İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİSYUM KARBÜR İNCE FİLMLERİN REAKTİF DOĞRU AKIM MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erdem BAŞKURT

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİSYUM KARBÜR İNCE FİLMLERİN REAKTİF DOĞRU AKIM MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Erdem BAŞKURT
(506081407)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 02 Haziran 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Filiz ŞAHİN (İTÜ)
Doç. Dr. Esra ZAYİM (İTÜ)

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, engin bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana çok şey katan değerli hocam Prof. Dr. Onuralp Yücel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında beni yönlendiren, gerekli her tür desteği veren, yardımlarını, sabrını ve bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Dr. Tolga Tavşanoğlu'na çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım için labaratuarlarını kullanma imkânı veren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Gültekin Göller, Prof. Dr. Hüseyin Çimenoğlu, Prof. Dr. Mustafa Ürgen ve Doç. Dr. Esra Özkan Zayim'e çok teşekkürler.

İTÜ Prof. Dr. Adnan Tekin Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde ki hocalarım Doç. Dr. Filiz Çınar Şahin, Yrd. Doç. Dr. Bora Derin, Yrd. Doç. Dr. Şeref Sönmez, tekniker Hasan Dinçer ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarıma, meslektaşlarıma çok teşekkürler.

Hayatım boyunca her zaman bana destek olan, sahip olduğum her şeyin kaynağı babam Hulusi Başkurt'a, annem Sevgi Başkurt'a ve çalışmalarım esnasında gösterdiği sabır ve destek için sevdiğim insan Seda Şirintaş'a çok teşekkür ederim.

HAZİRAN 2010

Erdem BAŞKURT

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. SİLİSYUM KARBÜR İNCE FİLMLER **3**
2.1 SiC'ün Özellikleri 3
2.2 Si-C Sistemi 5
2.3 SiC Kristal Yapısı 6
2.4 SiC'ün Kullanım Alanları 8
3. KAPLAMA YÖNTEMLERİ **11**
3.1 Kaplama Yöntemleri ve Sınıflandırılması 11
3.2 Buhar Fazından Yapılan Kaplamalar 12
3.3 Fiziksel Buhar Biriktirme 13
3.3.1 Sıçratma prosesi 16
3.3.1.1 Sıcaklık iletimi zayıf malzemelerde sıçratma 21
3.3.1.2 Sıçratma tekniğinde altlık sıcaklığının bileşime etkisi 21
3.3.1.3 Sıçratma tekniğinde altlık pürüzlülüğünün bileşime etkisi 21
3.3.1.4 Doğru akımla diyot sıçratma 22
3.3.1.5 Magnetron katotlar ile DC sıçratma 23
3.3.1.6 Triod sıçratma 25
3.3.1.7 Reaktif sıçratma 26
3.3.1.8 Radyo frekansı kullanarak sıçratma 27
3.3.2 İyon kaplama (İyon buhar biriktirme) 28
3.4 İnce Film Büyüme Morfolojileri 30
3.5 Sıçratma Yöntemi ile Biriktirilen Tabakaların Özellikleri 32
4. SÜRTÜNME VE AŞINMA **35**
4.1 Giriş 35
4.2 Sürtünme 36
4.3 Aşınma 39
4.3.1 Adhesiv aşınma 39
4.3.2 Abrasiv aşınma 40
4.3.3 Korozif aşınma 41
4.3.4 Yorulma aşınması 41
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **43**
5.1 Taban Malzemeleri ve Numune Hazırlama 43

