

**STANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

**TUNGSTEN KARBON TRÜR (WCN) NCE F LMLER N REAKT F DO RU  
AKIM MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEM İLE ÜRETİM VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mustafa Erat ÇAYAN**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,**

**Malzeme Mühendisliği Programı,**

**HAZİRAN 2013**



**STANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

**TUNGSTEN KARBON TRÜR (WCN) NCE F LMLER N REAKT F DO RU  
AKIM MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEM İLE ÜRETİM VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mustafa Erat ÇAYAN  
(506101420)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,**

**Malzeme Mühendisliği Programı,**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**

**HAZİRAN 2013**



TÜ, Fen Bilimleri Enstitüsünün 506101420 numaral, Yüksek Lisans Ö rencisi **MUSTAFA ER AT ÇAYAN**, ilgili yönetmeliklerin belirledi i gerekli tüm artlar, yerine getirdikten sonra hazırlad, , **ÖTUNGSTEN KARBON TRÜR NCE F LMLER N REAKT F DO RU AKIM MANYET K ALANDA SIÇRATMA YÖNTEM YLE ÜRET M VE KARAKTER ZASYONU**ö ba lıkl, tezini a a ,da imzalar, olan jüri önünde ba ar, ile sunmu tur.

**Tez Dan, man, :** **Prof. Dr. Onuralp YÜCEL** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Filiz AH N** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Nilgün KU KAN** .....  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi :** **Nisan 2013**  
**Savunma Tarihi :** **Haziran 2013**



## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Projesinin yürütülmesi ve sonuçlandırılması, hususunda fikir ve desteklerini benden esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Onuralp Yücel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Proje süresince çalışmalarımda banaengin bilgi ve deneyimleriyle gerekli tüm desteği veren, yapıcı ve yönetici fikirleriyle projemde bana yol gösteren değerli hocam Dr. Tolga Tavanoğlu'na çok teşekkür ederim.

Laboratuvar ve karakterizasyon imkanlarından, de erlendirmemde her türlü fedakarlığı, sağışlayan Prof. Dr. Gültekin Göller, Prof. Dr. Mustafa Ürgen ve Prof. Dr. Hüseyin Çimeno lu'na teşekkürlerimi sunarım.

TÜ Prof. Dr. Adnan Tekin Uygulama ve Ara tırma Merkezindeki hocalarımdoç. Dr. Filiz Çınar ahin, Yrd. Doç. Dr. Bora Derin, Yrd. Doç. Dr. İref Sönmez'e, tüm çalışmalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Deney ve analiz çalışmalarımda yardım, destek ve bilgilerini benden esirgemeyen Asistan Onur Meydanolu, Asistan Ahmet Turan, Tek. Hasan Dinçer, Tek. Sevgin Türkeli ve Tek. Talat Tamer Alpak'a teşekkür ederim.

E litem hayatımda boyunca maddi-manevi her türlü desteği bana veren ve bu noktaya gelmemde büyük pay sahibi olan babam brahim Çayan, annem Fatma Çayan, a abeyim Kür at Çayan'a çok teşekkür ederim.

Haziran 2013

Mustafa Er at ÇAYAN  
(Metalurji ve Malzeme  
Mühendisi)





## Ç İNDEK İLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
Ç İNDEK İLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGELİSTESİ.....	xi
RESİMLİ İSTESİ.....	xiii
SEMBOİLİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xviii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	Hata! Yer i areti tan,mlanmam, .
2. TUNGSTEN KARBON TRÜR İNCE F İLMLER.....	3
2.1 WC-Co.....	3
2.2 WCN Kaplamaların Özellikleri, Kullanım Alanları, ve Yapılan Çalışmalar.....	6
3. YÜZEY KAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	15
3.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB/PVD).....	18
3.1.1 Fiziksel buhar biriktirme tekniğinin kullanım alanları.....	19
3.1.1.1 Kesici-delici takımlarda mekanik-tribolojik uygulamalar.....	20
3.1.1.2 Motorlarda kaplama uygulamaları.....	20
3.1.1.3 Kalıplama parçalarında kaplama uygulamaları.....	21
3.1.1.4 Dekorasyon amaçlı kaplama uygulamaları.....	21
3.1.1.5 Optik uygulamalar.....	21
3.1.1.6 Elektronik sanayi uygulamaları.....	22
3.1.2 Bulaşıcı fiziksel buhar biriktirme yöntemleri.....	22
3.1.2.1 Vakum evaporasyon (buharlaştırma).....	23
3.1.2.2 Ark buhar biriktirme.....	24
3.1.2.3 İyon kaplama (IBAD).....	26
3.1.2.4 Sıçratma yöntemi (sputtering).....	28
3.1.2.5 Sıçratma teknikleri.....	32
3.1.2.6 Reaktif doru akım manyetik alanda sıçratma.....	37
4. İNCE F İLMLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE YAPISAL MODELLER.....	41
4.1. Çekirdeklenme.....	41
4.2. Çekirdek Gelişimi ve Film Oluşumu.....	42
4.3. Mikroyapı ve Yapısal Modeller.....	43
5. SÜRTÜNME, ABRASİYON VE SERTLİK.....	47
5.1. Sürtünme.....	47
5.2. Abrasiyon.....	48
5.2.1 Adhezyon.....	49
5.2.2 Abrasif abrasiyon.....	50
5.2.3 Korozyonlu abrasiyon.....	50
5.2.4 Yorulmalı abrasiyon.....	51
5.3 Sertlik.....	52

<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>55</b>
6.1 Kaplama Cihazı,.....	55
6.2 Kaplama İlemi Aşamaları, .....	57
6.2.1 Numune hazırlama .....	57
6.2.2 Vakuma alma .....	58
6.2.3 Bias ile kaplama.....	58
6.2.4 Kaplama İlemi .....	59
6.3 WCN Üçüncü Filmlerin Karakterizasyonu.....	60
6.3.1 Taramalı, elektron mikroskobu (SEM) .....	60
6.3.2 EDS ile kimyasal analiz .....	61
6.3.3 EPMA ile kimyasal analiz, yüzey görüntüleme ve haritalama.....	61
6.3.4 XRD ile faz analizi.....	62
6.3.5 Nanosertlik ve elastisite modülü ölçümleri .....	62
6.3.6 Aşınma analizleri .....	63
<b>7. DENEY SONUÇLARI</b> .....	<b>65</b>
7.1 Mikroyapısal Analiz Çalışmaları, .....	65
7.1.1 SEM (Taramalı, elektron mikroskobu) ile analiz .....	66
7.2 Kimyasal Analiz Çalışmaları,.....	69
7.2.1 EPMA cihazı, kullanarak WDS ile kimyasal analiz .....	69
7.3 XRD ile Faz Analizi Çalışmaları, .....	70
7.4 Mekanik ve Tribolojik Çalışmaların Sonuçları, .....	73
7.4.1 Nanoindentasyon sonuçları, .....	73
7.4.2 Aşınma deneyleri ve analiz sonuçları, .....	76
7.4.2.1 Kaplamaların sürtünme katsayıları,.....	76
7.4.2.2 Kaplamaların aşınma hızları, .....	78
7.4.2.3 EPMA ile yüzey görüntüleme ve elementel haritalama .....	81
<b>8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	<b>91</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>93</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>97</b>

## KISALTMALAR

<b>PD (PA)</b>	:Plazma Destekli (Plasma assisted)
<b>KBB (CVD)</b>	:Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour Deposition)
<b>FBB (PVD)</b>	:Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapour Deposition)
<b>DDB (IBAD)</b>	:yon Demeti Destekli Biriktirme Ion Beam Assisted Deposition)
<b>DK (IAC)</b>	:yon Destekli Kaplama (Ion Assisted Deposition)
<b>(II)</b>	:yon implantasyonu (Ion Implantation)
<b>SEM</b>	:Taramal, Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
<b>DC</b>	:Do ru Ak,m (Direct Current)
<b>XRD</b>	:X-I ,nlar, Difraktometresi (X-Ray Diffractometer)
<b>EDS</b>	:Enerji Da ,l,m Spektrometresi (Energy Dispersive Spectrometer)
<b>EPMA</b>	:Elektron Prob Mikro Analizör (Electron Probe Microanalyzer)
<b>XPS</b>	:X-Ray Fotoelektron Spektrometresi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)







## EK L L STES

### Sayfa

<b>ekil 2.1:</b> WC-Co faz diyagram, .....	4
<b>ekil 2.2:</b> W-C faz diyagram, .....	5
<b>ekil 2.3:</b> WCxNy filmi kübik ve hegzagonal kafes yapılar, .....	7
<b>ekil 3.1:</b> Kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre kaplama yöntemlerinin s, n, fland, r, lması, .....	16
<b>ekil 3.2:</b> Ba lıca fiziksel buhar biriktirme prosesleri.....	22
<b>ekil 3.3:</b> Temel buharla tırma ekipman, görüntüsü.....	23
<b>ekil 3.4:</b> Ark buharla tırma yöntemleri .....	25
<b>ekil 3.5:</b> yon kaplama teknikleri .....	26
<b>ekil 3.6:</b> S,çratma prosesi ematik görüntüleri.....	29
<b>ekil 3.7:</b> Düzlemsel diyot s,çratma yöntemi .....	33
<b>ekil 3.8:</b> S,çak katot triod s,çratma.....	34
<b>ekil 3.9:</b> RF s,çratma .....	35
<b>ekil 3.10:</b> yon demeti ile s,çratma yöntemi .....	36
<b>ekil 3.11:</b> Dairesel düzenli manyetik alanda s,çratma tekni i ve hareket yönü.....	36
<b>ekil 3.12:</b> Reaktif do ru ak, m manyetik alanda s,çratma .....	38
<b>ekil 4.1:</b> Çekirdeklenme türleri .....	42
<b>ekil 4.2:</b> Movchan ve Demchishin yapısal bölge modeli .....	43
<b>ekil 4.3:</b> Thornton yapısal bölge modeli.....	44
<b>ekil 4.4:</b> Messier yapısal bölge modeli.....	45
<b>ekil 5.1:</b> Adhesiv a , nma .....	49
<b>ekil 5.2:</b> a) ki elemanlı, abrasif a , nma b) Üç elemanlı, abrasif a , nma.....	50
<b>ekil 5.3:</b> Korozyonlu a , nma.....	51
<b>ekil 5.4:</b> Yorulmalı, a , nma .....	51
<b>ekil 5.5:</b> Nanoindentasyon sistemi ematik görünümü.....	52
<b>ekil 6.1:</b> SD 350 PCVD hibrid kaplama makinesinin önden ematik gösterimi.....	56
<b>ekil 6.2:</b> Kaplama cihazı, n, n üstten ematik görünümü .....	56
<b>ekil 6.3:</b> A , nma cihazı, n, n görünümü. ....	63
<b>ekil 7.1:</b> Cam üzerine biriktirilen kaplamalar, n görünümü .....	66
<b>ekil 7.2:</b> Si plaka üzerine biriktirilen kaplamalar, n kalınlık de iimleri.....	67
<b>ekil 7.3:</b> WCN-1 ve WCN-2 kaplamalar, na ait SEM mikroyapı, ve topografik görüntüleri .....	67
<b>ekil 7.4:</b> WCN-3 ve WCN-4 kaplamalar, na ait SEM mikroyapı, ve topografik görüntüleri .....	68
<b>ekil 7.5:</b> WCN-4 ve WCN-5 kaplamalar, na ait SEM mikroyapı, ve topografik görüntüleri .....	68
<b>ekil 7.6:</b> WDS analizi sonucu kaplamalardaki azot miktarı, de iimi .....	70
<b>ekil 7.7:</b> N <sub>2</sub> /Ar : % 5 oranında biriktirilen WCN-1 kaplaması, na ait XRD grafi i...71	
<b>ekil 7.8:</b> N <sub>2</sub> /Ar : % 50 oranında biriktirilen WCN-6 kaplaması, na ait XRD grafi i.71	

<b>ekil 7.9:</b> WCN-1, WCN-2, WCN-3, WCN-4, WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar,na ait toplu XRD grafikleri. N <sub>2</sub> /Ar (%) s,ras,yla % 5, % 10, % 20, % 30, % 40, % 50'dir.....	72
<b>ekil 7.10:</b> WCN kaplamalar,n artan N <sub>2</sub> /Ar oran,na ba l, olarak de i en sertlik de erleri .....	74
<b>ekil 7.11:</b> Artan N <sub>2</sub> /Ar oran,na ba l, olarak WCN kaplamalar,n elastik modül de erleri .....	75
<b>ekil 7.12:</b> Nanoindentasyon sonucu (a) WCN-1 ve (b) WCN-6 numunelerine ait Uygulanan yük-Batma derinli i grafikleri.....	76
<b>ekil 7.13:</b> AISI M2 yüksek h,z çeli inin Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye kar , gösterdi i sürtünme davran, , .....	76
<b>ekil 7.14:</b> WCN kaplamalar,n 80m a ,nma mesafesi boyunca Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bilyeye kar , gösterdi i sürtünme davran, , .....	77
<b>ekil 7.15:</b> A ,nma izinini ematik olarak gösterimi .....	79
<b>ekil 7.16:</b> WCN-1 ve WCN-2 kaplamalar,n,n a ,nma yüzeylerine ait SEM görüntüleri. N <sub>2</sub> /Ar (%) s,ras,yla % 5, % 10'dur.....	81
<b>ekil 7.17:</b> WCN-3 ve WCN-4 kaplamalar,n,n a ,nma yüzeylerine ait SEM görüntüleri. N <sub>2</sub> /Ar (%) s,ras,yla % 20, % 30'dur.....	82
<b>ekil 7.18:</b> WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar,n,n a ,nma yüzeylerine ait SEM görüntüleri. N <sub>2</sub> /Ar (%) s,ras,yla % 40, % 50'dir.....	82
<b>ekil 7.19:</b> N <sub>2</sub> /Ar : % 5 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 0,47 N ve % 9,09 C içeren WCN-1 kaplamas,na ait elementel haritalar .....	83
<b>ekil 7.20:</b> N <sub>2</sub> /Ar : % 10 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 1,56 N ve % 8,39 C içeren WCN-2 kaplamas,na ait elementel haritalar .....	84
<b>ekil 7.21:</b> N <sub>2</sub> /Ar : % 20 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 2,10 N ve % 6,33 C içeren WCN-3 kaplamas,na ait elementel haritalar .....	85
<b>ekil 7.22:</b> N <sub>2</sub> /Ar : % 30 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 5,09 N ve % 6,06 C içeren WCN-4 kaplamas,na ait elementel haritalar.....	86
<b>ekil 7.23:</b> N <sub>2</sub> /Ar : % 40 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 10,06 N ve % 4,83 C içeren WCN-5 kaplamas,na ait elementel haritalar.....	87
<b>ekil 7.24:</b> N <sub>2</sub> /Ar : % 50 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 10,34 N ve % 3,00 C içeren WCN-6 kaplamas,na ait elementel haritalar .....	89



## SEMBOL LİSTESİ

<b>H</b>	: Sertlik
<b>H<sub>v</sub></b>	: Vickers cinsinden sertlik değeri
<b>E</b>	: Elastik Modülü
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>m</b>	: Mikrometre
<b>M<sub>i</sub></b>	: Çarpma partikül kütlesi
<b>M<sub>t</sub></b>	: Hedef partikül kütlesi
<b>V<sub>i</sub></b>	: Çarpma partikülün h,z,
<b>f</b>	: Sürtünme katsayısı,
<b>V<sub>i</sub></b>	: Çarpma partikülün h,z,
<b>V<sub>i</sub></b>	: Çarpma partikülün h,z,
	: Dalga boyu
<b>mm</b>	: Milimetre
<b>sccm</b>	: cm <sup>3</sup> /dk
<b>G</b>	: Kayma modülü
<b>Å</b>	: Angstrom
<b>Pd</b>	: İndentasyon batma derinliği
<b>Fn</b>	: İndentasyon yükü
<b>mm</b>	: Milimetre
<b>l</b>	: Ağırlama mesafesi
<b>N</b>	: Ağırlama yükü
<b>k</b>	: Ağırlama h,z,
<b>V</b>	: Ağırlama hacmi
<b>A</b>	: Ağırlama alanı,
<b>E</b>	: Ağırlama izi genişliği
<b>B</b>	: Ağırlama izi derinliği



# TUNGSTEN KARBON TRÜR (WCN) NCE F LMLER N REAKT F DO RU AKIM MANYET K ALANDA SIÇRATMA YÖNTEM YLE ÜRET M VE KARAKTER ZASYONU

## ÖZET

Bu çal, mada yüksek safiyette (% 99,5) tungsten karbür WC (% 7Co) hedef malzeme ve N<sub>2</sub> reaktif gaz, kullan,larak reaktif do ru ak,m manyetik alanda s,çratma yöntemiyle yüksek h,z çeli i ve silisyum (100) plakalar üzerine farklı kompozisyonlarda tungsten karbonitrür ince filmler biriktirilmi tir. Reaktif gaz ak, oran, % 5 ve % 50 aras,nda de i tirilerek kaplamalar,n kimyasal kompozisyonlar, de i tirilmi tir. Üretilen filmlerin kal,nl,klar,, yap,sal ve kimyasal kompozisyon özellikleri s,ras,yla SEM ve EPMA-WDS ile analiz edilmi tir. Filmlerin faz analizleri dü ük aç,l, ince film XRD ile yap,lm, t,r. WCN kaplamalar,n sertlikleri ve a ,nma özellikleri nanoindentasyon ve a ,nma testleri ile belirlenmi tir. Son olarak, EPMA ile a ,nma izlerinin görüntüleri al,nm, ve elementel haritalar, ç,kar,larak a ,nma izlerinde element de i iklikler incelenmi tir. Çal, mada analiz ve test sonuçlar, reaktif gaz ak, oran, ile WCN filmlerin yap,sal, mekanik ve tribolojik özellikleri aras,ndaki ili kiyi

Mikroyap, analizleri sonucunda Si (100) ve çelik numuneler üzerinde yo un, homojen ve iyi yap, ma özelli ine sahip, kal,nl,klar, 450 - 680 nm aras,nda de i en kaplamalar elde edilmi tir. Elde edilen kaplamalarda azot miktar,n,n artmas,yla birlikte yap,n,n kolonsalla t, , ve yüzey pürüzlülüklerinin azald, , tespit edilmi tir. Kaplamalardaki azot miktar, a ,rl,k olarak % 10 seviyesine ç,km, t,r. Azot miktar,n,n artmas,yla paralel olarak karbon ve kobalt,n yap,da dü ü gösterdi i görülmü tür. XRD faz analizleri sonucunda kaplamalardaki kübik W yap,n,n artan azot miktar,yla birlikte hegzagonal WNøye dönü tü ü ve kristalinitesinin artt, , görülmü tür.

Üretilen filmlerin sertlikleri 925 Hvøden 1370 Hvøe ç,km, , elastik modüllerinin ise 226 GPaødan 247 GPaøya ç,kt, , görülmü tür. Filmlerin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilyelere kar , gösterdi i sürtünme katsay,lar,n,n ise genellikle 0,2 civar,nda seyretti i tespit edilmi ve çelik yüzeylerinin sürtünme katsay,s,n, 4 kata kadar dü ürdü ü görülmü tür. Bununla birlikte, kaplama yap,s,ma giren azotun belirli bir de erden sonra sürtünme davran, ,n, de i tirdi i ve sürtünme katsay,s,n, 0,4ø kadar ç,kard, , tespit edilmi tir. Kaplamalar,n a ,nma h,zlar, ise yap,da artan azot miktar,yla orant,l, olarak  $4,55 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ øden  $3,03 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ øye kadar ç,kam, t,r.



# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TUNGSTEN CARBONITRIDE (WCN) THIN FILMS BY REACTIVE DC MAGNETRON SPUTTERING**

## **SUMMARY**

Metal carbide, metal nitride and metal carbonitride coatings such as TiN, TiC, ZrN and TiCN have high performance in the applications including wear, corrosion and heat. WC coatings have also been used as protective coatings due to their excellent properties such as high hardness, high corrosion and wear resistance sustained up to 400°C. WN has promising mechanical properties besides performed for electronic applications such as diffusion barrier and semiconductor. Recent investigations have showed that doping is an effective way to improve the structure and properties for thin films. During the last decade, tungsten carbonitride thin films became crucial in microelectronic industry having excellent diffusion barrier properties, chemical and thermal resistance. However, so far, there is not enough research about the influence of N doping on the structural, mechanical and tribological properties of tungsten carbonitride thin films. Tungsten carbonitride films can be deposited by a variety of techniques such as chemical vapour deposition, atomic layer deposition, ion implantation, cathodic arc discharge, magnetron sputtering and others. From various possible choices, magnetron sputtering appears to be very attractive, due to its relative simplicity, high attainable deposition rates and wide acceptance by industry.

In this study, ternary WCN films were deposited on Si (100) wafer and HSS steel substrates by reactive DC magnetron sputtering of high purity (99,5 %) WC(Co 7 %) target using N<sub>2</sub> as reactive gas. The vacuum chamber was evacuated by a turbomolecular pump with the base pressure less than 1x10<sup>-7</sup> mbar. Before being introduced into the vacuum chamber, all the substrates were ultrasonically cleaned for 15 minutes in ethanol. Plasma was ignited by introducing high-purity (99.999 %) Ar gas at 40 cm<sup>3</sup>/min flow rate through a mass flow controller. Plasma booster was used to increase the plasma density around the substrate holder for bias etching. Before introducing nitrogen into the vacuum chamber, negative bias voltage was gradually increased from 50 V to 250 V during 10 minutes bias etching. After bias etching, N<sub>2</sub> was introduced into the chamber varied from 5 to 20 cm<sup>3</sup>/min and a total gas flow of 40 cm<sup>3</sup>/min Ar + N<sub>2</sub> mix was maintained. The chemical composition of the coatings has been modified by the change in the reactive gas flow ratio from 5 % to 50 %. Bias voltage was kept constant at 50 V and no external heat applied during all coating processes varied from 60 ó 120 minutes. In all the runs, the sputtering DC power was fixed at 200 W. External power supply was operated during the all experiments.

Thickness, microstructural properties and chemical compositions of the films have been analyzed by SEM and EPMA-WDS respectively. Phase structure and cristallinity of films were characterized by an Xóray diffractometer (XRD) Philips PW 1821 with a glancing angle attachment using CuóK radiation over the 2 range of 10 ó 100° with incidence angle of 1° and scan speed of 0.04°/min. Hardness and elastic modulus of films were determined by CSM Instruments nanoindenter. TRIBO

Technic Oscillating Tribo Tester was used to measure the friction coefficients of WCN films. Wear width and wear dept of WCN films were mesured by Veeco profilometer in order to calculate the wear rates of WCN films. EPMA was used to optain surface images and elemental change in the wear lines. The results of the analyses and tests provided information about the effects of variable reactive gas flow rates on the structure, hardness and wear properties of tungsten carbonitride films.

One side polished Si (100) wafers were used for FEóSEM observations. Cross sectional images were obtained for microstructural examinations and film thickness.  $10^0$  tilted images were obtained to examine coating surfaces. According to the SEM wiews, adherent, homogenous and dense WCN films with 450 - 684 nm thicknesses were observed. Besides, it is also observed from microstructural examinations that increase in the nitrogen flow rate changed the non-columnar structure to the columnar structure. From the topographic surface wiews, surface roughness of WCN films were also increased by the increasing nitrogen flow rate.

According to the analysis of EPMA-WDS, incese in nitregen flow resulted in gradually decrease of carbon and cobalt by weight in WCN films. Carbon was decreased from 9.09 %Wt to 3.00 %Wt, cobalt was decreased from 14.23 %Wt to 6.67 %Wt and nitrogen in WCN films increased up to 10 %Wt. Small amount of oxygen which is decreased by increasing nitrogen flow also obseved from WDS.

Phase analyses of samples were carried out by X-Ray Diffraction analysis for the films deposited on 6 steel substrates. It is observed that WCN-1, WCN-2 and WCN-3 films deposited at 5 %, 10 % and 20 % nitrogen flow were well matched with cubic tungsten. Broad peaks of WCN-1, WCN-2 and WCN-3 with aproximately  $7-8^0$  width were determined at  $38^0$ . Therefore, for the first three films a nanocrystalline or amorphus+nanocrystalline mixed structure were observed. By the nitrogen flow increased up to 50 %, peaks were sharpen and shifted to  $36^0$ . New peaks of WCN-4, WCN-5 and WCN-6 with the width aproximately  $1.5^0$  were well matched with hegzagonal WN. Peak shifting was attributed to increasing initial stress generated by nitrogen doping. Phase transformation were determined from cubic W to hegzagonal WN by increasing nitrogen flow during the deposition. Sharpen and narrow peaks showed that a phase transformation occured from nanocrystalline or amorphus+nanocrystalline mix to cristalline structure for films WCN-4, WCN-5 and WCN-6.

Hardness and elastic modulus of films deposited on steel substrates were determined by applying 20 mN load to five different points on WCN films deposited on Mirror polished AISI M2 grade high speed steel. The results of these analyses provided information about the relationship between the various parameters and the microstructural and mechanical behavior of the films. Film hardnesses and elastic modulus values were differed from 925-13700 Hv and 226-247 GPa respectively. Increase in nitrogen flow rate resulted in incerase on hardness and elastic modulus of the films. Results showed that sample WCN-6, which were deposited at 50% nitrogen flow, exhibit the highest hardness and elastic modulus values which can be explained by the phase transformation from amorphus or amorphus+nanocrystalline cubic W to cristalline hexagonal WN.

Tribological tests were realized on WCN films deposited on AISI M2 high speed steel substrates.  $Al_2O_3$  balls of 8 mm diameters were used as counterface. All tests were realized under the same conditions; 1 N load, 10 mm/s sliding speed, 5 mm

sliding diameter and 80 m (16000 cycle) sliding distance, in air with 17°C temperature and 35% humidity. During wear tests, the tangential force was measured by a set of load cells and was then monitored by computerized data acquisition system. Increasing nitrogen flow rate resulted visible changes on friction coefficients of WCN films. Friction coefficients of the films deposited at 5 %, 10 %, 20 % and 30 % nitrogen flows (WCN-1-2-3-4) were fixed after 1000 cycles. Friction coefficients, which are 4 times lower than the friction coefficient of steel substrate, were observed at around 0.2 during the wear tests. Surprisingly, after a certain nitrogen flow, increasing nitrogen in WCN films visibly changed friction behaviours. Friction values of WCN-4 and WCN-6 having 10 %Wt of nitrogen were linearly increased during 80 m sliding distance. The highest friction value was observed as 0.45 on WCN-5.

Wear depths and widths of the samples were measured with profilometer and by using these data the wear rates of the films were calculated. Lowest wear rate of  $4,55 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm were calculated on the sample WCN-2 which have 1,56 %Wt nitrogen. Highest wear rate of  $3,03 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm were calculated on WCN-5. WCN-5 was also the one of two samples containing the most nitrogen weight (approximately 10 %Wt) inside. Increase in nitrogen flow resulted in 6.5 times increase in wear rates.

EPMA was used to obtain the surface views and the chemical changes in wear lines. Surface views showed that, films containing higher nitrogen exhibit more wear loss. Nitrogen increase in films resulted in White-Black coloration in wear lines during wear tests. Cracks were detected in WCN-6 (containing 10 %Wt N<sub>2</sub>) propagating from wear line towards coating. Cracks showed that nitrogen increase resulted in embrittlement which has negative effect on wear behaviours. Results of chemical surface mapping showed that, nitrogen increase in films caused an oxidation in wear lines during the wear tests. Furthermore, a continuous decrease of W, N and Co mass in wear lines also detected.





## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde yüksek hızda kesme, metal işleme ve kalıplama gibi imalat uygulamalarında takım ve kalıp gibi parçaların servis ömürlerini arttırmak adına tribolojik ve mekanik özellikleri geliştirme uygulamaları, yüksek önem arz etmektedir. Bu bağlamda servis arttırılmasına göre malzeme yüzeylerinde çeşitli kaplama yöntemleriyle yüksek aşınma ve korozyon direnci, düşük yüzey pürüzlülüğü, yüksek sertlik, yüksek sıcaklık ve termal şok dayanımı, ihtiva eden kaplamalar oluşturulan malzemelerin performansları arttırılmaya çalışılmaktadır. Özellikle son yıllarda, yüzey enerjisi, yüzey gerilmesi, aşınma, korozyon ve yüzey hataları gibi problemler önemli maddi kayıplara neden olmaktadır; buhar, sıvı ve katı fazlardan oluşturulan kaplama teknikleri arasında buhar fazı teknikleri aşınma ve korozyona karşı, dirençli karbür, nitrür, borür ve alüminyum kaplamalar elde etmek açısından öncü yöntemlerden olmaktadır.

Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan manyetik alanda sıçratma, parametrelerin kolaylıkla kontrol edilmesi ile istenilen film özelliklerinin elde edilmesi, geniş kaplama seçeneklerine imkan sunması, çevresel kirlilik oluşturmaması, düşük sıcaklıklarda tribolojik, mekanik, optik ve elektriksel özellikleri son derece iyi olan fonksiyonel kaplamalar elde edilmesi gibi nedenler ile diğer kaplama yöntemlerinden üstün gelmekle birlikte endüstriyel önem arz eden kaplamaların büyük bir kısmının biriktirilmesi için ciddi bir seçenek haline gelmiştir.

Bu çalışmanın amacı, yüksek yapışma, mekanik ve tribolojik özelliklere sahip WCN ince filmlerinin AISI M2 yüksek hız çeliği, mikroskop camı ve Si (100) plaka olmak üzere 3 tip altlık malzeme üzerine reaktif doru akım manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak kaplanması, kaplama esnasında kullanılan reaktif gaz akımı, debisi ve üretim parametrelerinin filmlerin yapışma, mekanik, tribolojik ve kimyasal kompozisyon özelliklerine etkilerini incelemek, üretim parametrelerinin optimizasyonuna yönelik çalışmalar yapmaktır.



## 2. TUNGSTEN KARBON NİTRÜR BİLEŞİMLERİ

Elementlerin çoğu karbon ve azot ile karbür ve nitrür bileşikleri oluşturmaktadır.  $M_xC_y$  veya  $M_xN_y$  şeklinde oluşan bu seramik yapılar yüksek mekanik ve tribolojik özellikler göstermektedirler. Sinterleme yoluyla kaba malzeme olarak veya malzeme yüzeylerine ince film olarak biriktirilen karbür, nitrür veya bunlar, üçlü karbonitrür formları, optik, tribolojik, dekoratif ve elektronik uygulamalarda yoğunlukla kullanılmaktadır [1-12].

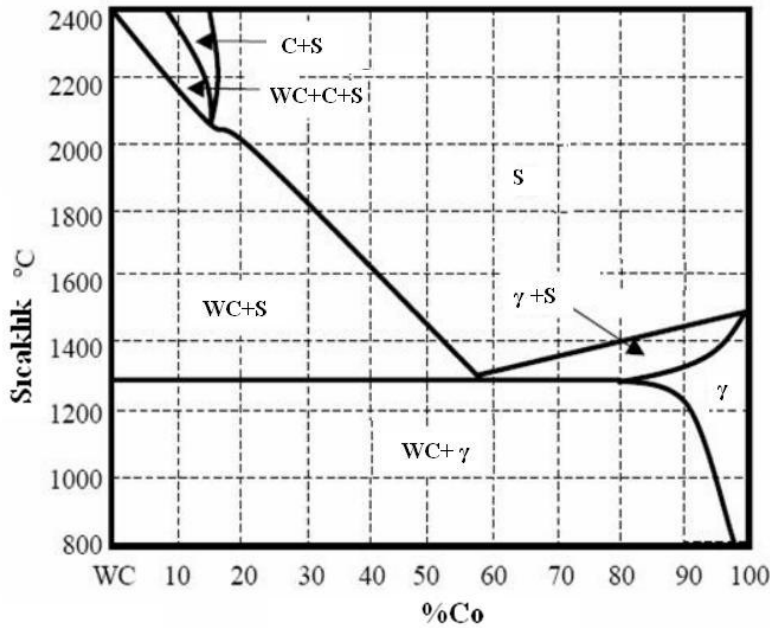
Tungsten karbonitrür filmleri (WCN) yapılarındaki karbon ve azot miktarlarına bağlı olarak yüksek sertlik, düşük yüzey pürüzlülüğü, yüksek sıcaklık ve termal şok dayanımı, yüksek korozyon dayanımı ve iyi elektriksel özelliklere sahip olmasından dolayı, mekanik, tribolojik ve elektronik uygulamalarda son yıllarda alternatif olması için üzerinde çalışılmaya başlanmıştır, kaplama çeşitlerinden biri olmuştur. Geçmiş yıllarda özellikle mikro elektronik sanayinde difüzyon bariyer özellikleri araştırılan tungsten karbür ve tungsten nitrür gibi kaplamaların performansları, yapıya üçüncü bir element katılarak oluşturulan WCN kaplamaları ile arttırılmıştır. Aynı şekilde, sayı da olsa azot miktarına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün düşürülmesi ve sertliğin arttırılması, çalışılmaya başlanmıştır [1-12].

WCN filmleri 3. ve 4. bölümlerde de detaylı olarak anlatılmakta, gibi kimyasal ve fiziksel buharlaştırma yöntemleriyle üretilmektedir. Nispeten yüksek sıcaklıklarda KBB yöntemiyle bir öncül gaz kullanılarak malzeme yüzeyine biriktirilerek üretilen WCN filmlerinin literatürde son birkaç yılda katodik ark ve reaktif doruk manyetik alanda sputatma ile üretildiği birkaç örnek mevcuttur [1-12].

### 2.1. WC-Co

Tungsten karbür (WC) yüksek sertlik, yüksek aşınma ve sıcaklık dayanımı gibi özellikleri olan aşınma, delme ve ekil verme gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılan sementite karbür çeşitlerinden biridir. WC fazı, çok gevrek bir yapıya sahip

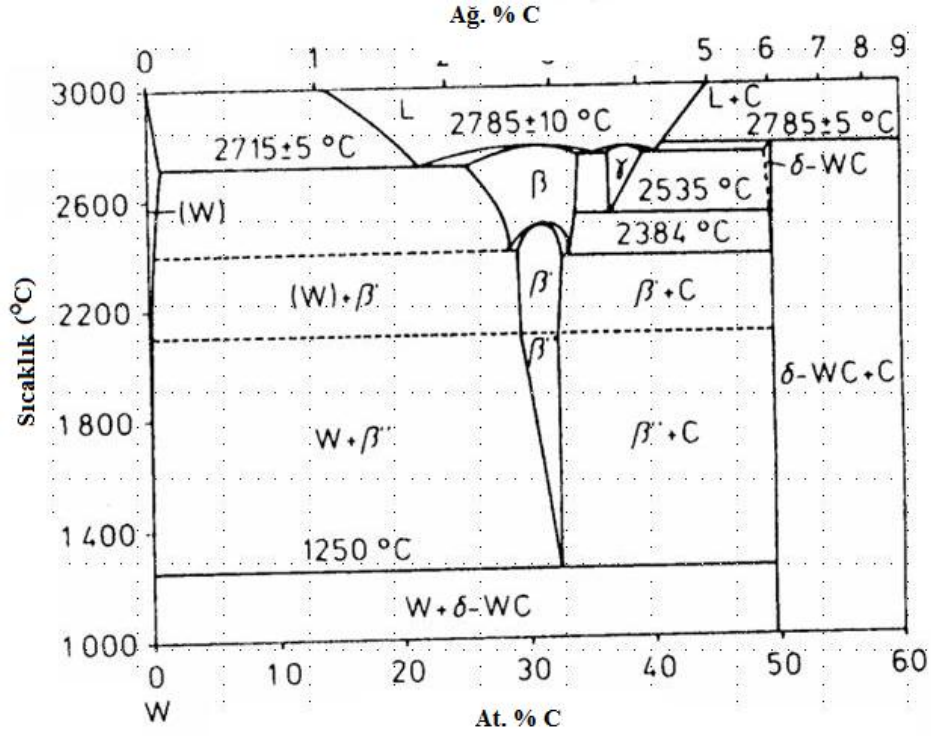
oldu undan tek ba ,na kullan,lamamakta ve genellikle belirli oranda Co tozu ile kar, t,r,l,p sinterlenmektedir. S,v, faza geçen kobalt, tungsten karbür tanelerini çok iyi ,slatarak yap,daki bo luklar, kapatmaktad,r. Ticari olarak ekstrüzyon ve tel çekme nozullar,nda, kesici delici tak,m uçlar,nda yayg,n olarak kullan,lan WC-Coø,n mekanik özellikleri yap,s,ndaki Co miktar,na ve mikro yap,s,na ba l, olarak de i mektedir. Örne in; sertlik Co miktar, dü tükçe ve yap,daki WC tane boyutu küçüldükçe artmaktad,r. Yani Co matris yap,ya tokluk kazand,r,rken, içerisinde da ,lm, WC taneleri ise sertli i ve mukavemeti artt,r,maktad,r. WC sinterleme s,cakl, , çok yüksek oldu undan üretimi oldukça zordur. Kobalt katk,s, ayn, zamanda ekil 2.1ødeki WC-Co faz diyagram,nda görüldü ü gibi 1320<sup>0</sup>Cøde ötektik olu turarak sinterleme s,cakl, ,n,n dü mesine ve sinterleme i leminin daha kolay yap,lmas,na öncü olmaktad,r [13,14].



**ekil 2.1:** WC-Co faz diyagram, [15].

Son y,llarda ticari olarak kullan,lan WC-Co tak,m uçlar,n,n % 80øden fazlas, yüzeyleri ince film kaplanm, olarak sat,lmaktad,r. Literatürde WC, TiC, TiN, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi sert ve sürtünme katsay,lar, dü ük filmler ile kaplanm, WC-Co semente karbürler yer almaktad,r. Böylelikle, iç k,sm, tok, yüzeyi ise daha sert malzemeler elde edilebilmektedir. ekil 2.2øde W-C faz diyagram,nda da görüldü ü gibi tungsten karbürün hegzagonal -W<sub>2</sub>C, kübik -WC<sub>1-x</sub> ve hegzagonal -WC olmak üzere farklı kristal yap,lardaki fazlar, olu maktad,r. Bunlardan hegzagonal W<sub>2</sub>C en kararlı,

yapıdır. Yaklaşık olarak 2785 °C sıcaklıkta eriyen faz, ve yaklaşık 2535 °C'deki ötektoid reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Bu faz plazma sprej yöntemi ile artırılabilir, hızlı soğutma ile elde edilebilmektedir. Teknik olarak  $\delta$ -WC faz, ise oda sıcaklığında en kararlı ve 2384 °C sıcaklığa kadar katı eriyik oluşum turmayan ikili fazdır [13].



