Mikrosertlik (Hv 0,05)	Çeliğe Karşı Sürtünme Katsayısı (kuru)	Maksimum Kullanım Sıcaklığı (°C)	Kaplama Kalınlığı (µm)	Kaplama Rengi
AlCrN	3200	0,35	1100	1-4	Gri

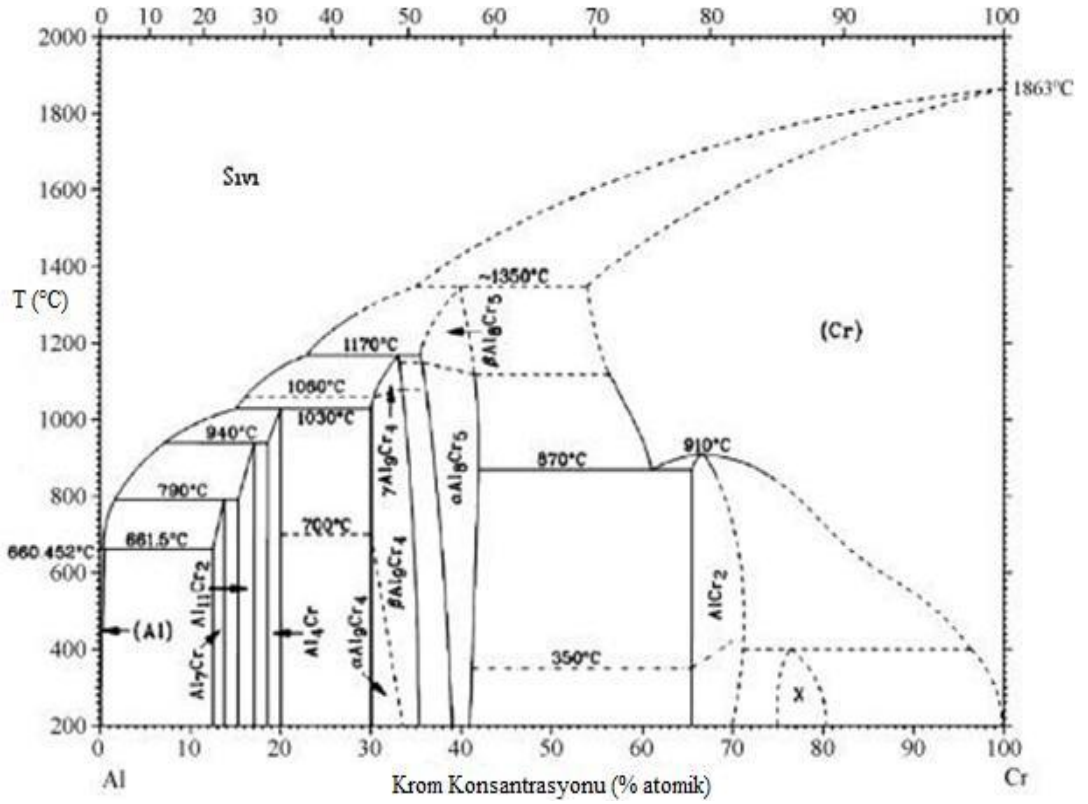
AlCrN kaplamalar da daha önceden de bahsedildiği gibi CrN ve AlN fazları mevcuttur. Al, Cr ve N elementlerinin birbirleriyle olan ikili faz denge diyagramları Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.1 : Krom-Azot faz denge diyagramı.



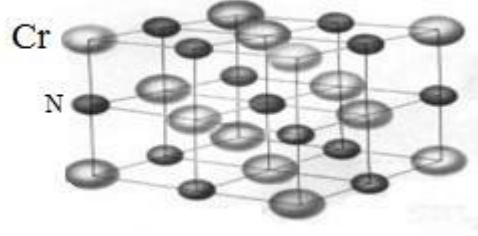
Şekil 6.2 : Alüminyum–Azot faz denge diyagramı.



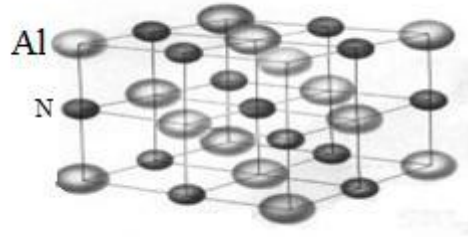
Şekil 6.3 : Alüminyum–Krom faz denge diyagramı.

Genel olarak, geçiş metallerinin nitrürleri (TiN, CrN, ZrN vb.) NaCl (B1) tipi latis yapısındadır ve film büyümesi (111), (200) ve (220) düzlemlerinde tercihli

yönlenmeye sahiptir. CrN ve AlN'ün kristal yapıları Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.4 : CrN kristal yapısı (NaCl tipi).



Şekil 6.5 : AlN kristal yapısı (NaCl tipi).

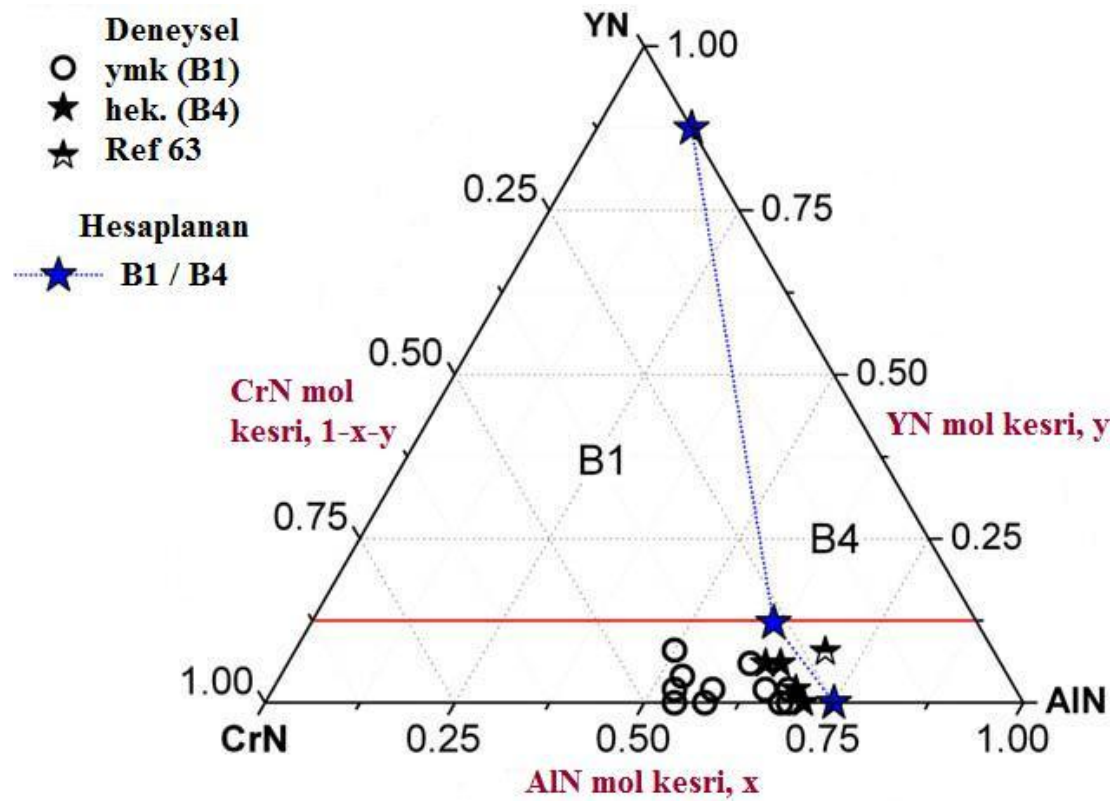
(111) düzleminde tercihi büyüme yönlenmesi NaCl yapısına sahip TiN, CrN, ZrN gibi nitrür filmlerde sıklıkla gözlemlenir. Geçiş metal nitrürlerinin düşük iyon enerjilerinde biriktirildiğinde, film büyümesinin (111) tercihi büyüme düzleminde gerçekleştiği, yüksek iyon enerjilerinde ise (200) tercihi yönlenmesinin baskın hale geldiği görülmüştür. Bu durum şu şekilde açıklanabilir; NaCl kristal yapısına sahip filmlerde, Bölüm 4.3.5'te açıklandığı gibi en düşük yüzey enerjisine sahip düzlem (100) düzlemidir. En yüksek latis yoğunluğuna sahip düzlemler de en düşük yüzey enerji düzlemine karşılık gelmektedir [48]. Yani taneler, kaplama yüzeyine paralel en yoğun düzlemlerde büyüme eğilimindedir. Aynı zamanda, NaCl kristal yapısında en düşük şekil değişim enerjisine sahip düzlem (111) düzlemidir ve yönlenme şekil değişimi ve yüzey enerjilerinin bileşimini; yani toplam enerjiyi azaltma eğiliminde gerçekleşmektedir. Film büyümesi sırasında, yüzey enerjisi baskın olduğunda yönlenme en düşük yüzey enerji düzleminde (100 veya 200 düzlemi), şekil değişimi

baskın olduğunda ise en düşük şekil değişim enerji düzleminde (111 düzlemi) meydana gelmektedir [48]. Düşük bias voltajlarında ve düşük iyon enerjilerinde, film yapısındaki hata, boşluk ve iç gerilme oranları arttığı için, şekil değişim enerjisi baskın hale gelmekte ve büyüme (111) düzleminde oluşmaktadır. Bias voltajı ve iyon enerjisi arttığında ise yüzey üzerinde adatom hareketliliği, difüzyon ve yoğun film oluşumu arttığı için yüzey enerjisi baskın hale gelmekte ve film büyümesi (100) tercihli yönelmesi sergilemektedir. Aynı mekanizma, taban malzeme sıcaklığına bağlı olarak da gerçekleşmektedir. Çok düşük veya taban malzemede ısıl deformasyonlara yol açacak kadar yüksek taban malzeme sıcaklıklarında, deformasyon enerjileri baskın hale gelmekte ve filmde (111) tercihli yönelmesi gözlenmektedir. Orta düzeyde sıcaklıklarda ise yüzey enerjisi baskın hale gelerek, filmin tercihli yönelme düzlemini (100)'a dönüştürmektedir. Çok yüksek d.c. bias voltajları ise farklı bir etkiye sahiptir. Çok yüksek bias voltajlarında atomik sıçratma etkileri meydana geldiği için, yüzeye hızla çarpan yüksek enerjili iyonlar, büyüyen film adatomlarını sıçratacaktır. (100) veya (200) düzleminde birim küpte düzlem üzerinde 4 atom vardır. (111) düzleminde atom yoğunluğu $2,31 \text{ atom/a}^2$ 'dir. Bu koşullar altında, taban malzeme yüzeyine paralel en yoğun düzlemler [(100), (200) vb.] tercihli olarak sıçratılır. (111) düzlemleri ise [(111), (222) vb.] düşük atom yoğunluğuna sahip olmakla beraber, yüksek enerjili iyon bombardımanında, daha gevşek yapıda ve saf azot katmanları içerdiği için kolaylıkla sıçratılır; dolayısıyla baskın büyüme yönelme düzlemi (110) (veya 220) halini alır. NaCl kristal yapısında $\langle 110 \rangle$ doğrultusu aktif kayma doğrultusu olduğu için, bu yönelmeye sahip filmlerin sertliği ve mukavemeti daha düşüktür [5,49,50,51,48].

Genel olarak NaCl yapısına sahip filmlerde, bias voltajının artmasıyla artan iyon enerjisi, film yapısında (200) tercihli yönelmesini aktif hale getirmektedir [42,52,53,54]. Bu dönüşüm, NaCl tipi nitrürlerde, bileşiği oluşturan metalin atomik kütlesine bağlıdır [55]. Atom kütlesi ne kadar yüksek ise o metalin nitrürünün (111) düzleminde tercihli yönelme eğilimi o kadar kuvvetlidir.

$\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ kaplamalarla ilgili bir çalışmada, çeşitli Al içeriğine sahip $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ kaplamalar yapılmış ve görülmüş ki; $x=0,75$ olduğunda kaplamanın kristal yapısı yüzey merkezli kübik yapıdan (B1 tipi) hegzagonal yapıya (B4 tipi) dönüşmüştür. Aynı zamanda bu çalışmada yttrium elementinin AlCrN kaplamalar üzerindeki etkisi

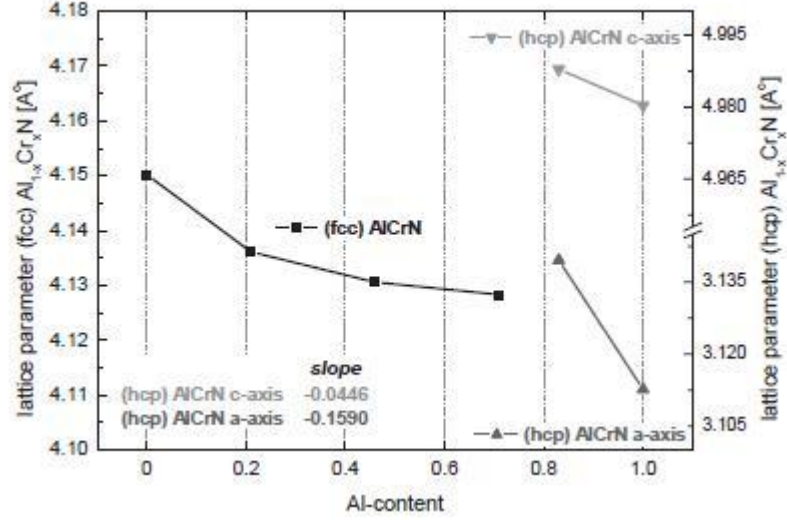
de incelenmiştir ve sonuç olarak Şekil 6.6'da ki gibi bir grafik elde edilmiştir. Bu grafik Ab initio hesaplamalarıyla ve deneysel çalışmalarla elde edilmiştir.



Şekil 6.6 : CrN-AlN-YN üçlü sistem [56].

Şekil 6.6'dan da görüldüğü gibi AlN mol kesri $x=0,75$ olduğunda faz dönüşümü sonucu hekzagonal yapı elde ediliyor. Yani kritik Al içeriği $x=0,75$ 'dir. Deneysel olarak elde edilen kritik Al içeriğinin (siyah yıldızlar) Ab initio hesaplamalarıyla elde edilen kritik Al içeriğinden (mavi yıldızlar) düşük olmasının nedenleri arasında biriktirme şartlarının (iyon akışı, iyon enerjisi gibi) en büyük role sahip olduğu söylenebilir. Aynı zamanda boşluklar da faz stabilitesini etkilemektedir. Bu nedenle B4 yapısının kristalizasyonu teorik olarak tahmin edilen Al içeriklerinden daha düşük seviyelerde gerçekleşebilir [56].

Yine $Al_{1-x}Cr_xN$ kaplamalarla alakalı yapılan başka bir çalışmada ise Şekil 6.7'de görüldüğü üzere kaplamaların Al içerikleri arttıkça ister kübik yapıda ister hekzagonal yapıda olsunlar latis parametreleri her iki durumda da azalır.



Şekil 6.7 : Çeşitli $Al_{1-x}Cr_xN$ ($0 < x < 1$) kaplamaların latis parametreleri [45].