5.2 Kaplama Cihazı 43
5.3 Kaplama İşleminin Aşamaları 47
5.3.1 Kaplama cihazının işleme hazırlanması 47
5.3.2 Bias ile dağlama 48
5.3.3 Kaplama işlemi 49
5.4 SiC İnce Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları 50
5.4.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 50
5.4.2 İkincil iyon kütle spektrometresi (SIMS) 51
5.4.3 X-ışınları difraktometresi (XRD) 52
5.4.4 Nano sertlik ve elastisite modülü ölçümleri 53
5.4.5 Aşınma testleri 53
5.4.6 Optik testler 53
6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ 55
6.1 Harici Isıtıcı Kullanılmadan Yapılan Deneyler 55
6.2 Harici Isıtıcı Kullanılarak 250 °C'de Yapılan Deneyler 63
6.3 Harici Isıtıcının İnce Filmlerin Sertlik Değerleri Üzerine Etkisi 70
6.4 Aşınma Testleri 71
6.5 Optik Testler 73
7. GENEL SONUÇLAR 79
KAYNAKLAR 81

KISALTMALAR

SiC : Silisyum Karbür
FBB : Fiziksel Buhar Biriktirme
KBB : Kimyasal Buhar Biriktirme
DC : Doğru Akım
RF : Radyo Frekansı
İDDB : İyon Demeti Destekli Biriktirme
AISI : Amerikan Demir Çelik Enstitüsü
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
SE : İkincil Elektron
BSE : Geri Saçılan Elektron
XRD : X-Işınları Difraktometresi
SIMS : İkincil İyon Kütle Spektrometresi
EDS : Enerji Dağılım Spektrometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Silisyum karbürün mühendislik özellikleri 4
Çizelge 2.2 : C-Si kristallografik verileri 6
Çizelge 3.1 : Sıçratma hedefleri..... 19
Çizelge 3.2 : Sıçratma hedefleri (Devamı) 20
Çizelge 5.1 : AISI M2 yüksek hız çeliğinin kimyasal kompozisyonu 43
Çizelge 6.1 : Harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan kaplamaların deney paramtreleri 55
Çizelge 6.2 : EDS analizine göre Si ve C atomik yüzde oranlarının metan akış oranına bağlı değişimi. 59
Çizelge 6.3 : Kaplama kalınlıklarının, sertlik ve elastik modül değerlerinin CH_4 akış oranına bağlı değişimi. 60
Çizelge 6.4 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların deney parametreleri. 63
Çizelge 6.5 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların EDS analizine göre Si ve C atomik yüzde oranlarının metan akış oranına bağlı değişimi. 66
Çizelge 6.6 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların kalınlıklarının, sertlik ve elastik modül değerlerinin metan akış oranına bağlı değişimi. 67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Si-C faz diyagramı 5
Şekil 2.2 : SiC hekzagonal yapısı 7
Şekil 2.3 : SiC kübik yapısı 7
Şekil 3.1 : Kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması 12
Şekil 3.2 : FBB teknikleri 16
Şekil 3.3 : Sıçratma prosesi genel gösterimi 17
Şekil 3.4 : Sıçratma işlemi sırasında hedef yüzeyinde gerçekleşen etkileşimler 18
Şekil 3.5 : DC diyot sıçratma tekniği 22
Şekil 3.6 : Manyetik alanda sıçratma tekniği 24
Şekil 3.7 : Triod sıçratma tekniği 25
Şekil 3.8 : Reaktif sıçratma tekniği 26
Şekil 3.9 : RF sıçratma tekniği 27
Şekil 3.10 : Plazma destekli iyon kaplama tekniği 29
Şekil 3.11 : Vakum destekli iyon kaplama tekniği 29
Şekil 3.12 : Ar basıncı ve büyüme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak magnetron sıçratma ile biriktirilmiş filmlerin şematik mikroyapılarını gösteren yapı-bölge diyagramı. (T,T_s Altlık sıcaklığı, T_m Kaplama malzemesinin ergime sıcaklığı, p Ar sıçratma gaz basıncı) 31
Şekil 4.1 : Statik ve kinetik sürtünme katsayıları 36
Şekil 4.2 : İki yüzeyin birbirleriyle teması 37
Şekil 4.3 : Basma yükü atındaki iki yüzeyin pürüzlerinin birbirine teması 38
Şekil 4.4 : Adhesiv (yapışma) aşınma 39
Şekil 4.5 : Abrasiv aşınma 40
Şekil 4.6 : Korozif aşınma 41
Şekil 4.7 : Yorulma aşınması 41
Şekil 5.1 : Kaplama cihazın önden şematik görünümü 45
Şekil 5.2 : Kaplama cihazın üstten şematik görünümü 46
Şekil 6.1 : Harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamanın XRD diyagramı. 56
Şekil 6.2 : D-1, D-2 ve D-3 deneylerine ait SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS sonuçları. 57
Şekil 6.3 : D-4 ve D-5 deneylerine ait SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS sonuçları. 58
Şekil 6.4 : Değişen CH_4 akış oranına bağlı olarak Si ve C atomik yüzde oranları. 59
Şekil 6.5 : Kalınlık değerlerinin CH_4 akış oranına bağlı olarak değişimi. 60
Şekil 6.6 : Sertlik ve elastik modül değerlerinin CH_4 akış oranına bağlı değişimi. 61
Şekil 6.7 : Harici ısıtıcı kullanılmadan gerçekleştirilen D-1 numunesine ait SIMS derinlik profili. 62
Şekil 6.8 : 250 °C'de yapılan deney sonucu oluşturulan kaplamanın XRD diyagramı. 64
Şekil 6.9 : D-6, D-7 ve D-8 deneylerine ait SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS sonuçları. 65