**ekil 2.2:** W ó C faz diyagramı, [15].

Kaba malzeme olarak WC-Co, matkap ve torna ucu, sondaj çubuğu, piston, paç, püskürtme nozulları, ayna çenesi, pulverizasyon çekiçleri, enjeksiyon contaları, rulmanlar, valfler, valf yuvaları, hafriyat araçları, gibi parça ve ekipmanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaba malzeme olarak kullanıldığında, yüksek sıcaklıkta korozyon, aşınma ve termal şok dayanımı özellikleri nedeniyle endüstride uçak motor parçalarında, fan, kompresör ve egzoz yüzeylerinde aşınma ve korozyon önleme gibi uygulamalarda kaplama olarak da kullanılmaktadır. Bu anlamda termal sprej gibi kaplama yöntemleriyle WC-Co kaplanmış yüzeyler titanyum alaşımlarından daha üstün özellikler göstermektedir ve alaşım yüzeylerine yapılmış özellikleri son derece iyidir. Kaplamaların sinterlenmiş kesici takımlara nazaran büyük avantaj, ise sinterleme proseslerinde olduğu gibi malzeme küçüldüğünde mekanik mukavemetinde veya servis süresinde bir düşüşü anlamamasıdır [13].

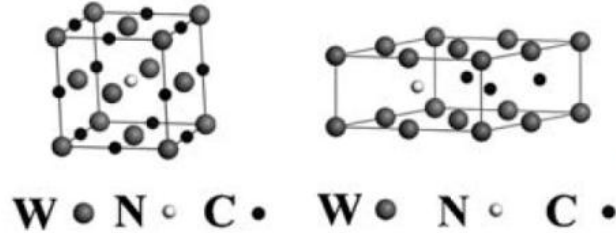
## 2.2. WCN Kaplamalar,n Özellikleri ve Kullan,m Alanlar,

Malzeme yüzeylerinde yüksek sertlik, a ,nma, korozyon ve termal ok dayan,m, veya iyi elektriksel özellikler olu turmada ikili metal karbür ve metal nitrür kaplamalar gibi üçlü karbonitrür kaplamalar da son y,llarda geli me gösteren malzemelerden olmu tur. Literatürde TiN, TiC, TiAlN, TiCN, CrN, WC, WN, Mo<sub>2</sub>C, B<sub>4</sub>C, SiC, TaN gibi kaplamalar üzerine yap,sal ve tribolojik çal, malar mevcuttur. Son y,llarda tribolojik ve elektrik özelliklerinden yararlan,lan WC ve WN kaplamalar gibi reaktif N<sub>2</sub> atmosferinde veya NH<sub>3</sub> ta ,y,c, ortamlar,nda fiziksel veya kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemlerle üretilen tungsten karbonitrür (WCN) kaplamalar üzerine çal, malar da yap,lmaya ba lanm, t,r [1-12,16-18].

WCN kaplamalar di er karbür ve nitrür kaplamalar gibi yüksek sertlik, dü ük sürtünme katsay,s,, dü ük yüzey pürüzlülü ü, yüksek korozyon dayan,m,, yüksek s,cakl,k, termal ok dayan,m, ve iyi elektriksel özelliklere sahip olmakla birlikte metal difüzyonunu engellemede kaliteli bir difüzyon bariyer özelli i göstermektedir. WCN kaplamalar,n da di er karbür veya nitrür kaplamalar gibi a ,nma uygulamalar,nda kullan,labilece i öngörülmektedir. Kaplamalarda yap,ya giren azot miktar,na ba l, olarak özellikler de i im göstermektedir. WC, WN ve di er karbür ve nitrür kaplamalara k,yasla WCN üzerine yap,lan çal, malar literatürde son derece s,n,r,l,d,r. Son y,llarda a ,nmaya daha dirençli kaplamalara kar , artan ihtiyaç ve mikro elektronik endüstrisindeki gereksinim ile birlikte üçüncü bir elementin yap,ya kat,lm,s,yla kaplama özellikleri geli tirilmeye çal, ,lm, t,r ve TiCN, BCN, TAlN, WCN vb kaplamalar üzerine ara t,r,malar artt,r,lm, t,r [1-12]. WCN üzerine yap,lan çal, malar,n ço onun mikro elektronik devrelerde s,cakl, a ba l, olarak bak,r difüzyonunu engelleme yetene i, , tutunma yüzeyi olu turma ve kaplamadaki yap,sal geli imler üzerine oldu u söylenebilir. Mikro elektronik sanayinde malzeme boyutu küçüldükçe bir tak,m mühendislik problemleri do maktad,r. Difüzyon bariyer uygulamalar,nda RC gecikme zaman,n, dü ürmek ve sistemlerin h,z,n, artt,r,mak aç,s,ndan dü ük spesifik elektrik direnci ile (1,67 µ -cm) bak,r en önemli metallere birisidir. Ancak bu özelliklerinin yan,nda bak,r,n en büyük dezavantaj, ise Si plaka üzerine yap, ma özelliklerinin dü ük olmas, ve plakan,n elektriksel özelliklerini ciddi derecede etkileyecek ekilde Si içerisine yay,labilme yetene idir. Bu konuda difüzyon bariyeri olarak literatürde ara t,r,lm, WC ve WN gibi ikili sistemler mevcuttur ancak özellikle Metal-nitrür kaplamalar,n girinti ve ç,k,nt,lara

girme özelliğinin düşük olması, (step coverage), yapılar,ında biriken kalıntı, gerilmeler ve stokiometri kontrolünün zorluğu gibi nedenlerden dolayı, geliştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden de WCN kaplamaların difüzyon bariyer özellikleri araştırılmı, t.r. WCN kaplamalar ile ilgili çalışmalar literatürde yapılmı, çalışmalar,ında detaylı olarak anlatılacaktır [1].

Amorf, nanokristalin ve kristalin yapılar,da veya bunların karışım, eklemlerinde oluşan tungsten karbonitrür kaplamalar üretim yöntemine bağlı olarak yapılar,ında WC, WN, W<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>N, CN ve WCN fazların, içerebilmektedir. Kaplamaların kristal yapılar, tungsten karbürde olduğu gibi kübik ve hegzagonaldir. Yapıdaki azot miktarına bağlı olarak oluşan distorsiyonlar sayesinde kristal yapı ve latis parametreleri değişmektedir. Genellikle N/C oranının artması, atomlar arası kohezyon enerjisini ve latis parametrelerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Tek fazlı WC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> yapılar, için literatürde en stabil (WC<sub>0,75</sub>N<sub>0,25</sub>) birim kafes yapılarından bahsedilmektedir. Ekil 2.3'de 4 W, 3 C ve 1 N atomu içeren kübik ve hegzagonal kafes yapılar, görülmektedir. Çizelge 2.1'de ise tungsten bazlı malzemelerin kristalografik özellikleri verilmiştir [2,3].



ekil 2.3: WC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> filmi kübik ve hegzagonal kafes yapılar, [2].

Çizelge 2.1: Tungsten bazlı malzemelerin kristalografik özellikleri [3].

Malzeme	Kristal yapı,	Latis parametresi (Å)	Prototip
-WC	Hegzagonal	$a = 2,9062$ $c = 2,8378$	WC
-W <sub>2</sub> C	Hegzagonal	$a = 2,99$ $c = 4,73$	CdI <sub>2</sub>
-WC <sub>1-x</sub>	Kübik	$a = 4,236$	NaCl
-WN	Hegzagonal	$a = 2,893$ $c = ,826$	WC
-W <sub>2</sub> N	Kübik	$a = 4,124$	Mo <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
WC <sub>0,875</sub> N <sub>0,125</sub>	Hegzagonal	$a = 2,926$ $c = 2,836$	
WC <sub>0,75</sub> C <sub>0,25</sub>	Hegzagonal	$a = 2,919$ $c = 2,843$	

Tungsten karbonitrür kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri üzerine yapılmı, çalışmalar literatürde oldukça sınırlıdır. PVD ve CVD kaplama yöntemleri ile üretilen WCN kaplamaların mekanik ve elektriksel özellikleri üzerine

ara tirmalar son birkaç y,lda h,zland,r,lm, ve kaplaman,n mikro elektronik devrelerde yüksek s,cakl,klarda bile silisyum plakalarda bak,r difüzyonunu engelleme yetene i ke fedilmi tir [1].

Soo Hyun Kim ve arkada lar, 313 °C'de WF<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>, TEB (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B (triethyl boron) kullan,larak ALD (Atomic Layer Deposition) yöntemiyle Si plaka üzerine WN<sub>x</sub>C<sub>y</sub> filmini biriktirmi lerdir. Filmlerin kal,nl,klar,n,, dirençlerini, yo unluklar,n, kimyasal analizini ve mikro yap,lar,n,n incelemi , difüzyon bariyer özelliklerini incelemek ad,na 12 nm WCN üzerine 100 nm kal,nl, ,nda Cu biriktirilen yap,y, 30 dk boyunca 500 - 750 °C s,cakl,klar aras,nda tavlayarak bu numuneleri da lama testlerine tabi tutmu lard,r. Karakterizasyon sonuçlar,na göre WN<sub>x</sub>C<sub>y</sub> filminin 350 µ -cm dirence ve 15,4 g/cm<sup>3</sup> yo unlu a sahip oldu u görülmü , film kompozisyonu W, C, N s,ras,yla 48, 32 ve 20 % olarak ölçülmü tür. TEM analizleri sonucunda latis parametreleri -WC<sub>1-x</sub> ve -W<sub>2</sub>N yap,lar,ndan ikisine de yak,n olan yüzey merkezli kübik fazda e eksenli taneleri içeren bir film elde edildi i görülmü , filmin 700 °C'e ye kadar nanokristalin yap,s,n, korudu u ancak 700 °C sonrası, s,cakl,klarda basit hegzagonal -WC yap,lar,n,n olu tu u ve -W<sub>2</sub>N yap,lar,n,n kayboldu u görülmü tür. Tavlama s,cakl, , 800 °C'e ç,kar,ld, ,nda ise nanokristalin yap,n,n bozuldu u, kaplama kal,nl, ,n,n dü tü ü ve yap,da hacim merkezli kübik iri taneli W ile birlikte küçük taneli hegzagonal -W<sub>2</sub>C ve -WC görülmü tür. Bu de i ikli e sebep olarak da s,cakl, ,n yükselmesiyle birlikte yap,dan azotun kaybolmas, rapor etmi lerdir. 12nm kal,nl,ta tungsten karbonitrür filminin XRD sonuçlar,na göre 700 °C'de bak,r silikat piki olu turdu u yani 700 °C s,cakl, a kadar bak,r difüzyonunu engelledi i, 12 nm ALD TaN 600 °C, 20 nm ALD TiN 650 °C gibi literatürde yer alan di er ALD çal, malar,na k,yasla WN<sub>x</sub>C<sub>y</sub> filminin daha ba ar,l, oldu u sonucuna var,lm, t,r [4].

Silisyum yar, iletkenlerinde bak,r difüzyonunu engellemek amaçl, tungsten karbonitrür çal, malar,ndan bir di eri de metal-organik CVD yöntemi ile yap,lm, t,r. Dojun Kim ve arkada lar, taraf,ndan bu yöntemde NH<sub>3</sub> varl, ,nda tungsten piperidylhidrazido (Cl<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)W(N-pip)) kompleksi kullan,larak silisyum plaka üzerine WN<sub>x</sub>C<sub>y</sub> kaplanm, t,r. Yap,lan analiz sonuçlar,na göre NH<sub>3</sub> ile birlikte biriktirme yap,ld, ,nda XRD sonuçlar,na göre 300 ó 450 °C s,cakl,klar aras,nda mikro yap,n,n amorf oldu u görülmü tür. NH<sub>3</sub> varl, ,nda 300 ó 700 °C s,cakl,klar, aras,nda yap,lan biriktirme boyunca NH<sub>3</sub> olmayanlara nazaran kimyasal



kompozisyonda azot miktar, artarken karbon miktar, n, n azald, , görülmü tür. 400 °C s, cakl, klarda W birincil olarak C ve N ile ba yapm, t, r ancak dü ük biriktirme s, cakl, klar, nda W-O ba lar, n, n a ikar oldu u ve amorf faz, n içerisinde WO<sub>3</sub> ekinde oldu u görülmü tür. Tungstenin yap, lan XPS analiz sonuçlar, na göre WN<sub>x</sub> ve WC<sub>x</sub> fazlar, n, n kar, , m, olarak ya da WN<sub>x</sub>C<sub>y</sub> tek faz yap, nda bulundu u görülmü tür. NH<sub>3</sub> varl, , nda filmlerin büyüme h, z, 300 °CØ de 0,6 Å/dk, 600 °CØ de 4,2 Å/dk olarak hesaplanm, , 600 °CØ den yüksek s, cakl, klarda öncül gazda gerçekleşen en muhtemel reaksiyonlar sonucu film büyüme h, z, n, n dü tü ü gözlemlenmi tir. 700 °C s, cakl, klarda yap, lan çal, mada ise WC<sub>x</sub> ile birlikte yap, da karbon amorf faz, tespit edilmi tir. Çal, mada film direncinin de i mesine neden olacak muhtemel faktörler tane s, n, r, yo unlu u, film mikro yap, s,, kimyasal ba ve film kal, nl, , olarak belirlenmi tir [5].

Çal, mada NH<sub>3</sub> ilavesi olmadan üretilen filmin yüzey pürüzlülü ü 0,99 nm olarak bulunurken, s, cakl, k 600 °CØ ye ç, kt, , nda yüzey pürüzlülü ü 17,17 nm olarak ölçülmü tür. NH<sub>3</sub> varl, , nda üretilen filmin yüzey pürüzlülü ü s, cakl, k 300 °C iken 0,81 nm olup, 600 °CØ de pürüzlülük 1,28 nm olarak belirlenmi tir. Yap, lan deneyler sonucunda yap, daki azot daha pürüzsüz bir film elde edilmesine sebebiyet verirken s, cakl, , n 600 °CØ ye ç, kmas, ile pürüzlük artm, , bunun nedeni ise tane boyutunun ve kristalinitenin artmas, olarak belirtilmi tir. Yüksek s, cakl, klarda pürüzlülü ün artmas, n, n bir ba ka nedeni ise s, cakl, kla birlikte difüzyonun kolaylaşmas, olarak rapor edilmi , amorf yap, larda pürüzlülü ün daha az oldu u literatür ile ayr, ca desteklenmi tir. Filmlerin elektrik dirençlerine bak, ld, , nda 300 °CØ de biriktirilen filmlerin direnci 290 µ cm olarak tespit edilmi , s, cakl, k dü tükçe film direncinin dü tü ü, NH<sub>3</sub> kullan, lmayan deneylere k, yasla film dirençlerinin daha yüksek oldu u belirlenmi tir. Üzerine Cu biriktirilen 20 nm kal, nl, , nda WN<sub>x</sub>C<sub>y</sub> filmi s, cakl, kla N<sub>2</sub> ortam, nda difüzyon bariyer testine tabi tutulmu , elde edilen sonuçlarda 500 °CØ de 30 dk çal, ma artlar, nda Cu/WN<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/Si bütünlü ünün bozulmad, , tespit edilmi tir [5].

Soo In Kim ve Chang Woo Lee RF manyetik alanda s, çatma yöntemiyle W (% 99,99), WC (% 99,95) hedef malzemeleri kullanarak sabit 3 mTorr toplam reaktör bas, nc, alt, nda 0-2 sccm aras, azot ak, h, zlar, nda deneyler yaparak azotun WC yap, s, na girmesi ile elektriksel ve yap, sal özelliklere etkisini ara t, rm, lard, r. WCN filminin direncini ve yap, s, n, de i ken tavlama ve azot konsantrasyonlar, nda

inceleyip Cu/WCN/Si ara yüzeyinin difüzyon bariyer özelliklerini de i en azot konsantrasyonlar,nda ve s,cakl,klarda ayr,ca incelemi lerdir. Yap,lan çal, mada azot ak, , ve s,cakl,k artt,kça film direncinin dü tü ü sonucuna var,lm, t,r. Artan tavlama s,cakl,klar,nda WCN filmlerini XRD yöntemiyle yap,lan faz analizi sonuçlar,na göre 0 sccm N<sub>2</sub> ak, h,z,nda biriktirilen WC filminin XRD sonuçlar,nda 800 °C s,cakl,кта Si<sub>2</sub>W pikleri görülürken, 1,5 sccm N<sub>2</sub> ak, h,zlar,nda biriktirilen WCN filmde difüzyon dayan,m,n,n 1000 °C s,cakl,klara kadar ç,kt, , görülmü tür. Termal buharla t,rma ile Cu biriktirilm Cu/W-C-N filmi s,cakl, a maruz kald, ,nda ise 850 °C'de bak,r atomlar,n,n Si plakaya yay,l,m,n,n gerçekleşti i rapor edilmi tir [1].

Qi Xie ve arkadaş lar, Si (100) plaka üzerine manyetik alanda s,çratma yöntemi ile 10 nm kal,nl, ,nda W, WC ve WCN filmlerini W ve C hedef malzemeleri kullan,larak biriktirilm lerdir. WCN filmlerini Ar/N<sub>2</sub> 4:1 oranl, reaktif ortamda elde etmi lerdir. Yap,lan çal, malarda kaplamalar,n tabaka dirençlerini s,ras, ile W, WC, WCN, 38 µ cm, 246 µ cm ve 225 µ cm olarak ölçülmü , üzerine 100 nm Cu kaplanan Cu/WCN/Si yap,s, tavlamaya tabi tutuldu unda 850 °C s,cakl,klarda Cu difüzyonunun gerekletini görmü lerdir. XRD sonuçlar,na göre WN ve WCN yap,lar,n,n tungstene göre oksidasyon dirençlerinin daha yüksek oldu u tespit edilmi tir. Qi Xie ve arkadaş lar, ayr,ca her ne kadar kal,n kaplamalarda görülse de tavlama sonucunda yap,da ikizlenmelerin oldu u ve tane s,n,r, formunun de i tini görmü lerdir. Yapt,klar, çal, mada ikizlenme ve tane s,n,r, formunun sistem enerjisini dü ürmek için gerçekletii, ikizlenme yapan tane s,n,rlar,n,n normal tane s,n,rlar,ndan çok daha dü ük enerjili oldu u ve buna neden olan etkenlerin ise yüzey/ara yüzey enerjisi, tane s,n,r, enerji ve ekil de i tirme enerjisi (strain energy) oldu u belirtilmi tir. WC ve W üzerindeki bak,rlarda s,cakl,kla birlikte gerilim azalmas, görülmü bu durum ikizlenme ile ilikendirilm tir. Tavlama s,ras,nda yap,da var olan bo luklar,n yüksek enerjili pozisyonlar,ndan dü ük enerjili pozisyonlara difüze olduklar, yani bo luklar,n ikizlenme yo unlu unun en çok oldu u tane s,n,rlar,na kayd,klar,n, ayr,ca rapor etmi lerdir [6].

R. Ospina ve arkadaş lar, ark say,lar,n, artt,r,larak katodik ark buhar biriktirme yöntemi ile çelik yüzey üzerine WCN filmleri biriktirilm lerdir. Hedef malzeme olarak WC, reaktif gaz olarak da azot kullanm, lard,r. Yap,lan çal, malarda XRD sonuçlar,na göre 2 ark sonucunda kaplama olu mad, ,, 3 ark sonucunda W<sub>2</sub>C, W ve W<sub>2</sub>(CO) fazlar,n,n olu tu u ve 3 ark sonuncunda ise W, W(O,C) ile birlikte

hegzagonal  $-WC_n$  fazlar,  $n$  olu tu u görülmü tür. Ark say,  $s$ ,  $n$ ,  $n$  artmas, yeni fazlar olu turmakla kalmam, , kristalografik yönelimleri de de i tirerek kristaliniteyi artt,  $r$ ,  $t$ ,  $r$ . XRD sonuçlar,  $n$ da görülen geni piklenmeler referans al,  $n$ arak tane boyutunun dü mesinden veya kristallerdeki düzensiz gerilimlerden kaynakl, olarak kaplaman,  $n$  amorf  $t$ ,  $n$  a i aret etmi tir. Çal, mada yap,  $n$ ,  $n$  % 38 $n$ in amorf oldu u yani amorf ve kristalin kar, ,  $k$  kompozit yap,  $n$ da kaplamalar,  $n$  elde edildi i rapor edilmi tir. EDS analizi sonucu 2, 3 ve 4 ark atma sonucu kaplamalardaki kimyasal konsantrasyon (% At)  $s$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $y$ ,  $l$ ,  $W = 13,29 - 59,43$ ,  $C = 5,23 - 24,56$ ,  $N = 0,27 - 5,7$ ,  $O = 2,94 - 4,71$ ,  $Fe = 42,67 - 0,28$  olarak de i ti i, azot yüzdesi karbona  $k$ ,  $y$ ,  $s$ la çok dü ük oldu u için ise  $WC_n$  latis parametresinin  $WC$  taraf,  $n$  a yatk,  $n$  oldu u sonucuna var,  $l$ ,  $m$ ,  $t$ ,  $r$  [7].

Gerilim kaynakl, tercihli yönlenme ve faz dönü ümü mikro elektronik cihazlarda difüzyon, kesici-delici tak,  $m$ larda a ,  $n$ ma ve kimyasal da lanma  $h$ ,  $z$ , gibi özellikleri belirlemede büyük rol oynar. Bu tercihli yönlenmeye taban malzeme  $s$ ,  $c$ ,  $a$ ,  $k$ l, ,, bombard, man parçac,  $k$ lar,  $n$ ,  $n$  enerjisi ve ak,  $s$ ,  $n$ , manyetik alan gücü,  $k$ ,  $s$ ,  $m$ i bas,  $n$ ç ve ortam gaz,  $n$ ,  $n$  çe idi gibi s,  $ç$ ratma parametreleri taraf,  $n$ dan etkilenebilir [10]. Y. D. Su ve arkada lar, reaktif do ru ak,  $m$  manyetik alanda s,  $ç$ ratma yöntemini kullanarak Si (100) plaka üzerine W (% 99,95) hedef malzemesi kullanarak Ar (% 99,999),  $CH_4$  (% 99,95),  $N_2$  (% 99,99) atmosferinde tungsten karbonitrür filmlerini biriktirmi lerdir. Ürettikleri filmlerde taban malzeme  $s$ ,  $c$ ,  $a$ ,  $k$ l,  $n$ , 500 °C, hedef malzemeye uygulanan ak,  $m$ , 0,25 A, gaz bas,  $n$ c,  $n$ , 1,0 Pa olarak sabitleyerek 120 dk biriktirme süresince 1,5  $\mu$ m kal,  $n$ l,  $n$ da filmler elde etmi lerdir. Gaz ak,  $h$ ,  $z$ lar,  $n$ ,  $n$  Ar (20 sccm),  $CH_4$  (20 sccm),  $N_2$  (3 sccm) olarak belirlenen deneylerde de i en bias voltajlar, ile birlikte filmlerde meydana gelen stres yüklü tercihli yönlenme ve faz dönü ümleri irdelenmi tir. Daha önceki çal, malar da referans al,  $n$ arak film büyümesinde tercihli yönlenmenin ekil de i tirme ve yüzey enerjisi aras,  $n$ daki rekabetten kaynakl, oldu u belirlenmi tir. Malzemede olu an sekil de i tirme enerjisindeki azalman,  $n$  (strain energy) faz dönü ümlerine neden oldu u görülmü tür. XRD sonuçlar,  $n$ a göre yap,  $n$ larda  $WC_n$  kristallerine ili kin piklere rastlanmad, , ve N atomlar,  $n$ ,  $n$  ço u ara yer atomlar, olarak  $WC$  kristallerinde bulundu u belirtilerek çökelen bir  $WC_n$  faz, görülmemi tir. Yap,  $n$ lan çal, mada artan bias voltaj, ile birlikte kübik  $-WC_xN_y$  yap,  $s$ ,  $n$ ,  $n$  hegzagonal  $-WC_xN_y$  yap,  $s$ ,  $n$ ,  $n$  dönü tü ü görülmü  $CN_x$  gibi amorf bir faz içermeyen kristalin yap,  $n$ da kaplamalar

elde edilmi tir. Bias voltaj,n,n artmas,yla film yüzeylerine etki eden bombard,man miktar, artarak filmde olu an iç gerilmelerin artmas,na neden olmaktadır. Çal, mada gerilim kaynaklı, tercihli yönlenme ve faz dönü üümü sistem enerjisini dü ürmek ile ili kilendirilmi tir [8].

Y. D. Su ve arkadaş lar, stres kaynaklı, tercihli yönlenme ve faz analizi çal, mas,n,n akabinde elde edilen  $WC_xN_y$  filmlerini  $800\text{ }^\circ\text{C}$ de 120 dk,  $2 \times 10^{-4}$  Pa vakumda tavlama, p de i en bias voltaj, ve tavlama,n mekanik özellikler üzerindeki etkilerini ara t,rm, lard,r. XPS analizleri sonucu kimyasal kompozisyonun W, C ve N s,rayla ~50, ~39, ~11 % At oldu u görülmü tür. Yap,lan XRD analizi sonuçlar,na göre tavlama,n önceki veriler ile k,yasland, ,nda tavlama sonrası, XRD pik geniliklerinde nanokristalizasyon ve tane büyümesi kaynaklı, yakla ,k % 50 daralma oldu u belirtilmi tir. Y. D. Su ve arkadaş lar, bu çal, mada ayr,ca sertlik art, ,n, faz de i imi ile ili kilendirmilerdir. Bir malzemenin sert olmas,, yük alt,nda hacim de i imini kar ,layabilmesi için Bulk Modülünün (B), ayn, zamanda farklı, do rultularda da deforme olmamas, için de kayma modülünün (G) yüksek olmas, gerekti i belirtilmi , literatür ara t,rmalar,na ve  $-WC_xN_y$  fazlar,n,n bulk modüllerinin e it oldu u bu nedenle sertlikte önemli etkenin kayma modülü (G) oldu u sonucuna var,lm, t,r.  $-WC_xN_y$  kayma modülü  $-WC_xN_y$  kayma modülünden yüksek oldu undan hegzagonal faz,n sertli inin kübik faz,n sertli inden yüksek oldu u sonucuna var,lm, t,r. Numunelerin tavlama sonrası, XPS sonuçlar,na bak,ld, ,nda ise s,caklı,k art,m, ile birlikte yap,dan azot kaybedildi i rapor edilmi tir [2].

Vieira ve arkadaş lar, taraf,ndan Fe, Co, Pd, Cr, Ti, Ni vb gibi metalik veya Si gibi metalik olmayan elementlerin s,çratma ile biriktirilen W-C/N filmlerinin yap,lar,na etkileri incelenmi tir. Yap,n,n amorf ya da kristalin olmas,nda kat,lacak elementin ana elementle aralar,ndaki atom çaplar, fark, ve 3. elementin periyodik tablodaki yerinin etkili oldu u belirtilmi , 3. element periyodik tabloda soldan sa a ve sa a ,dan yukarı,ya gittikçe yap,y, amorf la t,rd, , belirtilmi tir. Yap,n,n amorf la mas,n, sa layan bir ba ka etkenin ise 3. elementin azot ve karbona olan afinitesi olarak belirtilmi , Ti % 50 eklemelere kadar kristalin yap,y, bozmazken silisyumun karbon ve azota afinitesi titanyumdan daha fazla oldu undan % 15 Si eklemenin yap,da amorf la maya neden oldu u rapor edilmi tir. 3. elementin oran,n,n artmas,n,n da ayriyeten amorf la maya sebep oldu u sonucuna var,lm, t,r. Çal, mada

yapıya giren metalik olmayan elementlerin sertliği arttırdı, belirtilmiştir. Buna örnek olarak da Rebholdz ve arkadaşları tarafından yapılan ve % 8 C - % 3 N içeren yapıda yüksek sertlik elde edildiği halde % 18 fraksiyonundan sonra sertliğinde önemli çalınmay, örnek olarak göstermektedir. Viera ve arkadaşları, çalınmasında belirli bir konsantrasyon derinden sonra yapı, anizotropik olarak gerildiğinden sertlikte düşüşler gözlenmiştir, amorf yapılarında W arttı, kça sertliğinde arttı, ve kristalin yapıların sertliklerinin amorf yapılarla kıyasla daha fazla olduğu rapor edilmiştir [9].

C.W. Chu ve arkadaşları tarafından tungsten karbür sermet matkap ucuna reaktif doruak, manyetik alanda sçratma yöntemiyle Cr, Cr<sub>2</sub>N ve CrWCN kaplanmıştır, bu kaplamalar daha sonra tribolojik özellikleri bakımından incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda Cr, Cr<sub>2</sub>N ve CrWCN kaplamalar arasında en yüksek sertliğe ve en yüksek aşınma direncine sahip kaplamanın CrWCN kaplama olduğu rapor edilmiştir. Sertlik değerleri sırasıyla CrWCN = 25 GPa, Cr<sub>2</sub>N = 18 GPa, Cr = 8 GPa olarak elde edilmiştir, CrWCN kaplanma malzemelerin ömrünün kaplanmamalazmeden 5 - 6 kat daha uzun (24000 delik açma) olduğu deneyler sonucu elde edilmiştir. CrWCN kaplamada ayrıca en düşük sürtünme katsayısı elde edilirken, 2,9 nm ile en az yüzey pürüzlülüğü bu kaplamada sağlanmıştır [10].

M. Gubisch ve arkadaşları, Si plaka üzerine sçratma yöntemiyle W, WC, WC<sub>1-x</sub>, W<sub>2</sub>C fazlar, baskın filmleri biriktirmektedir. Çalınmada artan azot konsantrasyonu ile birlikte yapıda W<sub>2</sub>N fazının oluşması beklense de üretilen filmlerde XRD sonuçlarına göre azot piki çalınmam, ancak kimyasal analiz sonucu WC filmlerinin ~ % 12 oranında azot içerdiği görülmüştür. Yapılan deney sonuçlarına göre RF manyetik alanda sçratma yöntemi ile üretilen W<sub>2</sub>C filmlerde düşük sertlik (11 GPa) ve elastik modülü (260 GPa) ile birlikte en yüksek yüzey pürüzlülüğü RMS = 3,5 nm elde edilmiştir. Bias olmadan manyetik alanda sçratma ile üretilen WC<sub>1-x</sub> filmlerde sertlik 11 GPa ölçülürken, elastik modülü ve yüzey pürüzlülüğü 600 GPa ve RMS = 1,2 nm olarak ölçülmüştür. Bias olmadan manyetik alanda sçratma yöntemiyle üretilen WC filmlerinde ise en yüksek sertlik olan 29 GPa, en düşük sürtünme katsayısı (0,19) ve en düşük yüzey pürüzlülüğü RMS = 0.5 nm elde edilmiştir. En düşük sertlik ve batma modülü saf tungstende elde edilmiştir. Yapılan çalınmada içerikteki karbon oranı arttı, kça yapıların sertliği ve elastik modülünün arttı, belirtilip, yüzey pürüzlülüğü artınca ve tane yapısı küçülünce de plastisite indeksinin

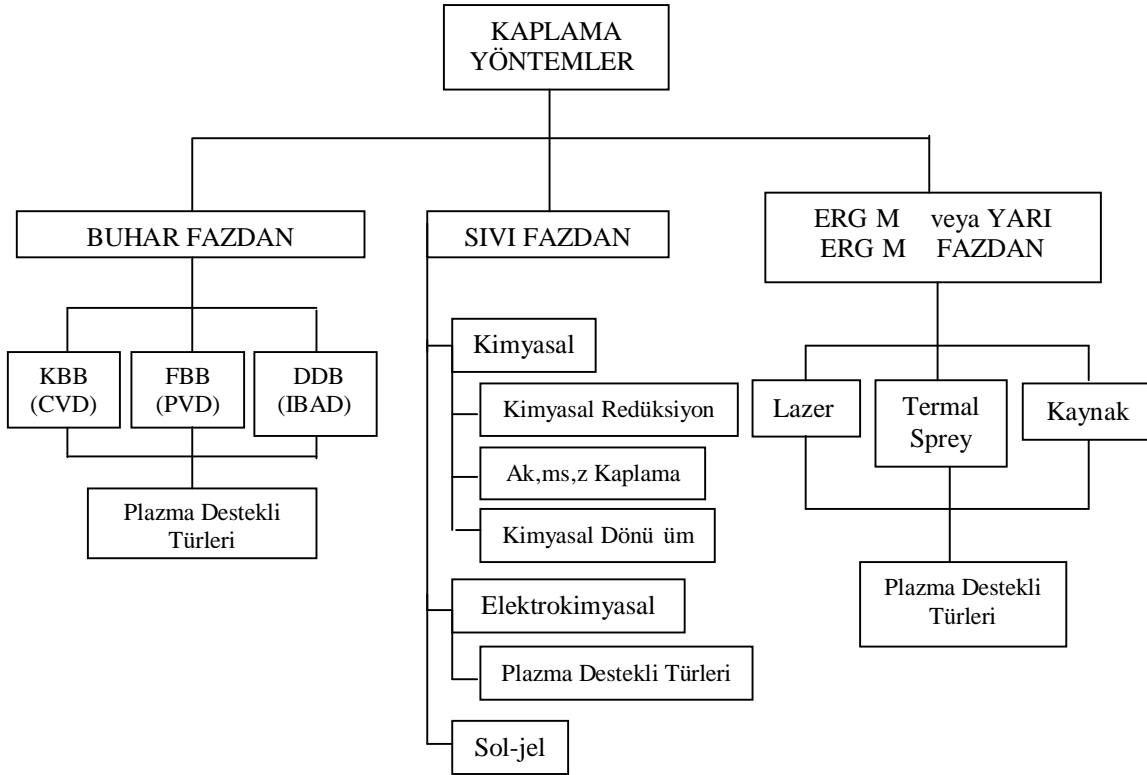
art, p sertli in dü tü ü belirtilmi tir. En yüksek sertli in WCøde görülmesinin nedenlerinden birinin yap, da bulunan azot oldu u rapor edilmi tir [11].

Polcar T ve arkada lar, manyetik alanda s, çatma yöntemini kullanarak yüksek h, z çeli i yüzeyler üzerine sisteme beslenen % 5 - % 55 aras, de i en azot oranlar, yla kal, nl, klar, 2,5 ile 1,45 µm aras, nda olan tungsten nitrür filmleri biriktirmi ve 30 - 58 % At aras, nda de i en oranlarda azot içeren kaplamalar, n yap,, sertlik, sürtünme ve a , nma özelliklerini incelemi lerdir. Yap, lan çal, malarda dü ük azot konsantrasyonlar, nda -W, orta azot konsantrasyonlar, nda (% 12 - % 15) -W ve % 30ødan yüksek konsantrasyonlarda da -W<sub>2</sub>N fazlar, n, n olu tu u görülmü tür. Kaplamalar, n sertliklerinin de 29 GPaødan 39 GPaøya, elastik modüllerinin ise 300 GPaødan 390 GPaølara ç, kt, , görülmü tür. Polcar T ve arkada lar, ayr, ca azot atomlar, n, n matriste ara yer pozisyonlar, na girerek latisi geni letti i ve azotun bu davran, , n, n kaplamada sertli i artt, ran basma gerilmelerinin yo unla mas, na neden oldu unu belirtmi tir. Azot konsantrasyonun fazla artmas, ile birlikte malzemede de i en faz yap, s, ve tercihli yönlenmelerin basma gerilmelerini azalt, p sertlikte dü meye neden oldu u, kohezyon ve adhezyonun artan N konsantrasyonuna ba l, lineer olarak artt, , belirtilmi tir. Polcar ve arkada lar, taraf, ndan yap, lan çal, malarda a , nma h, z, ve sürtünme katsay, s, % 12 At azot konsantrasyonunda en fazla, % 55 At konsantrasyonunda en az de ere ula t, , belirlenmi lerdir. Sürtünme katsay, s, n, n 0,61øden 0,40øa dü tü ü, a , nma h, z, n, n ise  $2,25 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm de erinden  $0,09 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm de erine dü tü ü rapor edilmi tir. A , nma testleri s, ras, nda ara yüzeyde olu an, a , nmay, ve sürtünme katsay, s, n, artt, ran ve azaltan W<sub>3</sub>O yap, lar, n, n olu tu undan bahsedilmi tir. Ara yüzeyde olu an bu tungsten oksit yo unlu u tungsten nitrürden çok daha dü ük oldu undan a , nma s, ras, nda plastik deformasyona u rayarak dü ük azot içeren kaplamalarda a , nmay, artt, rd, , ndan bahsedilmi tir. Yüksek azot içeren kaplamalarda ise ara yüzeyde olu an tungsten oksit partikülleri artt, , ndan üç gövdeli a , nma modeli olu tu u ve bu tabaka kal, nla t, kça a , nma s, ras, nda bas, nc, azalt, p a , nma h, z, n, dü ürdü ü belirtilmi tir [12].

### 3. YÜZEY KAPLAMA YÖNTEMLER

Günümüzde bilindi i üzere tribolojik kaplama teknolojisi h,zla ilerlemektedir. Bunun en büyük nedenlerinden biri ise geçmi te ula ,lmas, uzak olan morfoloji, kompozisyon, yap,, kohezyon, yap, ma gibi kaplama özelliklerinin belirlenebilmesi ve çok çe itli kaplamalar üretmenin yeni kaplama teknikleri ile mümkün olmas,d,r. Geli en kaplama teknikleri son zamanlarda plazma ve iyon bazl, tekniklere olan ilginin ve yönelimin daha da artmas,na neden olmu tur. Esas,nda kaplama yöntemlerinin ço u 80 y,ldan eskiye dayan,r ancak yöntemlerin yüksek ak,m-voltaj destek teknolojisi gerektirmesi, proses kontrolü ve gerekli elektronik altyap, ihtiyac,, plazma kimya-fizik bilgisi ve vakum teknolojisi gerektirdi inden endüstriyel anlamda kaplama teknolojisi belirli bir evreden sonra geli me göstermi tir. Plazma temelli biriktirme teknikleri ise günümüzde bahsi geçen problemlerin ço una çözüm üretmi ve endüstriyel anlamda faydal, yöntemler olarak öne ç,km, t,r [19]

Yüzey kaplama teknikleri kaplanacak olan malzemenin bulundu u fiziksel hale göre günümüzde genel olarak gaz fazdan, s,v, fazlan, ergimi ya da yar, ergimi fazdan ve kat, fazlan olmak üzere 4 ana gruba ayr,l,r. ekil 3.1Øde yüzey kaplama yöntemleri kaplanacak malzemenin bulundu u fiziksel hale göre s,ralanm, t,r. Kat, fazdan yap,lan kaplamalar ince film kategorisine girmedi i için s,ralamaya al,nmam, t,r [19]



**ekil 3.1:** Kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması, [19,20].

Diğer kaplama yöntemlerine nazaran buhar fazından yapılanlar üzerinde en yoğun olarak çalışılan ve bilimsel-teknolojik verilerin en iyi alındığı kaplama yöntemleridir. Endüstride kimya, tekstil, savunma, makine, havacılık, uzay, mikro elektronik sanayinde yoğunlukla talep edilen mekanik, tribolojik, korozyon, sıcaklık dayanımı, ve elektriksel özellikleri yüksek kaplamalar buhar faz yöntemleri ile kolaylıkla üretilebilmektedir. ekil 3.1’de gösterildiği üzere buhar fazından biriktirilen kaplama yöntemleri Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB/CVD), Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB/PVD) ve Iyon Demeti Destekli Biriktirme (DDB/IBAD) üç gruba ayrılmıştır [21].