Şekil 6.7’de soldaki y-ekseni yüzey merkezli kübik yapıyı, sağdaki y-ekseni ise hekzagonal yapıyı temsil etmektedir. Al içeriği arttıkça yani daha küçük olan Al atomları daha büyük olan Cr atomlarının yerini aldıkça yüzey merkezli kübik yapıya sahip kaplamaların latis parametreleri azalmaktadır. Hekzagonal yapıya sahip kaplamalar da aynı davranışı sergilemektedir [45].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliği (M2) taban malzemeler üzerine çeşitli azot basınçlarında biriktirilen alüminyum krom nitrür (AlCrN) kaplamaların karakterizasyon testleri yapılmıştır.

7.1 Taban Malzeme

Deneysel çalışmalarda DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliğinden imal edilen 5 adet disk numune kullanılmıştır. Numunelerin çapı 40 mm, kalınlığı ise 5 mm'dir. DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliğinin kimyasal bileşimi Çizelge 7.1'de verilmiştir.

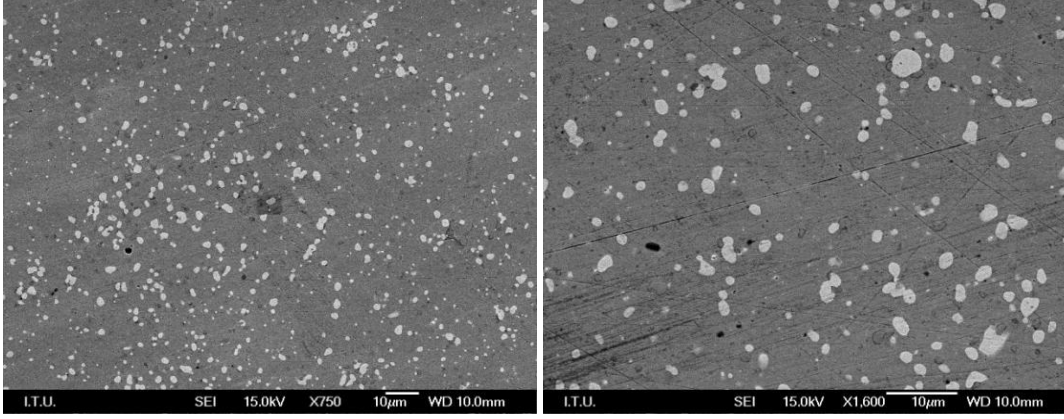
Çizelge 7.1 : DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliğinin kimyasal bileşimi.

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

Numunelere İstanbul Isıl İşlem firmasında ısıl işlem uygulanmış ve sertlikleri 60-61 HRC (700-720 HV) olarak ölçülmüştür.

Numuneler daha sonra Yüksel Kalıp Parlatma firmasında polisaj işlemine tabi tutulmuş ve ortalama yüzey pürüzlülük değerleri; Ra: 0,03 µm ve Rz: 0,59 µm olarak ölçülmüştür.

Kaplama işlemi öncesinde DIN 1.3343 kalite taban malzemelerin mikroyapı fotoğrafları Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1 : DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliği taban malzemesinin kaplama öncesi mikroyapısı.

7.2 PVD Kaplama İşlemi

DIN 1.3343 kalite yüksek hız çeliği numuneler üzerine IHI Group Ionbond Tinkap Yüzey Teknolojileri San. Ve Tic. A.Ş. firmasında, manyetik odaklamalı katodik ark buharlaştırma fiziksel buhar biriktirme (Ark-PVD) tekniği ile çeşitli azot basınçlarında AlCrN kaplamalar yapılmıştır. Deneyleerde kullanılan alaşımlı AlCr katotlar atomik olarak %70 Al ve %30 Cr kimyasal bileşimine sahiptir. Deneyleerde reaktif gaz olarak ise yüksek saflıkta (>%99,999) azot kullanılmıştır.

7.2.1 Yüzey temizliği

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

buharından çıkartılan numuneler, hiç zaman kaybedilmeden kaplama kabineye yerleştirilmişlerdir.

7.2.2 Kaplamaların üretimi

Yüzey temizliği yapılan çelik disk kaplama kabineye yerleştirildikten sonra, önce 90 dakika süresince vakuma alınmış, sonra 10 dakika iyon bombardımanı ile ısıtılmış, ardından 45 dakika süresince kaplama işlemi yapılmış ve en son 20 dakika süresince vakumda soğutulmuşlardır.

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

İyon bombardımanı ile ısıtma işleminde, 10^{-5} torr vakum değerinde 55 Amper katot akımı kullanılarak, 3 adet alaşımlı alüminyum krom katot üzerinde elektrik arkı oluşturulmuş, numunelere de -1000 volt bias voltajı uygulanarak, buharlaşan alüminyum ve krom iyonlarının numuneler üzerine hızlandırılması sağlanmıştır. İyon bombardımanında uygulanan bias voltaj modu, kaplamadaki bias voltaj modu ile aynı tutulmuştur. İyon bombardımanı ile numune yüzeylerinin istenilen sıcaklığa ısıtılması sağlanmıştır. Tüm deneylerde, numuneler iyon bombardımanı ile 300-450 °C arası sıcaklığa ısıtıldıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir.

Kaplama deneylerinde -120 volt d.c. bias voltajı sabit tutularak, çeşitli azot basınçlarında kaplamalar üretilerek karakterize edilmiş ve ideal azot basıncının tespit edilmesi amaçlanmıştır.

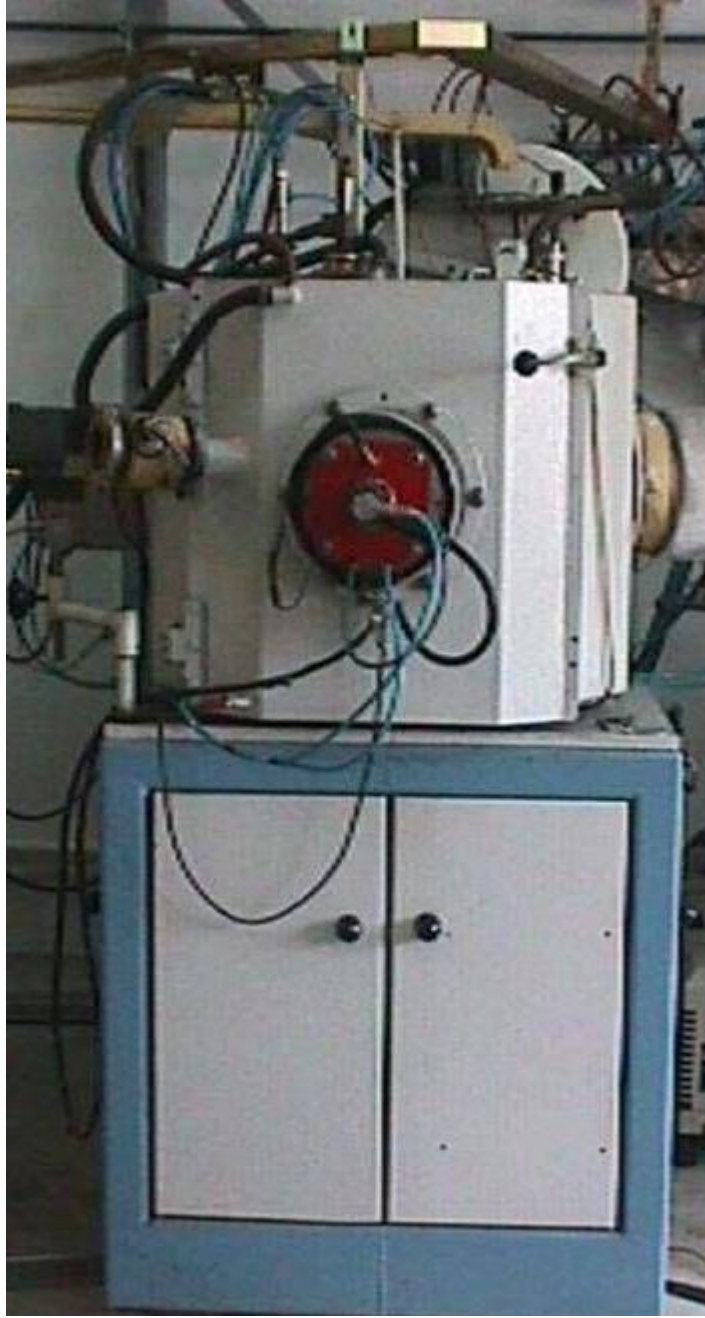
Yapılan deneylerin proses parametreleri Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2 : Tüm deneylerde kullanılan proses parametreleri.

Numune No.	Bias Voltajı (-volt)	Buharlaştırma Akımı (A)	Kaplama Sıcaklığı (°C)	Kaplama Süresi (dk)	Azot Basıncı (mtorr)
N-1	120	55	300-450	45	5
N-2	120	55	300-450	45	10
N-3	120	55	300-450	45	15
N-4	120	55	300-450	45	20
N-5	120	55	300-450	45	25

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

Deneylerin tümünde, kaplamalar Rusya-Novatech firması üretimi olan NVT-11 (Şekil 7.2) manyetik alan odaklamalı katodik ark buharlaştırma PVD kaplama cihazı ile üretilmiştir.



Şekil 7.2 : Deneyleerde kullanılan Ark PVD cihazı.

7.3 Kaplamaların Karakterizasyon Deneyleeri

7.3.1 Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri

Numunelerin yüzey pürüzlülükleri, VEECO WYKO NT1100 model optik yüzey profilometre cihazı ile ölçülerek kaplama işleminin öncesinde ve sonrasındaki yüzey pürüzlülüğü değişimleri belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda numunelerin aritmetik ortalama sapma (Ra) ve ortalama pürüz yüksekliği (Rz) parametreleri belirlenmiştir.

DIN 1.3343 kalite numunelerin kaplama öncesindeki Ra değeri 0,03 μm , Rz değeri 0,59 μm olarak ölçülmüştür.

7.3.2 Yüzey morfolojisi incelemeleri

Kaplamaların yüzey morfolojileri Jeol JSM-7000F model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

7.3.3 Kimyasal bileşim analizleri

Kaplamaların elementel analizi Oxford Instruments Incax-Sight 7557 model EDS cihazı kullanılarak yapılmıştır. Element analizinde sadece alüminyum, krom ve azot elementleri baz alınarak bileşim oranları tespit edilmiştir.

7.3.4 Kırık yüzey kesit incelemeleri ve kalınlık ölçümleri

Kaplamaların tane yapılarının ve büyüme morfolojilerinin belirlenmesi için kaplanan çelik diskler kırılmış ve kırık yüzeyler Jeol JSM-7000F model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Aynı şekilde kırık kesit yüzeylerinden ölçüm yapılarak kaplama kalınlıkları bulunmuştur.

7.3.5 Faz analizi (XRD) ve büyüme düzlemlerinin tayin edilmesi

AlCrN kaplamalardaki fazların, kristal yapılarının ve büyüme düzlemlerinin belirlenmesi için düşük açılı x-ışını difraksiyon tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla Philips PW 3710 x-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların x-ışını paternleri, 2° sabit giriş açısıyla 40 kV gerilim ve 40 mA akım değerlerinde 1,54 °A Cu-K α ışınması kullanılarak elde edilmiştir. Tarama hızı 0,02° / 0,5 sn. seçilmiştir. Tarama işlemi 10-90° 2 θ değer aralığında yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen x-ışını difraksiyon paternleri, standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleriyle karşılaştırılarak, kaplama içerisindeki fazlar, kristal yapıları ve büyüme düzlemleri tayin edilmiştir.

7.3.6 Tane boyutunun belirlenmesi

AlCrN kaplamaların tane boyutları x-ışını difraksiyon verileri kullanılarak belirlenen piklere ait 2 θ açıları ve bu açılara karşılık gelen piklerin FWHM (Full Width Half Maximum) değerleri belirlenerek hesaplanmıştır.

AlCrN kaplamaların tane boyutları Scherrer formülü doğrultusunda hesaplanmıştır.

$$D = k. \lambda / B. \cos \theta \quad (7.1)$$

D: Ortalama tane boyutu (nm)

k: Kristalin şekil faktörü (şekil faktörü 0.9 olarak alınmıştır)

λ : Cu-K α dalga boyu (1.54056 Å)

B: Pik genişliği (FWHM – Full Width at Half Maximum)

θ : x-ışınları difraksiyon açısı

7.3.7 Sertlik ölçümleri

Kaplamaların sertlikleri FISCHER HP100 X Y PROG model ultra-mikrosertlik cihazında ölçülmüştür. Ultra-mikrosertlik sisteminin özelliği sertliği ölçen ucun kaplama kalınlığının 1/10-1/7'sine girerek taban malzeme sertliğinin etkisinin minimuma indirilmesidir. Ultra-mikrosertlik deney parametreleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

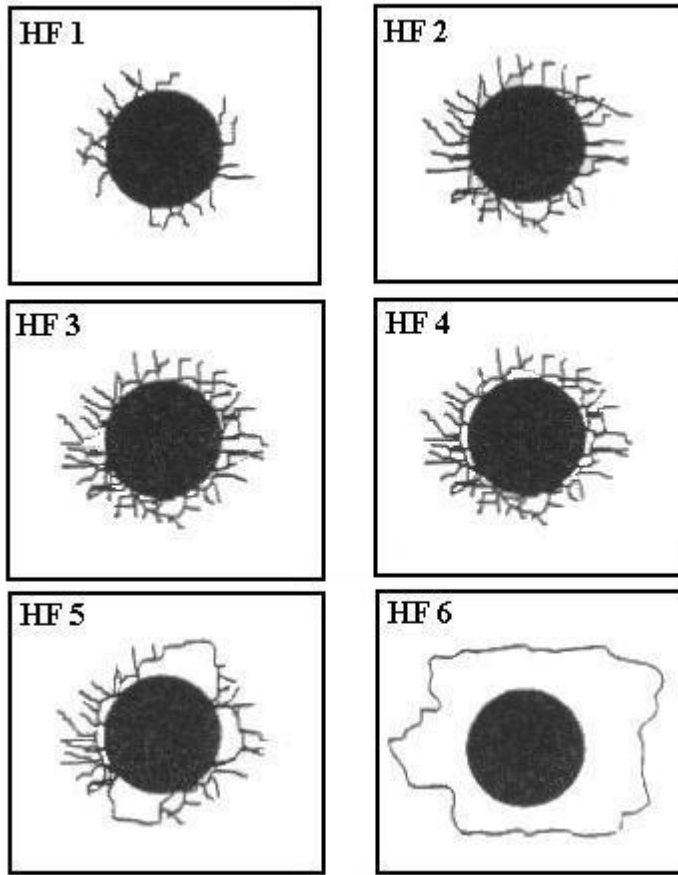
Çizelge 7.3 : Ultra-mikrosertlik deney parametreleri.