Metal bazlı, seramik kaplamalar gibi birçok ince film kaplamalar genellikle FBB (PVD) veya KBB (CVD) denen iki bilindik yöntem ile üretilmektedirler. Bu çalışmada bu kapsamında ayrıntılı olarak FBB prosesi anlatılacaktır.



Çizelge 3.1'de ana kaplama yöntemlerinin karakteristik özellikleri görülmektedir.

**Çizelge 3.1:** Farklı kaplama tekniklerinin karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması, [19].

	Buhar Fazdan					S,v, Fazdan		Ergimi veya Yar, Ergimi Fazdan		
	FBB (PVD)	PDFBB (PAPVD)	KBB (CVD)	PDKBB (PACVD)	II	Sol-Jel	Elektro Kaplama	Lazer	Termal Sprey	Kaynak
Biriktirme hızları, (kg/h)	0,5'e kadar	0,2'e kadar	1'e kadar	0,5'e kadar		0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-1	0,1-10	3,0-50
Kaplama kalınlığı, veya i leme derinliği (µm)	0,1-1000	0,1-100	0,5-2000	1-20	0,01-0,5	1-10	10-500	50-2000	50-1000	1000-10000
Bileşenlerin boyutu	Reaksiyon çember boyutu ile sınırlı,					Çözelti banyosu ile sınırlı,		Reaksiyon çember boyutu ile sınırlı, olabilir		
Yüzey veya i leme sıcaklığı, (°C)	50-500	25-500	150-12.000	150-700	50-200	25-1000	25-100	200-2000	100-800	500-1200
Yüzey malzemesi	Metal Seramik Polimer	Metal Seramik	Metal Seramik	Metal Seramik	Metal Seramik Polimer	Metal Seramik Polimer	Metal Seramik Polimer	Metal		
Ön i leme	Mekanik Kimyasal	Mekanik/ Kimyasal yon bom.	Mekanik Kimyasal	Mekanik/ Kimyasal yon bom.	Kimyasal yon bom.	Kum püskürtme Kimyasal temizleme	Kimyasal temizleme ve da lama	Mekanik ve kimyasal temizleme		
i leme sonrası,	Yok	Yok	Yüzey gerilim giderme	Yok	Yok	Yüksek sıcaklık	Yok veya Termal i leme	Yok veya yüzey gerilim giderme		Yok
Kaplama homojenliği	iyi	iyi	Çok iyi	iyi	Line of sight				Çeşitli	Çeşitli
Bağlama mekanizması,	Atomik	Atomik Difüzyon	Atomik	Atomik Difüzyon	Entegral	Yüzey kuvvetleri		Mekanik/kimyasal/ metalürjik		

### 3.1 Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB/PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (FBB) atom veya moleküllerin kat, bir kaynaktan vakum ortam,nda atomizasyonu veya buharla t,r,lmas, ve buharla t,r,lan maddelerin taban malzeme üzerine biriktirilmesi i lemidir. FBB yöntemleri ile elementel metallere, ala ,mlardan, bile iklere ve polimerik malzemelerden biriktirme gerçekleştirilebilmektedir. FBB yöntemleri birkaç angströmden binlerce angströmø kadar geni kaplama kal,nl,klar, elde etmeye imkan sa lamaktadır. Biriktirme h,zlar, 10 - 100 Å/sn aras,nda de i mektedir. FBB yöntemleri ile elde edilen kaplamalar tek tabakal,, çoklu tabakal, ve kal,n özelliklerde üretilebilmektedir [22-25].

Temel olarak kaplama prosesleri ü a amada gerçekleştirilmektedir [22,24].

1. Kaplama malzemesinin buharla t,r,lmas,: Bu i lem için s,çratma veya buharla t,r,ma teknikleri kullan,larak malzemelerden atomlar veya moleküller buharla t,r,l,r. Metalik malzemelerde genellikle buharla t,r,ma teknikleri tercih edilir.
2. Buharla t,r,lan kaplama malzemesinin kaplanacak yüzeye ta ,nmas,: Kaplama malzemesinin buhar ürünleri kaplama olu turmak için altl,k yüzeyine ta ,n,r. Malzeme buhar ürünleri ve proses haznesinde var olan di er gazlar,n k,smi bas,nçlar,ndan dolayı, ta ,nma s,ras,nda moleküller veya atomlar kendi aralar,nda çarp,arak bir miktar buhar ürünü plazma olu turabilir.
3. Altl,k malzeme üzerinde film büyümesi: Kaplama olu turacak atom veya moleküller altl,k yüzeye geldiklerinde çekirdeklenme ve büyüme prosesleri sonucu film olu maktadır. Film geli imi esnas,nda iyon bombard,man, ile sonuç mikro yap,s, ve film özellikleri geli tirilebilmektedir.

Kaplama proseslerinde bu üç a amay, ayr, ayr, kontrol edebilmek çok önemlidir. FBB proseslerinde bu üç a ama ayr, ayr, kontrol edilebilerek film yap,s,, özellikleri ve biriktirme h,zlar,na müdahale edilebilerek geli tirilebilmektedir. Fiziksel buhar biriktirme prosesleri, buhar halindeki kaplama malzemesinin taban malzeme yüzeyine ula ana kadar ortamda bulunan di er moleküllerle çarp,ma ihtimalini en aza indirmek ad,na yüksek vakum alt,nda gerçekleştirilmektedir [22].



malzeme yüzeylerinin bu yöntemle TiN, WC, WN, TiCN, TiAlNi, CrN kaplandığı, literatürde geniş yer tutmaktadır. Bu kaplamalar yüksek aşınma direnci ve sertlik ile birlikte malzemelerde yüksek sıcaklıklarda ve hızlarda çalışabilme, korozyondan koruma ve yağlama ile eminin azalması gibi özellikler getirmiştir. Bu kaplama tekniği geliştikçe ve kaplama çeşitliliği arttıkça üretim yapan şirketler tasarruf yapmış, malzeme ve makinelerden alınan verimler artmış, tır. Verimin ve tasarrufun artmasında önemli etkenlerden birisi makine ve ekipmanların daha hızlı çalışması olarak görülebilir. Kaplama yapılmış kesici-delici-ekil verici takımlar daha hızlı çalışarak çevrim süreleri kısalmış, dolayısıyla birim zamanda daha çok iş yaptıkları, sonucu ortaya çıkmış, tır. Çalışma parçalarında işlem esnasında yıpranma, aşınma, ara yüzeyde kimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Verimin artmasında bir başka nedenle malzemelerde ve ekipmanlarda aşınmanın azalması, dolayısıyla tamirat masraflarının düşmesidir. Son olarak tasarrufun bir başka nedeni, şirketlerin üretim maliyetlerinin ciddi bir kısmının oluşturan kesme ve yağlama sıvılarının kullanılmaması, azalması olarak görülebilir. Birbirine sürtünme yüzeyleri arasında yağlama için kullanılan yağlar ve talaş imalatında yüksek sıcaklık oluşturmaya, kullanılmayan soğutma sıvıları, yeni kaplama çeşitleri ile azaltılabilmektedir [24,27].

### **3.1.1.2 Motorlarda kaplama uygulamaları,**

Yakıt maliyetlerinin öneminin giderek artmasından dolayı, özellikle otomotiv üreticileri hafiflik ve sürtünme konularında, üzerinde son dönemlerde sıkılaşma durmaktadır. Bu durum güç ve performansın yüksek olması gerektiği için motor sporlarında daha da belirginleşmiştir, otomobil üreticileri kaplama teknolojilerinden yararlanmaya başlamışlardır. Motor malzemelerinin aşınmasının azalması için malzeme çidi de değiştirilmiştir ancak valf, piston gibi motor parçalarında ara yüzey yapması, plastik deformasyon, aşınma vb gibi tribolojik problemlerin ortadan kaldırılması için aşınmaya dayanıklı, seramik kaplamalardan yararlanılmaktadır [24].

Kaplama teknolojisinin motor sanayinde önem arz etmesinin bir başka nedeni ise kaplamaların yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi ve sürtünme özelliklerinin üstün olmasıdır. Motorlarda yüksek sıcaklıklar verim için önemli olduğundan kaplamalar sayesinde motorlar daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilmekte, sürtünme kayıpları azaltılmakta ve buna bağlı olarak özellikle egzoz gazlarından sürtünme geri

kazan, m sa lanmaktadır. Ayr, ca motor parçalar, n, n seramik kaplanmas, ile , s, l yal, tkanlı, k özelliklerinden dolayı, so utma sistemlerini küçültmekte ve motor a , r, l, klar, n, dü ürecek maliyeti azaltmaktadır [24,27].

### **3.1.1.3 Kal, plama parçalar, nda kaplama uygulamalar,**

FBB yöntemleri enjeksiyon kal, p parçalar, n, n kaplanmas, nda da kullan, lmaktadır. S, cakl, kla birlikte plastik ve metal malzemelerin kullan, ld, , bu sistemlerde a , nma dolayı, s, yla kay, plar çok maliyetli olmaktadır, bu nedenle servis ömürlerini artt, rmak için kal, p malzemeleri metal nitürler ile kaplanmaktadır. Kaplamalar ayn, zamanda yap, ma ve çarp, lma gibi etkileri ortadan kald, rmakta, temizleme ve ya lama problemlerini azalt, p ortadan kald, rmaktadır [24].

### **3.1.1.4 Dekorasyon amaçl, kaplama uygulamalar,**

Endüstride oyuncaklarda, beyaz e yada, otomobillerde, camlarda, hediyelik e yalarda, gözlüklerde, kalemlerde, saatlerde, kap, kollar, nda, banyo malzemelerinde kullan, ld, , gibi birçok alanda FBB uygulamalar, ndan dekoratif anaçl, yararlan, lmaktadır. Bunarla örnek olarak saat ve gözlük parçalar, n, n TiN kaplama sonucunda elde edilen alt, n rengi örnek verilebilir. Bu kaplamalarla sadece dekoratif bir görüntü sa lanmakla kal, nmaz, ayn, zamanda malzeme yüzey özellikleri de geli tirilmektedir [24,27].

Dekoratif olarak çok geni renkler bu kaplama yöntemleri ile elde edilebilmektedir. Dekoratif ince nitür film kaplamalar, nda hedef malzeme olarak zirkonyum, titanyum, krom, titanyum-alüminyum ala , mlar, ve niyobyum kullan, labilmektedir. Bu kaplamalarda azot, metan ve asetilen gibi reaktif gazlar kullan, larak metal nitür, metal karbür, metal karbonitürler elde edilmekte oksijen kullan, larak da metal oksit ve metal oksinitürler elde edilebilmektedir. Metal - karbür, nitür, karbonitür, oksitnitürler reaktif gaz oranlar, de i imi ve kaplama parametreleri de i imi ile farklı, renk seçenekleri sunmaktadır [24].

### **3.1.1.5 Optik uygulamalar**

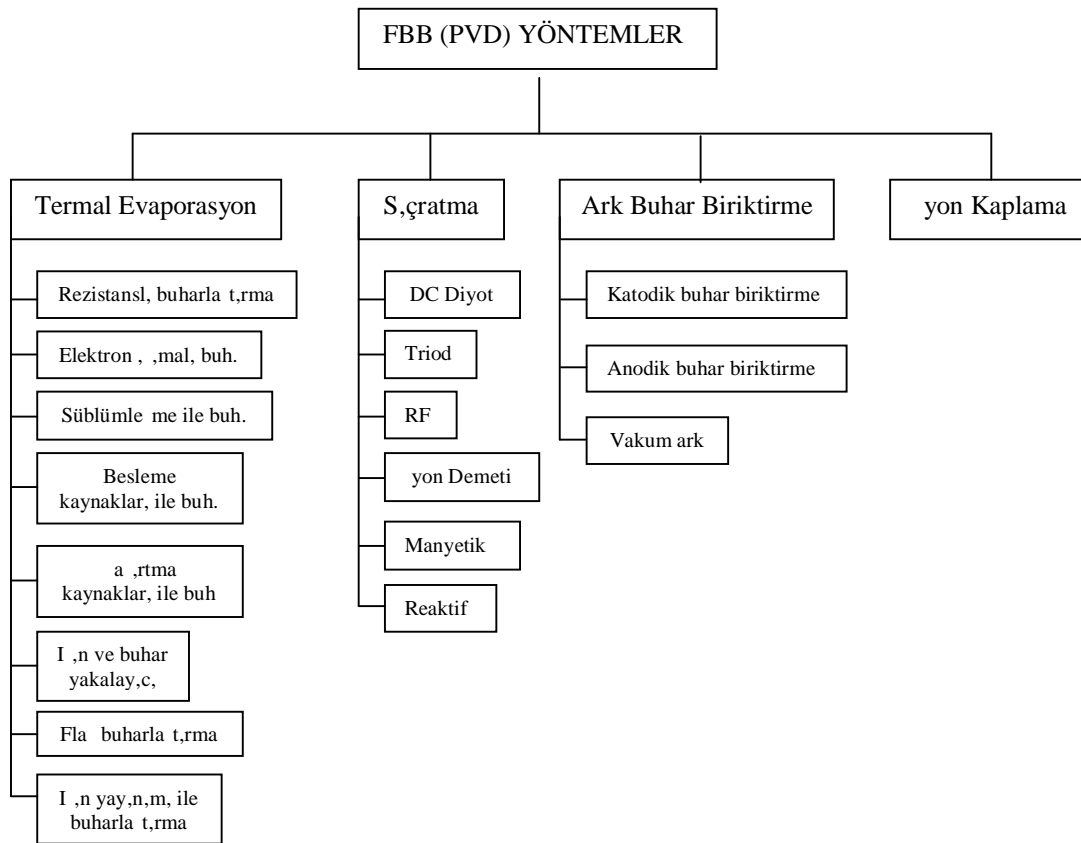
Kaplamalar, n yans, tma ve geçirme özelliklerinden yararlanarak lazer optiklerde, ev ve otomobillerde aynalarda ve camlarda, gözlük camlar, nda ve göz lenslerinde, projektörlerde, kamera lenslerinde ve filtrelerde kullan, lmaktadır [27].

### 3.1.1.6 Elektronik sanayi uygulamalar,

FBB yöntemi ile çok ince, hatasız, çok katmanlı ve lokal kaplamalar yapılabilirden bu yöntemler yarıiletkenlerde, kapasitörlerde, rezistörlerde, transistörlerde, hibrit devrelerde, manyetik teyp ve kayıt disklerinde, difüzyon bariyer uygulamalarında, süper iletken kaplamalarda, güneş pilleri ve kontak parçaları gibi parçalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [24,27].

### 3.1.2 Bazı fiziksel buhar biriktirme yöntemleri

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ekil 3.2'de görüldüğü gibi dörde ayrılırlar. Bunlar termal evaporasyon, sputratma, ark buhar biriktirme ve iyon kaplama yöntemleridir [19,23,25].

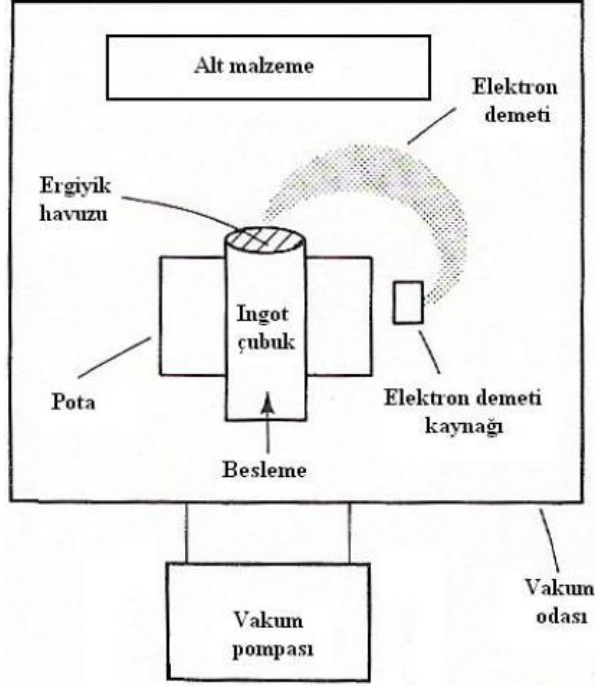


ekil 3.2: Bazı fiziksel buhar biriktirme prosesleri.

#### 3.1.2.1 Vakum evaporasyon (buharla tırma)

Vakum evaporasyon (buharla tırma) malzemenin bir buharla tırma kaynağından geçitli ekilerde sıtılmak suretiyle buharla tırıl, gaz halinde bir taban üzerinde biriktirilmesi i lemidir. Buharla tırma i leminde vakum kullanıldı, ndan gaz

halindeki molekül veya atomlar enerjilerini kaybetmeden alt, k malzemeye do ru ilerleyebilmektedir. Bu yöntemde gaz molekülleri altl, k malzemeye ula ana kadar çarp, ma gerçekleşmez. Vakum ortam, ayn, zamanda kirlili i engelleyen bir özelliktir. Yöntemde vakum de erleri  $10^{-5}$  ile  $10^{-9}$  Torr aras,nda de i mektedir. ekil 3.3de ematik olarak buharla t, rma sistemi görülmektedir [25].



**ekil 3.3:** Temel buharla t, rma ekipman, görüntüsü [19].

Malzeme buharla ma s, cakl, , ve toplam gaz bas, nc, aç, s, ndan dü ünüldü ünde bu i lemler büyük ölçüde s, cakl, a ba l, i lemlerdir. Örne in rezistansl, , s, t, c, larda s, cakl, k çok yüksek de ilken yeterli gaz bas, nçlar, elde edilebilmektedir. Refrakter malzemelerin buharla t, r, lmas, için yüksek s, cakl, klara ihtiyaç duyuldu undan odaklanm, elektron , mal, buharla t, rma yöntemleri kullan, lmaktad, r. Buharla t, rma tekni inde tanecik enerjileri di er FBB proseslerine nazaran 0,2 - 0,3 eV aras,nda de i erek dü ük enerjilidir [24].

Sistemin avantajlar, [25]

- Yüksek safl, kta malzeme buharla t, r, lan kaynaktan yüksek safl, klarda filmler elde edilmektedir. De i ik safl, klarda kaynak malzemeler de kullan, labilir
- Yüksek buharla t, rma h, zlar, elde dilmektedir.
- Biriktirme görüntüleme ve kontrolü kolayd, r
- Kal, nt, gaz ve buharlar kolayl, kla sistemde tespit edilir.

Sistemin dezavantajlar, [25]

- Birçok ala ,m buharla t,rma yönteminde kullan,l,r ancak biriktirmeler zorlukla yap,l,r.
- Karma ,k yüzeylerde dü ük yüzey kaplama, fikstür ve kal,nl,klarda homojensizlik olabilmektedir.
- Kaynaklar, kullan,m, di erlerine nazaran zayıf,r.

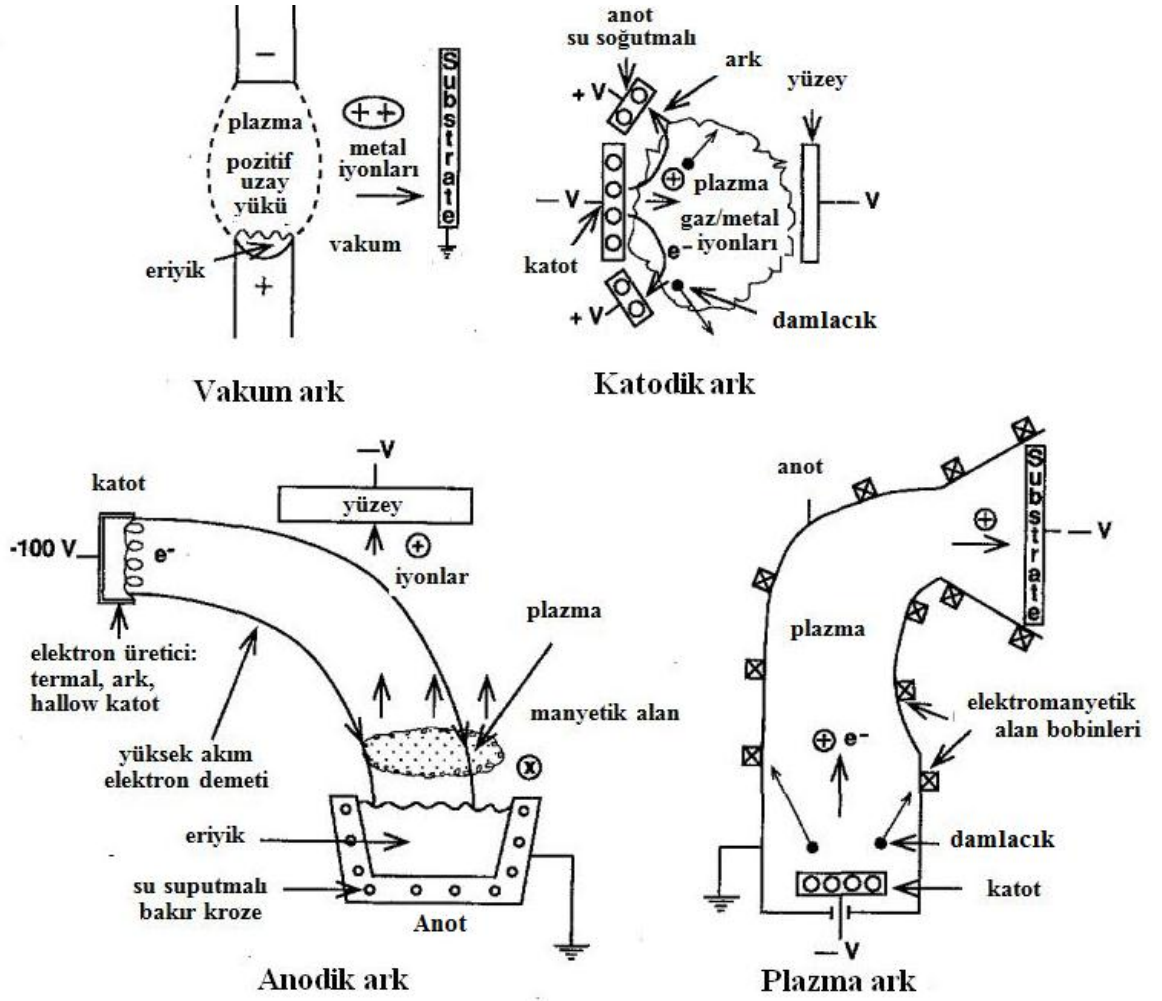
### 3.1.2.2 Ark buhar biriktirme

Ark buhar biriktirme yönteminde dü ük gaz bas,nc,nda anot veya katottan dü ük voltaj ve yüksek ak,mda olu turulan arklar sayesinde buhar olu turulur. Ark buhar biriktirme yöntemlerinden en çok kullan,lan yöntem katodik ark buhar biriktirmedir. Bu yöntemde katot üzerine çarpt,r,lan yüksek ak,m yo unluklu arklar sayesinde lokal ,s,nma ve buharla ma sa lamaktadır. Üretilen arklar rastgele veya yönlendirilerek kullan,labilir. Birçok katodik ark biriktirmede kaplama alan,n, geni letmek için birden fazla katot kullan,lmaktadır. Anodik ark buhar biriktirme yönteminde ise elektronlar anodu eritir ve buharla t,r,r. Anodik ark için gerekli elektronlar s,cak hallow katot, termo-elektron f,rlat,c, flaman veya iyon bombard,man, gibi kaynaklardan üretilmektedir. Bu yöntemde düzenin elektron demeti termal buharla t,rma sistemi ile benzerlik gösterdi i söylenebilir. Bu iki yöntem d ,nda vakum arkta ise elektrotlar birbirine daha yak,nd,r ve iki elektrot aras,nda pozitif yük olu turulur. Olu turulan yük pozitif yüklü iyonlar,n enerji seviyelerini artt,r,r [25].

Ark buharla t,rmada buharla t,r,lan atomlar yüksek yo unluklu elektron bulutunun içinden geçerler ve iyonize olurlar. Film-iyon denilen bu yap,lar,n dü ük gaz bas,nc, alt,nda elektrik alan sayesinde ivmelendirilerek enerjileri artt,r,l,r. ayet iyonlar,n bir k,sm, reaktif bile enlere ait ise nitrür, karbür gibi bile ik yap,lar biriktirilir. ekil 3.4'de ematik olarak ark buhar biriktirme çe itleri görülmektedir [25].

Katodik ark buhar biriktirme yöntemi di er ark biriktirme yöntemlerine göre daha s,k kullan,lan yöntemdir ancak bu yöntemde ark sonucu üretilen plazmada elektronlar, iyonlar, nötral buhar atomlar, ile birlikte damlac,k ekinde droplet veya makro ad, verilen yap,lar da bulunur. Bu dropletler film yap,s,nda i kinlikler ve delikler olu turur. Baz, sistemlerde elektromanyetik tutucular olan plazma kanallar, (plazma duct) kullan,larak bu dropletlerin filme etkileri azalt,lmaktadır [28].





ekil 3.4: Ark buharla t,rma yöntemleri [25].

Anodik ark avantajlar, [25]

- Film-iyon olu umu iyon enerjilerini arttı,r,r.
- Buharla t,rma h,zlar, yüksektir.
- Ark plazma reaktif türleri aktive ederek daha da reaktif olmalar,n, sa lar.
- Droplet olu maz.

Katodik ark avantajlar, [25]

- Film-iyon olu umu iyon enerjilerini arttı,r,r.
- Ark plazma reaktif türleri aktive ederek daha da reaktif olmalar,n, sa lar.
- Ala ,mlar h,zl, bir ekilde buharla t,r,l,r.
- Sistemde kat, kaynak kullan,m, efektif kullan,m, arttı,r,r.

Anodik ark dezavantajlar, [25]

- Yüksek ,s, yüklemeleri

- Ergimi kaynakta konumlandırma problemi

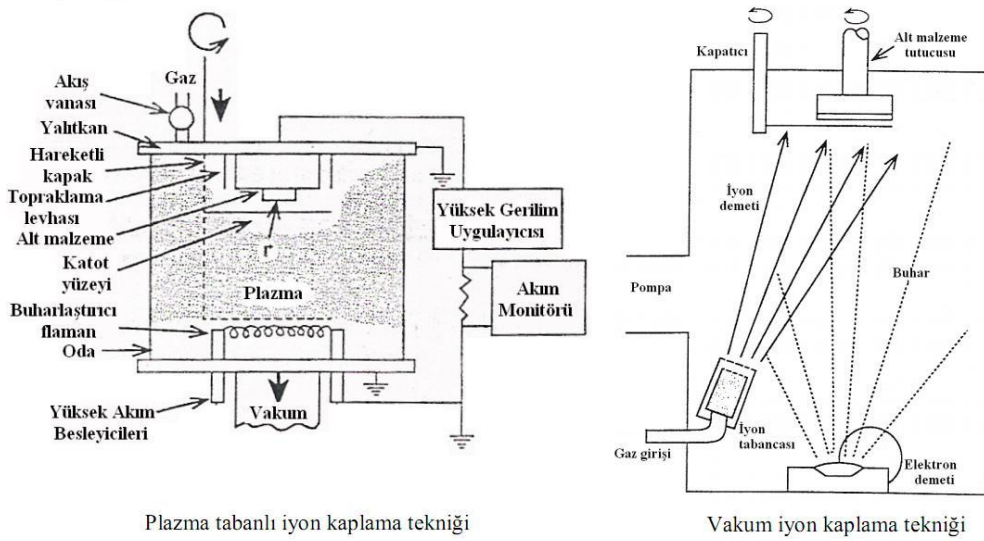
Katodik ark dezavantajlar, [25]

- Droplet oluşumu ile film yapışma etkilenmesi

### 3.1.2.3 İyon kaplama (IBAD)

Bu yöntemde kaplanacak malzeme buharlaştırılır ve plazma kullanılarak plazma fazındaki atomların enerjileri yükseltılarak iyonizasyon sağlanır. Kaplanacak altlık malzemeye uygulanan negatif potansiyel sayesinde ortamdaki ortam iyonları altlık yönlenir. Bu yönlendirme sayesinde altlık yüzeyi temizlenir ve ön işleme sağlanır. İyon kaplama yönteminde yüksek enerjili atomlar kullanıldığından iyi bir kaplama yapışma elde edilir [25].

İyon kaplamanın en sık kullanılan türü ekil 3.5'de görülen plazma kaplama tekniğidir. Bu sistemde altlık malzemesi bir elektrot olarak doğrudan akım veya radyo frekans ile plazma oluşturur ve kaplanacak yüzeye temas halindedir. Element veya alaşım kullanıldığında argon gazı kullanılarak plazma oluşturulur, reaktif iyon kaplama yönteminde ise plazma oluşturmak için oksitler, nitrürler, karbürler veya karbonitrürler elde etmek amacıyla azot, oksijen ve karbon gibi reaktif numune iyonları içerir. İyon kaplama vakum altında gerçekleştirilir. İyon kaplama, bir iyon tabancası ile üretilir ve ekil 3.5'de görüldüğü gibi vakumda iyon kaplama veya iyon demeti destekli biriktirme (IBAD) olarak adlandırılır [25].



ekil 3.5: İyon kaplama teknikleri [25].

Sistemde film geli mi s,ras,nda filmin e zamanl, veya periyodik bombard,man, biriken atomlar,n çekirdeklenmesini etkileyerek ve birle melerle filmin yo unla mas,n, sa layarak film özelliklerini geli tirir. Plazma iyon kaplamada, reaktif biriktirmede veya reaktif taneciklerden olu an plazmada iyon kaynaklar, ayn, zamanda reaktif tanecikleri de aktive ederek yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar,n kinetiklerini de i tirir [25].

Etkili film özellikleri elde etmek için bombard,man yapan iyonlar,n enerjilerinin yakla ,k olarak 50 ó 300 eV aras, olmas, gerekmektedir. yon enerjileri dü ük oldu unda atom koparmak için yeterli momentum transferi sa lanmaz, iyon enerjileri yüksek oldu unda ise dü ük taban malzeme s,cakl,klar,nda bombard,man taneciklerinin yap,ya dahil olmas, problemi ortaya ç,kmaktad,r. Bu durum filmlerde bo luk veya mikro gözeneklere sebebiyet verir. Refrakter malzemelerin biriktirilmesinde kolonsal film morfolojilerinin olu mas,n, engellemede e zamanl, olarak yakla ,k 20 eV civar,nda enerjiye sahip biriktirme atomlar,n,n eklenmesine ihtiyaç duyulmaktad,r [25].

yon kaplamada yüksek enerjili bombard,man taneleri plazmadan üretilerek geli en film üzerine h,zland,r,lan veya bir iyon tabancas,ndan üretilerek h,zland,r,lan taneciklerden olu ur. Altl,k malzeme yüzeyindeki negatif potansiyel, iletken yüzeye do ru ak,m potansiyeli uygulanmas,, yal,tkan bir yüzeye radyo frekans, uygulanmas, veya bu ikisinin kombinasyonu ile uygulanabilmektedir. yon tabancas, kullan,m,yla yüksek enerjili iyonlar serbest bölgeye al,narak bias voltaj, ihtiyac, ortadan kald,r,labilir. E zamanl, bombard,man filmin altl,k malzemeye yap, mas,, yo unluk, gözeneklilik, yüzeyin homojen bir ekilde kaplanmas,, k,r,lma indeksi, elektriksel özellik ve gerilme gibi özelliklerini etkilemektedir. Reaktif iyon kaplamada e zamanl, bombard,man,n kullan,lmas, ile birlikte TiN ve ZrN gibi bile iklerin dü ük altl,k malzeme s,cakl,klar,nda e eksenli ve yüksek yo unlukta filmlerin biriktirilmesine olanak sa lamaktad,r [25,28].

Sistemin avantajlar, [25]

- Sistem enerjisi yüksek enerjili partikül bombard,man, sayesinde yüksektir.
- Di er FBB yöntemlerine nazaran nispeten daha homojen yüzey kaplamalar, elde edilir.

- Kontrollü bombardman ile yapılmış, yoğunluk, kalınlık, gerilim ve optik özellikler gibi film özellikleri geliştirilebilmektedir.
- Parçalar ilave bir sıcaklık kaynağı ile bütün olarak sıcaklığa ihtiyaç duymaz.
- Reaktif iyon kaplamada plazma ile reaktif bileşenler aktive edilip yeni kimyasal formlar elde edilebilmektedir.
- Reaktif iyon kaplamada bombardman ile birlikte reaksiyon olasılığı, artırılarak filmin kimyasal kompozisyonu geliştirilebilmektedir.

Sistemin dezavantajları, [25]

- Film üzerinde homojen bir iyon bombardman elde etmek zor bir işlemdir.
- Yüzey sıcaklıkları kontrolsüz artabilmektedir.
- Bombardman gaz, baz, durumlarda film yapısına girebilmektedir.
- Aşınma, kalınlık, gerilimler oluşabilmektedir.
- Filmlerde kirlenme görülebilmektedir.
- Yüksek gaz basınçlarında çalışmak gerekir.
- Maskeleme yapmak zordur.
- Tüp ekleminde içi boş yapıların kaplanması zordur.

### 3.1.2.4 Sıçratma yöntemi (sputtering)

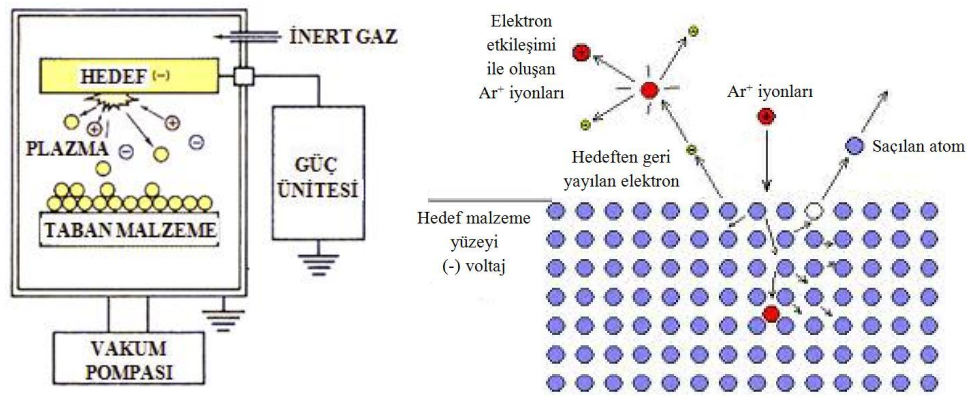
Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri arasında en çok kullanılan yöntemlerden birisi sıçratma yöntemidir. Bunun en büyük nedeni yöntemin periyodik tabloda bulunan elementlerin hemen hemen hepsini içeren filmlerin biriktirilmesi için uygun olmasıdır. İlk uygulamalar olarak teflon gibi kaygan yüzeyler biriktirilse de film içeriğinin kontrol kolaylığı, bu yöntemi elektronik sektörü için vazgeçilmez kılmıştır. Sıçratma yöntemlerinin kullanım alanları arasında alüminyum alaşımları, ve refrakter metal mikro devre metalizasyon tabakaları, mikro devre yalıtım tabakaları, transparan iletken elektrotlar, amorf yapıları, optik filmler, piezo elektrik dönüştürücüler, fotoiletken ve yarı iletkenli görüntüleme cihazları, hafıza cihazları, ince film rezistör ve kapasitörler, video diskler, kat, elektrolitler, ince film tabakaları, aynama dayanımı, yüksek kaplamalar örnek olarak verilebilir [22].

Sıçratma prosesi prensip olarak bir hedef malzemenin yüzeyinden atomlar, iyonize olmaları ve voltaj uygulanarak hedef malzemenin yüzeyinden koparılarak bir taban malzeme üzerine fırlatılarak biriktirilmesi işlemidir. Hedeften koparılan atomlar

iyonlar ve hedef arasındaki momentum transferi ile koparılırlar. İnce vakum altında gerçekleştirilir [22].

### Sıçratma yöntemi mekanizması,

Sıçratma yönteminin mekanizması, enerji yüklü iyonun hedef yüzeye çarpması, yüzeydeki atomu yapıştırmak için alt katmanlara itmesi, alt katmanlarda gerçekleştirilen elastik çarpma sonucu üçüncü bir atomun yerinden ayrılması olarak bir yüzey atomu ile çarpması, ve yüzey atomunu koparması olarak verilebilir. Şekil 3.6'da sıçratma yöntemi mekanik olarak gösterilmiştir [22].



Şekil 3.6: Sıçratma süreci mekanik görüntüleri [24,30].

Sıçratma yöntemi yüksek basınçlarda ve inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir. Sisteme beslenen inert gaz genellikle argondur. Argon gazının yoğunlukla kullanılması nedeni diğer gazlara kıyasla daha ağır olması ve daha kolay iyonize olmasıdır. Argon bir inert gaz kullanmak dolayısıyla sıçratma veriminin yüksek olması demektir. Yöntemde vakum odasında hedef ve kaplanacak malzeme bulunur ve sistem vakuma alınarak basınç  $10^{-4}$  Torr civarlarına düşürülür. Sisteme verilen argon akabinde elektron deyarjı oluşturularak ortamdaki argonların iyonizasyonu sağlanır ve bir plazma oluşturulur. Katoda uygulanan negatif voltaj sayesinde argon iyonları hızla hedefe çarptırılır. Hedef malzemenin bu şekilde bombardmanı sayesinde momentum değişimi ile yüzeyden atomlar koparılır [24].

Sıçratma yönteminin mekanizması, üzerine çalınan ilk ara taramacılardan birisi Van Hoppel'dir. Van Hoppel 1908 yılında sıçratma ile gelen iyonların enerjilerini atomik boyutlarda yarı küre şeklinde çok küçük alanlara bürktürdü ve yüzeyin küçük bir kısmının lokal olarak gaz fazına geçtiğini tespit etti. Sıçratma malzemesinin kütlesi ile yüzeye gelen iyon enerjisi arasında doğru orantılı  $m = k(V_i - V_0)$  şeklinde formüle

etmi tir. Bu denklemde yer alan  $k$  ve  $V_i$  malzeme sabitleridir. 1950 y,l,nda ise Wehner yapt, , çal, malar sonucunda moment teorisini ortaya atm, t,r. Wehnerø göre s,çratma oran,n,n iyon kütlesine ve iyon enerjisine ba l,d,r. yonlar,n yüzeye çarpma aç,s,yla da bu oran de i ebilir. Wehner, ayr,ca s,çratma i leminin ba lamas, için bir ba lang,ç enerjisinin gerekti i ve belli bir enerji alt,nda s,çratman,n gerçekle medi i, tek kristalli malzemelerde s,çratmada atomik yo unlu un en fazla oldu u bölgelerden atomlar,n ç,kt, , ve iyonlar,n hedef malzeme derinliklerine saplanmas,ndan dolayı, yüksek enerjilere ç,k,ld,kça s,çratma oran,nda azalma oldu u sonuçlar,n, ortaya ç,karm, t,r [24,31].

S,çratma mekanizmas,nda kinetik enerji transferi de i in içerisine girmektedir. Bunu anlayabilmek için öncelikle hareketli bir cismin durgun bir cisme çarpt, , dü ünülerek  $M_i$  kütlesine sahip  $V_i$  h,z,nda bir iyonun dura an  $M_t$  kütlesinde bir partiküle çarpt, , temel al,nm, t,r. Yap,lan çal, malar sonucundan gelen iyon ile birlikte malzeme içerisinde bir dizi çarp, ma gerçekle mekte ve enerji transferi 50-100Å derinliklere kadar ula abildi i görülmü tür. Çarp, ma prosesinde gelen partikülün kinetik enerjisinin bir k,sm, hedef partiküle transfer olmaktadır. Transfer olan bu enerji miktar, denklem (3.1) ekinde ifade edilmektedir [22,31].

$$\varepsilon = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \quad (3.1)$$

Transfer olan enerji denkleminde gelen iyon taraf,ndan s,çrat,lan atom say,s,n, ifade eden (3.2) ba ,nt,s, elde edilebilmektedir [1,31].

$$S = (C_{ste}) \varepsilon \left(\frac{E}{U}\right) \alpha \left(\frac{M_t}{M_i}\right) \quad (3.2)$$

Epsilon: Enerji transferi.

$\alpha(M_t/M_i)$ :  $M_t/M_i$  de erinin lineer bir fonksiyonu.

U: Hedef malzemenin süblimasyon s,cakl, ,.

E: Gelen iyonun kinetik enerjisi.

Burada kullan,lan s,çratma gaz iyonlar, de i ken olmad, ,ndan de i imi büyük farklı,l,klar getirmezken aktivasyon enerjisine ba l, de i en ve kimyasal süreçlerin bir sonucu olan süblimasyon s,cakl, , en önemli faktördür. S,çratma i lemi genellikle hedef malzeme özelliklerinden ba ,ms,z olarak gerçekle mektedir. ayet s,çratma

için gelen iyonun kütlesi hedef iyonun kütlesinden küçük ise yansır ve geri yansır, iyonun enerjisi (3.3) e itli i ile ifade edilmektedir [22,31].

$$E \left( \frac{M_i - M_t}{M_i + M_t} \right)^2 \quad (3.3)$$

### **S,çratma yönteminin avantaj-dezavantajlar,**

S,çratma yönteminin avantajlar, [25,26]

- Element, bileşik ve alaşımlar kolaylıkla s,çratılıp biriktirilebilir
- S,çratma malzemelerinin ömrü uzundur ve uzun süreli buharlaşma imkanı sağlar.
- S,çratma malzemeleri istenilen şekilde olabilir.
- Kaplanacak malzeme istenilen şekilde olabilir
- Bazı s,çratma yöntemlerinde reaktif gaz kullanılarak rahatlıkla biriktirmeler yapılabilmektedir.
- Film yapısına partikül girme olasılığı çok düşüktür.
- S,çratma ile altlık malzeme yüzeyi temizlenebilir.
- Kaplamalar yüzeye oldukça iyi yapışır.

S,çratma yönteminin dezavantajlar, [25,26]

- Limitli kaplama kalınlığı ve yüksek maliyet
- Enerji tüketimi buharlaşma yöntemine kıyasla 3-10 kat arasında değişmektedir.
- Buharlaşmaya kıyasla s,çratmada biriktirme hızları daha düşüktür.
- Birçok s,çratma yönteminde biriktirme akış sistemi içerisinde her yerde aynı olmadı, bundan homojen kaplama kalınlıkları ve homojen özellikler elde etmek için taban malzemenin pozisyonunun iyi belirlenmesi gerekmektedir.
- Hedef malzemeler pahalıdır.
- Hedef malzeme üzerine transfer edilen enerjinin çoğu, olarak kaybedilir.
- S,çratma süresince pompa hızları düşürülür
- Bazı durumlarda radyasyon ve bombardıman film ayrışmasına neden olur.
- Yöntem pahalıdır.

### 3.1.2.5 S,çratma teknikleri

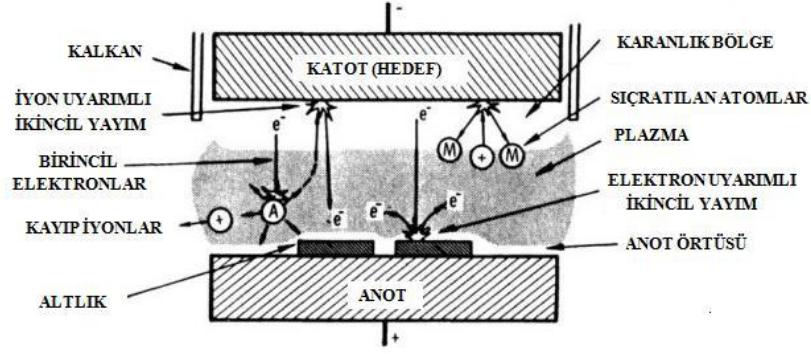
#### Düzlemsel diyot s,çratma

Bu yöntemde anot ile katot genellikle kar ,l,kl, yerle tirilmi tir. Su so utmal, katot par,lt,l, bo alt,m destekleyici elektrot olarak görev yapmakla birlikte ayn, zamanda kaplama malzemesinin kayna ,d,r. Katot ve anot aras, mesafe 50 - 100 mm civar,ndad,r. Bu yöntemde düz yüzeyle hedef malzemeler kullan,l,r ve i lemler vakum alt,nda gerçekte tirilir. Yöntem çok basittir ancak di er s,çratma yöntemlerine nazaran s,çratma h,z, dü üktür. Katotø yak,n yerle tirilen bir kalkan sayesinde katot etraf,nda olu an ve farkl, malzemelerin s,çrat,lmas,na neden olabilecek parazit iyonizasyonlar engellenebilmektedir [22].

Sisteme vakum uyguland,ktan sonra argon gaz, verilir ve ak,m uygulan,r. Uygulanan ak,m sayesinde elektrik de arj, olu ur ve sistem içerisinde plazma olu turulur. Katoda uygulanan negatif do ru ak,m sayesinde argon iyonlar,n,n hedefi (katodu) bombard,man etmesi sa lan,r, elektronlar,n ise anoda ak, , sayesinde plazma daimi olarak sa lanm, olur. Burada önemli bir etken de katodun etraf,nda elektron ve iyonlar aras,ndaki mobilite fark,ndan kaynakl, 1 ila 4 cm kal,nl,klar, aras,nda ökaranlı,k alanö olu mas,d,r. Katoda giden iyonlar bu karanlı,k alanda olu an elektrik alan sayesinde h,zlanmaktad,r. Hedefe çarpt,r,lan iyonlar sayesinde hedeften atomlar,n kopar,lmas, ile birlikte plazmay, devam ettirecek ikincil elektronlar da olu maktad,r. Olu an ikincil elektronlar plazmada argonlar, tekrar iyonize ederek sistemin devaml, bir ekilde ilerlemesini sa lamaktad,r. ekil 3.7øde sistem ematik olarak görölmektedir [22].

Karanlı,k alanda iyonlar,n gaz atomlar, ile çarp, malar, sonucunda yük de i imi problemi meydana gelmektedir. Dolay,s,yla katot karanlı,k alan, geçerken olu an potansiyel kayba e it miktarda enerjiye sahip iyon ak,m, ile bombard,man edilmek yerine partiküller, h,zl, atomlar ve yava iyonlarla bombard,mana u ramaktad,r. Bu problem s,çratma h,z,n,n katoda uygulanana gerilim ile elde edilecek s,çratma h,zlar,ndan dü ük olmas,na neden olmaktadır [22].





**ekil 3.7:** Düzlemsel diyot s,çratma yöntemi [22].

Düzlemsel diyot s,çratma yöntemi için tipik çal, ma ko ullar, a a ,daki gibidir.

Katot alk,m yo unlu u:  $1 \text{ mA/cm}^2$

De arj voltaj,: 3,000 V

Ar bas,nc,: 75 mTorr (10 Pa)

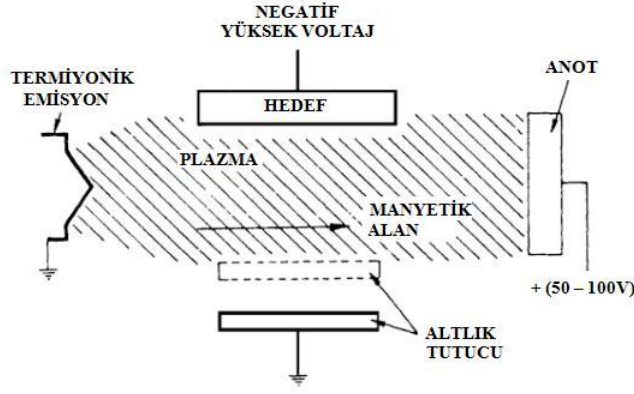
Biriktirme h,z,: 40 nm/dk (2,4  $\mu\text{m/saat}$ )

Her ne kadar yöntem basit olsa da, yüksek bas,nc çal, ma artlar,nda biriktirme h,z, artsa bile yöntem di er s,çratma proseslerine nazaran daha verimsizdir. Bunun nedeni olarak birçok yüksek enerjili elektron plazma içerisinde enerji transferini gerçekleştirilememesi, iyon ve elektronlar, n de arj kenarlar,nda kaybolmas, ve yüzeyin iyon ve elektronlarla bombard,mana u ramas, sonucu ,s,nmas, örnek olarak verilebilir [22,23].

### Triod s,çratma

Triod s,çratma cihazlar,nda hedeften ba ,ms,z olarak plazmayı, devam ettirecek ek bir elektrot kullan,lr. Bu yöntemde elektronlar katot yüzeyinden iyon bombard,man,ndan ziyade termiyonik olarak üretilirler. Yöntemde ,s,t,lm, bir katotun elektronik emisyonu kullan,lmaktad,r. Bu durum plazma ve de arj devaml,lı ,n,n rahat bir ekilde devam etmesini sa lamaktad,r. En çok kullan,lan çe idi s,cak katot olarak bilinir. Bu yöntemde nispeten dü ük bas,ncalarda (0,5 - 1 mTorr), 50 - 100 V civarlar,nda ve birkaç amper ak,malarda çal, mak mümkündür.

ekil 3.8øde s,cak katot triod s,çratma sistemi ematik olarak gösterilmi tir [22].



**ekil 3.8:** Sıcak katot triod sputratma [22].

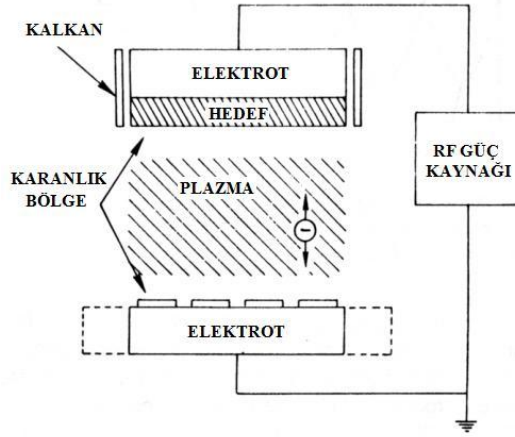
Katodun karışımında yerleştirilen anot, plazmanın oluştuğu alanın sağlayan gaz iyonizasyon potansiyeline yakın bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle düşük basınçlarda homojen plazma elde etmek mümkündür. Aynen anot negatif potansiyele kaydırılırsa altlık malzeme plazmanın iyonları tarafından bombardıman edilir. Bu teknik kullanılan gazın cinsine göre oluşturulan ince filmlere de belirli özellikler kazandırmaktadır [34].

Triod sputratma işleminde vakum oluşturulduğunda sisteme argon gazı gönderilir, istenilen basınç değerine ulaştırılır ve de arj oluşturulur. Katot elektronları, kendine çekerek de arjı destekleyecek bir sıcaklık, birkaç kV kadar elektriksel olarak sağlanır. Anoda güç uygulandığında elektronlar anoda doğru hızlandırılır. Elektronların argon atomları ile çarpışmaları durumunda atomları uyarır ve iyonize olurlar. Böylece tüm hücre plazma ile doldurulmuş olur. Yöntemin dezavantajı olarak sıcak flamanın kullanım süresi düşük olduğundan reaktif gazlarla çalışmak zordur [32].

### **RF sputratma (radyo frekans, kullanarak sputratma)**

RF sputratma tekniğinin en önemli özelliği yalıtılan malzemelerin sputratılmasıdır, mümkün olmasıdır. Bu yöntemle Si, Ge, GaAs, GaSb, GaN, AlN, CdSe, CdS, PbTe, SiC, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, PtO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CdO, cam ve plastikler biriktirilebilmektedir. Bu yöntemde uygulanan akım radyo frekans, akımdır. Bu akım sayesinde yalıtılan hedef malzeme yüzeyinde kapasite oluşturularak argon atomlarının yüzeye çarpışması sağlanır. Düzlemsel diyot sputratmaya kıyasla biriktirme işlemi bu teknikte oldukça düşük basınçlarda yapılabilir. Bu basınç değerleri 5 - 15 mTorr arasında değişmektedir. Bunun en büyük nedenleri ise birincil elektron kaybının yöntemde az olması, ve yüksek frekanslarda

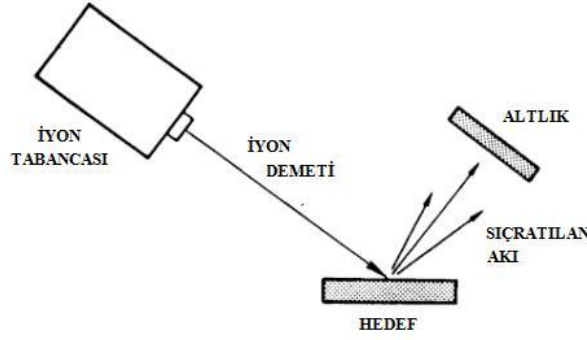
hacimsel iyonizasyonun artması, olarak gösterilebilir. Yöntemle iletken, yarıiletken ve yalıtılan malzemelerin biriktirme işlemi gerçekleştirilebilmekte ve birkaç hedef malzeme yerleştirilerek çoklu kaplamalar elde edilebilmektedir. Radyo frekansında gerilim uygulanarak iyonlar ve elektronlar arasındaki hareket farklılığından kaynaklı, yalıtılan yüzeyde bir oto polarizasyon gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.9'da bu teknikematik olarak görülmektedir [22].



**Şekil 3.9:** RF sputterleme [22].

### Yon demeti ile sputterleme

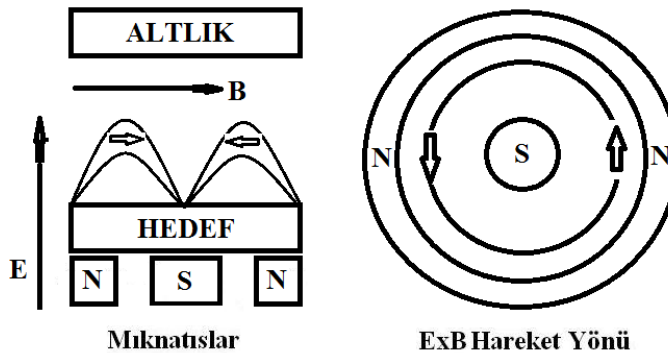
Yon demeti ile sputterleme hedefin dolaylı olarak bir iyon kaynağı tarafından bombardman edilmesi ile gerçekleştirilir, prensibine dayanarak yon demeti biriktirme yönteminin en önemli özelliği bombardmanda kullanılan iyonların enerji ve akım yoğunluğunun bağımsız olarak kontrol edilebilmesidir. Bu proses yüksek basınçlarda çalıştırılabilir ve kaplama öncesi parça yüzeyini temizleme imkânı sağlar. Şekil 3.10'da şematik olarak görüldüğü gibi yon tabancasından belirli bir açıyla enerji ve akım yoğunluğunda malzeme yüzeyine iyonlar gönderilir, altındaki malzeme ise çıkan atomlar toplayacak şekilde yerleştirilir. Burada yon tabancasının varlığı için çok düşük ( $10^{-6}$  mTorr) inert gaz basınçlarında çalıştırılmasına imkân sağlamaktadır. Bu yöntem diğer sputterleme yöntemleri gibi geniş alanlarda kaplama imkânı sağlamaz, daha çok laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanıma uygundur [22].



ekil 3.10: İyon demeti ile s,çratma yöntemi [22].

### Manyetik alanda s,çratma yöntemi

Manyetik alanda s,çratma yöntemleri fiziksel buhar biriktirme yöntemleri aras,nda en sık kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemle istenilen özellikte metal, ala ,m, seramik, malzemelerden tek veya çok katmanl,, geni alanlarda kaplamalar elde etmek mümkündür. Bu yöntemde hedef malzeme su so utmal, m,knat,s veya elektrom,knat,slardan olu an tutucunun üzerine yerle tirilmi tir. Hedefin merkez eksenini m,knat,s,n bir kutbunu olu turur. İkinci kutup ise, malzemelerin etraf,na yerle tirilen halka ekinde m,knat,slard,r. M,knat,slar,n konumu manyetik ve elektrik alanlar,n hedef üzerine do ru dik bir ekilde yönelmesini sa lar. Bu yöntemde manyetik alanlar dairesel veya dikdörtgen ekilde düzenlenebilmektedir. Dairesel düzenli manyetik alan hareket yönünü ifade ederken  $E \times B$  kullan,lmaktad,r.  $E$  elektrik alan,,  $B$  ise manyetik ifade etmektedir. Dairesel düzenli manyetik alanda  $E \times B$  hareket yolu malzeme yüzeyine paraleldir ve kapalı halkalar olu turur. Bu da iyon bombard,man, ile katot yüzeyinden yay,lan ikincil elektronlar bu bölgede tutularak iyonizasyonun artmas,na ve plazma,n daha yo un olmas,na neden olmaktadır. Dairesel düzenli manyetik alan ekli ve hareket yönü ekil 3.11'de görülmektedir [18].



ekil 3.11: Dairesel düzenli manyetik alanda s,çratma tekni i ve hareket yönü [18].

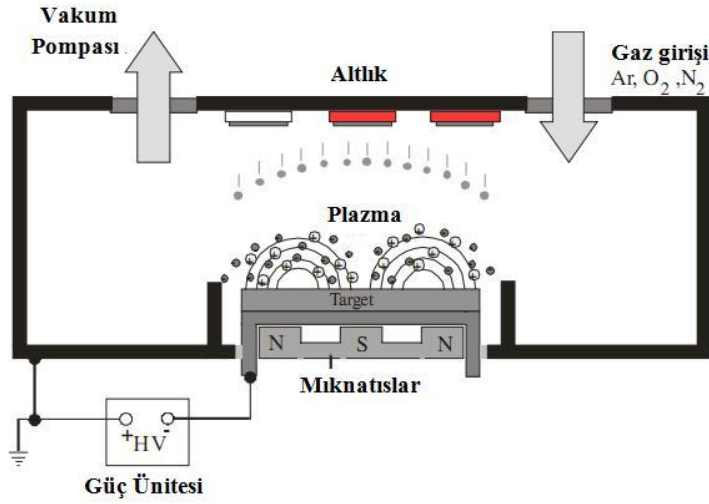
yonizasyon etkisinin artması, bu sistemde daha düşük basınçlarda plazma oluşurabilen manyetik alanlar meydana getirmektedir. Çalınma basıncında hedef malzemeden sıçratılan atomların gaz fazında saçılması, düz üretilen altın malzemeye ulaşan tanecik sayısını arttırmakta ve dolayısıyla biriktirme hızlarını da arttırmaktadır. Biriktirme hızını etkileyen diğer parametreler ise hedef malzeme, altın ve hedef arasındaki uzaklık, hedef alan, basınç ve güç yoğunluğu olarak söylenebilir [18].

Manyetik alanda sıçratma yönteminde hedef metalin ön kısmında oluşan kaplama, plazma plazmanın yoğun olduğu bölgedir ve normal çalınma koşullarında hedeften itibaren yaklaşık 60mm mesafesindedir. Altın malzemeler yoğun plazma içerisine yeterli iyon bombardmanı radyasyonunda kimyasal ve fiziksel özellikleri bilinçli olarak değiştirilebilmektedir. Yüzeye çarpan iyonların enerjisi, biriktirme hızı ve altın malzemede ölçülen iyon akımı yoğunluğu ile film özelliklerindeki değişimler kontrol edilebilmektedir. Bu yöntemde film biriktirilmesi sırasında iyon bombardmanı arttırmak için altın malzemesine negatif bias voltaj uygulanabilmektedir. Bu voltaj değeri kaplamanın özelliklerini geliştirmesi ile birlikte yüksek değerlerde film gerilmelerini artırır ve iç hatalara sebebiyet verebilmektedir. Sert malzemelerin biriktirilmesinde bias voltaj, altın malzemeye iyi yapışmayan kötü kaplamalar elde edilmesine neden olabilmektedir. Film mikroyapısını ve yapısını geliştirmek için genellikle tavsiye edilen düşük negatif potansiyel ve yüksek akım yoğunluğudur [18].

### **3.1.2.6 Reaktif doru akım manyetik alanda sıçratma**

Bu yöntemde sisteme inert argon gazı ile birlikte belirli oranlarda reaktif gaz verilmektedir. Bu reaktif gazlar genellikle düşük basınçlara sahip  $N_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $O_2$  gibi gazlardır. Sisteme bu reaktif gazların verilmesi ile birlikte oksitler, nitrürler, sülfürler, karbürler, karbonitrürler, oksinitrürler vb gibi biriktirilecek filmlerin çeşitliliği arttırılabilmektedir. Reaktif gazların sisteme verilmesi ile gaz fazında, hedef yüzeyinde veya altın üzerinde reaksiyonlar meydana gelmektedir. Reaktif sıçratma işlemi ile metalik hedef malzemelerden tabakalı ve kompleks seramik karakterli kaplamalar üretmek mümkündür. Doru akımda çalınma ile yalıtılan tabakalar da üretilebilmekte ve reaktif gazın bileşimi değiştirilerek farklı özellik ve

bile enlerde filmler elde etme avantajına sahip bir yöntemdir. ekil 3.12de ematik olarak i lem görülmektedir [22].



ekil 3.12: Reaktif do ru ak,m manyetik alanda s,çratma [33].

### S,çratma parametreleri

Sonuç film özellikleri a a ,daki parametreler ayarlanarak de i tirilebilmektedir.

*S,çratma ak,m,:* Temel olarak biriktirme prosesinin h,z,n, belirleyen parametredir. Dolay,s,yla film büyümesi boyunca yüzeylere partiküllerin ula ,m, için geçen zaman, belirleyen bir etkindir.

*Uygulanan Voltaj:* Hedef malzemeden atom s,çratmak için gerekli maksimum enerjiyi belirleyen parametredir. Ba lanma enerjisine ba l,d,r. S,çrat,lan parçac,klar,n enerji de erleri 1-10eV aras,nda de i iklik göstermektedir. Uygulanan voltaj ayn, zamanda s,çratma verimini (sputtering yield) belirlemektedir. Bu verim hedefe vuran iyon ba ,na s,çrat,lan partikül say,s, olarak ifade edilebilir.

*Bas,nç:* S,çratma sistemi içerisindeki bas,nç s,çrat,lan malzeme için ortalama serbest yolu belirler. Ortalama serbest yol ( ) bas,nç ile ters orant,l,d,r.

*Hedefóaltl,k aras, mesafe:* Bas,nç parametresi iki yüzey aras, mesafe boyu ile birlikte hedeften altl,k yüzeyine gidene kadar meydana gelen çarp, ma say,s,n, belirler. Bas,nç ve mesafe parametreleri ayn, zamanda film porozitesi, kristalinite ve yap, özelliklerini etkilemektedir.

*Gaz kar, ,m,:* Film sitokiyometrisini belirler.

*Altı, k s, cakl, ,:* Filmlerde tane büyümesi, kristalinite ve yoğunluk üzerine etkili bir parametredir.

*Bias voltaj,:* Altı, k yüzeyine elektron ve iyonların çarpılması, veya uzaklaştırılmasında etkilidir. Ç gerilim, tercihli yönelme gibi film özelliklerinin de i mesine neden olmaktadır.

*Biriktirme aç, s,:* Normalde hedef ve altı, k birbirinde paralel tutulur ancak altı, k aç, s, de i tirilerek filmlerde tercihli yönelme ve potansiyel anizotropik filmler üretilmektedir [33].





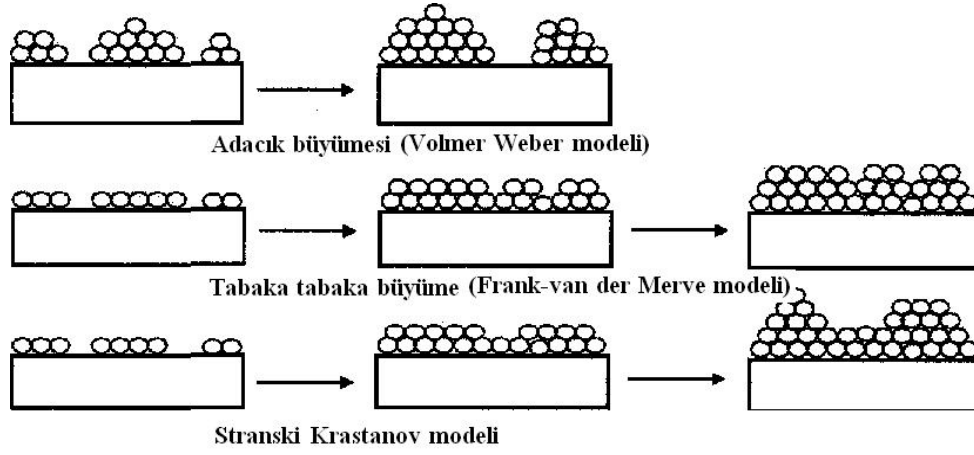
## 4. NCE F LM OLU U MU VE YAPISAL MODELLER

### 4.1. Çekirdeklenme

Fiziksel buhar biriktirme proseslerinde gaz fazındaki atomlar altı, k yüzeylerine çarpı, klar, nda yüzeye absorbe olur, yay, l, r veya yüzeyden yans, rlar. Bu olaylar, n tümü aktivasyon enerjisi ile ilintilidir. Çekirdeklenmenin olu umunda etken parametrelerin yüzeye çarpma h, z,, yay, nma aktivasyon enerjisi, film-film ve altı, k-film aras, atom ba lanma enerjileri oldu u söylenebilir. Çok dü ük çarpma h, zlar, nda çekirdeklenme ve film olu umu meydana gelmez. Yüksek çarpma h, zlar, nda ise atom demetleri olu ur, yay, lma ile atomlar ba lanarak film büyümesi gerçekleşmektedir. Olu an çekirdekçiklerin temas, ve kayna mas, sonucunda çekirdek büyümesi gerçekleşerek film olu umu meydana gelmektedir [34].

Çekirdeklenme ve film yap, s, n de i iminde altı, k malzemeye olan absorbsiyon enerjisi ( $E_a$ ), biriktirilen atomlar, n üst katman, ndaki absorbsiyon enerjisi ( $E_a'$ ) ve absorbe olan iki atom aras, ndaki ba enerjisinin ( $E_2$ ) gibi ba enerjileri ve biriktirme ko ullar, önemli yer tutmaktadır. Örne in dü ük s, cakl, klarda ve yüksek çarpma h, zlar, nda atomlar aras, ba lanma yo u ma gölgesinde oldu undan oldukça düzensiz bir film yap, s, elde edilmektedir. Yüksek altı, k s, cakl, klar, nda ve dü ük biriktirme h, zlar, nda altı, k malzeme üzerinde olu an yüksek absorbsiyon enerjisi ( $E_a > E_a'$ ) nedeniyle atomik katmanlar olu maktadır ve ikinci katmandaki atomlar yüzeyden yans, maktadır. Tabaka say, s, n, n artmas, üst katmanlardaki atomlar, n aktivasyon enerjisinin dü mesine neden olmaktadır. Kuvvetli atom-altı, k malzeme ba , içeren bu modele Frank-van der Merve modeli denmektedir [34].

Atomlar, n ba enerjilerinin absorbsiyon enerjisinden yüksek oldu u durumda ( $E_2 > E_a'$ ) ilk biriken tabaka üzerinde adac, klar olu maktadır. S, çratma durumunda üst k, s, mdan atomlar yans, d, , ndan kristal birlikteli inin olmad, , ince film yap, lar, elde edilmektedir. Kararlı bir mikroyap, içermeyen bu modele ise ekil 4.10'de görünen Stranski Krastanov modeli ad, verilmektedir [34].



**ekil 4.1:** Çekirdeklenme türleri [35].

Atomlar aras, ba enerjisi taban malzeme üzerine absorpsiyon enerjisinden daha yüksek ise ( $E_2 > E_a$ ) ba lang,çta üç boyutlu çekirdeklenme olu maktad,r. ekil 4.1øde görüldü ü gibi film yüzeyinden atomlar,n yans,y,p yans,mamas,na ba l, olarak tam yada k,smi yo unla ma meydana gelerek adac,klar,n büyümesi film olu umunun temelini olu turmaktad,r. Kritik çekirdek boyutu absorbe olan iki atom aras,ndaki ba enerjisi ile ili kilidir. Absorbe olan iki atom aras, ba enerjisi artt,kça kritik boyutun artt, , bu büyüme modeline Volmer Weber modeli denmektedir. Taban malzemeye absorpsiyon enerjisi ve iki atom aras, ba enerjisi çok dü ükse absorpsiyon meydana gelmemekte ve düzgün yüzeylerde çekirdeklenme olu mamaktad,r. ayet yüzeyde hata varsa hatal, bölgeler yüksek absorpsiyon enerjisine sahip oldu undan genellikle çekirdeklenme merkezleri olmaktadır,rlar [34].

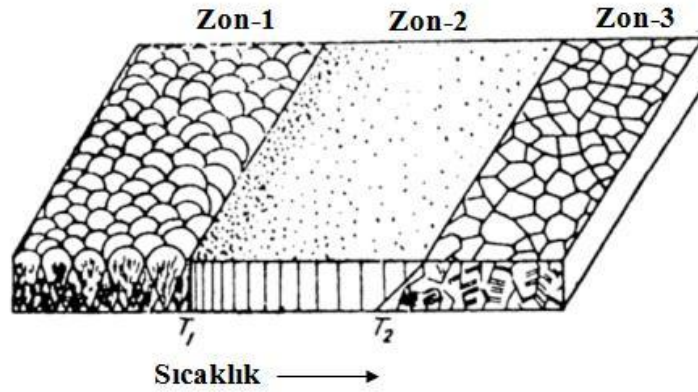
#### 4.2. Çekirdek Geli imi ve Film Olu umu

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle biriktirilen filmlerin büyümesinde yay,lma (difüzyon), yap, ma ve göç olmak üzere üç modelden bahsedilebilir. Yay,nma modelinde atomlar,n altl,k malzemesi üzerinde rastgele olu an kararl, çekirdeklere yay,lmas, ile büyüme gerçekleşmektedir. Özellikle yüzeye çarpan atomlar,n tamamen yo unla mas, durumunda bu modelden söz edilmektedir. Yap, ma modeli k,smi yo unla ma durumunda etkin hale gelir ve olu an çekirdeklere atomlar,n yap, mas,yla büyüme gerçekleşmektedir. Göç modelinde ise atomlar küçük çekirdeklerden büyük çekirdeklere do ru yay,lmakta ve kararl, çekirdekler göç etmektedir [34].

### 4.3. Mikroyap, ve Yap,sal Modeller

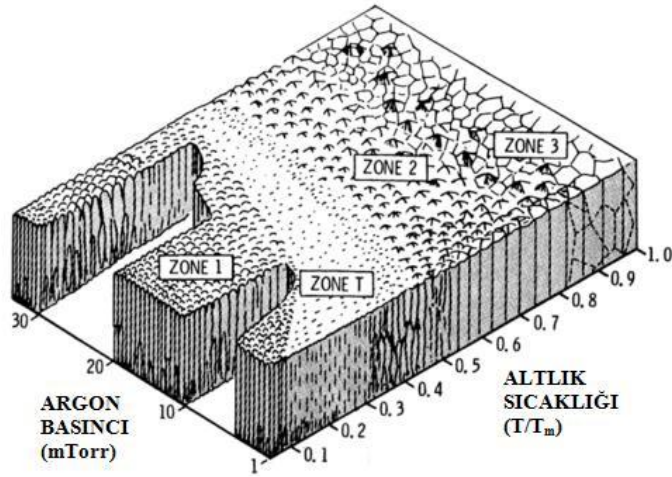
nce film büyümesinde yukar,da da bahsedildi i üzere altl,k üzerinde çekirdek olu umu ve çekirdeklerin büyüyüp birle mesiyle film olu umu meydana gelmektedir.

nce filmlerin morfolojisi ve mikro yap,s, konusunda ilk çal, malar Movchan ve Demchishin taraf,ndan yap,lm, , daha sonralar,nda ise bu modeller Thornton taraf,ndan geli tirilmi tir. ekil 4.2 ve 4.3øde ematik olarak bölge modelleri gösterilmektedir.



**ekil 4.2:** Movchan ve Demchishin yap,sal bölge modeli [23].

Dü ük s,cakl,klarda atomlar,n hareketlili i dü ük oldu undan çekirdekler birbirine temas halinde olmayan konik kristaller ekinde büyümektedir. Gözenekli, dislokasyon miktar, fazla, kal,nt, gerilimi yüksek ve dü ük yo unluklu olu an bu yap, Zon-1 olarak adland,r,lmaktad,r. Taban malzeme s,cakl,klar, artt,kça dolay,s,yla atom hareketlili i ve atom yay,n,m, artarak bo luklar doldu u, yo un ve kolonsal Zon-2 tabakas, olu ur. S,cakl,k artt,kça kolonsal tane boyutu artmaktad,r. Zon-1 ve Zon-2 aras,nda baz, malzemelerde Zon-T olarak adland,r,lan zay,f tane s,n,rlar,n,n oldu u s,k, paketlenmi fiber tanelerden olu an bir geçi bölgesi bulunmaktad,r. Zonlar aras,ndaki geçi s,cakl,klar, altl,k malzemesinin ergime s,cakl, ,n,n belli bir oran,na tekabül etmektedir. Ek olarak T altl,k s,cakl, ,,  $T_m$  malzemenin ergime s,cakl, ,d,r [23,34].



ekil 4.3: Thornton yap,sal bölge modeli [23].

Thornton asal gaz bas,nc,n,n ve s,cakl, ,n morfoloji üzerine etkilerini ara t,rm, ve soy gaz bas,nc, artt,kça geçi s,cakl, ,n,n artt, , ve atomlar,n yüzey hareketlili inin artt, , sonucuna varm, t,r. Yüksek s,cakl, ,n ise hedeften malzeme yüzeyine kadar geçen sürede buhar atomlar,n çarp, ma say,s,na ba l, olarak kinetik enerjilerinin azalmas,na, soygaz bas,nc,n,n yüzey morfolojisine etkisini azaltt, ,na dikkat çekmi bu durumun gev ek yap,l, kolonsal (Zon-1) taneler olu turdu una dikkat çekmi tir. Zon-1, Zon-T, Zon-2 ve Zon-3 bölgeleri a a ,da özetlenmektedir [23,34].

*Zon-1:* Bu yap,  $T/T_m$  nin dü ük de erlerinde ve yüksek bas,nçlarda yüksek çekirdeklenme yo unlu u nedeniyle olu an ince kolonlu bir yap,d,r. Alt,l,k malzeme s,cakl,klar, dü ük oldu unda malzeme yüzeyinde gerçekte en dü ük yay,n,m nedeniyle birbirine de meyen, giderek incelen, 10 ó 100 nm çap,nda, kubbe ba l,kl, kolonsal kristaller olu maktad,r. Bu yap,da kristaller aras,ndaki bo luklar yap,n,n yo unlu unu dü ürmekte, ayr,ca kaplama kal,nl, , artt,kça kal,c, hatalar olu turmaktad,r [23,34]

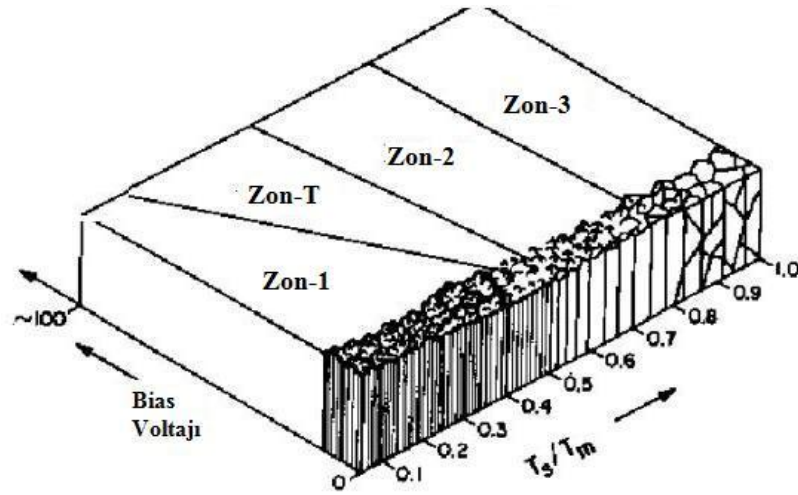
*Zon-T:* Alt,l,k s,cakl, , giderek artt, ,nda ince taneli ve yo un fiber kristallerine sahip Zon-T yap,s, ortaya ç,kmaktad,r. Bu yap,da Zon-1ødeki gibi bo luklar bulunmamakta ya da yok denecek kadar az olmaktad,r. Bu tabaka yap,s, malzemede yüksek dayan,m ve sertlik, yüksek yüzey pürüzlülü ü, yüksek basma gerilimi ve dü ük ekillendirme kabiliyetleri olu turmaktad,r [23,34].