Uygulanan maksimum yük (mN)	15
Kademe	50
Bekleme süresi (sn)	0,5
Kullanılan uç	Vickers

7.3.8 Yapışma ölçümleri

Kaplamaların taban malzemeye yapışma (adezyon) özelliğinin incelenmesi için kullanılan yöntemler Çizik testi ve Rockwell-C deneyidir. Bu çalışmada, numunelerin hepsine Rockwell-C deneyi yapılmıştır. Endüstride en yaygın ve pratik olarak uygulanan ve yapışma hakkında hızlı ve güvenilir bilgi veren bu yöntemde, kaplanmış numunelere 150 kg'lık normal yük kullanılarak standart Rockwell-C sertlik deneyi uygulanır. İz bölgesinde yapılan optik mikroskop incelemeleri sonucunda kaplama malzemesinin altlık malzemesinden büyük tabakalar şeklinde ayrılması kaplamanın iyi yapışmadığının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Diğer

durumlarda ise yine kaplamada oluşturulan Rockwell-C izi ve çevresinde yapılan optik mikroskop incelemesinde, iz etrafında oluşan çatlaklar, bu çatlakların miktarları ve büyüklükleri ve aynı zamanda kaplamanın altlık malzemesinden ayrılıp ayrılmadığı incelenerek kaplamaların altlık malzemesine yapışmalarının kabul edilebilir düzeylerde olup olmadığı karşılaştırılmalı olarak belirlenmektedir. Yapışmanın değerlendirilebilmesi için HF1 ile HF6 arasında değişen ve yapışmanın kalitesini belirten kalitatif bir sınıflandırma yapılmıştır. Rockwell-C yöntemi ile kaplama ve altlık malzemesi arasındaki yapışmanın değerlendirilmesi ile ilgili sınıflandırma Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.3 : Rockwell-C indentasyon testinde kaplama yüzeyinde oluşabilecek hasar türlerinin şematik gösterimi [32].

8. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

8.1 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçüm Sonuçları

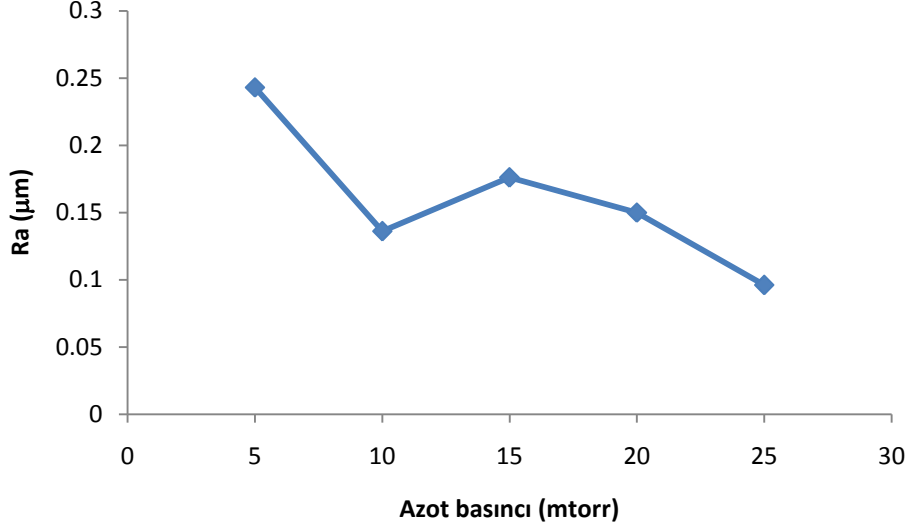
Çeşitli azot basınçlarında yapılan kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (Ra, Rz) Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Kaplama öncesi tüm numunelerin Ra (aritmetik ortalama sapma) değerleri ortalama 0,03 μm ve Rz (ortalama pürüz yüksekliği) değerleri ortalama 0,59 μm olarak ölçülmüştür. Çizelge 8.1’de görüldüğü gibi kaplama işlemi sonrasında numunelerin Ra değerlerinde ortalama 0,1 μm artış meydana gelmiştir. Rz değerleri ise Ra değerlerine kıyasla çok daha fazla artmıştır.

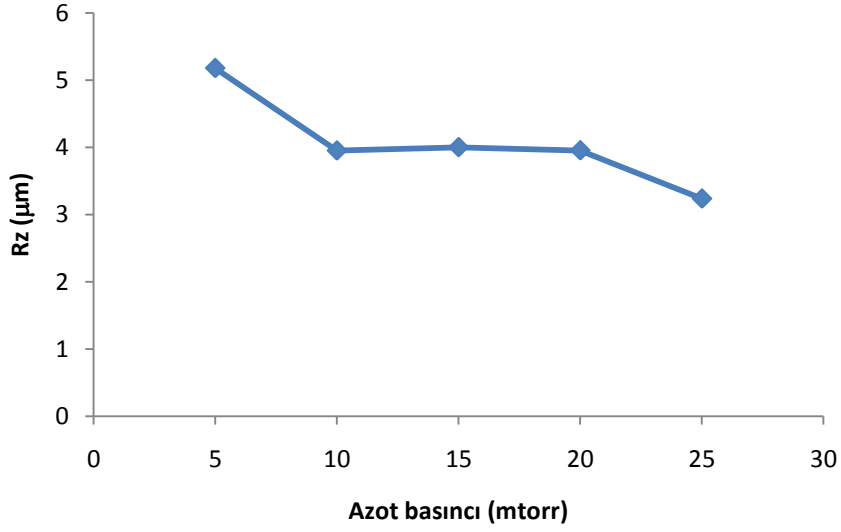
Çizelge 8.1 : AlCrN kaplı DIN 1.3343 kalite numunelerin yüzey pürüzlülükleri.

Numune No.	Bias Voltajı (-volt)	Azot Basıncı (mtorr)	Ra (μm)	Rz (μm)
N-1	120	5	0,243	5,176
N-2	120	10	0,136	3,950
N-3	120	15	0,176	4
N-4	120	20	0,150	3,953
N-5	120	25	0,096	3,236

Şekil 8.1 ve Şekil 8.2’de azot basıncına bağlı olarak yüzey pürüzlülük değerlerinin değişimi verilmiştir.



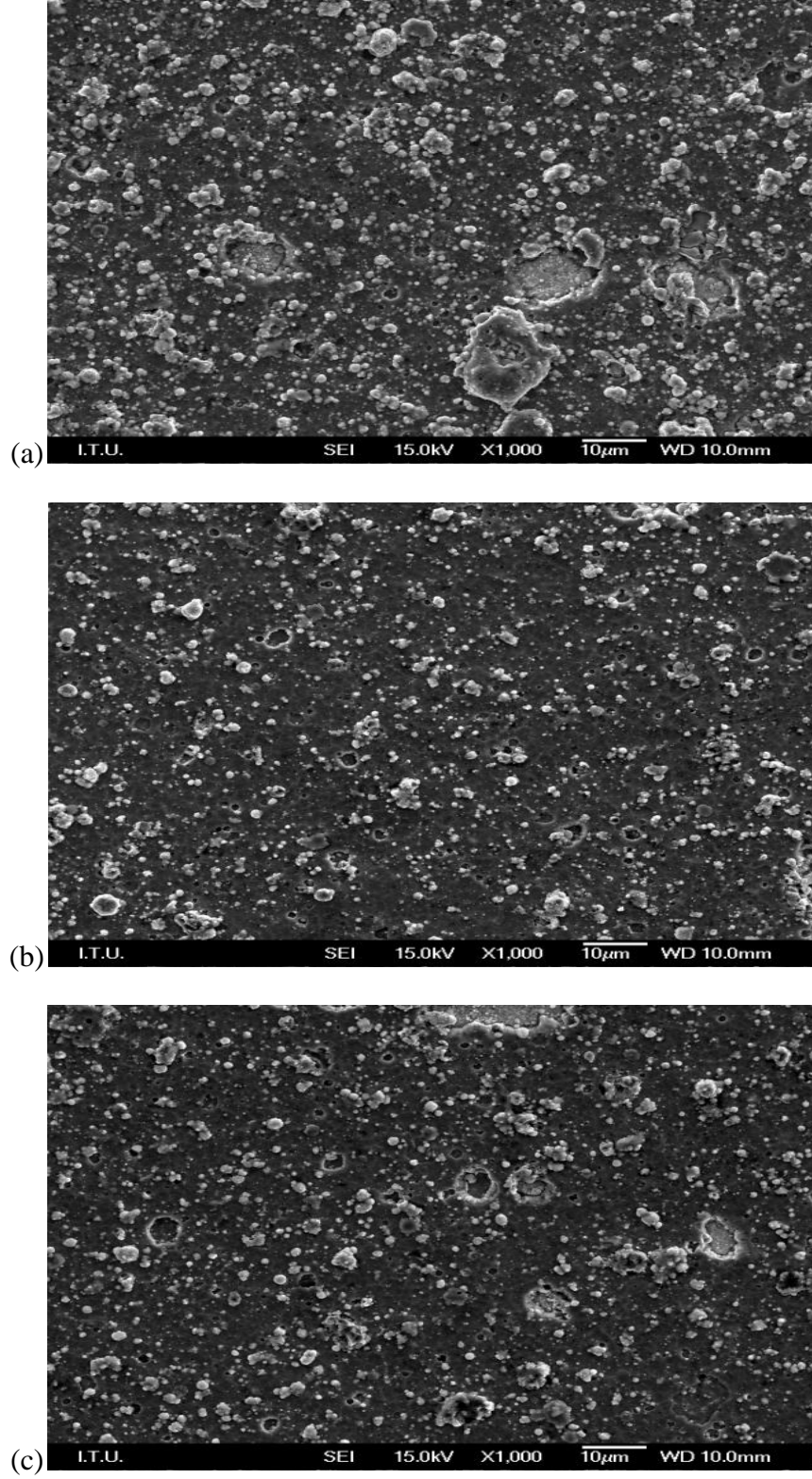
Şekil 8.1 : Azot basıncına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerinin değişimi.



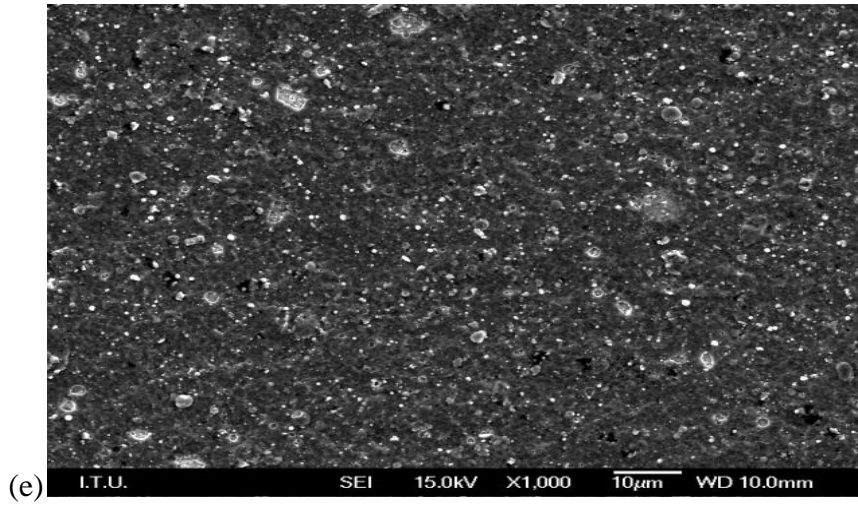
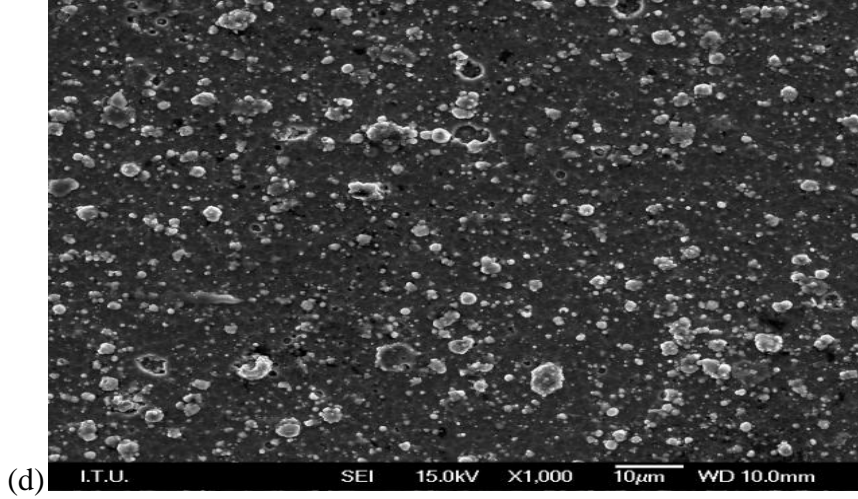
Şekil 8.2 : Azot basıncına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü (Rz) değerinin değişimi.

Şekil 8.1 ve Şekil 8.2 incelendiğinde azot basıncının artmasıyla kaplamaların yüzey pürüzlülük değerlerinde genel olarak bir azalma eğilimi olduğu söylenebilir.

Taramalı elektron mikroskopunda incelenen kaplamaların fotoğrafları Şekil 8.3'te verilmiştir.



Şekil 8.3 : X1.000 büyütmedeki yüzey görünümleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr ve (e) 25 mtorr.



Şekil 8.3 (devam): X1.000 büyütmedeki yüzey görünümüleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr ve (e) 25 mtorr.

Kaplama yüzeyleri taramalı elektron mikroskopuyla incelendiğinde de, kaplama yapısındaki makropartikül (droplet) boyut ve dağılımında genel olarak bir azalma eğiliminin olduğu Şekil 8.3'ten görülmüştür. En fazla dropletin 5 mtorr'da yapılan kaplamada, en az dropletin ise 25 mtorr'da yapılan kaplamada olduğu açıktır.

Sonuç olarak, azot basıncı arttıkça ortamda bulunan azot miktarı artar ve azotun bir kısmı taban malzeme üzerine giderek Al ve Cr atomlarıyla bileşik yaparken bir kısım azot ise katota doğru gider ve katota yapışarak katot zehirlenmesi denilen olayı gerçekleştirir. Yani azot katot yüzeyinde bileşik yaparak katotun yüzeyini kirletmeye başlar, bu nedenle katottan sıçrayan sıvı damlacıkların (droplet) miktarında ve boyutlarında azalma olur ve dolayısıyla yüzey pürüzlülük değerleri azalır.

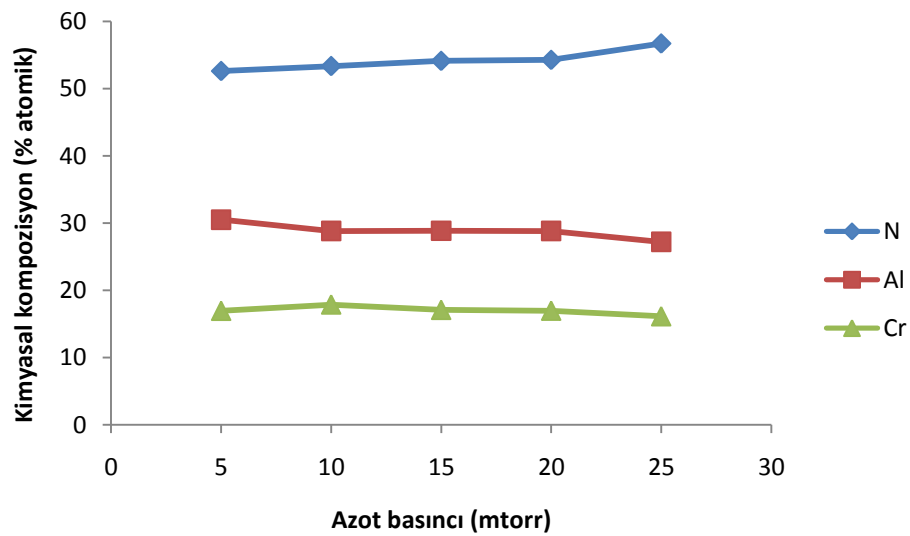
8.2 Kimyasal Bileşim Analiz Sonuçları

EDS cihazı ile yapılan kaplama kimyasal bileşim analizlerinin sonuçları Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.2 : Çeşitli azot basınçlarında yapılan kaplamaların kimyasal bileşimleri.

Numune No.	Bias Voltajı (- volt)	Azot Basıncı (mtorr)	N (at%)	Al (at%)	Cr (at%)	Toplam
N-1	120	5	52,59	30,48	16,92	100
N-2	120	10	53,33	28,81	17,86	100
N-3	120	15	54,10	28,84	17,06	100
N-4	120	20	54,25	28,81	16,94	100
N-5	120	25	56,70	27,19	16,11	100

Azot basıncına bağlı olarak kaplama yapısındaki Al, Cr ve N elementlerinin miktarlarının değişimi Şekil 8.4’te gösterilmiştir.

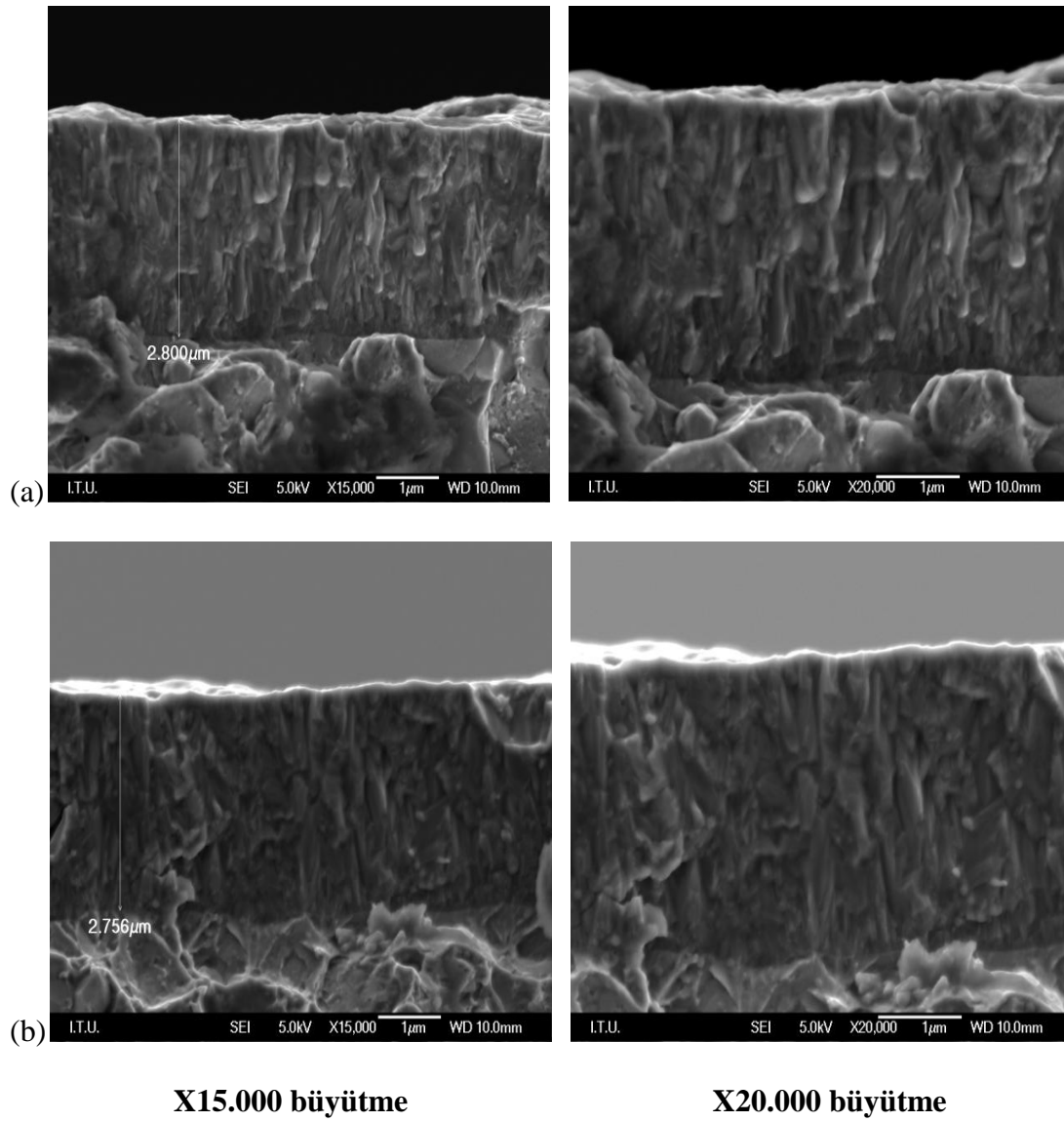


Şekil 8.4 : Azot basıncına bağlı olarak kaplama yapısındaki Al, Cr ve N elementlerinin miktarlarının değişimi.

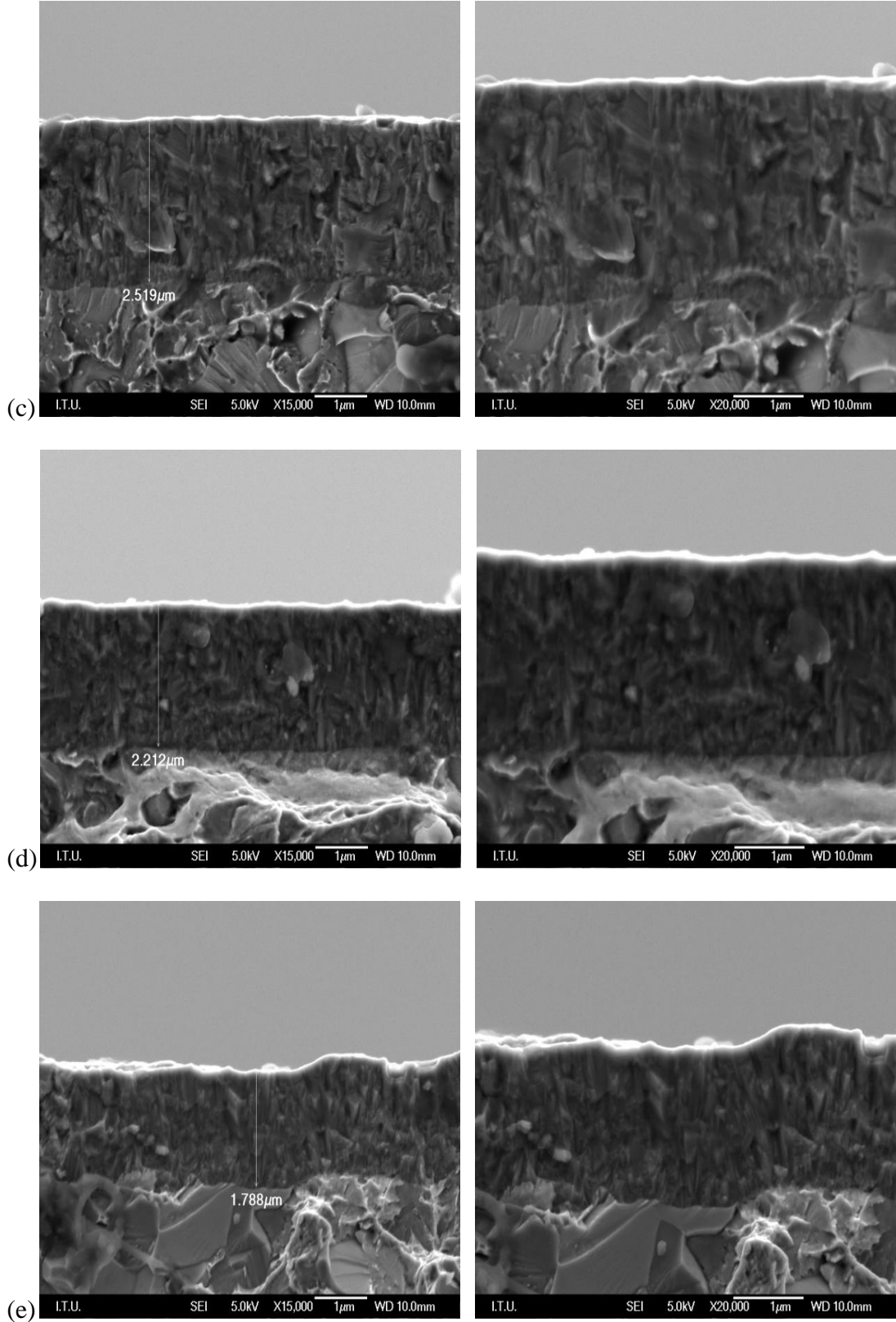
Şekil 8.4 incelendiğinde, azot basıncının artması kaplama yapısındaki elementlerin miktarlarında çok büyük farklar yaratmamıştır. Diğer bir deyişle azot basıncının artmasıyla Al, Cr ve N elementlerinin atomik olarak miktarlarında ufak artış ve azalışlar görülmüştür.

8.3 Kırık Yüzey Kesit İncelemeleri ve Kalınlık Ölçüm Sonuçları

Çeşitli azot basınçlarında AlCrN kaplamalar yapıldıktan sonra çelik diskler kırılarak kesit yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde Şekil 8.5'teki görüntüler elde edilmiştir.



Şekil 8.5 : X15.000 ve X20.000 büyütmelerdeki kırık yüzey görünümleri :
(a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr ve (e) 25 mtorr.



X15.000 büyütme

X20.000 büyütme

Şekil 8.5 (devam): X15.000 ve X20.000 büyütmelerdeki kırık yüzey görünümleri :
(a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr, (e) 25 mtorr.

Taramalı elektron mikroskobu görüntülerine bakıldığında kaplamaların morfolojilerinin kolonsal olmadığı görülmektedir, fakat oldukça yoğun kaplamalar olduğu açıktır. Bunun nedeni olarak ta katodik ark pvd yönteminin görece düşük bias voltajlarında bile yüksek iyonizasyon verimi nedeniyle şiddetli iyon bombardımanının olduğu söylenebilir.

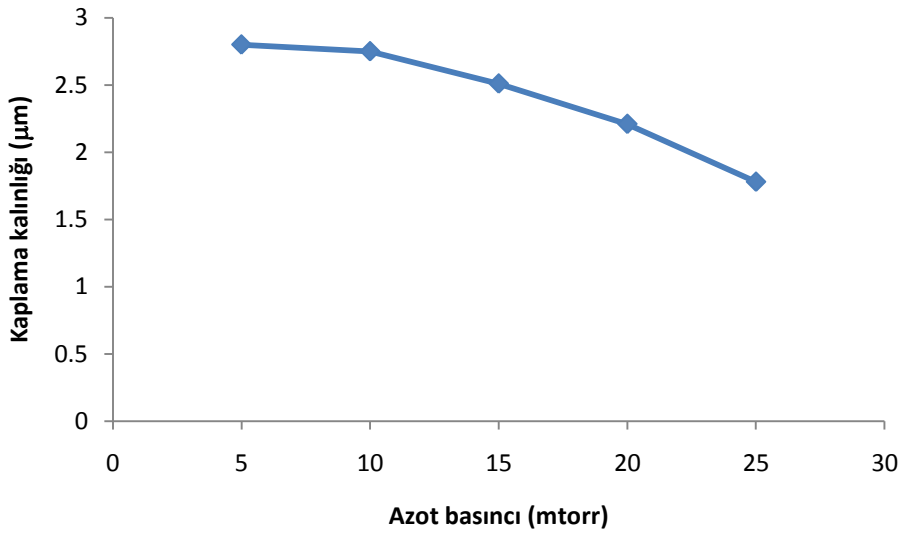
Şekil 8.5'te görülen yapılar daha çok ince eşksenli tane büyümesini işaret etmektedir.

Kaplama kalınlığı ölçümlerinde ise çelik diskler kırılmış ve taramalı elektron mikroskobu ile kırık yüzey kesitlerine bakılarak kaplama kalınlıkları ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Çizelge 8.3'te verilmiştir.

Çizelge 8.3 : Çeşitli azot basınçlarında elde edilen kaplama kalınlıkları.

Numune No.	Bias Voltajı (-volt)	Azot Basıncı (mtorr)	Kalınlık (μm)
N-1	120	5	2,80
N-2	120	10	2,75
N-3	120	15	2,51
N-4	120	20	2,21
N-5	120	25	1,78

Azot basıncı ve kalınlık arasındaki ilişki Şekil 8.6'da verilmiştir.



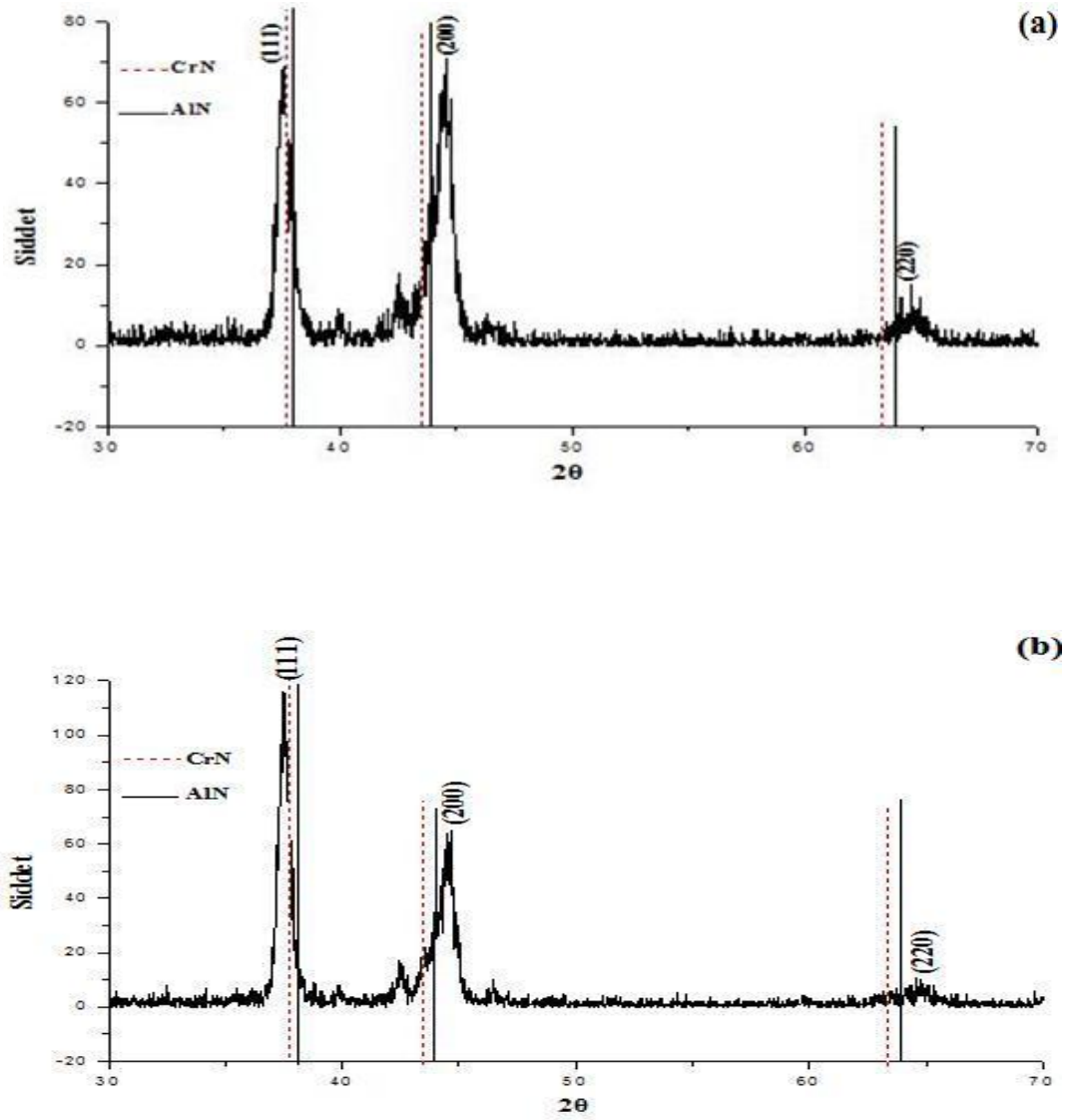
Şekil 8.6 : Azot basıncı ve kaplama kalınlığı arasındaki ilişki.