*Zon-2:* Atomlar,n yüzey difüzyonu ile büyümenin gerçekte ti i yap,d,r. Bu yap, birbirine s,k,ca yap, m, tane s,n,rklar, olan kolonlardan olu maktad,r. Bu kolonlar,n çaplar, Zon-1øe nazaran daha büyüktür ve alt,l,k s,cakl, ,na ba l, olarak çapta artma

e ilimi göstermektedir. Yüzey morfolojisinin daha düzgün olduğu düz ve mat görünüme sahip yapıdır [23,34].

*Zon-3*: Tavlanmış bir metal yapıya benzeyen kütleli difüzyon ve yeniden kristallenme sonucu oluşan parlak yüzeyli, kaba ve eksenli taneleri içeren yapıdır [23,34].

Movchan-Demchishin ve Thornton modellerinin dışında kaplama malzemesine bias voltaj uygulanması sonucu morfoloji değişimleri Messier tarafından gözlenmiştir. Şekil 4.4'de görülen Messier modeline göre altlık malzemeye bias voltaj uygulanması ile buharlaşan atomların kinetik enerjilerinin artması ve iyon bombardımanının altlık yüzeyinde atom hareketliliğini artırarak çekirdeklenmeyi hızlandırması sonucu *Zon-1* aralığı daralmaktadır. *Zon-T*'nin *Zon-1*'e doğru yaklaşması sonucu ortaya çıkmaktadır [23,34].



**Şekil 4.4:** Messier yapısal bölge modeli [23].



## 5. SÜRTÜNME, ABRASİON VE SERTLİK

Kesici, delici uygulamalarda ve birbirine sürtünen mekanizmalar, içeren proseslerde kullanılan makine, kalıp ve takımlarda abrasiyon ve sürtünme özellikleri büyük önem taşımaktadır. Ekonominin günden güne büyümesi ile birlikte artan talep miktarları, maliyet, zaman ve işçilik gibi faktörler ile birlikte abrasiyon önleyici uygulamalar üzerine çalışmalar artmaktadır. Bahsi geçen kesici takım, kalıp ve makine parçalarından beklenen özellik yüksek abrasiyon ve korozyon dayanımdır. Bu özellikler de yüksek sertlik ve düşük sürtünme katsayıları ile elde edilmektedir. PVD yöntemiyle üretilmiş çeşitli kaplamalar da, 2000 - 4000 HV aralığında deşen yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, (yüksek yüzey kayganlığı), düşük iletkenlik, kimyasal reaksiyona karşı dayanıklılık, altıncı malzeme yüzeyine iyi yapışma, düşük kaplama kalınlığı ve kaplama kalınlığının her bölgede homojen olması gibi, abrasiyona dayanım için tercih edilen özelliklere sahip olması nedeniyle bu alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kesici takım parçalarında kaplamaların yanı sıra sinterlenmiş metal-karbür, metal-nitrür gibi metal-sermet adı verilen malzemeler de kullanılmaktadır. Bu malzemelerin toklukları da kaplamalara göre yüksektir. PVD kaplamalar gevrek ve düşük tokluğa sahip olmaları nedeniyle kütle malzemesi olarak kullanılmamaktadır. Ancak yüksek tokluğa sahip bir taban malzeme yüzeyine ince film olarak biriktirildiğinde, hem yüksek tokluk ve korozyon dayanımı, hem de yüksek sertlik ve abrasiyon dayanımı bir arada elde edilebilmektedir. Bu nedenle son yıllarda metal-sermet üzerine metal-nitrür, metal-karbür ve metal-karbonitrür gibi ince film kaplamaları yapılmaktadır [36].

### 5.1. Sürtünme

Sürtünme birbiri üzerinde kayan veya yuvarlanan veya kayarak yuvarlanan elemanların izafi hareketini yavaşlatan veya engelleyen mekanik dirençtir. Yavaşlatan sürtünme olayına dinamik sürtünme, durduran sürtünme olayına ise statik sürtünme denmektedir. Hareketin tersi yönde meydana gelen direnç kuvvetine de sürtünme kuvveti denmektedir. Birbirine sürtünen iki yüzey arasındaki sürtünme

katsay,  $s$ , ve kuvveti  $F_s$ , (5.1) ile tanımlanmaktadır. Burada kayma,  $F_s$  ile ilgili kuvvet  $F_s$ , temas yüzeyine etki eden normal kuvvet  $F_N$ , statik sürtünme katsay,  $s$ , da  $s$  olarak ifade edilmektedir [36].

$$F_s = s \cdot F_N \quad (5.1)$$

Yüzeyler arasında kayma başladığında, zaman sürtünme kuvvetinde bir düşme olur ve sürtünme katsay,  $s$ , da daha küçük değerler olan kinetik sürtünme katsay,  $s_k$  ( $\mu_k$ ) olarak ifade edilir (5.2) [36].

$$F_k = \mu_k \cdot F_N \quad (5.2)$$

Sürtünmede yüzey pürüzlülüğü büyük önem taşımaktadır. Her ne kadar malzeme yüzeyi parlatılmış olsa da yüzeylerde pürüzlülük her zaman mevcuttur. İki yüzey birbirine temas ettiğinde ise ilk temas birbirine dokunan pürüzlerde olur ve bu bölgelerde yüklenmeler haliyle daha fazla olmaktadır. İki yüzey birbirine temas halinde durgun statik durumda iken çökme, birbiri bastırma, ve plastik deformasyon temas bölgelerinde atom bağlanmalar, olur. İki yüzey birbiri üzerinde kaymaya başladığında, çökme statik temastaki gibi atom atoma bağlanacak zaman, bulamazlar. Statik durumda iken kayma durumuna geçmesi için oluşan atom bağları, sebebiyle malzeme kayma akma gerilmesi ( $\tau_a$ ) seviyesinde bir gerilmeye ihtiyaç duymaktadır ve kaymaya neden olan sürtünme kuvveti ise  $F_s$ , (5.3) şeklinde ifade edilmektedir [36].

$$F_s = A \cdot \tau_a \quad (5.3)$$

Denklemden de kolaylıkla anlaşılacağı gibi temas yüzeyi ( $A$ ) azaldıkça kayma için gerekli kuvvet de azalmaktadır. Kinetik temas durumunda atomlar arasında oluşması zaman olmadığında, temas alanı dümesinde, bu da sürtünme kuvveti ve sürtünme katsay, aynı şekilde düşmesine neden olmaktadır [36].

## 5.2. Aşınma

Aşınma, kat, cisim yüzeyinden tribolojik zorlanma sonucu sürekli ilerleyen malzeme kaybı olarak tanımlanmaktadır. Birbirine temas eden yüzeylerde her ne kadar yüzeyler oluşan oksit filmleri ve yağlayıcı malzemeler ile korunmaya çalışılsa da mekanik yüklemelerle oksit tabakası ve yağlayıcı bozulması sonucu iki yüzey



birbirine do rudan temas etmekte ve a ,nma gerçekle mektedir. A ,nma malzemelerin al, ma ko ullar,ndaki performans,n, ve ömrünü azaltmaktadır [37].

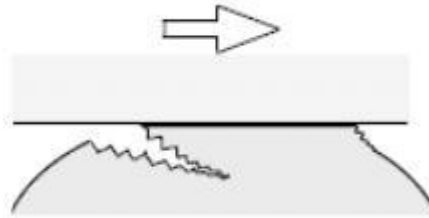
A ,nmay, etkileyen faktörler 4 ana grup alt,nda toplanmaktadır [37].

1. *Ana malzemeye ba l, faktörler:* Malzemenin kristal yap,s,, sertli i, elastisite modülü, deformasyon davran, ,, boyutu, yüzey pürüzlülü .
2. *Kar , Malzemeye Ba l, Faktörler ve A ,nd,r,c,n,n Etkisi*
3. *Ortam artlar,:* S,cakl,k, nem ve atmosfer.
4. *Servis artlar,:* Bas,n, h,z, kayma yolu.

A ,nma türleri adhesif a ,nma, abrazyonlu a ,nma, korozyonlu a ,nma ve yorulmal, a ,nma olmak üzere dört ana ba l,кта incelenmektedir.

### 5.2.1 Adhesiv a ,nma

Adhesiv a ,nma özellikle birbiriyle kayma sürtünmesi yapan, metal-metal a ,nma çiftinde meydana gelen kaynakla ma olay,n,n bir sonucu olarak ortaya ,kmaktadır. Birbiri üzerinde kayan yüzeylerdeki gerilmeler küçük yüklemelerle dahi akma gerilmesi s,n,r,na eri tikleri veya geçtikleri için temas eden metaller aras,nda yap, ma kuvvetleri kendini göstermektedir. Bu nedenle bir parçadan di erine malzeme geçi i, so uk kaynakla ma ve küçük parçalar,n kopmas, olaylar, meydana gelir. Adhesiv a ,nma, en s,k rastlanan a ,nma türü olmas,na ra men genellikle hasar, h,zland,r,c, etkide bulunmamaktadır. Bu a ,nma türü genellikle bir metal yüzeyinin ba ka bir metal yüzeyindeki ba l hareketi s,ras,nda birbirlerine kaynam, veya yap, m, yüzeydeki pürüzlerin k,r,lmas, sonucu ortaya ,kmaktadır. ekil 5.1’de ematik olarak adhesiv a ,nma türü görünmektedir [37].



**ekil 5.1:** Adhesiv a ,nma [38].

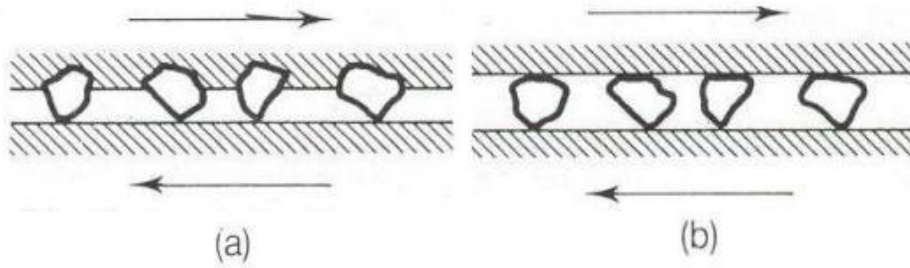
Ayn, sertlikte iki metal birbirine srtnyorsa her iki yüzeyde de a ,nma olu maktadır. Metaller aras,ndaki ya laman,n mükemmel olmas,, yüzeye etki eden yükün azalt,lmas, ve malzemenin sertli inin artt,r,lmas, adhesiv a ,nmay, azalt,r.

Adhesiv a ,nma; yüzeye etkiyen normal yükü, kayma yolu ile ve a ,nan malzemenin yüzey sertli i ile orant,l,d,r [37].

### 5.2.2 Abrasif a ,nma

Y,rt,lma veya çizilme a ,nmas, olarak da isimlendirilen abrasif a ,nma, sistemde h,zl, hasara neden olan önemli bir a ,nma türüdür. Bu a ,nma türü biri di erinden daha sert ve pürüzlü olan metal yüzeylerinin birbiriyle temas halindeyken kayma s,ras,nda meydana gelmektedir. Sert parçac,klar,n yumu ak metale batmas, abrasif a ,nmaya sebep olabilmektedir. Bu mekanizmaya örnek olarak, sisteme d, ar,dan giren toz parçac,klar,n,n veya bir motorda olu an yanma ürünlerinin sebep oldu u a ,nma tarz, verilebilir. Abrasif a ,nmada h,z, malzeme yüzeyine etki eden yük azalt,larak dü ürebilmektedir. Bu sayede parçac,klar,n yüzeye daha az batmas, ve çapak kald,r,lmas, s,ras,nda daha az iz b,rakmas, sa lan,r [37].

Malzeme aç,s,ndan abrasif a ,nmay, azaltmak için ise daha sert ala ,mlar kullanmak, ,s,l i lemlerle sertli i artt,rnak veya sert yüzey kaplamalar, yapmak gerekmektedir. Abrasif a ,nma endüstriyel cihazlarda malzeme kay,plar,n,n ba l,ca sebebidir. A ,nd,ran malzeme serbest halde iki metal aras,nda bulunuyorsa üç elemanl, abrasif a ,nma, yaln,z bir metali a ,nd,ran sabit veya serbest taneler mevcut ise iki elemanl, abrasif a ,nma olarak adland,r,lmaktad,r. ekil 5.2de iki ve üç elemanl, abrasif a ,nma türleri görünmektedir [37].

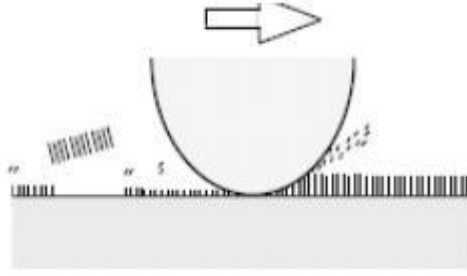


**ekil 5.2:** (a) iki elemanl, abrasif a ,nma (b) üç elemanl, abrasif a ,nma [37].

Metal-metal sürtünmelerinde a ,nma iki elemanl, abrasif veya adhesiv olarak ba lay,p üç elemanl, abrasif olarak devam etmektedir. Bu durumda araya giren toz, mineral taneleri, çizilme sonucu serbest hale geçen mikro tala lar ve parçalanm, oksit parçac,klar, üçüncü eleman, (ara malzemeyi) olu turmaktad,r. Abrasif a ,nma türü endüstriyel makinelerde s,kl,kla rastlanan bir a ,nma türüdür [37].

### 5.2.3 Korozyonlu a ,nma

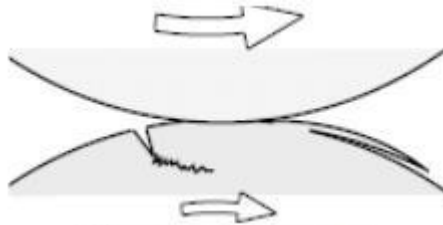
A ,nan yüzeyler, ayn, zamanda korozif etkilere de u rarsa buna korozif a ,nma denmektedir. Kimyasal korozyon kendi ba ,na olu abildi i gibi di er a ,nma türleriyle birlikte meydana gelebilir. Yüze ye s,k,ca yap, an filmler olu turan kimyasal reaksiyonlar yüzey a ,nmas,n, önlerler. Sürtünme hareketi s,ras,nda filmler çatlay,p yerinden koptu u için film k,r,lgan ve yüzeye gev ek ise a ,nma büyük miktarda h,zlanmaktadır. ekil 5.3de korozyonlu a ,nma görünmektedir [37].



ekil 5.3: Korozyonlu a ,nma [38].

### 5.2.4 Yorulmal, a ,nma

Tekrarl, yüklemeler sonucu yüzey yorulmas, ile gerçekleşen a ,nma türüdür. Birbiri üzerinde yuvarlanan parçalarda s,kl,kla yüzey yorulmas, görülmektedir. Bu ekilde birbiriyle temas halindeki yüzeylerde bir süre sonra plastik ekil de i tirme sonucu pekle me meydana gelmekte ve malzeme gevreklemektedir. Tekrarl, yükler sayesinde gevreklen malzemede bir süre sonra çatlamlar görülmektedir. Olu an çatlaklar,n zamanla yay,lmas, ve yüzeyden pul eklinde malzeme kopmas, eklinde gerçekleşen bu a ,nma türüne yorulmal, a ,nma denmektedir. Bu tür yüzey yorulmas,n, önlemek için genellikle malzeme yüzeylerine sertle tirme i lemleri uygulan,r. ekil 5.4de yorulmal, a ,nma görülmektedir [37].

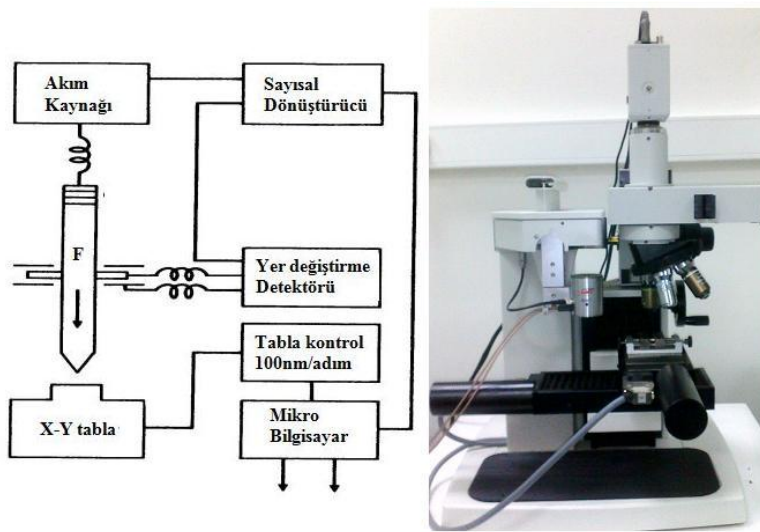


ekil 5.4: Yorulmal, a ,nma [38].

### 5.3 Sertlik

Sertlik, daha sert bir malzemeye göre mukayese edilen bir malzeme özelliğidir. Bu özellik tamamen olmasa da yeterli derecede diğer malzeme özellikleri hakkında bizlere fikir verir ve yapılacak işlemler için önceden yardımcı olur. Malzemelerde sertlik ile birlikte elastisite modülü elde edilerek deformasyon mekanizmaları hakkında fikir sahibi olmak mümkündür. Bu açıklamaya uygun olarak sertliğin tanımlanması, yapılacak olursa; bir malzemenin, kendisinden daha sert başka bir malzemenin batmasına veya çizmesine karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilebilmektedir [39].

Mühendislik uygulamalarında genellikle yüksek yüklemelerin uygulandığı, Vickers, Knoop, Brinell ve Rockwell gibi sertlik yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin hemen hemen hepsinde sertlik, uygulanan yükün batma sonucunda yüzeyde oluşan iz boyutuna oranlanması ile elde edilmektedir. İnce filmlerde düşük kalınlıkta ve gevrek yapıda kaplamalar elde edilmeden çok düşük kuvvetlerde sertlik ölçme işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Bu nedenle ince film kaplamaların sertliklerini ölçmek için nanoindentasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntem geleneksel makro ve mikro sertlik yöntemlerine kıyasla keskin bir batma ucu bitimi sağlamasından, batma ucu konumlandırılmasında yüksek çözünürlükte görüntü elde etme imkanı ve batma süresince elde edilen gerçek zamanlı yük-deformasyon gibi özellikler nedeniyle nano boyutlarda çalışabilen gelişmiş bit yöntemidir [39]. Şekil 5.5'teematik olarak yöntem görülmektedir.



**Şekil 5.5:** Nanoindentasyon sistemi şematik görünümü [39].

Yöntemde genellikle üç köşeli piramit batıcı uç kullanılır ve batma süresince batma derinliği ve batma alanı elde edilebilmektedir. Elde edilen yük ve batma derinliği ile birlikte grafik oluşturularak grafiğin eğimi ile kaplamaların elastik modülü hesaplanabilmektedir. Nanoindentasyon sonucu görüntüleme istenildiğinde SEM veya AFM yöntemleri ile gerçekleştirilebilir. Maksimum yükün batma alanına oranı ise sertliği vermektedir [39].



## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Kaplama Cihazı,

Farklı bileşimlerde tungsten karbonitür ince filmleri taban malzemeler üzerinde biriktirme işlemi için Fransız H.E.F. firmasının ürettiği TSD 350 PCVD model hibrit kaplama makinesi kullanılmaktadır.

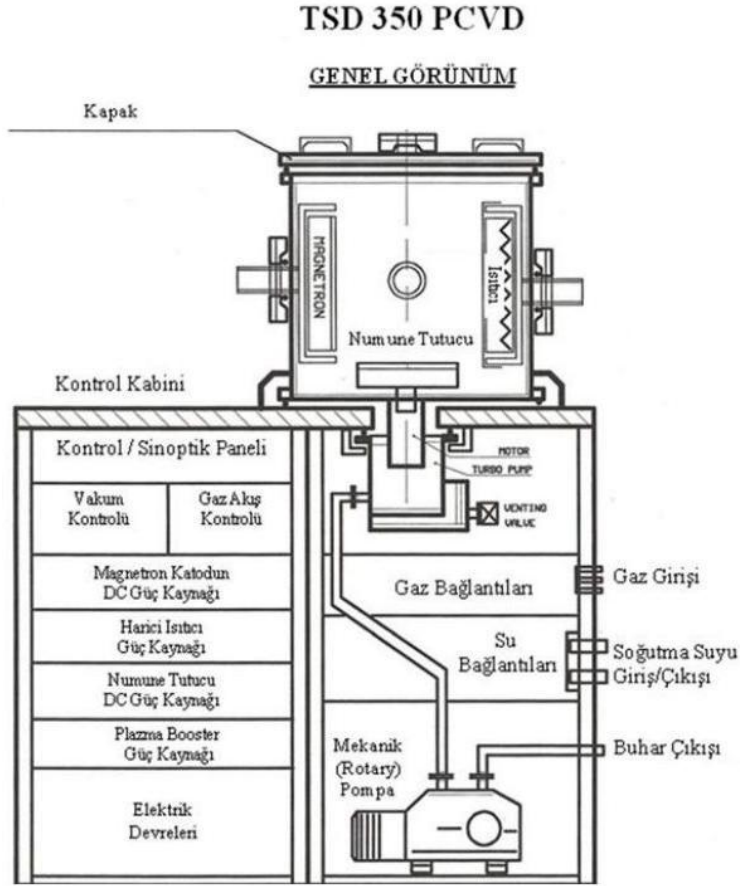
Cihazın temel özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür;

- i. FBB (PVD) ve PDKBB (PECVD) modlarında çalışabilme.
- ii. Üretim parametrelerinin kontrolü ile tekrarlanabilen kaplamalar.
- iii. Damlacıksız ve yoğun kaplamalar elde edebilme imkanı.
- iv. Düşük sıcaklıklarda kaplama yapabilme olanağı.
- v. Kolaylıkla modifiye edilebilme özelliği.

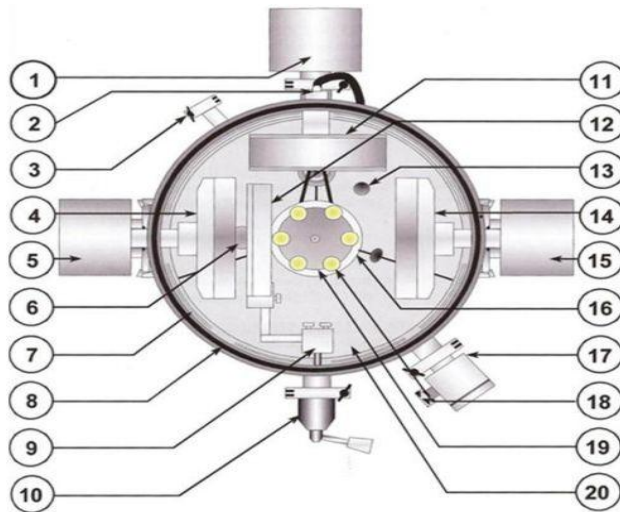
Cihazın temel bileşenlerini aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1. 350 mm çapında ve 300 mm derinliğe sahip paslanmaz çelik vakum hücresi.
2. Su soğutmalı, ve deşirilebilir kalıf, olan duvarlar.
3. Saatte 4 m<sup>3</sup> vakum kapasiteli döner pompa.
4. Termokupl vakum ölçer PIRANI (1000 mbar'dan 10<sup>-3</sup> mbar'a kadar)
5. Soğuk katot vakum ölçer PENNING (10<sup>-3</sup> mbar'dan 10<sup>-9</sup> mbar'a kadar hassas vakum kontrolü).
6. 125 L/sn vakuma alma kapasiteli Varian Turbomoleküler pompa.
7. Plazma booster ve 2500 W DC güç kaynağı, ile manyetik alanda sçratma.
8. Motora bağlı, ve yalıtımlı, 1000 W DC güç kaynağı, ile bias uygulanabilen numune tutucu.
9. 500 W düşük voltajlı, güç kaynağı, olan PID kontrollü Radyan ısıtıcı.
10. Termokupl ile sıcaklık kontrolü.
11. 3 kanallı, gaz akışı kontrolü.
12. Swagelok marka paslanmaz çelik valfler ve tüp bağlantıları.
13. Plazma emisyon yoğunluğu ile reaktif gaz akışını kontrol eden optik sistem.
14. 150mm çapında ve 7 mm kalınlığında katot için su soğutmalı, katot tutucu.

15. Açılabilir kapanabilen gözetleme sistemi.
16. Sinoptik panelli kontrol kabini.
17. Otomatik vakuma alma sistemi.



**ekil 6.1:** TSD 350 PCVD hibrid kaplama makinesinin önden ematik gösterimi.



**ekil 6.2:** Kaplama cihazının üstten ematik görünümü.



1. Is,t,c, ba lant,lar, kutusu
2. Su giri i
3. Opsiyonel ölçüm giri leri
4. CMP-150 manyetik alanda katot
5. Katot ba lant,lar, kutusu
6. Optik regülasyon penceresi
7. Vakum odas, yanal koruma kalkan,
8. Conta
9. Katot kalkan, ba lant,s,
10. Katot kalkan, kolu
11. Is,t,c,
12. Katot kalkan,
13. Termokupl koruyucusu
14. Plazma jeneratörü
15. Plazma jeneratörü ba lant,lar, kutusu
16. Numune ta ,y,c,
17. Gözlem penceresi
18. Numuneler
19. Numune ta ,y,c, sistemi
20. Vakum odas, taban koruma kalkan,

## **6.2. Kaplama İlemi A amalar,**

### **6.2.1. Numune hazırlama**

Kaplama i lemleri için 3 farklı, altlık malzemesi hazırlanmış, t.r. Bunlar; 76x26 mm boyutlarında ön temizlenmiş mikroskop lamları, tek yüzü parlatılmış, (100) doğrultusunda Si plakalar ve AISI standartları, kodu M2 olan 20 mm çapında ve 2 mm kalınlığında yüzeyi parlatılmış, yüksek hız çelikleridir. Kaplama ortamına konmadan önce numunelere etanol içerisinde ultrasonik banyoda 15 dk temizleme işlemi uygulanmış, t.r. Vakum odasına yerleştirilmek üzere her deney başına 2 lam, 1 Si ve 1 adet yüksek hız çelici numune tutuculara dikkatlice yerleştirilmelidir. Mikroskop lamı, numuneleri tek yüzeylerinin kaplanması amacıyla tutucu üzerine, çiftler halinde, sırt sırtına ve bitişik olarak yerleştirilmelidir. Profilometre ölçümlerinde kolaylıkla ölçülebilirlik amacıyla kalınlık farkı yaratmak için sırt sırtına birleştirilen lam

numunelerinin üzerinde keçeli kalem ile a ,nmaler olu turulmu tur. Kaplama sonras, etanolle üzerinde kaplama bulunan a ,nmaler rahatla silinerek film kal,nl,klar,n, ölçmek amac,yla kaplama ve cam aras,nda kal,nl,k fark, yarat,lm, t,r.

### 6.2.2 Vakuma alma

Numunelerin her biri numune tutucuya yerle tirildikten sonra vakuma alma i lemi için kaplama odas,na yerle tirilmi tir. Bu i lem öncesinde kaplama odas, elektrikli süpürge ile muhtemel parçac,klar,n vakum pompalar,na zarar vermemesi ad,na temizlenmi tir. Vakuma alma ve kaplama i leminden önce numunelerin katotla paralel olmas,na homojen kal,nl,kta kaplama elde etmek ad,na özenle dikkat edilmi tir. Sistemin kapa ,n, kapatmadan önce numunelerin koruyucu kalkana temas edip etmedi i numuneler döndürülerek ayr,ca kontrol edilmi tir. Kapa ,n kald,r,lm,as, ve güç kayna ,n,n devreye girmesinin ard,ndan vakuma alma i lemi her deney öncesinde gerçekleştirilmi tir. Numuneler ilk vakuma al,nmas, Rotary pompa ile yap,lmaktad,r.  $10^{-3}$  mbar vakum de erinden sonra ise Turbomoleküler pompa devreye girerek vakum i lemi devam etmektedir.  $10^{-3}$  mbarla kadar olan vakum de erleri cihaz üzerinde bulunan PIRANI vakum ölçerden kontrol edilirken, daha düşük de erler için PENNING vakum ölçeri devreye sokularak kontrol edilmektedir. Deneyde kullan,lan tüm numuneler 13 saat civar,nda vakumda tutulmu tur. Bias ile da lama ve kaplama öncesi PENNING göstergesinden vakum de erlerinin  $< 10^{-7}$  mbar oldu u kaydedilmi tir.

### 6.2.3 Bias ile da lama

Bias ile da lama kaplama öncesi numunelerin yüzeylerinin temizlenmesi i lemidir. Bias ile da lama özellikle kaplamalarda iyi bir yap, ma elde etmek için çok önemli bir i lemdir. Temel olarak soy gaz olan argon gaz,n,n sisteme verilmesi, vakum odas,nda plazma olu turulmas, ve numunelere (-) potansiyel uygulanarak argon atomlar,n,n ve iyonlar,n,n numunelere çarpt,r,lm,as, ile yüzeyin temizlenmesi ve aktifle tirilmesi i lemidir. Bu da lama i leminde ayriyeten katot yüzeyi de oksit gibi tabakalardan temizlenmektedir. Bias ile da lama s,ras,ndan numunelerin kaplanmas,n, engellemek için bir kalkan yard,m,yla katot önü kapat,lmaktad,r.

Bias ile da lama için ilk olarak katot güç kayna , aktifle tirilmi tir. Güç menüsünden voltaj ve ak,m de erleri ise maksimum de erler olan  $V = 1000$  V ve  $I = 3,12$  A olarak ayarlanm, t,r. Deney esnas,nda bu de erler sabit tutulmak istenen 200

W güç de erini dengelemek için de i im göstermi tir. Da lamaya ba lanmadan önce yukar,da da bahsedildi i gibi sisteme argon gaz, verilerek elektriksel de arj meydana getirilip argon plazmas, olu turulmu tur. Numunelerin rotasyon tu una bas,larak bias ile da lama ve kaplama süresince döndürülmesi sa lanm, t,r.

Sisteme her deneyde bias ile temizleme amaçlı, verilen argon ak, h,z, 40 sccm olarak sabit tutulmu tur. Argon gaz, verilip DC Jeneratör aktif hale getirildikten sonra plazma olu turmak için harici güç kayna , devreye sokulmu tur. Harici güç kayna , ak,m kontrollü olarak çal, t,r,lm, ve plazma içerisindeki iyonik yo unlu unun sabit kalmas, için ak,m de eri 0,6 A olarak sabit tutulmu , voltaj de erinin ise 30 V civar,nda tutulmas,na özen gösterilmi tir. Harici güç kayna , da devreye sokuldu unda gözlem penceresinden kontrol edilerek plazman,n güçlendi i her deneyde kontrol edilmi tir.

Tüm i lemler tamamland,ktan sonra bias voltaj, da lama için devreye sokulmu tur. Bias ile da lama i lemine -50 Vøluk potansiyel fark uygulanarak numuneler da lanmaya ba lanm, , her 2 dakikada bir kademeli olarak -50 Vøluk art, larla 250 Vøa kadar da lama i lemi devam etmi tir. Bias ile da lama i lemleri toplamda 10 dk sürmü tür. Bias ile da lama yaparken kontrol paneli üzerinden numunelerin tamamen plazma bulutu içerisinde olup olmad, ,na dikkat edilmi , ayet numuneler plazma içine girip ç,k,yorsa harici güç kayna ,ndan güç seviyesi artt,r,larak numunelerin plazma içindeki zamanlar,n,n süreklili i sa lanm, t,r.

#### **6.2.4 Kaplama i lemi**

Kaplama i lemine ba lamadan önce bias voltaj, -50 Vøa indirilmi tir. Kaplama i lemlerinde yo un plazma olu turmak ad,na harici güç kayna , aç,k b,rak,lm, t,r ve cihaz üzerinden de erler her kaplamaya ba lamadan önce kaydedilmi tir. Kaplama i lemlerinde hedef malzeme olarak % 99,5 safl,кта tungsten karbür (WC(Co7%)) kullan,lm, t,r. İlk olarak Brooks marka flowmetre kontrolüyle sisteme girecek argon ve reaktif azot gaz,n,n miktar, ayarlanm, t,r. Kaplama deneylerinde toplam gaz ak, , 40 sccm olarak sabit tutulmu ancak reaktif gaz oran, % 5 - % 50 aras,nda de i tirilmi tir. Bunun için bias ile da lama sonras,nda her kaplama öncesi argon gaz, ak, , azalt,lm, , belirtilen oranlarda sisteme reaktif N<sub>2</sub> gaz, verilmi tir. Sistem gazlar, ayarland,ktan sonra katot ve altl,k aras,nda konumlanm, koruyucu kalkan kald,r,larak kaplama süreci ba lat,lm, t,r. Kaplama ba ,nda ve kaplama süreci

boyunca 10 dk aralıklarla de erler not edilmi ve plazma artlar,nda olu an de i im veya muhtemel hatalar kontrol edilmi tir.

Kalkan kald,rld, , anda genellikle tüm kaplamalarda harici güç kayna , de erleri hareketlenmi tir ancak kaplama süreci boyunca bu de erler kontrol altına al,n,p sabitle tirilmi tir. Kaplama i lemine başlamadan önce sisteme reaktif gaz verilirken (özellikle yüksek azot oranlar,nda) plazma olu turan argon miktar, ani olarak dü tü ünde DC jeneratörün hata verdi i saptanm, ve yüksek N<sub>2</sub> ak, lar,nda çal, rken argon gaz, kademeli olarak dü ürülmü , N<sub>2</sub> gaz, da ayn, oranda kademeli olarak artt,r,larak katot güç kayna ,n,n sorunsuz çal, mas,na dikkat edilmi tir.

Kaplama i lerinde harici ,s,t,c, kullan,lmam, , ba lang,ç vakum de eri, Ar ve N<sub>2</sub> ak, miktar,, katot potansiyeli, katot ak,m,, hedef gücü, bias voltaj,, harici güç kayna , voltaj,, harici güç kayna , ak,m,, kaplama süresi, biriktirme s,cakl, , ve biti vakum de eri parametreleri kaplama süresi boyunca kontrol edilip periyodik olarak de erler not edilmi tir.

Kaplama süreleri tamamland, ,nda DC jeneratör kapat,l,p katot koruyucu kalkan, indirilmek suretiyle kaplama i lemine son verilmi tir. Daha sonra s,ras,yla plazma jeneratörü, bias voltaj,, gaz ak, lar, kapat,l,p so utmay, gerçekle tiren su kesilmi tir.

### **6.3 WCN nce Filmlerin Karakterizasyonu**

#### **6.3.1 Taramal, elektron mikroskobu (SEM)**

Taramal, elektron mikroskobu (SEM/Scanning Electron Microscope) yüksek çözünürlüklü resim olu turmak için vakum ortam,nda olu turulan ve ayn, ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkan, sunan bir yöntemdir. Yöntem prensip olarak elektron demetinin malzeme ile olan etkile iminden ortaya ç,kan ikincil elektronlar (secondary electrons), geri yans,maya u ram, elektronlar (backscattering electrons), karakteristik x , ,nlar, gibi ortaya ç,kan ,n ve elektronlar,n alg,lay,c,larda toplanmas,, sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot , ,nlar, tüpünün ekran,na aktar,lm,s,yla görüntü olu turulmas,d,r [40,41]. Kaplama numunelerinin mikroyap, ve topografik yüzey görünümleri JEOL JSM 7000F model FE-SEM cihaz, ile elde edilmi tir. Si plakalar üzerine kaplanan numuneler uygun bir ekilde kesilerek kesit görüntüleri elde edilmi tir.

### 6.3.2 EDS ile kimyasal analiz

Taramal, elektron mikroskobunda ayr,ca enerji da ,l,ml, (EDS) ve dalga boyu da ,l,ml, (WDS) X-, ,n, detektörleri yard,m,yla kimyasal analiz yapmak mümkündür. Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarpt, ,nda bu çarp, malardan dolayı, elektronlar kopmaktadır. ayet bu elektronlar içteki (çekirde e yak,n) orbitallerden kopar,lm, larsa atomlar kararlıklar,n, kaybederler. Atomlar tekrar kararlı hale gelebilmek için d, orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki bo luklara kayarlar. D, orbitallerdeki elektronlar,n enerjileri iç orbitallerdeki elektronlar,n enerjilerinden daha yüksek oldu u için, d, orbital elektronlar, iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybederler. Kaybedilen bu enerji X-, ,n, ekinde ortaya ç,kmaktadır. Numuneden kaynaklanan X-, ,nlar, yar,iletken detektör taraf,ndan alg,lanmakta ve elektrik sinyallerine dönü türülerek malzeme içindeki elementler bilgisayar programlar, yard,m,yla pikler ekinde belirlenebilmektedir. Elde edilen piklerin alt,nda kalan alanlar malzemedeki element yüzdeleri ile ili kilidir [17]. Bu çal, mada EDS analizleri OXFORD INCA marka cihazla gerçekte tirilmi tir. EDS analizleri numunelerin kesitlerinden yap,larak kaplamalardaki W, Co, C, N ve O de erlerine bak,lm, t,r.