Azot basıncının artmasıyla birlikte kaplama kalınlığının azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Bu da şu şekilde açıklanabilir; azot basıncı arttıkça katot

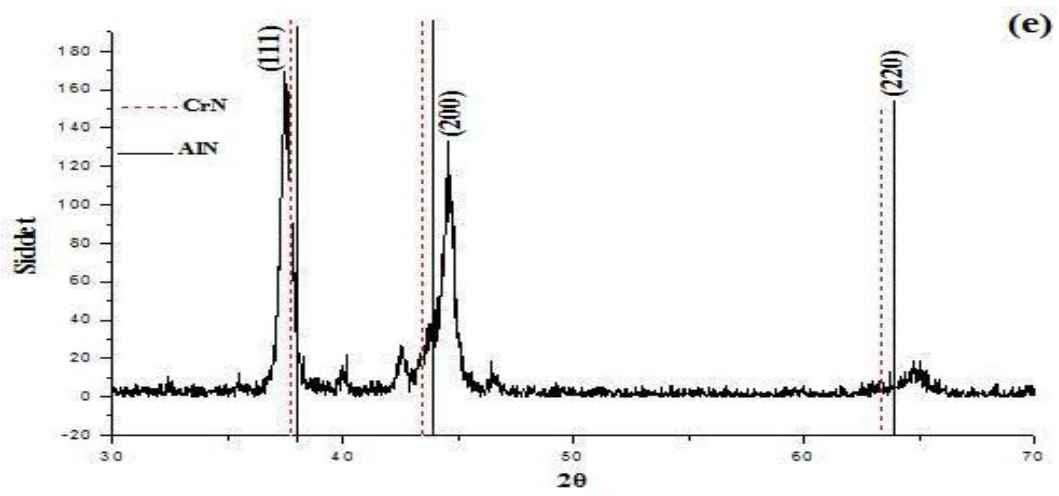
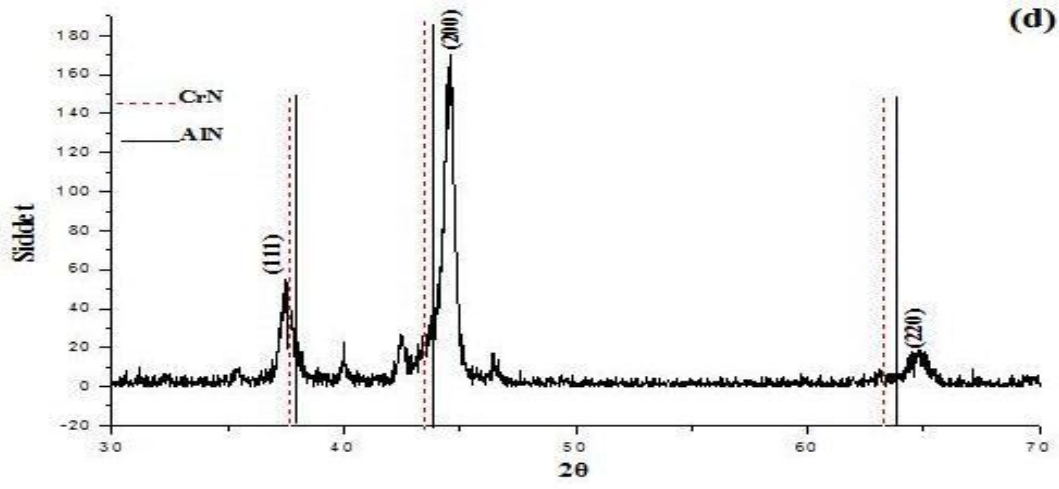
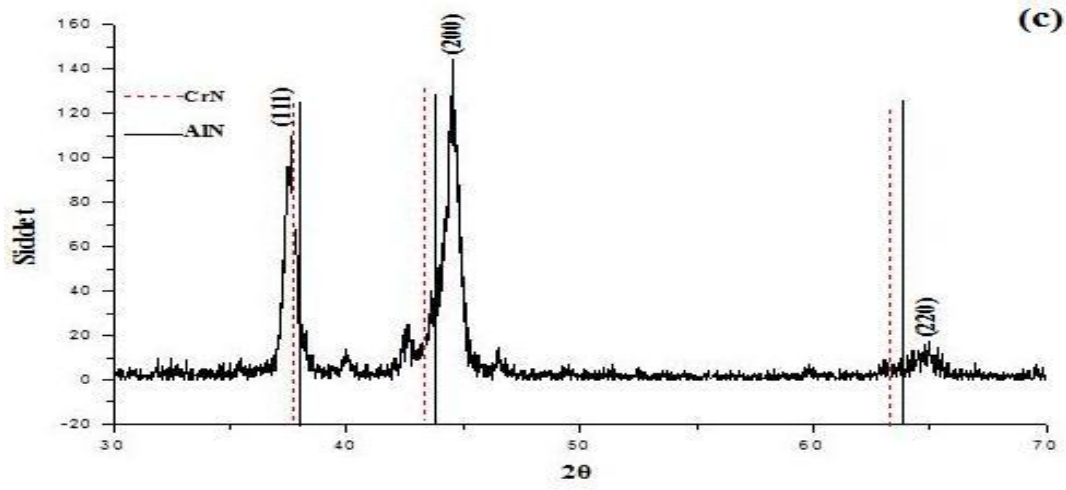
zehirlenmesi artar, dolayısıyla katottan birim zamanda daha az miktarda atom/iyon buharlaşır, bu da kaplama kalınlığının azalmasına neden olur. Yani diğer bir ifadeyle biriktirme hızı düştüğü için kalınlık azalır.

8.4 XRD Analiz Sonuçları ve Büyüme Düzlemlerinin Tayin Edilmesi

Söz konusu 5 farklı azot basıncında yapılan AlCrN kaplamaların XRD analizleri sonucu elde edilen difraksiyon pikleri Şekil 8.7’de verilmiştir.

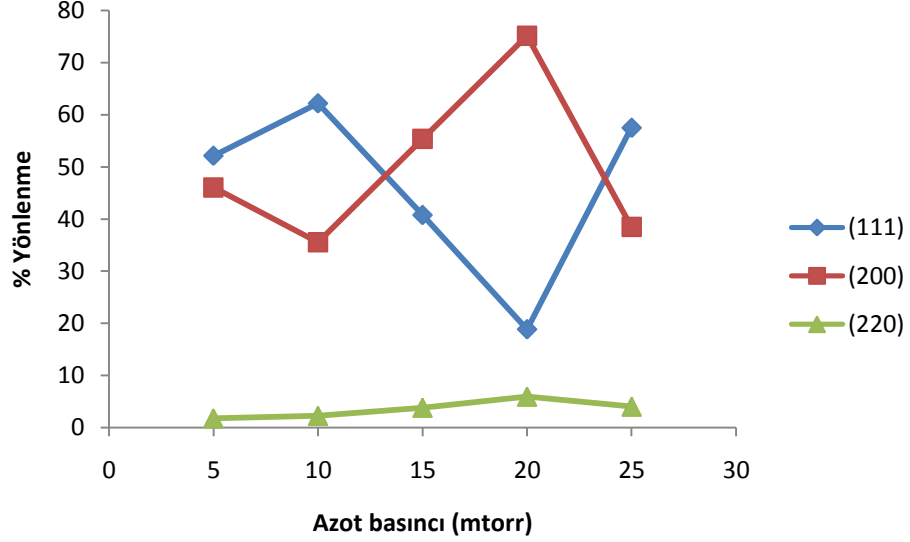


Şekil 8.7 : AlCrN kaplamaların XRD paternleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr, (e) 25 mtorr.



Şekil 8.7 (devam): AlCrN kaplamaların XRD paternleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr, (e) 25 mtorr.

XRD paternleri incelendiğinde azot basıncı arttıkça hangi düzlemlerde yönelmenin arttığı ve azaldığı görülebilir. Bu durumu Şekil 8.8’de daha açık bir şekilde görebiliriz.



Şekil 8.8 : Çeşitli azot basınçlarında büyüme yönlenme düzlemlerinin % değişimi.

Şekil 8.8’deki grafikte görüldüğü gibi, azot basıncı değiştikçe baskın büyüme yönlenme düzlemleri de değişmektedir ((111) yada (200)).

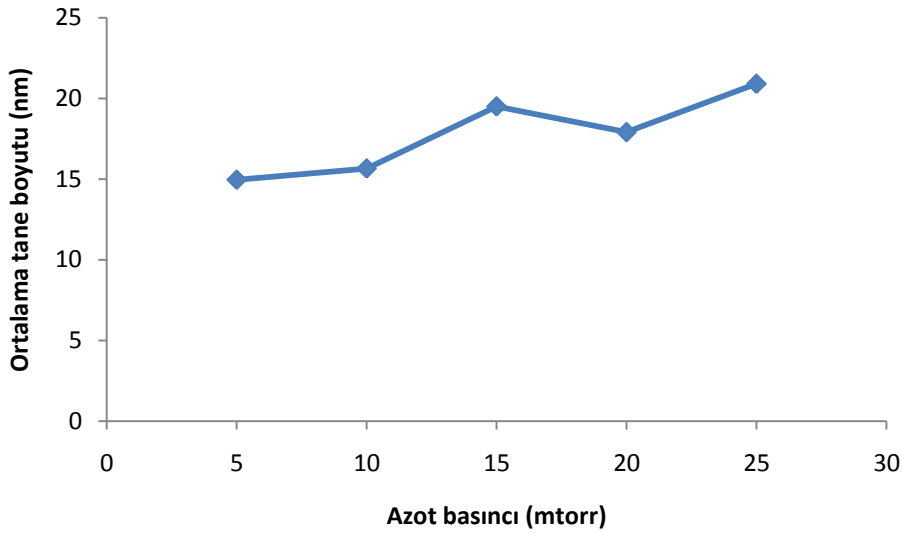
8.5 Tane Boyutu Ölçüm Sonuçları

Çeşitli azot basınçlarında üretilen AlCrN kaplamaların tane boyutları (7.1) formülüne göre hesaplanmıştır. Tane boyutları ölçüm sonuçları Çizelge 8.4’te verilmiştir. Koyu harfle yazılanlar, her kaplama numunesi için XRD incelemeleri sonucu belirlenen en baskın yönelme düzleminin tane boyutudur.

Çizelge 8.4 : AlCrN kaplamaların tane boyutları.

Numune No.	Bias Voltajı (-volt)	Azot Basıncı (mtorr)	Tane Boyutu (nm)		Ortalama Tane Boyutu (nm)
			(111)	(200)	
N-1	120	5	16,1	13,8	14,95
N-2	120	10	17,5	13,8	15,65
N-3	120	15	22,3	16,7	19,5
N-4	120	20	13,8	22	17,9
N-5	120	25	23,1	18,7	20,9

Her numune için (111) ve (200) düzlemlerindeki tane boyutlarının ortalaması alınarak ortalama tane boyutları hesaplanmıştır ve azot basıncı arttıkça kaplamaların ortalama tane boyutlarındaki değişim Şekil 8.9’da gösterilmiştir.



Şekil 8.9 : Azot basıncının ortalama tane boyutuna etkisi.

Şekil 8.9’da görüldüğü gibi azot basıncı arttıkça genel olarak tane boyutu artmaktadır. Bu durum şöyle yorumlanabilir; azot basıncı arttıkça kaplama kabini içerisindeki atom/ion yoğunluğu artar, dolayısıyla atom/ion çarpışmaları da ciddi şekilde artar bu da taban malzemeye daha az sayıda ve daha düşük enerjiye sahip

iyonların gelmesine neden olur. Böylece adatom hareketliliği ve çekirdekleşme hızı azalır ve sonuç olarak daha kaba, büyük tanelerin oluşmasına neden olur.

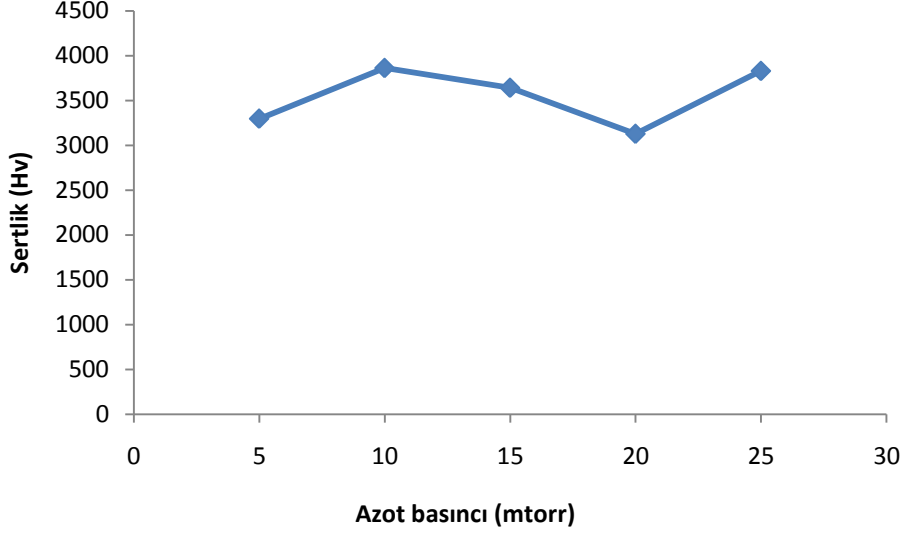
8.6 Sertlik Ölçüm Sonuçları

Çeşitli azot basınçlarında yapılan AlCrN kaplamaların sertlik ve elastisite modülü değerleri Ultra-mikrosertlik cihazında ölçülmüş ve elde edilen değerler Çizelge 8.5'te verilmiştir. Kaplamalara sertlik testi uygulanmadan önce daha doğru sonuçlar alabilmek için yüzeylere polisaj (parlatma) işlemi yapılarak dropletler mümkün olduğunca azaltılmıştır.

Çizelge 8.5 : AlCrN kaplanmış numunelerin sertlik ve elastisite modülü değerleri.

Numune No.	Bias Voltajı (-volt)	Azot Basıncı (mtorr)	Sertlik (Hv)	Elastisite Modülü (Gpa)
N-1	120	5	3296 ± 97	261,56 ± 4,95
N-2	120	10	3861 ± 108	288,03 ± 5
N-3	120	15	3640 ± 83	269,36 ± 3,95
N-4	120	20	3127 ± 74	243,58 ± 3,80
N-5	120	25	3828 ± 103	259,06 ± 3,77

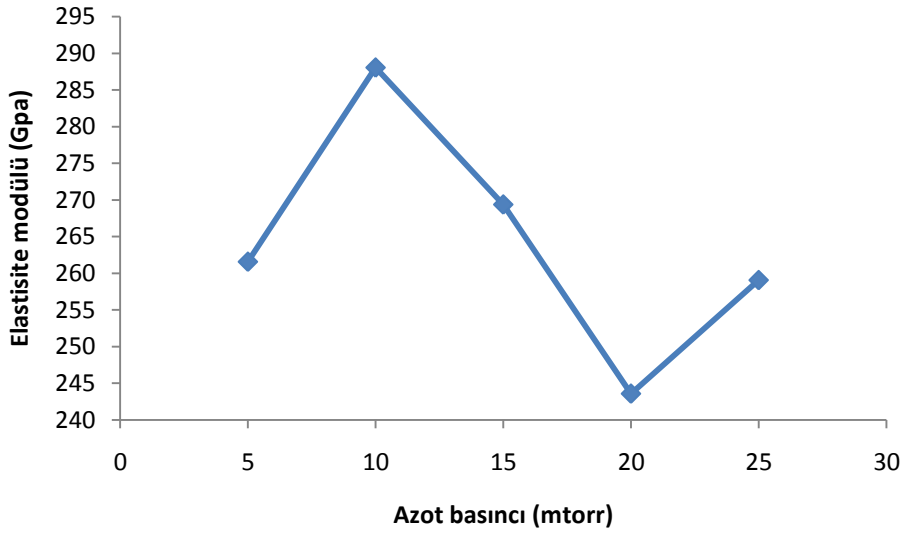
Azot basıncına bağlı olarak kaplamaların sertlik değerlerinin değişimleri Şekil 8.10'da gösterilmiştir.



Şekil 8.10 : Azot basıncının AlCrN kaplama sertliğine etkisi.

Şekil 8.10'da görüldüğü gibi azot basıncı ile AlCrN kaplamaların sertlik değerleri arasında doğrusal bir ilişki bulunamamıştır. Literatüre göre, kaplamaların sertlik değerleri mikroyapı, tane boyutu, yönlenme, bağ türü ve iç gerilmeler gibi birçok faktöre bağlı olarak değişebilmektedir.

Azot basıncına bağlı olarak kaplamaların elastisite modülü değerlerinin değişimleri Şekil 8.11'de gösterilmiştir.

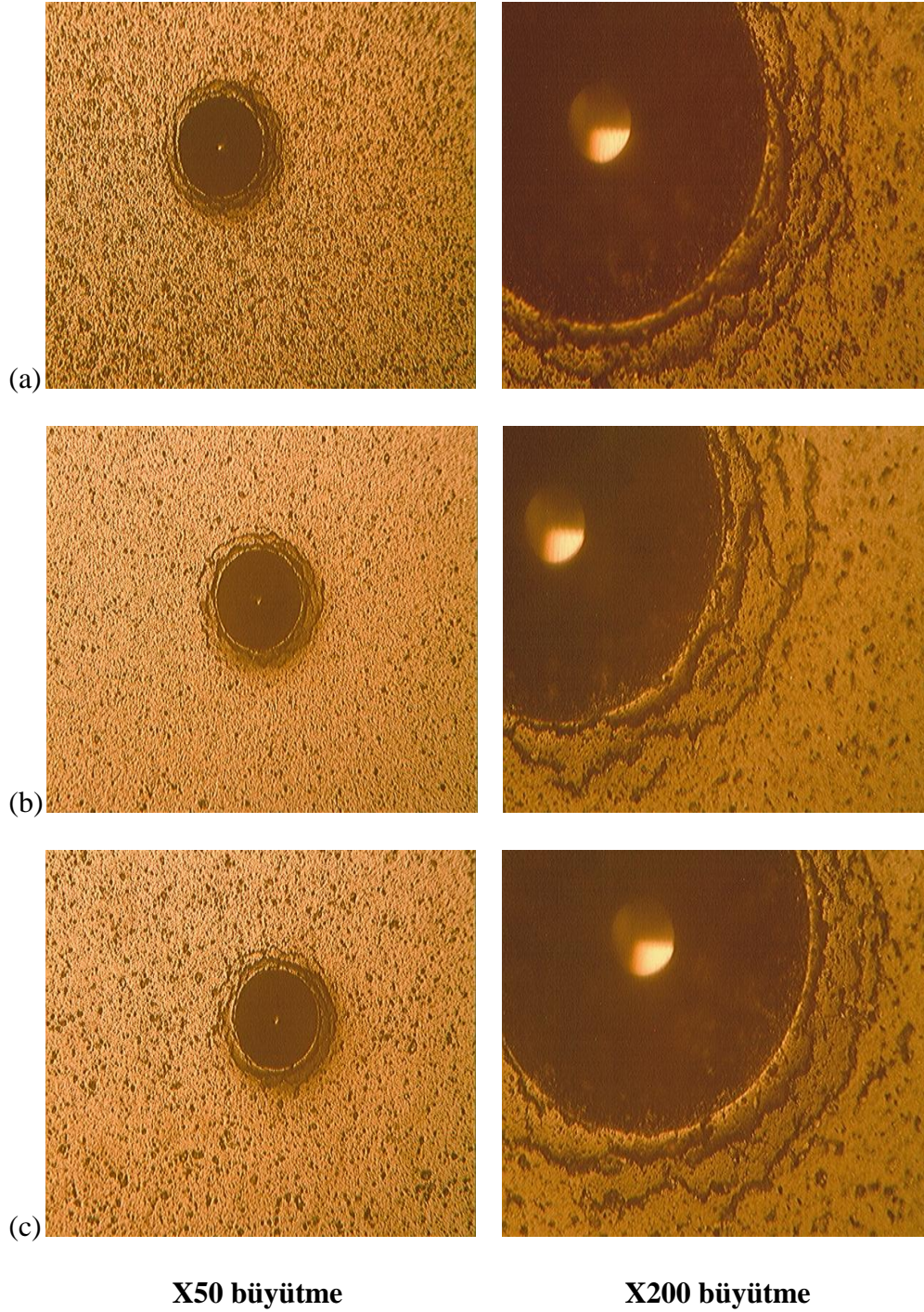


Şekil 8.11 : Azot basıncının AlCrN kaplama elastisite modülüne etkisi.

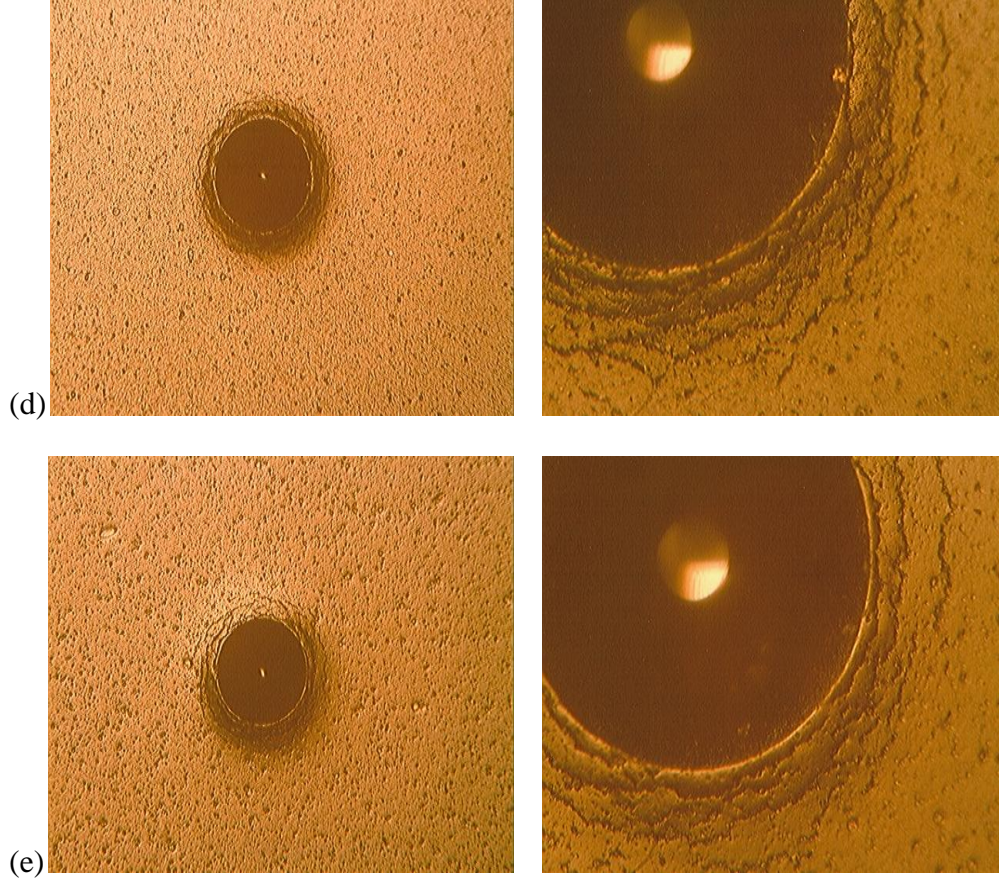
Elastisite modülünün azot basıncıyla değişimi normal olarak sertliğin azot basıncıyla değişimine benzer sonuç göstermiştir.

8.7 Yapışma Ölçüm Sonuçları

Rockwell-C deneyleri sonucunda film yüzeyinde oluşan izlerin çevresindeki çatlak paternleri incelenerek, kaplama yapışması (adezyon) hakkında göreceli değerlendirmeler yapılmıştır. Rockwell-C izlerinin X50 ve X200 büyütmede optik mikroskop görüntüleri Şekil 8.12’de verilmiştir.



Şekil 8.12 : AlCrN kaplamaların Rockwell-C izleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr, (e) 25 mtorr.



X50 büyütme

X200 büyütme

Şekil 8.12 (devam): AlCrN kaplamaların Rockwell-C izleri : (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr, (e) 25 mtorr.

Şekil 8.12’de görülen Rockwell-C izlerinin etrafında kılcal çatlaklar mevcuttur fakat herhangi bir kaplama dökülmesine rastlanmamıştır. Bu nedenle bu iz paternleri Şekil 7.3’te verilen standart kaplama yapışma paternleri ile karşılaştırıldığında HF2 yapışma kalitesine uygun olduğu görülmektedir. Şekil 8.12’de ki görüntüler dikkatli bir şekilde incelendiğinde, azot basıncının artmasına bağlı olarak, özellikle 20 mtorr ve 25 mtorr basınçlarda yapılan kaplamalarda oluşan kılcal çatlakların miktar ve kalınlıklarındaki azalma tam olarak görülebilmektedir.

9. GENEL SONUÇLAR

AlCrN kaplamaların üretiminde, kaplamalardan optimum özelliklerin elde edilebilmesi için kullanılması gereken en uygun azot basıncını tespit etmek amacıyla yapılan bu çalışmada;

1) Çeşitli azot basınçlarında yapılan AlCrN kaplamalarda, kaplama işlemi sonrasında numunelerin yüzey pürüzlülüklerinde (Ra) ortalama 0,1 µm artış meydana gelmiştir. Ayrıca artan azot basıncına bağlı olarak kaplamaların yüzeylerindeki dropletlerin boyut ve miktarlarında azalış olmasının yanı sıra ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin genel bir azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. En düşük yüzey pürüzlülük değerlerinin 25 mtorr azot basıncında yapılan kaplamalarda olduğu tespit edilmiştir.

2) Çeşitli azot basınçlarında yapılan AlCrN kaplamaların kimyasal bileşimleri incelendiğinde, artan azot basıncına bağlı olarak kaplamaların azot içerikleri çok az miktarda da olsa artmıştır.

3) Çeşitli azot basınçlarında yapılan AlCrN kaplamaların kırık yüzey kesit incelemeleri yapıldığında kaplamaların morfolojilerinin kolonsal olmadığı görülmektedir, fakat oldukça yoğun kaplamalar olduğu ve daha çok ince eş eksenli tane büyümesini işaret ettikleri görülmüştür. Ayrıca kaplama kalınlıkları ölçülmüş ve artan azot basıncıyla beraber kaplama kalınlıklarının azaldığı gözlemlenmiştir.

4) XRD analizlerinde, en baskın tercihli yönlenme düzlemi 5 mtorr ve 10 mtorr azot basınçlarında yapılan kaplamalarda (111) iken, 15 mtorr ve 20 mtorr azot basınçlarında yapılan kaplamalarda (200) olduğu gözlenmiştir.

5) Çeşitli azot basınçlarında yapılan AlCrN kaplamalarda, azot basıncının artmasıyla ortalama tane boyutunun genellikle artış gösterdiği saptanmıştır.

6) Çeşitli azot basınçlarında yapılan AlCrN kaplamalarda, azot basıncının kaplama sertlikleri üzerindeki etkisi konusunda net bulgulara ulaşılamamıştır.

7) Çeşitli azot basınçlarında yapılan AlCrN kaplamaların taban malzemeye yapışma kaliteleri, standart kaplama yapışma paternleri ile karşılaştırıldığında HF2 yapışma kalitesine uygun olduğu görülmüştür.

Bütün bu bilgiler ışığında, karakterizasyon sonuçları biraraya getirildiğinde en uygun azot basıncının 25 mtorr olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Hogmark, S. ve diğ. (1997). *Surface and Coatings Technology*, **90**, 247-257, Uppsata University, Sweden.
- [2] Mo, J.L., Zhu, M.H., Lei, B., Leng, Y.X. and Huang, N. (2007). Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings, *Wear*, **263**, 1423-1429, Southwest Jiaotong University, China.
- [3] Mo, J.L. and Zhu, M.H. (2009). Sliding tribological behaviors of PVD CrN and AlCrN coatings against Si₃N₄ ceramic and pure titanium, *Wear*, **267**, 874-881, Southwest Jiaotong University, China.
- [4] Reiter, A.E., Derflinger, V.H., Hanselmann, B., Bachmann, T. and Sartory, B. (2005). Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 2114-2122, Balzers Ltd., Liechtenstein, University Innsbruck, Austria.
- [5] Türküz, M.C. (2005). Pvd yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrür (ZrN) ince film kaplamanın kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] Ürgen M. (1997). Modern Yüzey İşlem Teknolojileri ve Türkiye'deki Gelişmeler, *9.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı 1*, İstanbul, 333-348.
- [7] Mattox D.M. (1999). Vacuum Deposition Processes, *Products Finishing Magazine*. (t.y.). <http://www.pfonline.com/articles/069901.html>
- [8] Bunshah, R.F. (1980). Applications of PVD Processes, Agard Lecture Series No: 106, *Materials Coating Techniques*, Harford House, London, 1-3.
- [9] Holmberg, K., Matthews, A. and Dowson, Ed.D. (1994). *Coating Tribology, Tribology Series*, **28**.
- [10] Holmberg, K. and Matthews, A. (1994). *Coating Tribology*, 1-21, 351-371.
- [11] Vancoille, E. (1993). A Material Oriented Approach to the Wear Testing of Titanium Nitride Based Coatings for Cutting Tools, Katholieke University, Belgium, 5-117.
- [12] Göz, O. (2005). CrN üretiminde pulse bias etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Oktay, G. (2006). Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi, *Galvanoteknik*, 18-22, Kasım-Aralık.
- [14] Mattox, D.M. (2001). Physical vapor deposition (PVD) processes, *Metal Finishing*, **99**, 409-423, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, N.M.
- [15] Cansever, N. (2001). Manyetik alanda sıçratma yönteminde son gelişmeler, *Mühendis ve Makine*, Mayıs.