### 6.3.3 EPMA ile kimyasal analiz, yüzey görüntüleme ve haritalama

Kaplamalar,n her ne kadar EDS yöntemi ile kimyasal analizleri yap,lsa da daha hassas sonuç almak ad,na EPMA (Elektron Prob Mikroanaliz) yöntemi ile element konsantrasyonlar tekrar belirlenmi tir. 6 numunenin elementel analizleri CAMECA SX-100 marka cihazla yap,lm, t,r. EPMA tekni inde belirli bir ak,m yo unlu u, h,zland,rma voltaj, ve sabit demet çap,na sahip kararlı bir elektron demetinin numuneye gönderilmesi sonucunda meydana gelen, numune etkile imiyle aç, a ç,kan karakteristik x-, ,nlar,n,n dalga boylar,na s,n,fland,r,lmas,yla elementel analiz yap,lmaktadır. EDS tekni ine göre çok daha yüksek hassasiyette kalitatif ve tam kantitatif analiz yapabilmeye imkan sa lamaktadır [42]. Cihazla kimyasal analizin yan,nda a ,nma yüzeylerini kar ,la t,rnak ad,na a ,nmaya u rayan yüzeylerin ve kaplama yüzeylerinin görüntüleri de al,nm, t,r. Kaplamalarda a ,nmalara ili kin a ,nma yüzeylerinin elementel haritalar, ç,kar,lm, t,r. A ,nma yüzeylerinde W, C, N, O, Co, Fe ve Al elementlerinin de i imi gözlenmeye çal, ,lm, t,r.

#### 6.3.4 XRD ile faz analizi

Malzeme üzerine odaklanm, bir x , ,n, demeti atom düzlemleriyle etkile ime girdi inde demetin bir k,sm, yay,lmakta, saç,lmakta, k,r,lmakta ve bir k,sm, da so urulmaktadır. X , ,nlar, malzemenin yap,s, ve atom dizilimine ba l, olarak farklı ekilde k,r,lmaktadır [43].

Karakterizasyonda kullan,lan x , ,nlar, vakum alt,nda bir tüp içerisinde üretilmektedir. Yöntemde tüp içerisindeki s,cak flamana ak,m uygulayarak elektron yay,l,m, sa lamaktadır. Daha sonra tüpe yüksek voltaj uygulanarak elektronlar h,zland,r,l,p genellikle bak,r,dan olu an bir hedefe çarpt,r,lmakta ve x , ,nlar, üretilmektedir. Üretilen x , ,nlar, toplan,p malzeme üzerine gönderildi inde ise Bragg yasas, prensiplerinden de yararlanarak malzeme ile ilgili bilgiler elde edilmektedir [43].

Numune üzerine gönderilen dalga boylar, bilinen x , ,nlar, farklı aç,larda Bragg yasas,na göre malzemedeki düzlemler taraf,ndan k,r,lmaktadır. Yöntemde elde edilen paternler malzemedeki bulunan fazlar,n tayinini sa lamaktadır. XRD analizinde malzeme yap,s, (amorfl veya kristalin), kristalin malzemelerde kalitatif mineralojik analiz, kristal yap, belirlemeleri, latis parametrelerinin hesap, ve nano malzemelerde tane boyutu ölçümleri yap,labilmektedir [43].

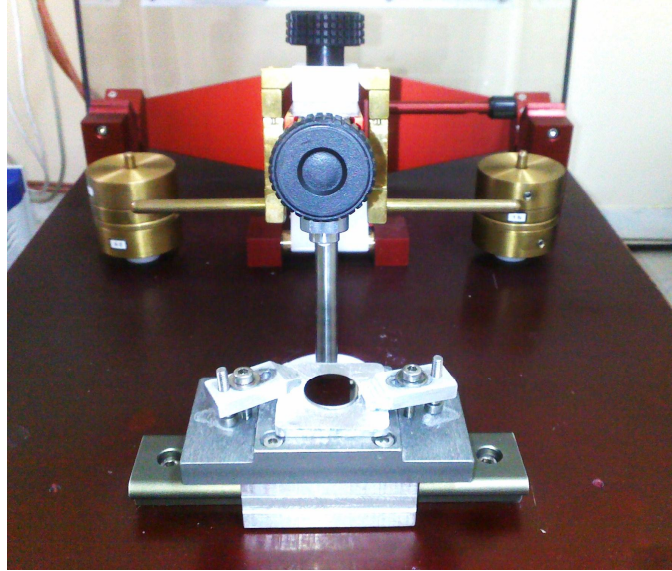
Numunelerin faz analizleri için Philips marka dü ük aç,l, XRD kullan,lm, t,r. Cu K , ,nlar,n kullan,ld, , analizlerde 6 adet numune için tarama aç,s, 0,1° olarak belirlenmi , 33 dk tarama süresi boyunca 2 = 10 ó 90° tarama aral, ,nda analiz yap,lm, t,r. Analiz için i lem 0,02 cmøde bir durup 0,5 sn veri toplayacak ekilde yani tarama aç,sal h,z, 0,04 ad,m olacak ekilde yap,lm, t,r.

#### 6.3.6 Nanosertlik ve elastisite modüdü ölçümleri

Numunelerin sertlik ölçümleri CSM Instruments marka nanoindentasyon cihaz, ile 20 mN yük uygulanarak gerçekleştirilmi tir. Her numune için 5 farklı noktadan ölçüm yap,lm, t,r. Batma derinli i - Uygulanan yük parametrelerinden ç,kan e rinin e iminden elastik modül de erleri bulunmu tur.

### 6.3.7 A ,nma analizleri

Numuneler Tribo Technic Oscillating Tribo Tester a ,nma cihaz,nda a ,nma testlerine tabi tutularak sürtünme katsay,lar, belirlenmi , Veeco marka profilometre ile ölçümler sonucu a ,nma h,zlar, tespit edilmi tir. Kaplamalar,n a ,nma testleri için 8mm çap,nda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilye kullan,lm, t,r. Numunelerin a ,nma dayan,m,lar, ve sürtünme katsay,lar,n, belirlemek için kullan,lan parametreler; 1 N yük, 10 mm/s kayma h,z, 5mm iz mesafesi ve 80 m (16000 çevrim) a ,nma toplam yolu olarak belirlenmi tir. Deneyle rin yap,ld, , ortam s,cakl, , 17<sup>0</sup>C, nem oran, ise %35 olarak belirlenerek deneyler s,ras,nda bu de erler sabit tutulmu tur. ekil 6.3de kullan,lan a ,nma cihaz, yer almaktad,r.



ekil 6.3: A ,nma cihaz,n,n görünümü.





## 7. DENEY SONUÇLARI

Kaplama i lemlerinde hedef malzeme olarak % 99,5 safl,ta tungsten karbür (WC(Co7%)) kullan,lm, t,r. Kaplama deneylerinde toplam gaz ak, , 40 sccm olarak sabit tutulmu ancak reaktif gaz oran, % 5 - % 50 aras,nda de i tirilmi tir. Tüm deneylerde bias voltaj, -50 V de erinde sabit tutulmu tur.

Kaplama i lerinde harici ,s,t,c, kullan,lmam, , ba lang,ç vakum de eri, Ar ve N<sub>2</sub> ak, miktar,, katot potansiyeli, katot ak,m,, hedef gücü, bias voltaj,, harici güç kayna , voltaj,, harici güç kayna , ak,m,, kaplama süresi, biriktirme s,cakl, , ve biti vakum de eri parametreleri kaplama süresi boyunca kontrol edilip periyodik olarak de erler not edilmi tir. Kaplama i lemine ait parametreler Çizelge 7.1'de verilmi tir.

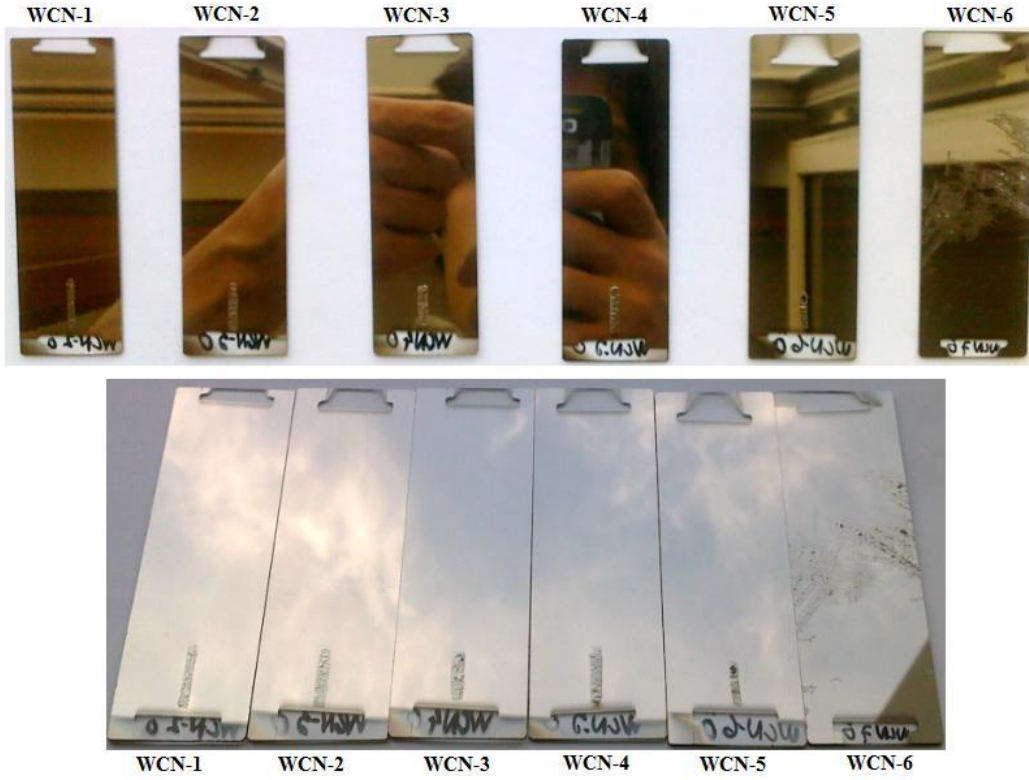
**Çizelge 7.1:** Kaplama i lemlerine ait parametreler.

	WCN-1 (%5 N <sub>2</sub> )	WCN-2 (%10 N <sub>2</sub> )	WCN-3 (%20 N <sub>2</sub> )	WCN-4 (%30 N <sub>2</sub> )	WCN-5 (%40N <sub>2</sub> )	WCN-6 (%50 N <sub>2</sub> )
Ba lang,ç vakum de eri (mbar)	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>
Ar gaz ak, , (sccm)	38	36	32	28	24	20
N <sub>2</sub> gaz ak, , (sccm)	2	4	8	12	16	20
Katot potansiyeli (V <sub>k</sub> )	548	550	558	575	586	603
Katot ak,m, (I <sub>k</sub> )	0,38	0,38	0,37	0,37	0,35	0,34
Hedef gücü (W)	200	200	200	200	200	200
Bias voltaj, (V <sub>b</sub> )	-50	-50	-50	-50	-50	-50
Harici voltaj (V <sub>h</sub> )	30±1	30±1	30±1	30±1	30±1	31±1
Harici ak,m (I <sub>h</sub> )	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Biti vakum de eri (mbar)	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>	<10 <sup>-7</sup>
Biriktirme s,cakl, , (°C)	50±5	50±5	50±5	50±5	50±5	50±5
Kaplama süresi (dk)	60	70	80	90	110	120

### 7.1 Mikroyap,sal Analiz Çal, malar,

Cam numuneler üzerine yap,lan kaplamalarda de i en azot miktarlar,na göre numune renklerinde bir farklı,k olmad, , gözlenmi tir. Azot konsantrasyonu artt,kça cam yüzeylerdeki renkler metalik gri olarak kalm, ve ayna yüzeyler elde edilmi tir.

Cam numunelerde dikkat çeken bir başka durum da  $N_2/Ar$  : % 50 oranında biriktirilen son numunede yüzeylerde çatlama, n görülmesi olarak söylenebilir. Azot miktar, en fazla olan numunede yüzeyde ekil 7.1øde görüldü ü gibi dökülmeler olmu tur.

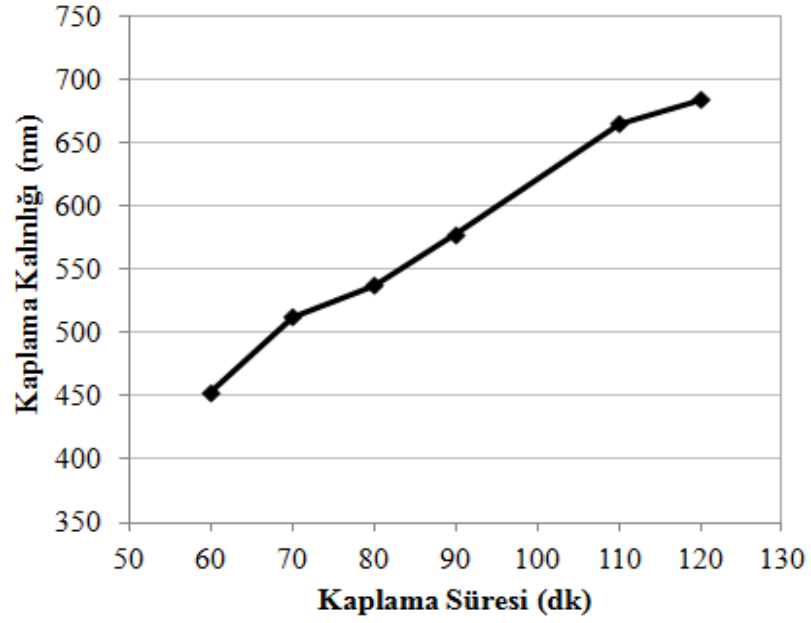


ekil 7.1: Cam üzerine biriktirilen kaplamalar, n görünümü.

### 7.1.1 SEM (Taramalı, elektron mikroskobu) ile analiz

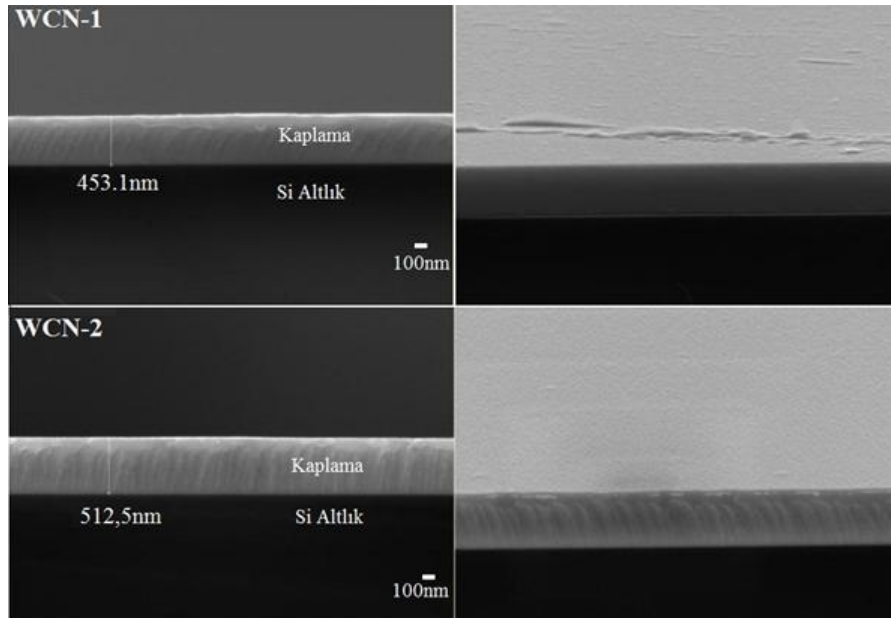
SEM analizi ile Si plaka üzerine biriktirilen WCN kaplamalardan kesit görüntüleri alın, m, , kaplama kal, n, klar, belirlenerek mikro yapı, lar, incelenmi tir. Kesit görüntüleri alın, rken ayrı, ca yüzey topo rafik görüntüleri de elde etmek ad, na numunelere  $10^\circ$  e ik çekim de yapı, lm, t, r.

Görüntülerde 60 - 120 dk biriktirme zamanlar, nda kaplama kal, n, klar, n, n ekil 7.2øde görüldü ü gibi 450 nm ile 680 nm aras, nda de i ti i tespit edilmi tir.

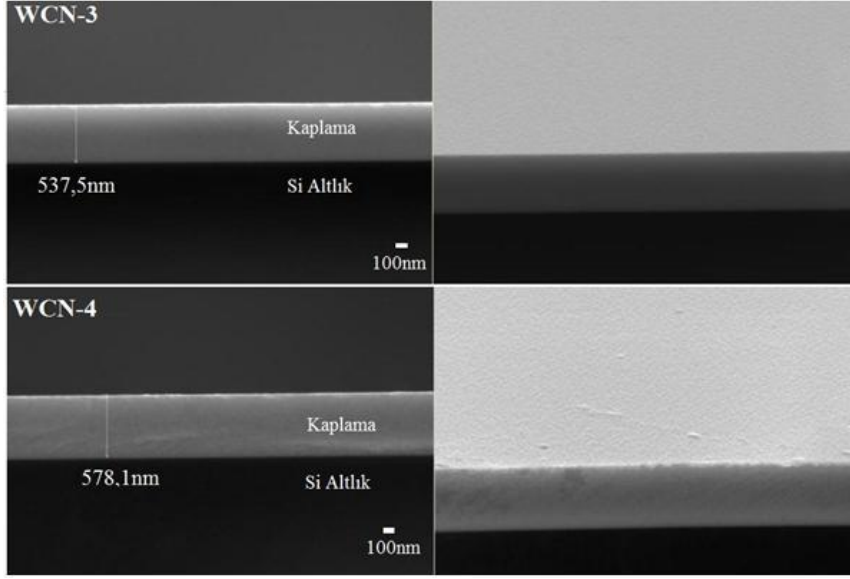


**ekil 7.2:** Si plaka üzerine biriktirilen kaplamaların kalınlık değişimleri.

Taramalı, elektron mikroskopuyla kesit görüntüleri alınan WCN kaplamaların Si plaka üzerine yoğun ve homojen olarak kaplandığı, görülmüştür. Elde edilen yüzey topografyasına ait görüntülerde pürüzlülüğü düşük yüzeyler elde edildiği sonucuna varılmıştır. ekil 7.3, ekil 7.4 ve ekil 7.5’de kaplamaların kesit görüntüleri ve yüzey görüntüleri verilmiştir.

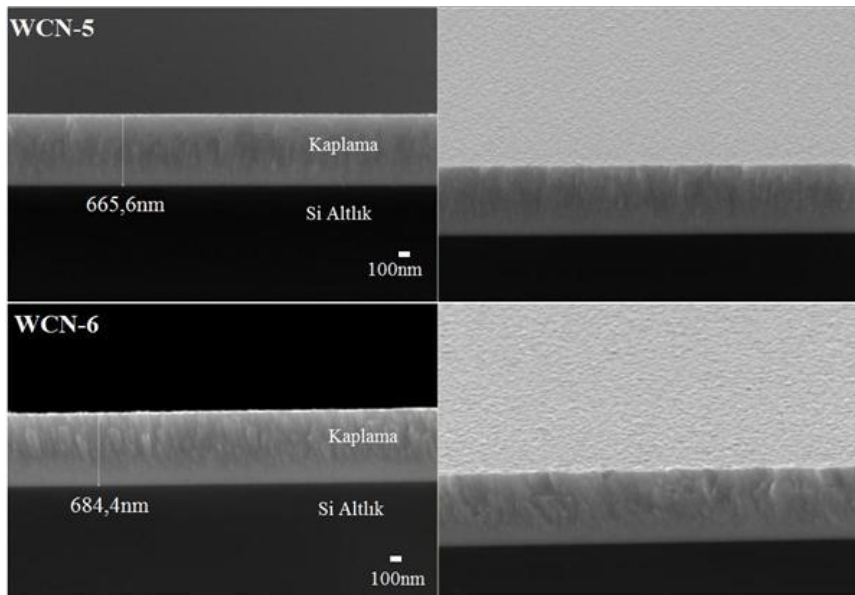


**ekil 7.3:** WCN-1 ve WCN-2 kaplamalarına ait SEM mikroyapı ve topografik görüntüleri.



**ekil 7.4:** WCN-3 ve WCN-4 kaplamalar,na ait SEM mikroyap, ve topo rafik görüntüleri.

ekillerde de görüldü ü gibi kolonsal ve kolonsol olmayan kaplama yap,lar,n,n elde edildi i çal, malarda yap,daki azot miktar, artt,kça yap,daki kolonsalla ma artm, t,r. WCN-5 ve WCN-6 numunelerinde kolonsalla man,n yo unla t, , görülmektedir. Azot miktar, att, ,nda yüzey pürüzlülü ünün artt, , görülmektedir. Azot yo unluklar, di er kaplamalara k,yasla fazla olan WCN-5 ve WCN-6 numunelerine ait görüntülerde bu de i im görülmektedir. Dojun Kim ve arkada lar, da yapt,klar, çal, malarda amorf yak,n WCN kaplamalar,n yüzey pürüzlülüklerinin daha az oldu unu belirtmi lerdir [6].



**ekil 7.5:** WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar,na ait SEM mikroyap, ve topografik görüntüleri.

## 7.2 Kimyasal Analiz Çal, malar,

### 7.2.1 EPMA cihaz, kullanarak WDS ile kimyasal analiz

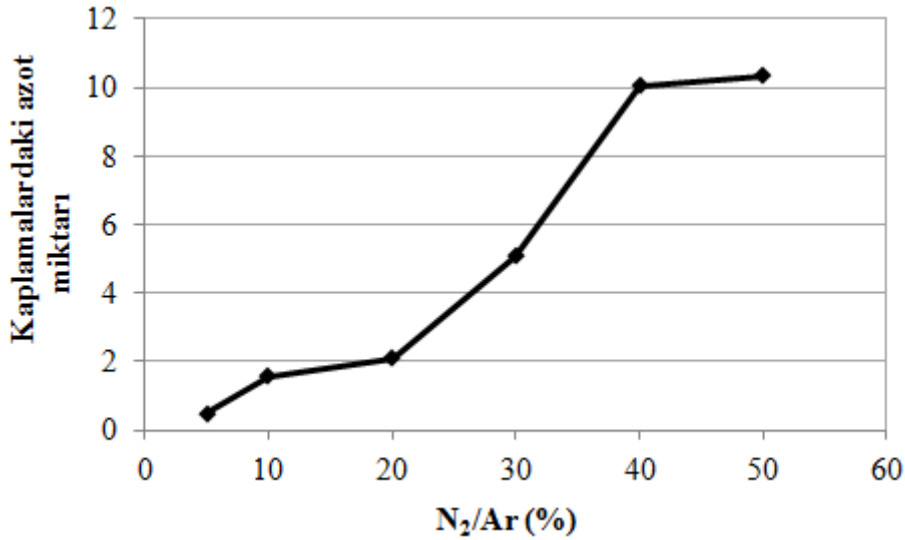
Kaplamalar altl,k yüzeyler üzerine sisteme de i en oranlarda azot verilerek biriktirildi inden ve yap,lacak di er çal, malarda kaplamalardaki azot miktar, ciddi önem te kil edece inden, bu elementin miktarlar,n,n tam ve do ru olarak belirlenebilmesi gerekmektedir. Si plaka üzerine biriktirilen kaplamalar,n elementel analizi EDS ile belirlenmi tir ancak EDS yöntemi C, N, O gibi hafif elementleri analiz etmede WDS kadar hassas olmad, ,ndan EDS tekni ine göre çok daha yüksek hassasiyette kalitatif ve tam kantitatif analiz yapabilmeye imkan sa layan EPMA (Elektron Prob Mikroanaliz) cihaz, kullan,lm, t,r. Zira EDS analizi sonuçlar,nda oksijen tespit edilmemi ve di er elementlerin oranlar,n,n tutars,z oldu u görülmü tür.

6 adet çelik altl,k üzerine de i en kal,nl,klarda biriktirilen kaplamalar,n WDS ile kimyasal analiz sonuçlar, Çizelge 7.2øde görülmektedir.

**Çizelge 7.2:** WCN kaplamalar,n WDS analiz sonuçlar, (% A ).

Numune	C	N	Co	W	O	N <sub>2</sub> /Ar (%)
WCN-1	9,09	0,47	14,23	75,18	1,03	5%
WCN-2	8,39	1,56	11,34	76,95	1,76	10%
WCN-3	6,33	2,10	10,29	79,80	1,48	20%
WCN-4	6,06	5,09	9,43	78,77	0,65	30%
WCN-5	4,83	10,06	8,66	77,00	0,34	40%
WCN-6	3,00	10,34	6,67	79,55	0,35	50%

Analiz sonucuna göre kaplamalardaki azot miktarlar, a ,rl,kça % 10ølara kadar ç,km, t,r. Kaplamalardaki azot miktarlar,nda sonuçlara göre kademeli bir art, tesbit edilmi tir. En yüksek azot miktar, beklendi i gibi N<sub>2</sub>/Ar : % 50 oranda biriktirilen WCN-6 kaplamas,nda a ,rl,kça % 10,34 olarak belirlenmi tir. N<sub>2</sub>/Ar : % 5 oran,nda biriktirilen WCN-1 kaplamas,nda ise % 0,47 gibi çok dü ük miktarda azotun yap,ya girdi i görülmektedir. ekil 7.6øda azot miktar,n,n de i imi grafikte görülmektedir.



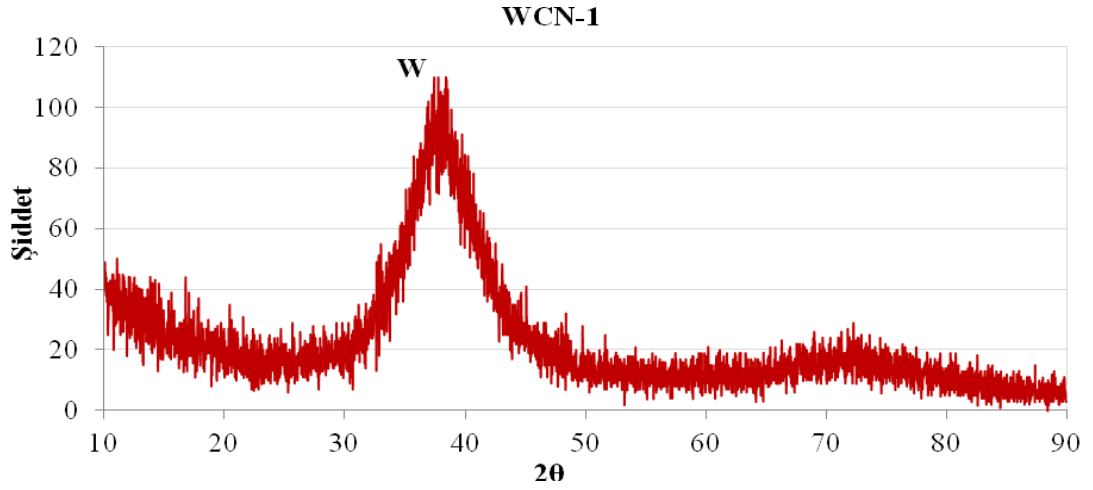
**ekil 7.6:** WDS analizi sonucu kaplamalardaki azot miktar, de i imi.

Kimyasal analizler sonucu azot miktar, artarken C ve Co elementlerinde kademeli olarak azalma tespit edilmi tir. Kaplama ortam,ndaki N<sub>2</sub>/Ar oran, artt,kça yap,daki karbon miktar, a ,rl,kça % 9 civar,ndan % 3ø, kobalt % 14 civar,ndan % 6ølara dü mü , tungsten miktar, da a ,rl,kça ortalama % 77 - 78 civar,nda gözlenmi tir. WDS analizinde ayn, zamanda kaplamalarda dü ük oranlarda oksijen de tespit edilmi tir. Sisteme beslenen azot oran, artt, ,nda yap,daki oksijenin de azald, , sonucuna var,lm, t,r.

### 7.3 XRD ile Faz Analizi Çal, malar,

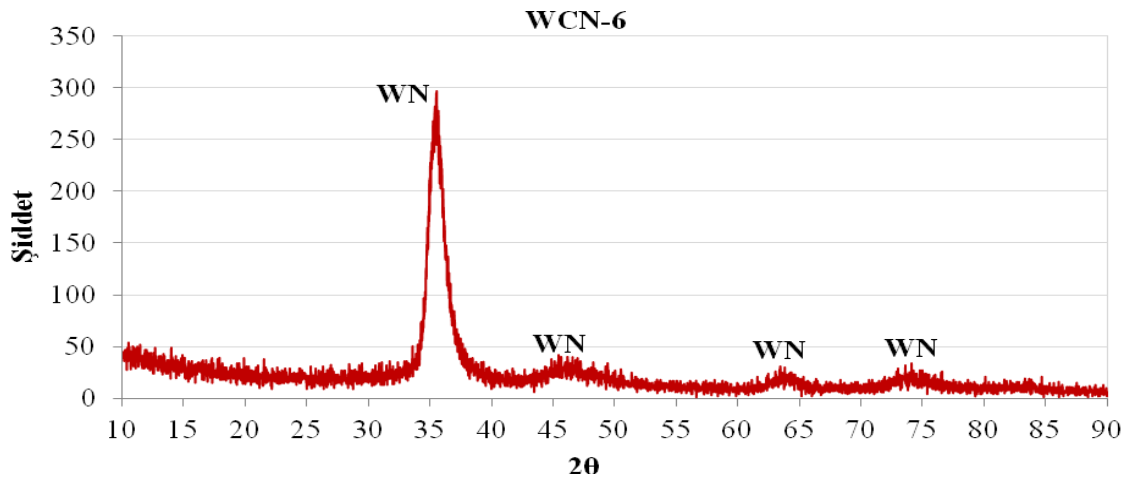
Numunelerin faz analizleri için Philips marka dü ük aç,l, XRD (X I ,klar, Difraktometresi) kullan,lm, t,r. 6 adet numune için tarama aç,s, 1° olarak belirlenmi , 33 dk tarama süresi boyunca 2 = 10 ó 90° tarama aral, ,nda analiz yap,lm, t,r. Analiz için i lem 0,02 cmøde bir durup 0,5 sn veri toplayacak ekilde yani tarama aç,sal h,z, 0,04 ad,m olacak ekilde yap,lm, t,r.

WCN kaplamalar,n XRD analizi sonuçlar,na ili kin grafikler ekil 7.7, ekil 7.8 ve ekil 7.9øda verilmi tir. ekil 7.9øda kaplamalar,n tümüne ait kombine grafikte de görüldü ü üzere ilk üç kaplamada 38° de yayvan ve dü ük iddette piklenmeler elde edilmi tir. Bu pikleri içeren kaplamalar biriktirilirken kaplama odas,ndaki gaz oranlar, N<sub>2</sub>/Ar : % 5, % 10 ve % 20ødir. ekil 7.7øde WCN-1 kaplamas,na ait 38°øde geni piklenme yap,s,n,n daha detayl, görülməsi aç,s,ndan ayr,ca verilmi tir.



**ekil 7.7:** N<sub>2</sub>/Ar : % 5 oran,nda biriktirilen WCN-1 kaplamas,na ait XRD grafi i.

Analiz çal, malar, sonucunda WCN-1, WCN-2 ve WCN-3 yayvan piklerin ICDD kodu 01-088-2339 olan kübik kristal yapı, metalik tungstene ait olduklar, belirlenmiştir. Bu kaplamalara ait piklerin genilikleri yaklaşık 7 - 8° civarındadır. Bu geniş piklenme kaplamanın küçük taneli olduğunu belirttiğinden yapı, tamamen kristalin olduğunu söylemek zordur. İlk üç kaplamada bu nedenle nanokristalin veya amorf+nanokristalin karışık bir yapı mevcut olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde özellikle kimyasal buhar biriktirme yöntemleriyle üretilen kaplamalarda bu şekilde amorf ve kristalin karışık yapılanmalara rastlanmaktadır. Buna ek olarak, literatürde kristalin ve amorf yapı, WCN kaplamalar da elde edilmiştir. Literatür Araştırmalar, kapsamında ayrıntılı olarak bu yapılar anlatılmaktadır.

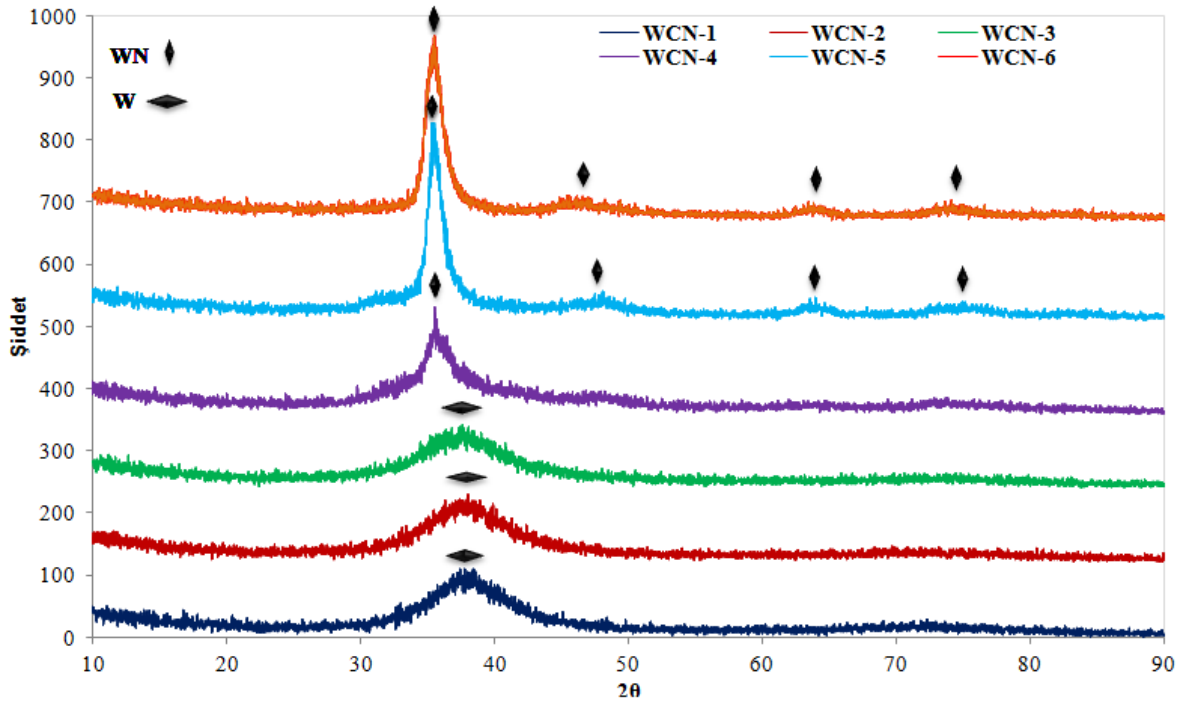


**ekil 7.8:** N<sub>2</sub>/Ar : % 50 oran,nda biriktirilen WCN-6 kaplamas,na ait XRD grafi i.

Tungsten karbonitrür kaplamalara ili kin literatürde çok fazla çal, ma olmad, ,ndan ve konuyla ilgili çal, malar yeni yeni yap,ld, ,ndan üretilen kaplamalar,n XRD analizlerinde üçlü faza ili kin referans kartlar bulunamam, t,r. Yu. D. Su ve arkadaş lar, 2009 y,l,nda Reaktif DC Manyetik alanda S,çratma yöntemi ile yapt,klar, çal, mada ekil 7.8de çok benzer XRD paternleri elde etmi ve elde ettikleri pikleri WCxNy olarak isimlendirmi lerdir [8].

Kaplamalarda azot miktarlar, artt, ,nda elde edilen son üç kaplaman,n en iddetli piklerinin 36°de oldu u görölmektedir. Analiz çal, malar, sonucunda WCN-4, WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar,na ait piklerin ICDD kodu 00-025-1256 olan hegzagonal kristal yap, l, WN faz,na uydu u tespit edilmi tir.

Literatürde üretilen tungsten karbonitrür kaplamalarda artan azot miktar,n,n latisi gerip distorsiyon olu turdu u ve kristal yap,y, de i tirdi inden bahsedilmektedir. Genellikle kübik kristal yap,lar,n,n artan azot ile birlikte hegzagonale dönü tü ü Literatür Ara t,rmalar, k,sm,nda detayl, olarak örneklennmektedir.



**ekil 7.9:** WCN-1, WCN-2, WCN-3, WCN-4, WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar,na ait toplu XRD grafikleri. N<sub>2</sub>/Ar (%) s,ras,yyla % 5, % 10, % 20, % 30, % 40, % 50dir.

Kaplamalarda azot miktarlar, art, ,nda ekil 7.9da görüldü ü üzere piklerin beklenildi i gibi WN faz,na do ru kayd, , gözlenmi tir. Piklerin kaymas,n,n yan,nda pik iddetleri yakla ,k olarak 3 kat artm, ve pikler daralm, t,r. ekil 7.7de WCN-1



kaplamalar,na ait XRD paterninde pik geni li i 7-8° civar,nda iken, ekil 7.9da yap,lar,nda en yüksek azot içeren WCN-6 kaplamalar,na ait paternlerde pik geni liklerinin 1,5° civar,nda oldu u ve piklerin yakla ,k 5 kat darald , görülmektedir. iddeti artan ve daralan pikler yap,n,n kristalli inin artt ,n, ifade etmektedir. Yani azot miktar, artt,kça iç gerilimleri artan kaplamalardaki yap, nanokristalin veya amorf+nanokristalin yap,dan kristalin yap,ya dönü mü tür. Kaplamalarda azot miktar, artt,kça ayr,ca WN faz,na ili kin 47°, 64° ve 75° civarlar,nda yeni pik ba lang,çlar, tespit edilmi tir.

#### **7.4 Mekanik ve Tribolojik Çal, malar,n Sonuçlar,**

##### **7.4.1 Nanoindentasyon sonuçlar,**

Numunelerin sertlik ölçümleri CSM Instruments marka nanoindentasyon cihaz, ile 20 mN yük uygulanarak gerçekleştirilmi tir. Her numune için 5 farklı noktadan ölçüm yap,lm, t,r. Batma derinli i - Uygulanan yük parametrelerinden ç,kan e rinin e iminden elastik modül de erleri bulunmu tur.

Nanoindentasyon testlerinde batma derinli i teorik olarak kaplama kal,nl ,n,n %10unu geçmeyecek ekilde ayarlanmaktad,r ancak 453 - 680 nm kal,nl,klar,nda kaplama içeren numunelerde batma de erlerinin standartlar,n üzerinde oldu u tespit edilmi tir. 20 mN yükle yap,lan deneme çal, malar,nda ortalama batma mesafelerinin 250 - 300 nm oldu u görülmü tür. Uygulanan kuvvetin 5 mNøa dü ürülmesi ile de elde edilen de erlerin çok fazla sapt , görülmü tür. Bir bak,ma taban malzemedden etkilenmemek ad,na yap,lan bu deneme çal, malar,ndan sonra cihaz,n kalibrasyon i lemleri tamamlanm, ve her numuneye 20 mN uygulanarak, uygulan yük ba ,na 5 ayrı noktadan sertlik de erleri al,nm, t,r. Nanoindentasyon çal, malar,nda ayr,ca batma h,zlar, uygulanan yükün 2 kat, (40 mN/dk ve 10 mN/dk), bekleme süresi ise 2 sn olarak belirlenmi tir.