- [16] Oktay, G. (2007). Katodik ark fbb yöntemi ile Ti6Al4V altlık malzemesi üzerine kaplanmış magnezyumun morfolojisine bias geriliminin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Arnell, R.D. and Kelly, P.J. (1999). Recent advances in magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, **112**, 170-176, University of Salford, UK.
- [18] Musil, J. (1998). Recent advances in magnetron sputtering technology, *Surface and Coatings Technology*, **100-101**, 280-286, University of West Bohemia, Czech Republic.
- [19] George, J. (1992). Preparation of Thin Films, Marcel Dekker, Inc., U.S.A.
- [20] Tokmanoğlu, K. (1992). PVD-Ark teknik ile yapılan kaplamaların özellikleri ve üretim üzerindeki katkıları, *Makine ve Metal Teknolojisi*, 36-39, İstanbul.
- [21] Tokmanoğlu, K. (1997). Manyetik Alan Odaklı Katodik Ark PVD sisteminin ülkemizde imalatı ve optimizasyonu, Tin-Kap Sert Kaplamalar Ltd. Şti. TTGV-232 No'lu proje ekleri, İstanbul.
- [22] Coll, B.F., Sathrum, P., Fontana, R., Peyre, J. P. and Benmalek, M. (1992). Optimization arc evaporated (Ti,Al)N film composition for cutting tool applications, 18th International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films, *Surface and Coating Technology*, **52**, 57-64, San Diego.
- [23] Korhonen, A.S., Molarius, J.M., Penttinen, I. and Harju, E. (1988). Hard transition metal nitride films deposited by triode ion plating, *Materials Science and Engineering*, **A105-106**, 497-501, Helsinki University of Technology, Finland.
- [24] Munz, W.D., Hurkmans, T., Keiren, G. and Trinh, T., Comparison of TiAlN coatings grown by unbalanced magnetron and arc bond sputtering techniques, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **vol 11**, 2583-2589, October 1993, The Netherlands.
- [25] Coll, B.F., Fontana, R., Gates, A. and Sathrum, P. (1991). (Ti,Al)N advanced films prepared by arc process, *Materials Science and Engineering*, **A140**, 816-824, USA.
- [26] Candemir, L. (1995) Katodik Ark PVD Yöntemi ile Üretilmiş TiAlN ve TiN Kaplamaların Korozyon Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27] IonBond Tinkap Yüzey Teknolojileri San. Tic. A.Ş. Doküman ve Teknik Bilgi Broşürleri.
- [28] Mattox, D.M. (1998). *Handbook of physical vapor deposition (PVD)*, Processing film formation adhesion surface preparation and contamination control, 398-495, 588-624, Noyes Publications, New Jersey.
- [29] Smith, D.L. (1995). *Thin film deposition – principles & practice*, 119-215, McGraw-Hill Inc., New York.
- [30] Mahan, J.E. (2000). *Physical vapor deposition of thin films*, 4-17, 45-83, John Wiley & Sons Inc., USA.
- [31] Ohring, M. (2002). *Materials science of thin films – deposition & structure*, 357-414, 495-556, 723-750, Academic Press.

- [32] Atar, E. (2004). Zirkonyum hafniyum nitrid kaplamaların mekanik ve aşınma özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [33] Jehn, H.A. (1992). Nucleation and growth of thin films, 5-29, *Advanced Techniques for Surface Engineering*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [34] Gündüz, O. (2004). Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemiyle ZrN kaplamaların farklı bias voltajlarında üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [35] www.pvd-coatings.co.uk/theory-of-pvd-coatings-nucleation-and-coating-growth-htm. (t.y.).
- [36] Li, M. and Wang, F. (2003). Effect of nitrogen partial pressure and pulse bias voltage on (Ti,Al)N coating by arc-ion plating, *Surface & Coating Technology*, **167**, 197-202, State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, China.
- [37] Bunshah, R.F. (2001). *Handbook of hard coatings – deposition technologies properties and applications*, 108-229, Noyes Publications, New Jersey.
- [38] www.fcis.vdu.lt. (t.y.).
- [39] Zhang, S., Xie, H., Zeng, X. and Hing, P. (1999). Residual Stress Characterization of Diamond-Like Carbon Coatings by an X-ray Diffraction Method, *Surface and Coatings Technology*, **122**, 219-224, Gintic Institute of Manufacturing Technology, Nanyang Technological University, Singapore.
- [40] Pilloud, D., Dehlinger, A.S., Pierson, J.F., Roman, A. and Pichon, L. (2003). Reactively Sputtered Zirconium Nitride Coatings: Structural, Mechanical, Optical and Electrical Characteristics, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**, 338-344, Universite de Franche-Comte, Universite de Poitiers, France.
- [41] Mitsuo, A., Mori, T., Setsuhara, Y., Miyake, S. and Aizawa, T. (2003). Mechanical Properties of Zirconium Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B206**, 366-370, Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, Institute for Molecular Science, Kyoto University, Osaka University, University of Tokyo, Japan.
- [42] Kelesoglu, E., Mitterer, C., Kazmanli, M.K. ve Ürgen, M. (1999). Microstructure and Properties of Nitride and Diboride Hard Coatings Deposited Under Intense Mild Energy Ion Bombardment, *Surface and Coatings Technology*, **116-119**, 133-140, The University of Leoben, Austria, Istanbul Technical University, Turkey.
- [43] Scholl, R.A. (2001). Power Supplies for Pulsed Plasma Technologies. (t.y.). www.aei.com/ae/literature/html_docs/wht06a.asp
- [44] Willmann, H., Mayrhofer, P.H., Persson, P.O.A., Reiter, A.E., Hultman, L. and Mitterer, C. (2006). Thermal stability of AlCrN hard coatings, *Scripta Materialia*, **54**, 1847-1851, University of Leoben, Franz-Josef Strasse 13, Austria, FEI Company, The Netherlands, RWTH-Aachen, Germany, Linköping University, Sweden.
- [45] Reiter, A.E., Derflinger, V.H., Hanselmann, B., Bachmann, T. and Sartory, B. (2005). Investigation of the properties of AlCrN coatings prepared by cathodic arc evaporation, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 2114-2122, Balzers Ltd., Liechtenstein, University Innsbruck, Austria.

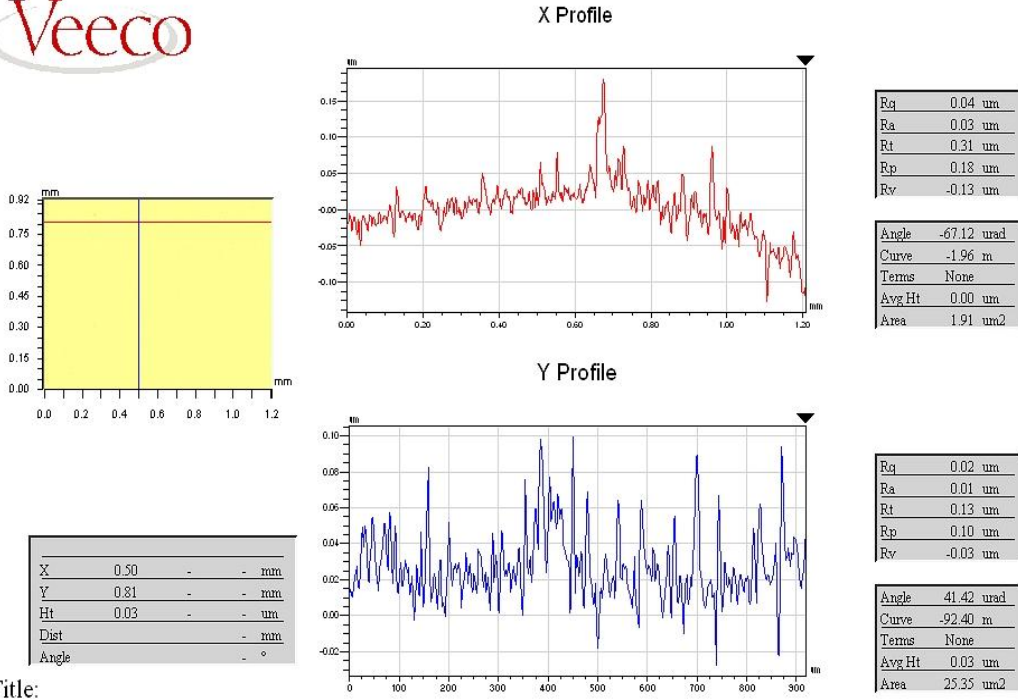
- [46] Endrino, J.L., Fox-Rabinovich, G.S., Reiter, A., Veldhuis, S.V., Escobar Galindo, R., Albella, J.M. and Marco, J.F. (2007). Oxidation tuning in AlCrN coatings, *Surface and Coatings Technology*, **201**, 4505-4511, Instituto de Materiales de Madrid, Instituto de Química-Física, Spain, McMaster University, Canada, Balzers AG, Principality of Liechtenstein.
- [47] Mo, J.L. and Zhu, M.H. (2009). Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings, *Tribology International*, **42**, 1758-1764, Southwest Jiaotong University, China.
- [48] Gautier, C. and Machet, J. (1997). Study of the Growth Mechanisms of Chromium Nitride Films Deposited by Vacuum Arc Evaporation, *Thin Solid Films*, **295**, 43-52, Faculte des Sciences, LMCTS, France.
- [49] Chou, W.J., Yu, G.P. and Huang, J.H. (2002). Bias Effect of Ion-plated Zirconium Nitride Film on Si (100), *Thin Solid Films*, **405**, 162-169, National Tsing Hua University, Taiwan, ROC.
- [50] Manalia, R., Biro, D., Devenyi, A., Fratiloiu, D., Popescu, R. and Totolici, J.E. (1998). Structure of Nitride Film Hard Coatings Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, *Applied Surface Science*, **134**, 1-10, National Institute for Physics of Materials, Technical University, Romania.
- [51] Li, P. and Howe, J.M. (2002). Dislocation Reactions in ZrN, *Acta Materialia*, **50**, 4231-4239, University of Virginia, USA.
- [52] McGregor, D.R. (2002). Growth Optimization and Characterization of Reactively Sputtered Zirconium Nitride Thin Films for III-V Buffer Layer Applications, *Degree of Master Science Thesis*, Department of Materials Science and Engineering, North Carolina State University, Raleigh, 54-56.
- [53] Liu, C.P. and Yang, H.G. (2003). Systematic Study of the Evolution of Texture and Electrical Properties of ZrN_x Thin Films by Reactive DC Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, **444**, 111-119, National Cheng-Kung University, Taiwan, ROC.
- [54] Zhitomirsky, V.N., Grimberg, I., Boxman, R.L., Travitzky, N.A., Goldsmith, S. and Weiss, B.Z. (1997). Vacuum Arc Deposition and Microstructure of ZrN Based Coatings, *Surface and Coatings Technology*, **94-95**, 207-212, Tel-Aviv University, Technion-Institute of Technology, Israel.
- [55] Huang, J.H., Hsu, C.Y., Chen, S.S. and Yu, G.P. (2002). Effect of Substrate Bias on the Structure and Properties of Ion-plated ZrN on Si and Stainless Steel Substrates, *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 14-21, National Tsing Hua University, Taiwan, ROC.
- [56] Rovere, F., Music, D., Schneider, J.M. and Mayrhofer, P.H. (2010). Experimental and computational study on the effect of yttrium on the phase stability of sputtered Cr–Al–Y–N hard coatings, *Acta Materialia*, **58**, 2708-2715, Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Austria, RWTH Aachen University, Germany.

EKLER

EK A : Numunelerin yüzey profilleri.

EK B : Numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

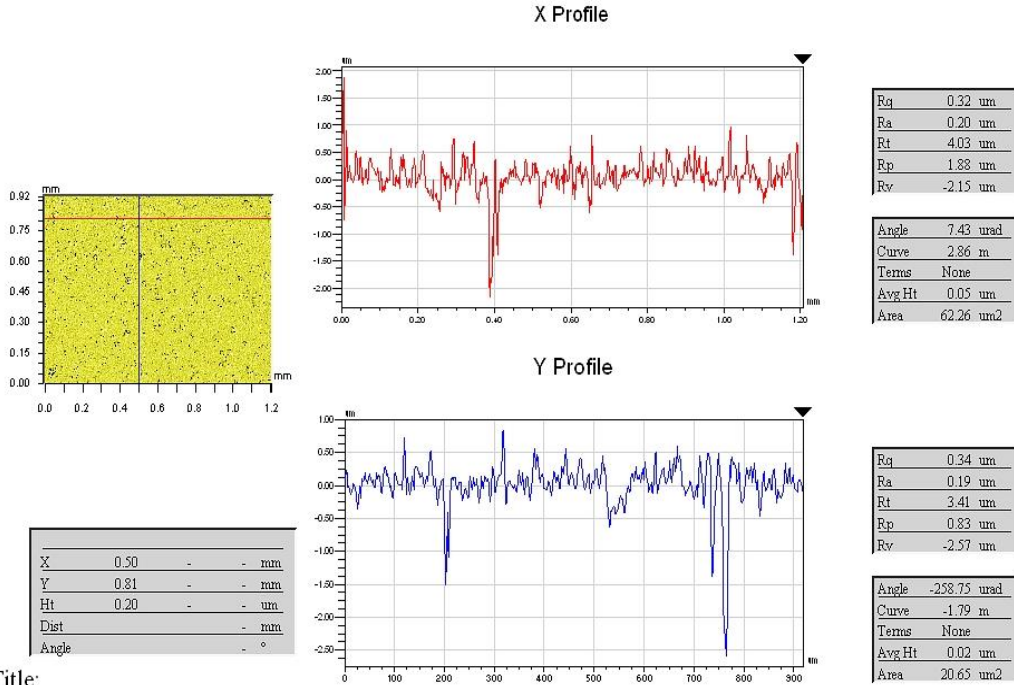
EK A



Title:

Note:

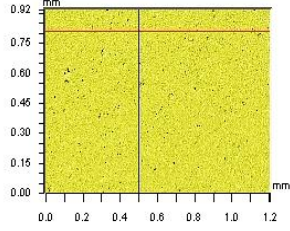
Şekil A.1 : Numunelerin kaplama öncesi, polisaj sonrası yüzey profiline örnek.



Title:

Note:

Şekil A.2 : 5 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.

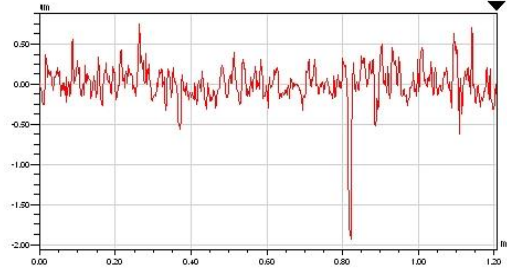


X	0.50	-	-	mm
Y	0.81	-	-	mm
Ht	-0.02	-	-	um
Dist	-	-	-	mm
Angle	-	-	-	°

Title:

Note:

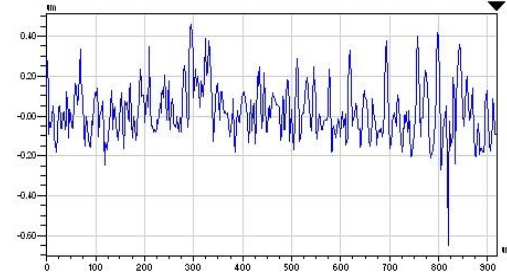
X Profile



Rq	0.24 um
Ra	0.15 um
Rt	2.68 um
Rp	0.75 um
Rv	-1.93 um

Angle	-188.71 urad
Curve	2.53 m
Terms	None
Avg Ht	0.01 um
Area	7.99 um ²

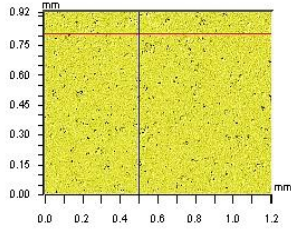
Y Profile



Rq	0.14 um
Ra	0.10 um
Rt	1.11 um
Rp	0.46 um
Rv	-0.65 um

Angle	-212.00 urad
Curve	-1.52 m
Terms	None
Avg Ht	0.02 um
Area	20.53 um ²

Şekil A.3 : 10 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.

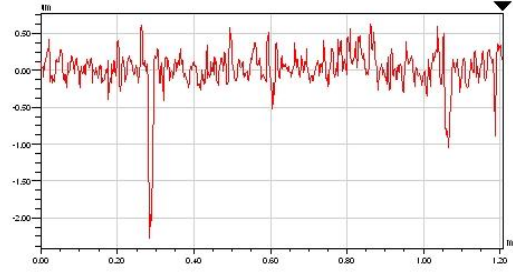


X	0.50	-	-	mm
Y	0.81	-	-	mm
Ht	0.27	-	-	um
Dist	-	-	-	mm
Angle	-	-	-	°

Title:

Note:

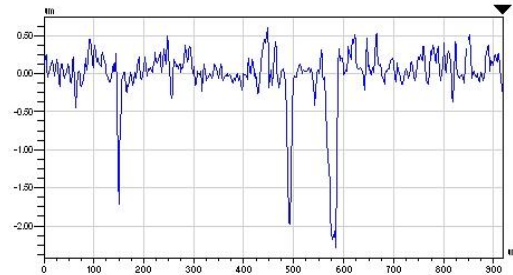
X Profile



Rq	0.28 um
Ra	0.16 um
Rt	2.90 um
Rp	0.63 um
Rv	-2.27 um

Angle	12.73 urad
Curve	-6.63 m
Terms	None
Avg Ht	0.02 um
Area	27.16 um ²

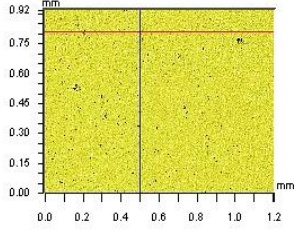
Y Profile



Rq	0.40 um
Ra	0.20 um
Rt	2.88 um
Rp	0.60 um
Rv	-2.28 um

Angle	-437.99 urad
Curve	0.45 m
Terms	None
Avg Ht	-0.00 um
Area	-1.07 um ²

Şekil A.4 : 15 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.

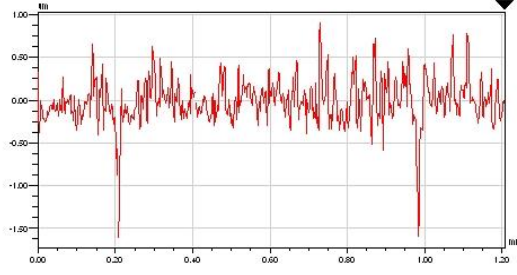


X	0.50	-	-	mm
Y	0.81	-	-	mm
Ht	-0.19	-	-	um
Dist	-	-	-	mm
Angle	-	-	-	°

Title:

Note:

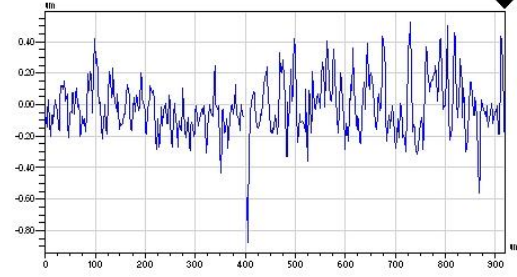
X Profile



Rq	0.26 um
Ra	0.18 um
Rt	2.51 um
Rp	0.91 um
Rv	-1.60 um

Angle	-309.23 urad
Curve	-2.43 m
Terms	None
Avg Ht	-0.00 um
Area	-5.78 um2

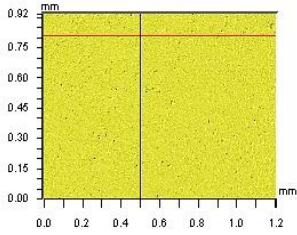
Y Profile



Rq	0.18 um
Ra	0.13 um
Rt	1.40 um
Rp	0.52 um
Rv	-0.87 um

Angle	-276.84 urad
Curve	2.81 m
Terms	None
Avg Ht	-0.01 um
Area	-12.41 um2

Şekil A.5 : 20 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.

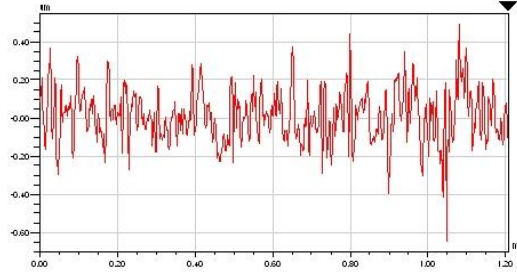


X	0.50	-	-	mm
Y	0.81	-	-	mm
Ht	-0.23	-	-	um
Dist	-	-	-	mm
Angle	-	-	-	°

Title:

Note:

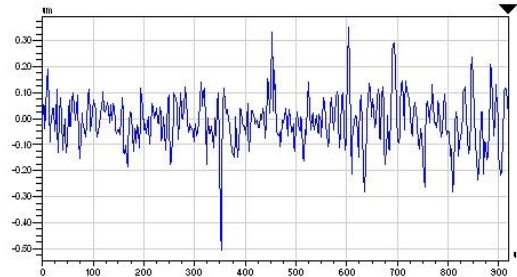
X Profile



Rq	0.13 um
Ra	0.11 um
Rt	1.14 um
Rp	0.49 um
Rv	-0.64 um

Angle	-199.50 urad
Curve	5.97 m
Terms	None
Avg Ht	0.01 um
Area	14.26 um2

Y Profile

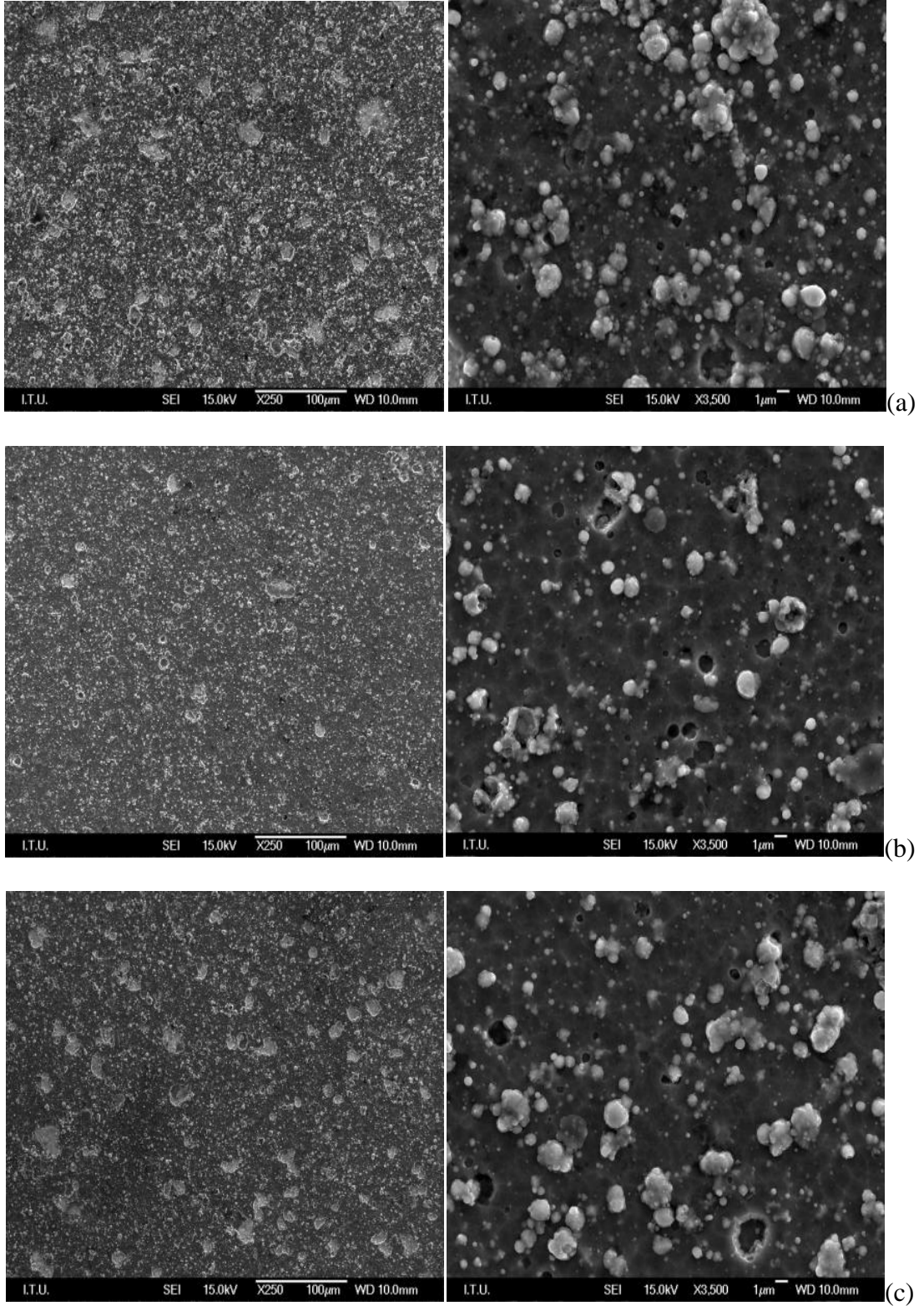


Rq	0.10 um
Ra	0.07 um
Rt	0.85 um
Rp	0.35 um
Rv	-0.50 um

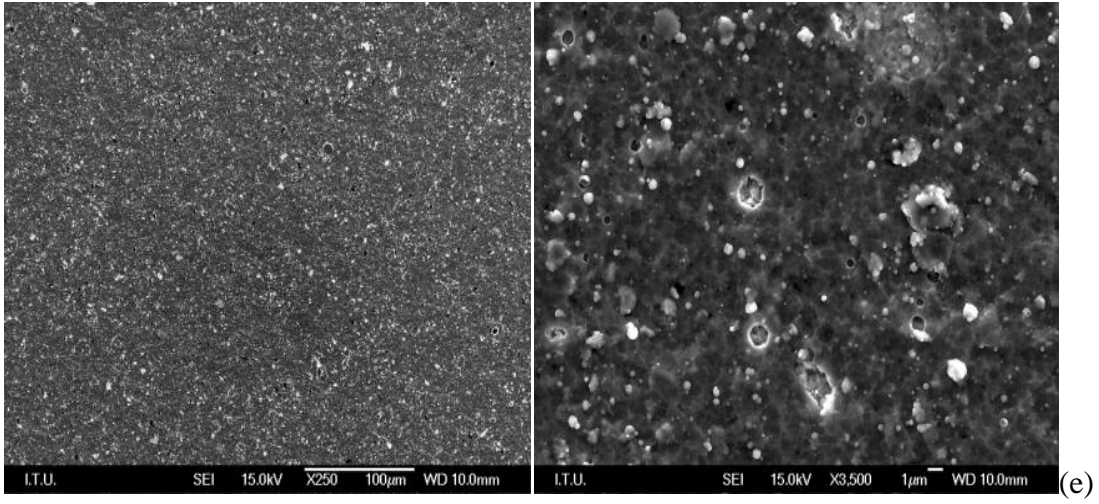
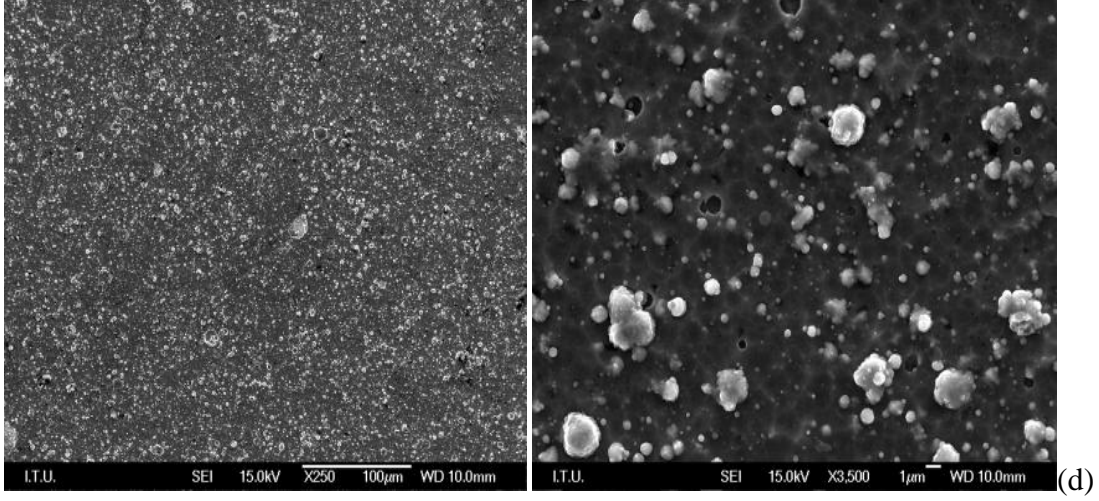
Angle	40.97 urad
Curve	-63.46 m
Terms	None
Avg Ht	-0.01 um
Area	-7.81 um2

Şekil A.6 : 25 mtorr'da yapılan kaplamanın yüzey profiline örnek.

EK B



Şekil B.1 : Kaplama sonrası numunelerin yüzey görüntüleri: (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr ve (e) 25 mtorr.



Şekil B.2 (devam): Kaplama sonrası numunelerin yüzey görüntüleri: (a) 5 mtorr, (b) 10 mtorr, (c) 15 mtorr, (d) 20 mtorr ve (e) 25 mtorr.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Tuncay Akbal

Doğum Yeri ve Tarihi: Kelkit 05.05.1984

Adres : İmes Sanayi Sitesi C Blok 307 Sokak No:3 Yukarı dudullu-Ümraniye/İSTANBUL

E-Posta: tuncay.akbal@hotmail.com

Lisans: Dokuz Eylül Üniversitesi (2007)

Mesleki Deneyim :

Talaşlı imalat yöntemi kullanılarak otomotiv, inşaat ve birçok farklı sektöre yönelik muhtelif parça ve kalıpların üretildiği Form CNC Makina Otomotiv Yedek Parça San. Ve Tic. Ltd. şirketinde 2009-2010 yılları arasında 1 yıl süreyle üretim sorumlusu olarak görev yaptım. Daha sonra, kesici takımlar, şekil verme ve sıvama kalıpları, dekoratif parçalar, medikal ürünler ve endüstride kullanılan birçok farklı malzemeler üzerine PVD (fiziksel buhar biriktirme) yöntemiyle aşınmaya ve çizilmeye karşı oldukça dayanımlı ince sert seramik kaplamalar yapılan IHI Group Ionbond Tinkap Yüzey Teknolojileri San. Ve Tic. A.Ş. firmasında satış ve pazarlama mühendisi olarak işe başladım ve halen burada çalışmaktayım.