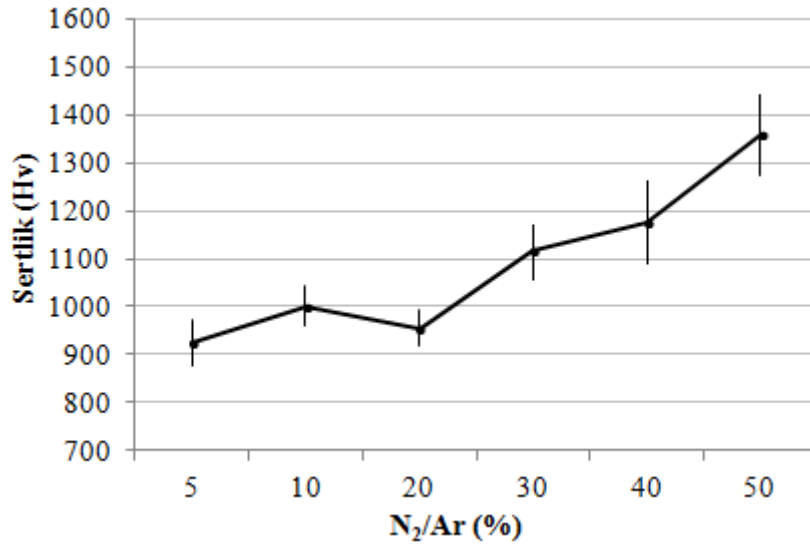
Elde edilen sonuçlara göre Çizelge 7.3 ve ekil 7.10da görüldü ü gibi azot ak , artt,kça kaplamalar,n sertliklerinde art, meydana gelmi tir. 5 ayrı noktadan al,nan sonuçlara göre kaplamalar,n sertlik de erlerinin  $925,25 \pm 46,66$  Hvøden  $1370,67 \pm 97,62$  Hvøe ç,kt, , tespit edilmi tir. Sonuç olarak kaplamalarda artan azot miktar, sertli i artt,rm, t,r.

Kaplamalarda azot art, yla birlikte sertli in artmas,n,n nedeni olarak azot atomlar,n,n matriste ara yer veya yer alan pozisyonlar,na girerek latisi geni letmesi ve azotun bu davran, n,n kaplamada sertli i artt,ran gerilmelerinin yo unla mas,na neden oldu u dü ünülmü tür. Azotun bu özelli inden Polcar T ve arkada lar,n,n çelik üzerine biriktirdikleri tungsten nitrür çal, malar,nda da bahsedilmi tir [8].

Kaplamalarda azot miktar, artt,kça sertlikte art, olmas,n,n bir ba ka olas, nedeni de faz dönü üümü ile ili kilendirilmi tir. Y. D. Su ve arkada lar,n,n da reaktif do ru ak,m manyetik alanda s,çratma ile yapt,klar, çal, mada sertlik art, , faz de i imi ile ili kilendirilmi tir. Yapt,klar, çal, mada kaplamalar,n sertliklerinin ço unlukla kayma modülü ile ili kili oldu u ve hegzagonal  $WC_xN_y$  faz,n,n kayma modülünün kübik  $WC_xN_y$  faz,ndan fazla oldu undan, hegzagonal faz,n sertli inin kübik fazdan daha fazla oldu unu belirtmi lerdir [2].

**Çizelge 7.3:** 20mN yük alt,nda nanoindentasyon deneyleri sonucu sertlikler.

Numune	Sertlik (Hv)
WCN-1	925,25±46,66
WCN-2	1001,33±40,45
WCN-3	955,67±35,80
WCN-4	1115,25±67,04
WCN-5	1175,67±97,80
WCN-6	1370,67±97,62

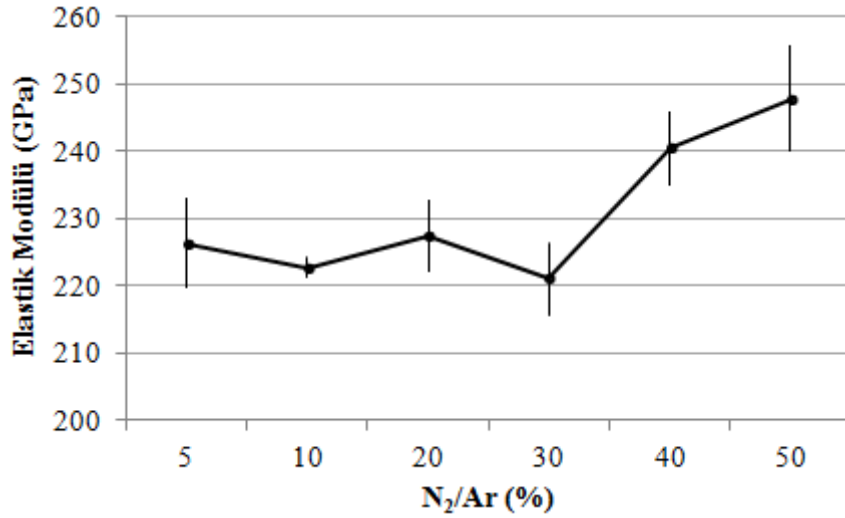


**ekil 7.10:** WCN kaplamalar,n artan N<sub>2</sub>/Ar oran,na ba l, olarak de i en sertlik de erleri.

Nanoindentasyon deneylerinde uygulanan yük-batma derinli i grafiklerinin bo altma e risi e iminden yararlan,larak kaplamalar,n elastik modül de erleri de hesaplanm, t,r. 20 mN yük alt,nda yap,lan çal, malarda elde edilen elastik modül de erleri Çizelge 7.4øde ve ekil 7.11øde görölmektedir. Sonuçlara göre kaplamalarda artan azot miktar,n,n elastik modül de erlerini artt,rd, , tespit edilmi tir.

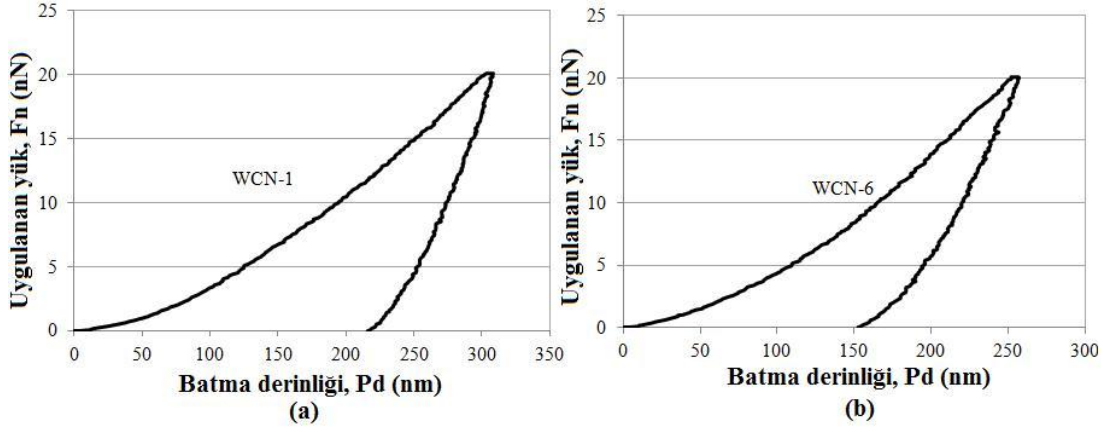
**Çizelge 7.4:** 20mN yük alt,nda nanoindentasyon deneyleri sonucu elastik modülleri.

Numune	Elastik modülü (Gpa)
WCN-1	226,33±7,57
WCN-2	222,66±1,53
WCN-3	227,25±6,95
WCN-4	221±5,29
WCN-5	240,5±6,61
WCN-6	247,67±10,64



**ekil 7.11:** Artan N<sub>2</sub>/Ar oran,na ba l, olarak WCN kaplamalar,n elastik modül de erleri.

Artan azot miktar, ayr,ca nanoindentasyon parametrelerinden biri olan batma derinli ini de etkilemi tir. Bu de i im ekil 7.12øde WCN-1 ve WCN-6 numunelerine ili kin Uygulanana yük - Batma derinli i grafiklerinde görölmektedir. Batma derinlikleri WCN-1 kaplamas,nda 300nm de erinden WCN-6 kaplamas,nda 250 nm de erine dü tü ü tespit edilmi tir.

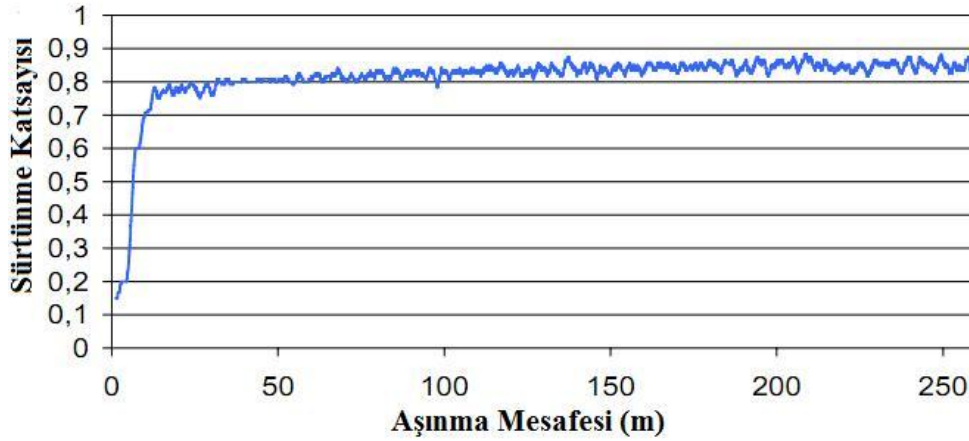


**ekil 7.12:** Nanoindentasyon sonucu (a) WCN-1 ve (b) WCN-6 numunelerine ait Uygulanan yük-Batma derinli i grafikleri.

#### 7.4.2 A ,nma deneyleri ve analiz sonuçlar,

##### 7.4.2.1 Kaplamalar,n sürtünme katsay,lar,

Daha önceki çal, malardan ayn, altl,k malzemesinin (AISI M2 yüksek h,z çeli i) 8mm çap,ndaki  $Al_2O_3$  bilyeye kar , gösterdi i sürtünme katsay,lar, elde edilmi tir. Ayn, parametreler ile yüksek h,z çeli i üzerinde yap,lm, sürtünme katsay, ölçümlerine göre altl,k malzemenin sürtünme katsay,s,n,n 0,8 civar,nda oldu u belirlenmi tir. ekil 7.13de altl,k çeli inin 8 mm  $Al_2O_3$  bilyeye kar , gösterdi i sürtünme davran, , görülmektedir [16].



**ekil 7.13:** AISI M2 yüksek h,z çeli inin  $Al_2O_3$  bilyeye kar , gösterdi i sürtünme davran, , [16].

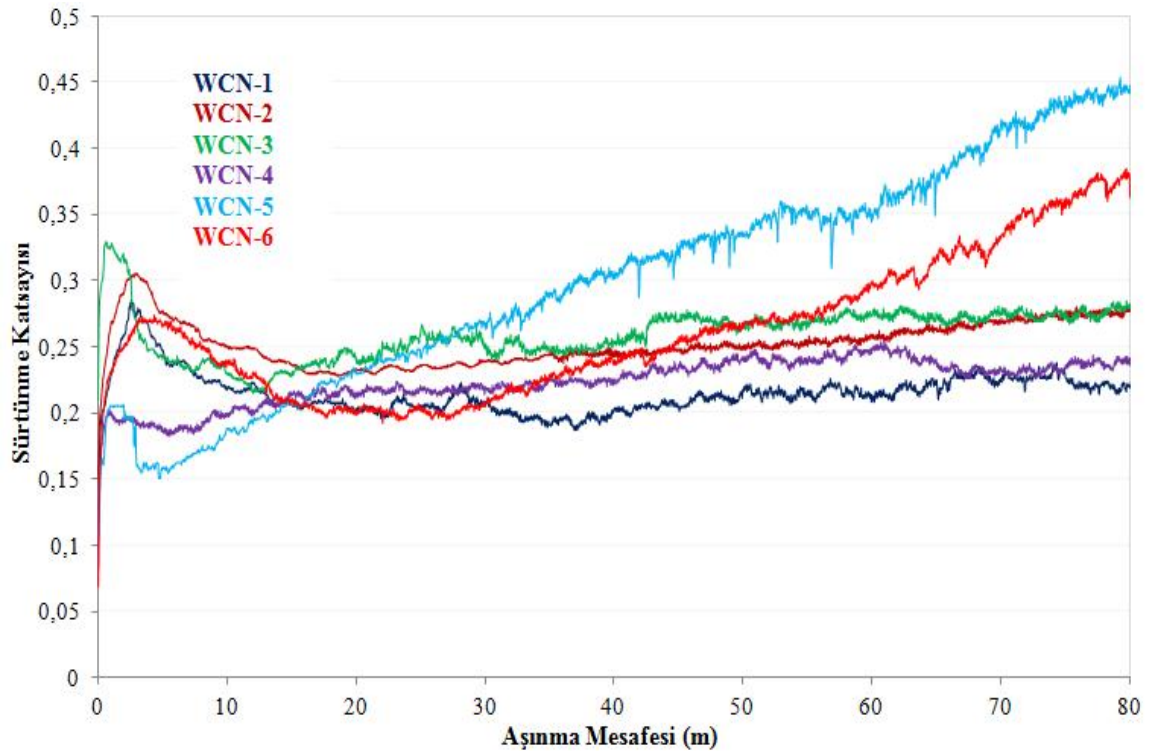
A ,nma deneyleri ve profilometre ile ölçümler öncesinde numune yüzeyleri aseton ile temizlenmi tir. WCN-1 numunesi üzerinde parametreleri belirlemek ad,na 1 N ve 3 N yükler alt,nda (20 m) 4000, (80 m) 16000 ve (130 m) 26000 çevrim say,lar,nda denemeler yap,lm, ve sürtünme katsay,s, de i imi incelenmi tir. Numune üzerinde

yapılan çal, malarda yük ve çevrim say,s, 3N ve 26000æ ç,kar,ld, ,nda dahi sürtünme katsay,s, sabit seyretmi , sürtünme katsay,s,nda 0,8 civar,nda olan altlık sürtünme katsay,s, de erine do ru ani bir de i im gözlenmemi tir. Ayr,ca profilometre ile yapılan ölçümler sonucunda kaplamalar,n tamamen a ,nmad, , görülmü bu nedenle de 1 N yük ve 80 m a ,nma mesafesi (16000 çevrim) deney parametreleri olarak her numune için sabitlenmi tir.

WCN kaplamalar,n N<sub>2</sub>/Ar (%) oran,na ba l, sürtünme katsay, de erleri Çizelge 7.5æde görülmektedir. ekil 7.14æde ayr,ca kaplamalar,n Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilyeye kar , gösterdi i sürtünme davran, lar, verilmi tir.

**Çizelge 7.5:** WCN kaplamalar,n N<sub>2</sub>/Ar (%) oran,na ba l, sürtünme katsay,lar, de i imi.

	WCN-1	WCN-2	WCN-3	WCN-4	WCN-5	WCN-6
N <sub>2</sub> /Ar	%5	%10	%20	%30	%40	%50
Max. Sürt. katsay,s,	0,285	0,305	0,330	0,254	0,454	0,385
Min. Sürt. katsay,s,	0,110	0,115	0,214	0,081	0,123	0,099
Ort. Sürt. katsay,s,	0,215	0,253	0,260	0,224	0,301	0,262



**ekil 7.14:** WCN kaplamalar,n 80m a ,nma mesafesi boyunca Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilyeye kar , gösterdi i sürtünme davran, lar, .

Çizelge 7.5 ve ekil 7.14ædeki veriler , , ,nda kaplamalardaki azot oran, artt, ,nda sürtünme davran, lar,nda belirgin bir de i im ortaya ç,km, t,r. WCN-1, WCN-2,

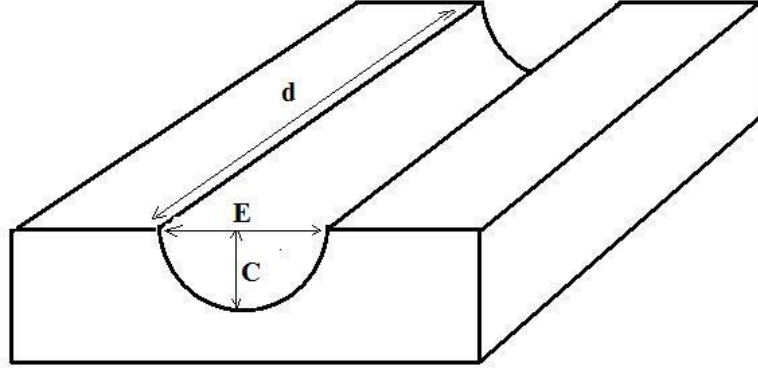
WCN-3 ve WCN-4 kaplamalar,  $Al_2O_3$  bilyeye kar , sürtünme katsay,lar, belirli bir çevrim say,s,ndan sonra sabit davran, izlerken, yap,da en fazla azot bulunduran WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar, sürtünme katsay,lar,nda belirli bir çevrim say,s,ndan sonra 80m boyunca lineer olarak artan bir davran, gözlenmi tir. Genel itibariyle bak,ld, ,nda en dü ük ortalama sürtünme katsay,s,  $N_2/Ar$  : % 5 oran,yla biriktirilen WCN-1 kaplamas,nda elde edilmekle birlikte a ,nma deneyleri sonucunda ilk dört numuneye ait sürtünme katsay,lar,n,n birbirlerine çok yak,n oldu u söylenebilir. Bu kaplamalar, sürtünme katsay,lar, 0,2 civar,ndad,r.

Numunelerin a ,nma ve sürtünme davran, lar,nda göze batan de i im WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar,nda ya anm, t,r. ekil 7.14øde de görüldü ü gibi ilk dört numunede sürtünme katsay,lar, dü ük ve birbirine yak,n ç,karken, en yüksek sürtünme katsay,s, de eri yap,lar,nda ilk dört kaplamaya k,yasla yüksek azot içeren kaplamalardan biri olan WCN-5øde elde edilmi tir. Zira yap,s,nda a ,rl,kça % 10 azot içeren WCN-5 kaplamas,nda en yüksek de er olan 0,45 sürtünme katsay,s, de eri gözlenmi tir.

Elde edilen tüm veriler , , ,nda, üretilen tüm kaplamalar,n altl,k çeli in sürtünme katsay,s,n, dü ürdü ü görülmü tür. İlk dört kaplamas,n sürtünme katsay,s, 0,2 oldu unu dü ünürsek, kaplamalar,n sürtünme katsay,s,n, 4 kata kadar dü ürdü ü tespit edilmi tir.  $N_2/Ar$  : % 40 oran,nda biriktirilen kaplamada sürtünme katsay,s,n, 0,4 üzerine ç,kmas,yla belirli bir miktardan sonra yap,daki azotun kaplamas,n sürtünme katsay,s,n, artt,rd, , sonucuna var,lm, t,r.

#### **7.4.2.2 Kaplamalar,n a ,nma h,zlar,**

Yap,lar,ndaki azot miktarlar, de i en kaplamalar, 1 N yük alt,nda, 10 mm/s kayma h,z,nda, 80 m (16000 çevrim) boyunca 8mm çap,nda  $Al_2O_3$  bilyeye kar , a ,nma davran, lar,n, incelemek ad,na a ,nma cihaz,na s,rayla yerle tirilmi tir. WCN kaplamalar,n a ,nma h,zlar, hesaplan,rken a a ,daki e itliklerden yararlan,lm, t,r. ekil 7.15øde a ,nma izi ematik olarak gösterilmi tir.



**ekil 7.15:** A ,nma izinin ematik olarak gösterimi.

$$k = \frac{V}{N.l} \quad (7.1)$$

$k = A ,nma h,z, (mm^3/Nm)$

$V = Hacim kayb, (mm^3)$

$l = A ,nma mesafesi (m)$

$N = Uygulanan yük (N)$

A ,nma alan, ise e itlik (7.2)de oldu u ekilde ifade edilebilir.

$$V = A.d (mm^3) \quad (7.2)$$

$d: z geni li i (mm)$

A ,nma alan, e itlik (7.3)de oldu u gibi ayr,ca ifade edilebilir.

$$A = \frac{\pi.E.C}{4} \quad (7.3)$$

$E = A ,nma izi geni li i (mm)$

$C = A ,nma izi derinli i (mm)$

$A = A ,nma alan, (mm^2)$

Hacim kayb,n, da e itlik (7.4) ekilde yazmak mümkündür.

$$V = \frac{\pi.E.C.d.10^{-6}}{4} (mm^3) \quad (7.4)$$

Böylece çal, malarda kullan,lan a ,nma h,z, formülü (7.5) e itlikleri gibi ifade edilebilir.

$$k = \frac{\pi.E.C.d.10^{-6}}{4.N.l} (mm^3/Nm) \quad (1.5)$$

A ,nma cihaz,ndan ç,kar,lan numuneler yüzeyleri asetonla temizlendikten sonra a ,nma miktarlar,n, hesaplamak için profilometre cihaz,na s,ras,yyla ba lanm, ve a ,nma izi geni likleri ve a ,nma izi derinliklerini ölçmek ad,na her bir a ,nma yüzeyinden 6ø ar adet veri al,nm, t,r. Bu de erler daha sonra kaplamalar,n a ,nma h,zlar,n, belirlemek ad,na yukar,da belirtilen e itlikte kullan,lm, t,r. Çizelge 7.6 ve Çizelge 7.7øde kaplamalar,n a ,nma izi geni likleri ve a ,nma izi derinlik de erleri görölmektedir.

**Çizelge 7.6:** WCN kaplamalar,n profilometre ölçümleri sonucu elde edilen a ,nma izi geni likleri.

A ,nma izi geni likleri (µm)					
WCN-1	WCN-2	WCN-3	WCN-4	WCN-5	WCN-6
80	236	186	202	121	124
109	245	170	410	130	106
96	236	178	214	146	116
100	102	166	131	146	109
125	189	175	96	151	131
100	195	130	93	157	134

**Çizelge 7.7:** WCN kaplamalar,n profilometre ölçümleri sonucu elde edilen a ,nma izi derinlikleri.

A ,nma izi derinlikleri (µm)					
WCN-1	WCN-2	WCN-3	WCN-4	WCN-5	WCN-6
0,106	0,048	0,107	0,155	0,142	0,484
0,101	0,032	0,124	0,092	0,343	0,380
0,099	0,036	0,183	0,148	0,217	0,250
0,103	0,057	0,142	0,139	0,620	0,368
0,102	0,046	0,125	0,113	0,613	0,368
0,111	0,069	0,126	0,102	0,607	0,283

Çizelgelerde elde edilen verilere göre, kaplamalar,n azot miktarlar,ndaki de i ikli in a ,nma derinlikleri ve a ,nma izi geni liklerinde de i imlere neden oldu u görölmektedir. Bu durum ayn, zamanda a ,nma h,zlar,n, da de i ti ine i arettir. Çizelge 7.8øde ise formüller kullan,larak elde edilen her bir numuneye ait a ,nma h,zlar, s,ralanm, t,r. Sonuçlara göre, sürtünme katsay,s,nda oldu u gibi kaplamalarda artan azot miktar, a ,nma direncine olumsuz etki etmi tir. Artan azot miktar, ile birlikte kaplamalar,n a ,nma h,zlar,nda art, görölmü tür. Yap,s,nda % 1,5 azot içeren WCN-2 kaplamas,nda  $4,55 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  de erle en dü ük a ,nma h,z, elde edilirken kaplamalarda a ,rl,kça % 10 gibi yüksek azot oranlar, a ,nma direncinde ciddi azalmalara sebebiyet vermi tir. En yüksek a ,nma h,z,  $3,03 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  ile



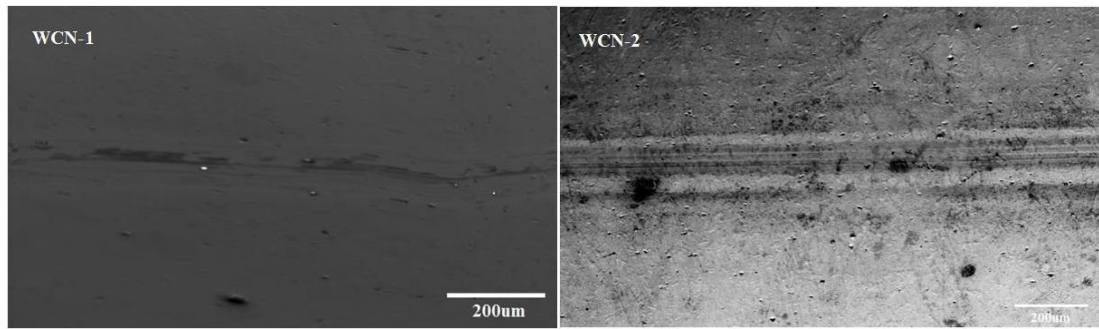
yap,s,nda en fazla azot içeren kaplamalardan olan WCN-5de elde edilmi tir. Bu kaplama ayn, zamanda ekil 7.14de görüldü ü gibi 0.45 civar,nda en yüksek sürtünme katsay,s,n,n hesapland, , kaplamad,r.

**Çizelge 7.8:** WCN kaplamalar,n a ,nma h,zlar, de i imi.

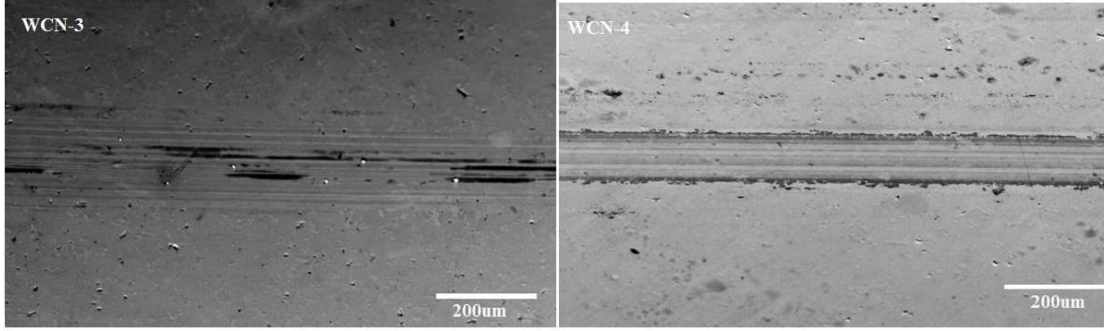
	A ,nma alanlar, (mm <sup>2</sup> )	A ,nma h,zlar, (mm <sup>3</sup> /Nm)
WCN-1	8,258x10 <sup>-6</sup>	5,16x10 <sup>-7</sup>
WCN-2	7,284x10 <sup>-6</sup>	4,55x10 <sup>-7</sup>
WCN-3	17,144x10 <sup>-6</sup>	1,05x10 <sup>-6</sup>
WCN-4	18,212x10 <sup>-6</sup>	1,14x10 <sup>-6</sup>
WCN-5	48,552x10 <sup>-6</sup>	3,03x10 <sup>-6</sup>
WCN-6	33,433x10 <sup>-6</sup>	2,09x10 <sup>-6</sup>

#### 7.4.2.3 EPMA ile yüzey görüntüleme ve elementel haritalama

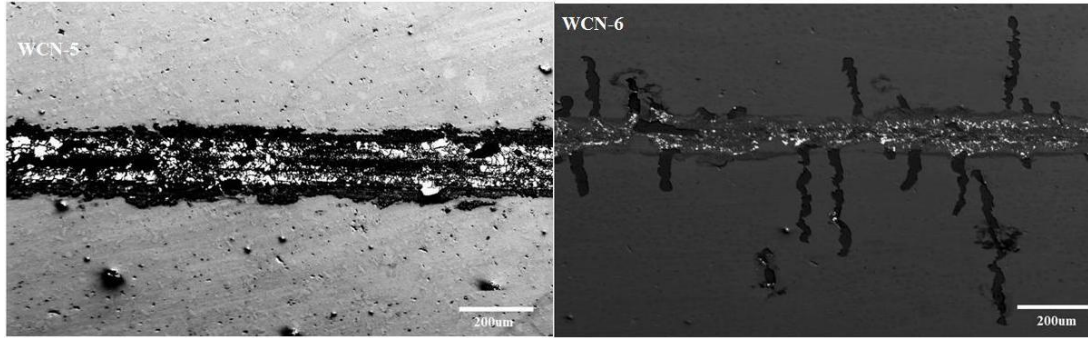
A ,nma test cihaz,ndan ç,kar,lan numuneler profilometre yard,m,yla a ,nma h,zlar, hesapland,ktan sonra EPMA (Elektron Prob Mikro Analiz) cihaz,nda a ,nma a ,nmalarının yüzey görüntüleri al,nm, ve a ,nma bölgelerinde elementel haritalama yap,lm, t,r. Kaplamalar,n kal,nl,klar, 450 ó 680 nm aras,nda oldu undan sa l,kl, analiz yap,lm,as, aç,s,ndan ve taban malzemededen sinyal almamak ad,na cihaz h,zland,rma voltaj, 5 kV de erine kalibre edilmi tir. A ,nma a ,nmaları incelendi inde ekil 7.16, ekil 7.17 ve ekil 7.18de görüldü ü üzere artan azot miktar,na ba l, olarak kaplamalar,n a ,nma miktarlar,n,n ve görünümünün de i ti i gözlenmi tir.



**ekil 7.16:** WCN-1 ve WCN-2 kaplamalar,n,n a ,nma yüzeylerine ait görüntüler. N<sub>2</sub>/Ar (%) s,ras,yla % 5, % 10dur.



**ekil 7.17:** WCN-3 ve WCN-4 kaplamalar, n, n a , nma yüzeylerine ait görüntüler.  $N_2/Ar$  (%) s, ras, yla % 20, % 30'dur.

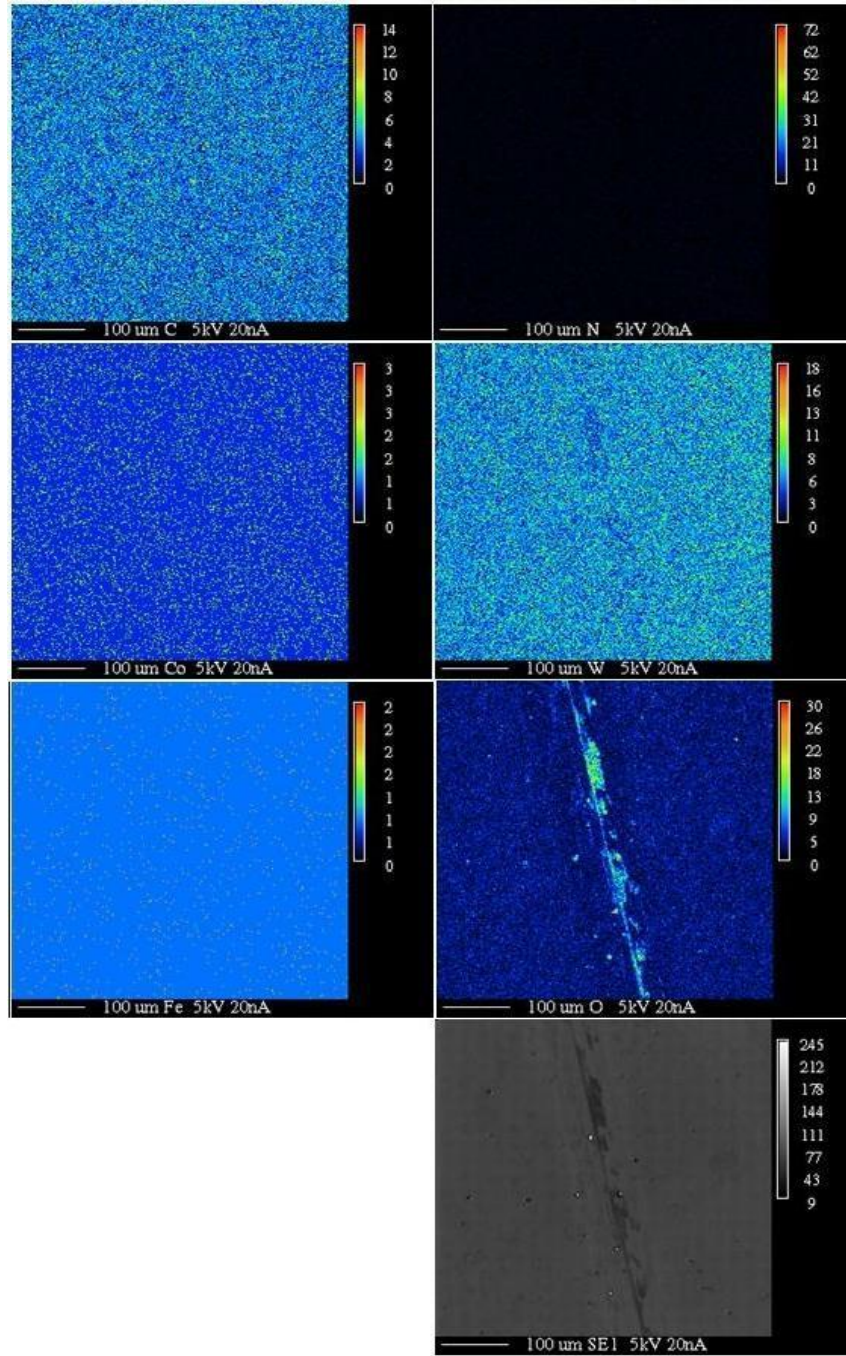


**ekil 7.18:** WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar, n, n a , nma yüzeylerine ait görüntüler.  $N_2/Ar$  (%) s, ras, yla % 40, % 50'dur.

Yap, lar, nda dü ük miktarda azot içeren ilk 3 numuneye ait görüntülerde a , nma miktarlar, yap, lar, nda azot miktar, fazla olan WCN-5 ve WCN-6 numunelerine k, yasla daha az görünürken, WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar, nda a , nman, n fazla görünmesi ile birlikte a , nma a , nmalarında yo un miktarda siyah, beyaz, lekelerle rastlanm, t, r. Sisteme % 50 oran, nda azot beslenerek biriktirilen ve yap, s, nda a , rl, kça % 10,34 ile en fazla azotu içeren WCN-6 kaplamas, na ilgi çeken sonuçlardan biri de a , nma kenarlar, ndan kaplama içine do ru yay, lan koyu renkte çatlaklar görülmesidir. Bu durum artan azot miktar, n, n kaplamay, fazla gevrekle tirdi i ve a , nma deneyleri boyunca sürtünme s, ras, nda kaplamada çatlamalara sebebiyet verdi i ile ili kilendirilmi tir.

Yüksek azot içeren kaplamalarda a , nma bölgesinde görülen siyah beyaz lekelerin tan, mlanmas,, bu lekelerin sürtünme ve a , nma karakterine muhtemel etkilerinin daha iyi incelenmesi ve a , nma bölgelerinde gerçekte en kimyasal de i imleri görmek için a , nma yüzeylerinin elementel X-I , n, haritalar, ç, kar, lm, t, r.

Haritalama ile bu gölgelerde W, C, N, O, Co ve Fe elementlerinin de i imi incelenmi tir. A a ,da s,ras,yla haritalar verilmi tir.

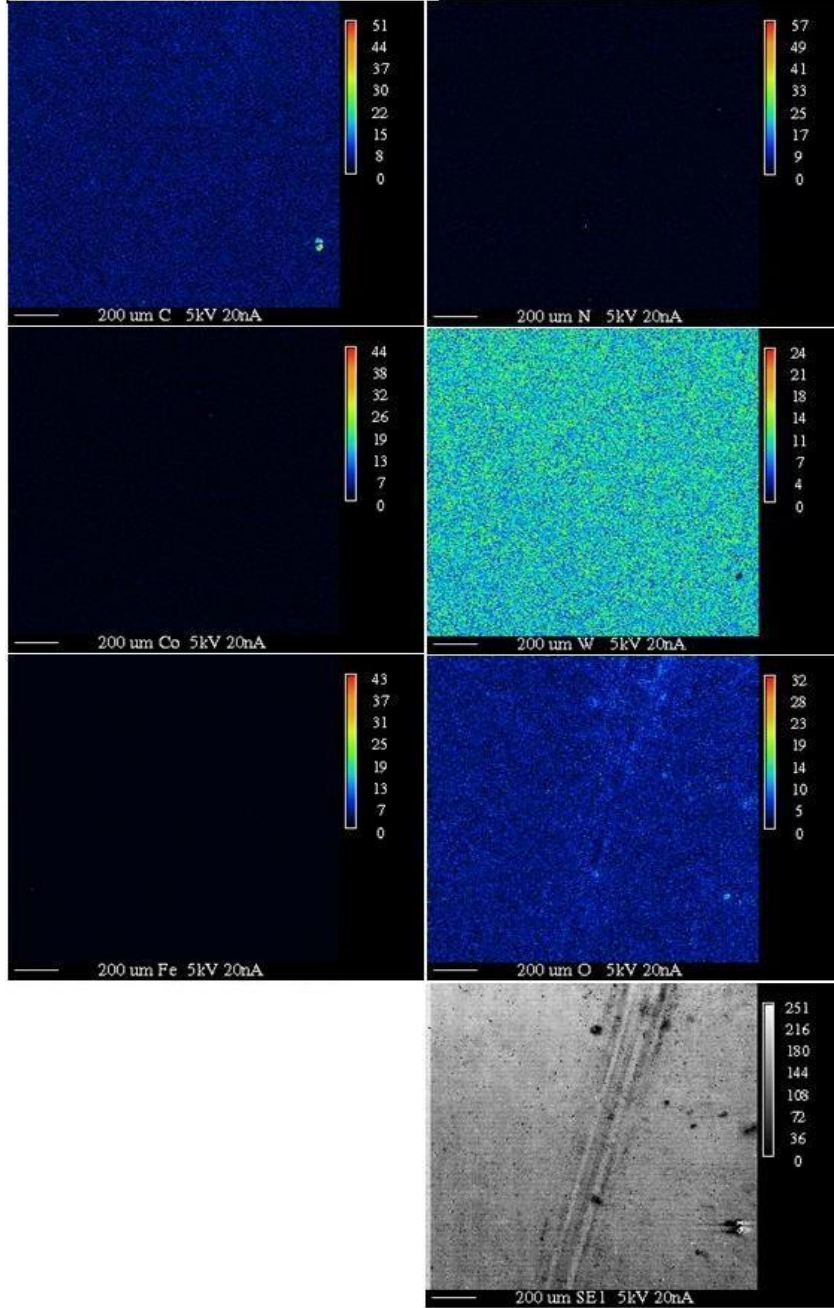


**ekil 7.19:** N<sub>2</sub>/Ar : % 5 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 0,47 N ve % 9,09 C içeren WCN-1 kaplamas,na ait elementel haritalar.

ekil 7.19da görülen WCN-1 kaplamas,na ait elementel konsantrasyon haritalar,nda kaplama a ,rl,kça % 0,47 gibi çok az miktarda azot içerdi inden beklendi i gibi azot görülmezken, C ve Co elementlerinin homojen da ,l,m,nda bir de i im gözlenmemi tir. Oksijen ve tungsten haritalar,na bak,ld, ,nda ise, a ,nma



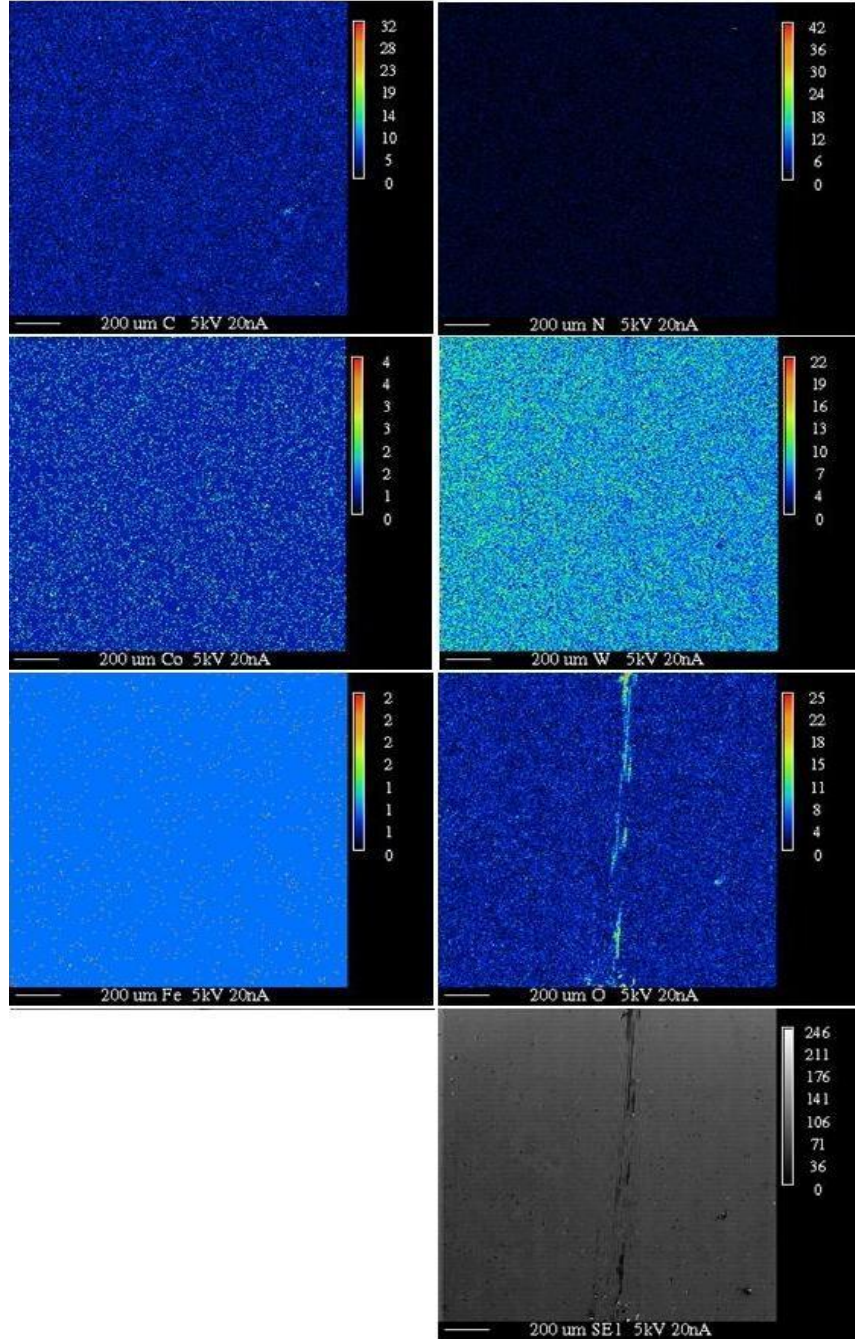
bölgelerinde oksijen miktarında yoğunluk arttı, ve hafif miktarda da tungsten kaybı, ya da azot, görülmüştür. Fe elementine ilişkin veri alınmaması, da 450 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> masketin taban malzemeye ulaşmadığını, göstermektedir.



**ekil 7.20:** N<sub>2</sub>/Ar : % 10 oranında biriktirilen ve yapısında yaklaşık % 1,56 N ve % 8,39 C içeren WCN-2 kaplamasına ait elementel haritalar.

ekil 7.20'de görülen WCN-2 kaplamasına ilişkin haritalar incelendiğinde kaplamada homojen dağılımları olan Co, C ve N elementlerinde bir dengesizlik görülmemiştir. Yapısında yaklaşık % 1,56 oranında azot içeren bu kaplamada WCN-1 kaplamasına kıyasla aynı bölgede oksijen çökmesi ve tungsten elementinde de bu bölgede

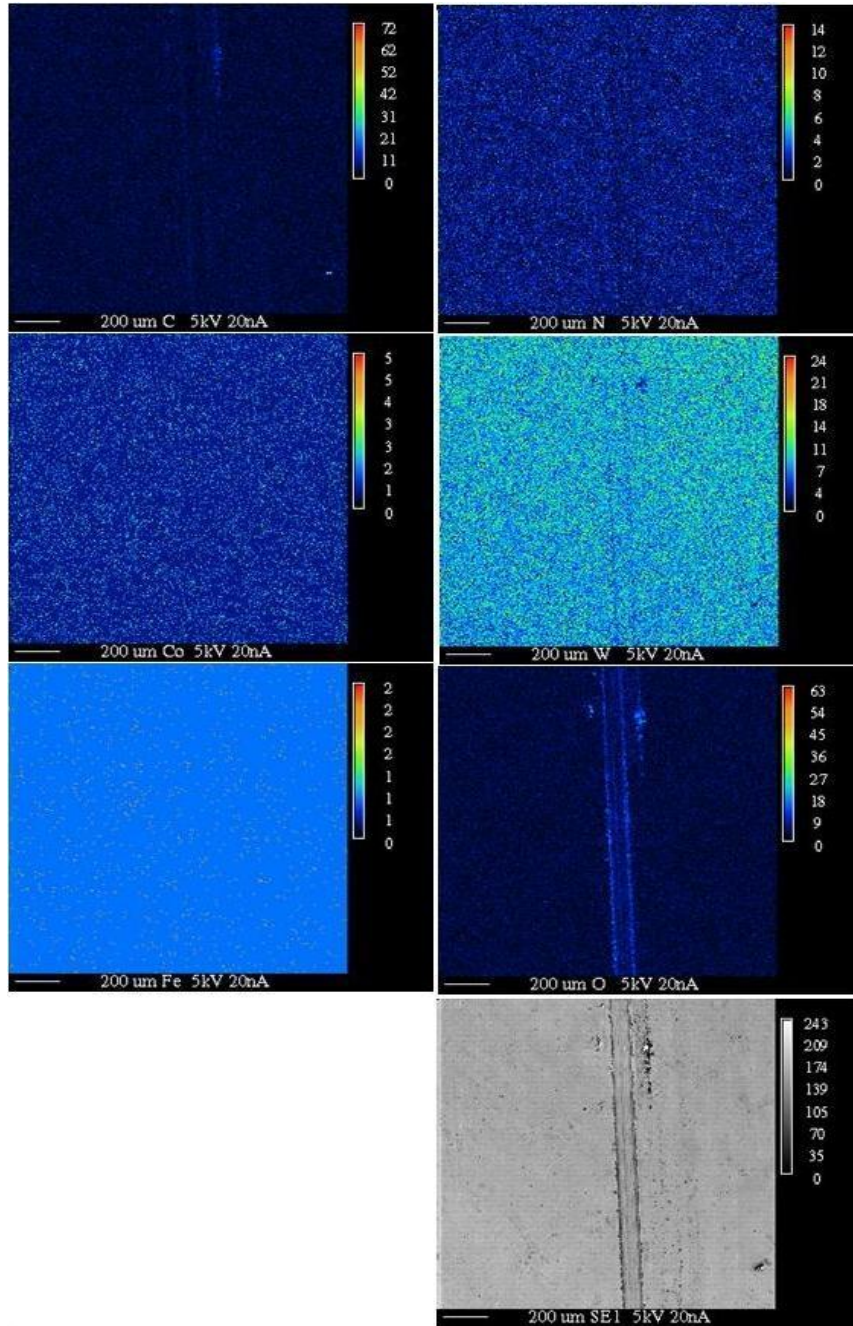
bir azalma görülmemi tir. 512,5 nm kal,nl, ,ndaki bu kaplama için de a ,nma deneyleri s,ras,nda altl,k yüzeye geçilmedi ini demir haritas,na bakarak söylemek mümkündür.



**ekil 7.21:** N<sub>2</sub>/Ar : % 20 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 2,10 N ve % 6,33 C içeren WCN-3 kaplamas,na ait elementel haritalar.

ekil 7.21ødeki WCN-3 kaplamas,nda a ,nma bölgesinde tungsten kayb, yok denecek kadar azd,r. Co, N ve C elementlerinde bir de i iklik görülmemi tir ve bu elementlerin kaplamada homojen da ,l,m, görülmü tür. 537,5 mn kal,nl, ,ndaki bu kaplamada da a ,nma s,ras,nda altl,k malzemeye geçilmedi i görülmü ve a ,nma

bölgesinde WCN-1 kaplamas,na k,yasla daha az da olsa oksijen yo unlu u tespit edilmi tir.

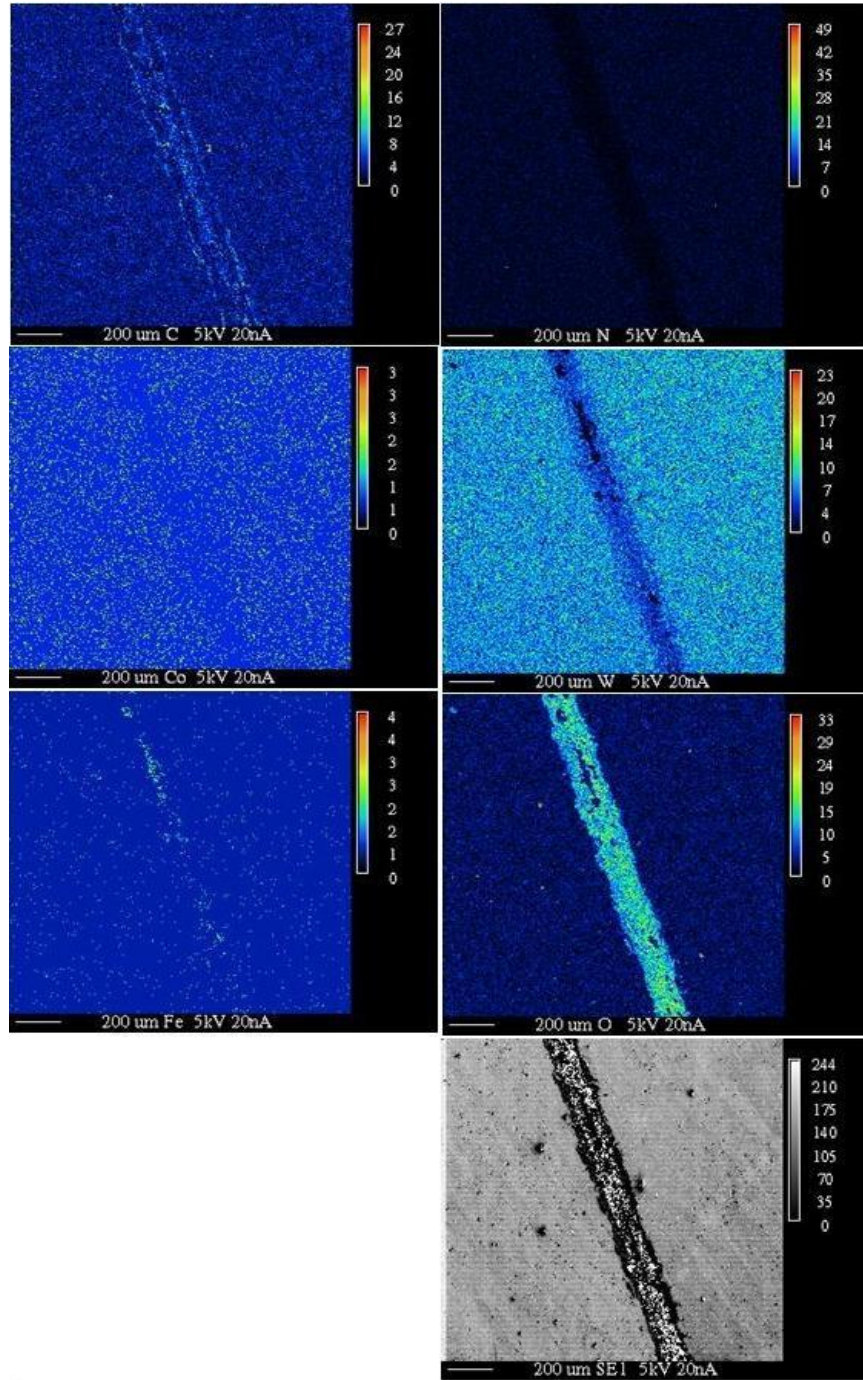


**ekil 7.22:** N<sub>2</sub>/Ar : % 30 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 5,09 N ve % 6,06 C içeren WCN-4 kaplamas,na ait elementel haritalar.

WCN-4 kaplamas,na ait ekil 7.22de verilen haritalar incelendi inde ise sisteme verilen azot miktar,n,n % 30a ç,kar,lmas,yla birlikte a ,nma sonucunda a ,nma bölgelerinde homojen Co da ,l,m,n,n de i medi i görülürken C, N ve W elementlerinin bu bölgelerde hafif de olsa azald, , görülmü tür. Oksijen miktar, gene



a ,nma bölgelerinde artm, t.r. 578 nm kal,nl, ,nda kaplamaya sahip bu numunede de a ,nma sonucu altl,k yüzeye geçilmedi i Fe haritalar,ndan tespit edilmi tir.



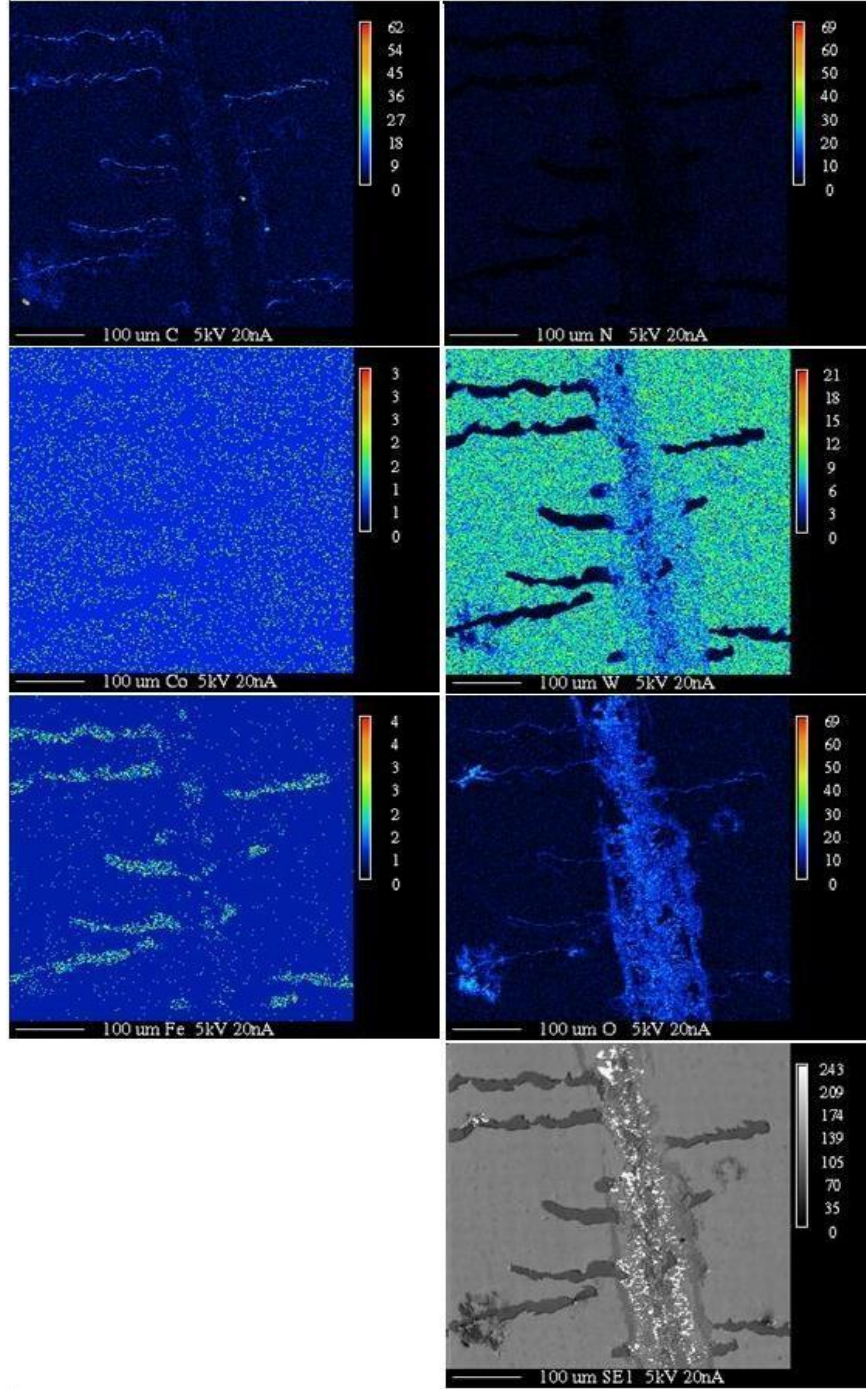
**ekil 7.23:** N<sub>2</sub>/Ar : % 40 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 10,06 N ve % 4,83 C içeren WCN-5 kaplamas,na ait elementel haritalar.

Hesaplamalar sonucunda a ,nma miktar, en fazla ç,kkan WCN-5 numunesinin elementel konsantrasyon haritalar,na ba l, olarak bu kaplaman,n a ,nma yüzeyinde daha belirgin de i imler tespit edilmi tir. Yap,s,nda a ,rl,kça % 10,06 gibi yüksek miktarda azot içeren bu kaplaman,n a ,nma bölgesinde ekil 7.23øde görüldü ü

üzere C miktarında bir yonunla ma görülmü tür. Önceki kaplamalara kıyasla bu kaplamada, a, nma bölgesinde Co, W ve N miktarlarında ciddi bir azalma tespit edilmiştir. Oksijen haritasına bakıldığında ise önceki kaplamalara kıyasla a, nma bölgelerinde daha yüksek yonunlukta oksijen tespit edilmiştir. Ayrıca Fe haritalarına bakıldığında önceki kaplamalardan farklı olarak a, nma yüzeyinin belirli bölgelerinde hat boyunca demir sinyalleri alınmıştır. Bu sonuç, 665 nm kalınlığındaki WCN-5 kaplamasında a, nma deneyleri sırasında  $Al_2O_3$  topun taban malzemeye ulaşması şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 7.24'de görülen WCN-6 numunesine ait haritalarda ilgi çekici görüntüler ortaya çıkmıştır. Sisteme % 50 oranında azot beslenerek yapıldığında yaklaşık % 10,34 gibi en fazla azot ve % 3,00 gibi en düşük karbon içeren bu kaplamada a, nma bölgesinde ve a, nma bölgesinden kaplama içine yayılan çatlaklarda yonunla m, C elementleri tespit edilmiştir. A, nma bölgelerinde diğer kaplamalarda da görüldüğü gibi W, N ve Co elementlerine azalma görülmü tür. Oksijen elementi WCN-5 numunesinde olduğu gibi kaplama bölgelerinde görülmezken, a, nma bölgelerinde yonun miktarda tespit edilmiştir. 684nm kalınlığındaki bu kaplamada da a, nma bölgelerinde yer yer az da olsa demir elementine rastlandı, bu için a, nma sırasında altın çeli ini ulaşıldığı düşünülebilir. A, nma izinden kaplamaya doğru yayılan çatlaklar incelendiğinde de bu çatlaklarda W, C, N ve Co elementlerinin olmadığı, ancak Fe ve C elementlerine rastlandı, görülmü tür. Bu nedenle çatlakların altın çeli ini ortaya çıkardığı tespit edilmiştir.





**ekil 7.24:** N<sub>2</sub>/Ar : % 50 oran,nda biriktirilen ve yap,s,nda a ,rl,kça % 10,34 N ve % 3,00 C içeren WCN-6 kaplamas,na ait elementel haritalar.

Tüm kaplamalar,n elementel haritalar, kar ,la t,r,ld, ,nda artan azot miktar,n,n genel olarak a ,nma dayan,m,n, dü ürdü ü sonucu bu analizde de ortaya ç,km, t,r. Azot miktar, artt, ,nda a ,nma bölgelerinde oksijen miktar,n,n yo unla t, , tespit edildi inden bu durum a ,nma s,ras,nda yap,n,n oksitlendi ini göstermektedir. Azot miktar, artt,kça a ,nma bölgelerinde W, N ve Co elementlerinin kayb,n,n da artt, , görülmü tür. A ,nma bölgelerinde bu elementlerin kayb,n,n ve oksitlenme miktar,n,n

artmas, ile birlikte iz derinliklerinin de artmas,, yap,ya giren azotun sürtünme s,ras,nda kaplaman,n oksitlenme e ilimini artt,rd, , sonucunu do urmu tur.

WCN-2 kaplamas,nda a ,nma bölgelerinde W, C, N ve Co elementlerinde bir azalma görülmemesi ve oksijen miktar,n,n bu bölgelerde de i iklik göstermemesi kaplaman,n a ,nma özelli i ile ili kilendirilebilir. WCN-2 kaplamas,nda hesaplamalar sonucu en dü k a ,nma h,z, elde edildi i bilinmektedir. Bu kaplamada elementel haritalama sonucunda a ,nma bölgesinde oksitlenme görülmezken, artan azot miktar,yla birlikte özellikle WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar,n,n a ,nma bölgelerinde yo un oksitlenme görülmü ve a ,nma h,zlar, artm, t,r. Bu durum, deneyler s,ras,nda oksitlenmenin a ,nma h,z,n, artt,rd, ,, yani a ,nma özelliklerini olumsuz etkiledi i d öncesini ortaya ,karm, t,r.

Ik dört numunede a ,nma s,ras,nda kaplaman,n delinmedi i profilometre ve haritalama sonuçlar,nda belirlenmi tir. Bu kaplamalar,n a ,nma yüzeylerindeki oksitlerin bu nedenle tungsten oksit oldu u d nlm tür. WCN-5 ve WCN-6 kaplamalar,nda ise elementel haritalama ile a ,nma bölgelerinden demir sinyalleri al,nm, t,r. Bu kaplamalar,n a ,nma yüzeylerinde bu nedenle tungsten oksitle birlikte demir oksit de olabilece i d nlm tür.

## 8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Taban malzemeye iyi yapışan, homojen, pürüzsüz, kolonsal ve kolonsal olmayan, kalınlıkları, 450 nm ö 680 nm arasında değişen tungsten karbonitrür kaplamalar elde edilmiştir. Kaplamalarda artan azot miktarına bağlı olarak kolonsallık ve yüzey pürüzlülüğü artmış, göstermiştir.
- Elementel analizleri yapılan tungsten karbonitrür kaplamalarda % 0,47 ile % 10,34 arasında değişen oranlarda azot olduğu tespit edilmiştir. Üretim sonucu azot oranı, % 10,34 seviyesine çıkarken, karbon % 9,09'dan % 3,00'e, kobalt oranı da % 14,23'den % 6,67'ye düşmüştür. Yapıdaki tungsten miktarı ise % 77 - % 78 aralığında değişmiştir. Elde edilen değerlerin literatür ile karşılaştırılması tespit edilmiştir [2,7,8]. Üretilen WCN kaplamaların yapıları daha detaylı incelenmesi ve yorumlanması, açısından TEM (Geçirmeli Elektron Mikroskobu) ile analizler yapılması önerilir.
- XRD analizlerine göre yapılarında düşük azot içeren kaplamaların piklerinin kübik W fazına ait olduğu, azot miktarı arttıkça yapıda hegzagonal WN öye dönüşümü tespit edilmiştir. Kaplamada azotun artması ile birlikte faz dönüşümü gerçekleşmiştir. Düşük azot içeren kaplamalarda yapıları nanokristalin veya amorf + nanokristalin olduğu tahmin edilirken, kaplamalarda azot miktarları, % 10 seviyelerine çıktıkça yapıda ise elde edilen kaplamaların kristalin yapıda olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçların literatür ile karşılaştırılması tespit edilmiştir [2,4,7,8]. Kaplamalarda yapıda bulunan azotun hangi elementlerle nasıl bağ yapıldığını anlamak açısından XPS (X-Ray Fotoelektron Spektrometresi) ile analizler yapılması önerilir.
- Nanoindentasyon deneyleri sonucunda artan azot miktarı, kaplamanın sertlik ve elastik modülünü arttırmış, 925 Hv - 1370 Hv arasında sertlik değerleri elde edilirken, 221 GPa - 248 GPa arasında değişen elastik modül değerleri elde edilmiştir. Literatürde WCN kaplamaların sertlik ve elastik modüllerine ilişkin detaylı veri bulunmamasıyla birlikte tavlama sıcaklığı ve artan bias voltajının

kaplamalarda bu iki özelli i arttırdı, , tezi öne sürülmü tür [2]. Kaplama parametreleri, bias voltaj, ve ortam sıcaklığı, de iştirilerek daha yüksek hassasiyetli nanoindentasyon cihazlarıyla çalınmalar yapılmış, önerilir.

- AISI M2 yüksek hız çeli i üzerine biriktirilen tungsten karbonitrür ince filmlerin sürtünme katsayıları, n, n ortalama 0,2 civarında oldu u belirlenmiş ve 0,8 olan altlık çeli inin sürtünme katsayısıyla karşılaştırıldığında WCN kaplamaların yüzey sürtünme katsayısı, n, 4 kata kadar dü ürdü ü tespit edilmiştir. N<sub>2</sub>/Ar (%) oranı, n, artması, n, belirli bir de erden sonra kaplamaların sürtünme katsayıları, n, arttırdı, , görülmü tür. Azot oranı, a ,rlıkça % 10 olan numunelerde sürtünme katsayısı, lineer olarak artmış, t,r.
- Elde edilen kaplamaların aşınma hızları, n, n  $4,55 \times 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm ile  $3,03 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm arasında oldu u tespit edilmiştir.
- A ,nma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri sonucu kaplamalarda birbirinden farklı, a ,nma izi yapıları, elde edildi i görülmü tür. Dü ük miktarda azot içeren kaplamalarda a ,nma miktarı, n, az oldu u görünürken özellikle a ,rlıkça % 10 gibi nispeten yüksek oranda azot içeren kaplamalarda a ,nma daha fazla görülmü ve bu kaplamaların a ,nma bölgelerinde yoğun siyah-beyaz renk farklılıkları, oldu u gözlenmiştir. Azot miktarı, en yüksek olan kaplamada görülen bir başka farklılık da, a ,nma izinden kaplamaya do ru yayılan çatlakların tespit edilmesidir. Bu nedenle artan azot miktarı, n, belirli bir de erden sonra yapıyı, gevrekletirdi i ve a ,nma direncini dü ürdü ü sonucuna varılmış, t,r.
- A ,nma bölgelerine yapılan elementel haritalama sonuçlarında a ,nma izlerinin elementel konsantrasyonlarında de iimler görülmü tür. Kaplamalarda artan azot miktarı, ile birlikte a ,nma bölgelerinde oksijen miktarı, n, n yoğunla tı, , tespit edildi inden bu durum a ,nma sınırlarında yapı, n, oksitlendi ini göstermiştir. Azot miktarı, arttıkça ayrıca a ,nma bölgelerinde W, N ve Co elementlerinin kaybı, n, n arttı, , görülmü tür. A ,nma analizleri sınırlarında olu an oksitlenmenin nedenlerinin, bileşimlerinin ve etkilerinin daha detaylı araştırılması, na ilkin çalınmalar yapılması, önerilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Kim, I. S. ve Lee, C. W.** (2009). Impurity behaviors of nitrogen in W-C-N thin diffusion barriers for Cu metallization schemes, *Electroceram*, 23, 488-491.
- [2] **Su, Y. D., Hu, C. Q., Wen, M., Wang, C., Liu, D. S., Zheng, W. T.** (2009). Effects of bias voltage and annealing on the structure and mechanical properties of  $WC_{0.75}N_{0.25}$  thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 357-364.
- [3] **Suetin, D. V., Shein, I. R., Ivanovski, A. L.** (2009). Electronic structure of Tungsten Carbonitrides  $WC_{1-x}N_x$ , *Journal of Structural Chemistry*, 50, 1-9.
- [4] **Kim, S. H., Oh, S. S., Kim, H. M., Kang, D. H., Kim, K. B., Li, W. M., Haukka, S., Tuominen, M.** (2004). Characterization of Atomic Layer Deposited  $WN_xCy$  Thin Film as a Diffusion Barrier for Copper Metallization, *Journal of The Electrochemical Society*, 151, C272-C282.
- [5] **Kim, D., Kim, O. H., Anderson, T., Koller, J., Elwee, L. M., Leu, L. C., Tsai, J. M., Norton, D. P.** (2009). Chemical vapor deposition of  $WN_xCy$  using the tungsten piperidylhydrazido complex  $C14(CH_3CN)W(N-pip)$ : Deposition, characterization, and diffusion barrier evaluation, *Journal of Vacuum Society Technology*, 27(4), 493-450.
- [6] **Xie, Q., Jiang, Y. L., Keyser, K. D., Detavernier, C., Deduytsche, D., Ru, G. P., Qu, X. P., Tu, K. N.** (2010). The effect of sputtered W-based carbide diffusion barriers on the thermal stability and void formation in copper thin films, *Microelectronic Engineering*, 87, 2535-2539.
- [7] **Ospina, R., Jurado, J. F., Velez, J. M., Arango, P. J., Enriquez, C. S., Parra, E. R.** (2010). Structural and morphological characterization  $WC_xNy$  thin films grown by pulsed vacuum arc discharge in an argon-nitrogen atmosphere, *Surface & Coatings Technology*, 205, 2191-2196.
- [8] **Su, Y. D., Hu, C. Q., Wang, C., Wen, M., Liu, D. S., Zheng, W. T.** (2009). Stress induced preferred orientation and phase transition for ternary  $WC_xNy$  thin films, *Applied Surface Science* 255, 8164-8170.
- [9] **Vieira, M.T., Cavaleiro, A., Trindade, B.** (2002). The effects of a third element on structure and properties of W- $C_yN$ , *Surface and Coatings Technology*, 151-152, 495-504.
- [10] **Chu, C. W., Jang, J. S. C., Chen, H. W., Chuang, T. L.** (2009). Enhanced wear resistance of the Cr-based thin film coating on micro drill by doping, *Thin Solid Films*, 517, 5197-5201.

- [11] **Gubisch, M., Liu, Y., Krischok, S., Ecke, G., Spiess, L., Schaefer, J. A., Knedlik, C.** (2005). Tribological characteristics of WC<sub>1-x</sub>, W<sub>2</sub>C and WC tungsten carbide films, *Tribology and Interface Engineering Series*, 48, 409-417.
- [12] **Polcar, T., Parreira, N. M. G., Cavaleiro, A.** (2007). Tribological characterization of tungsten nitride coatings deposited by reactive manyetik alanda sputtering, *Wear*, 262, 655-665.
- [13] **Yao Z., Stiglich, J. J., Sudarshan, T. S.** (t.y.). Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co), Materials Modification Inc., Virginia.
- [14] **Upadhyaya, G. S.** (1998). Cemented Tungsten Carbide; Production, Properties, and Testing, Noyes Publications, New Jersey.
- [15] **Alper, A. M.** (1995). Phase Diagrams in Advanced Ceramics, Academic Press, Callifornia.
- [16] **Tav anolu, T.** (2009). *Deposition and characterization of single and multilayered boron carbide and boron carbonitride thin films by different sputtering configurations*, (doktora tezi), ITU Fen Bilimleri Enstitüsü, stanbul.
- [17] **Yang, H. J., Chen, K. H., Wang, S. Q., Xiao, D. H., Zhu, C. J.** (2009). Characteristics and performance of Ti(C,N) coatings synthesized by magnetron sputtering technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 471, 162-165.
- [18] **Candemir, L.** (1995). *Katodik ark PVD yöntemi ile üretilmi TiAlN ve TiN kaplamalar,n korozyon özellikleri*, (yüksek lisans tezi), TÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, stanbul.
- [19] **Holmberg, K., Matthews, A.** (1994). Coatings Tribology; Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering Tribology Series: 56, Elsevier Science and Technology Books, Amsterdam.
- [20] **Solak, N.** (2002). *Nitrür esaslı, sert seramik ince film kaplamalar,n oksidasyon davran, lar,,* (yüksek lisans tezi), TÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, stanbul.
- [21] **Boxman, R.L., Sanders, D.M., Martin, P.J., Lafferty, J.M.** (1995). Handbook of Vacuum Arc Science and Technology, Noyes Publications, New Jersey.
- [22] **Bunshah, R. F.** (1994). Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publications, New Jersey.
- [23] **Bunshah, R. F.** (2001). Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications, New Jersey.
- [24] ASM Handbook. (1992). Vol. 18; Friction, Lubrication and Wear Technology, ASM International.
- [25] **Mattox, D. M.** (1998). Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, New Jersey.

- [26] **Türküz, M. C.** (2006). *Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrid ince film kaplama, n kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu*, (doktora tezi), TÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [27] **Kalında, M.** (2006). *CrN, TiN kaplanma ve kaplanmam, AISI 304 paslanmaz çeli in korozyon özellikleri*, (yüksek lisans tezi), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [28] **Donald, M.** (1994). *Ion Plating, Educational Guide to Vacuum Deposition Technology*, Society of Vacuum Coaters.
- [29] ASM Handbook (1994). Vol. 5; Surface Engineering, ASM International.
- [30] **Url-1** <[http://www.alacritasconsulting.com/sputterdeposition\\_for\\_thin\\_films.html](http://www.alacritasconsulting.com/sputterdeposition_for_thin_films.html)>, al,nd, , tarih: 10.01.2012.
- [31] **Tavano lu, T.** (2001). *Reaktif DC manyetik alanda sputurma/PECVD hibrit tekni ile biriktirilen Ti/Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>/DLC ince film kaplamalar, n üretim koşullar, n, n belirlenmesi ve karakterizasyonu*, (yüksek lisans tezi), TÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] **Seshan, K.** (2002). *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, Noyes Publications, New York.
- [33] **Url-2** <<http://ia.physik.rwth-aachen.de/research/sputtering/www-sputter-eng.pdf>>, al,nd, , tarih: 14.01.2012.
- [34] **Türküz, C.** (1997). *Ark PVD yöntemi ile TiN kaplanma, kesici takımlar, n karakterizasyonu ve performanslar, n, n incelenmesi* (yüksek lisans tezi), TÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [35] **Deniz, D.** (2008). *Texture evolution in metal nitride (aluminum nitride, titanium nitride, hafnium nitride) thin films prepared by off-normal incidence reactive DC magnetron sputtering*, (doktora tezi), University of New Hampshire, New Hampshire.
- [36] **Çimenolu, H. ve Kayal, E.S.** (1991). *Malzemelerin Yapı ve Mekanik Davranışları*, TÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [37] **Url-3** <<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/duy/lab/lab2.pdf>>, al,nd, , tarih: 18.12.2011.
- [38] **Bhushan, B.** (2001). *Modern Tribology Handbook Volume One; Principles of Tribology*, CRC Press, Florida.
- [39] **Duka, E.** (2008). *Mechanical Characterization of Very Thin Films, Physics of Advanced Materials Winter School*, Tirana University, Tirana.
- [40] **Url-4** <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm> , al,nd, , tarih: 18.01.2012.
- [41] **Url-5** [http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME\\_KARAKTERIZASYON\\_TEKNIKLERI/ARAMALI\\_ELEKTRON\\_MIKROSKOBU.pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME_KARAKTERIZASYON_TEKNIKLERI/ARAMALI_ELEKTRON_MIKROSKOBU.pdf) , al,nd, , tarih: 18.01.2012.
- [42] **Url-6** <<http://www.cercom.itu.edu.tr/epma.html>>, al,nd, , tarih: 13.02.2012.
- [43] **Yüksel, M.** (2008). *Orta Anadolu flüoritlerinin (CaF<sub>2</sub>) termoluminesans (TL) , ma tepelerine tavlama, n etkisi*, (yüksek lisans tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.





## ÖZGEÇM

**Ad Soyad:** Mustafa Er at ÇAYAN

**Do um Yeri ve Tarihi:** Kad,köy, 11.11.1986

**Adres:**

**E-Posta:** ersatcayan@gmail.com

**Lisans:** TÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisli i



**Yay,n ve Patent Listesi:**

### TEZDEN TÜRET LEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Cayan M. E.**, Tavsanoglu T., Yucel O., 2012: Reaktif Dogru Ak,m Manyetik Alanda S,cratma Yöntemiyle Biriktirilm Tungsten Karbonitrür nce Filmlerin Yap,sal, Mekanik ve Tribolojik Özellikleri. *16<sup>th</sup> International Metallurgy and Materials Congress*, October 13-15, 2012, Istanbul, Turkey.