Şekil 6.10 : D-9 deneylerine ait SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS sonuçları. 66
Şekil 6.11 : 250 °C'de yapılan deneylerde, değişen CH_4 akış oranına bağlı olarak Si ve C atomik yüzde oranları. 67
Şekil 6.12 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların kalınlık değerlerinin CH_4 akış oranına bağlı olarak değişimi. 68
Şekil 6.13 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların sertlik ve elastisite modüllerinin CH_4 akış oranına bağlı olarak değişimi. 68
Şekil 6.14 : 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak gerçekleştirilen D-6 numunesine ait SIMS derinlik profili. 69
Şekil 6.15 : Harici ısıtıcı kullanılarak oluşturulan ve kullanılmadan oluşturulan kaplamaların sertlik değerleri. 70
Şekil 6.16 : Altlık malzeme olarak kullanılan AISI M2 yüksek hız çeliğinin sürtünme katsayısı. 71
Şekil 6.17 : Harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamaların sürtünme katsayıları. 72
Şekil 6.18 : 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak oluşturulan kaplamaların sürtünme katsayıları. 73
Şekil 6.19 : Harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamaların % geçirgenlik değerleri. 74
Şekil 6.20 : 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak oluşturulan kaplamaların % geçirgenlik değerleri. 75
Şekil 6.21 : Aynı metan akış oranında, farklı sıcaklık değerlerinde biriktirilen kaplamaların % geçirgenlik değerleri. 76
Şekil 6.22 : a) D-1 b) D-4 numunelerine ait görüntüler. 76

SEMBOL LİSTESİ

H : Sertlik
Hv : Vickers cinsinden sertlik değeri
E : Elastik Modül
nm : Nanometre
µm : Mikrometre
T : Sıcaklık
t : Zaman
λ : Dalga boyu
mm : Milimetre
A° : Angstrom

SİLİSYUM KARBÜR İNCE FİLMLERİN REAKTİF DOĞRU AKIM MANYETİK ALANDA SIÇRATMA YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, SiC ince filmler, yüksek saflıktaki (% 99,999) Si hedef malzeme kullanılarak reaktif doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemiyle AISI M2 yüksek hız çeliği, mikroskop camı ve Si (100) plaka olmak üzere 3 tip altlık malzeme üzerinde biriktirilmiştir. Her deney için 500 W sıçratma gücü ve 60 dk biriktirme süresi belirlenmiştir. Tüm deneylerde kaplama işlemi öncesi sıçratma tekniği kullanılarak bayas ile dağlama (Bias Etching) amaçlı olarak ortama 20 cm^3/dk akış hızında argon gazı verilerek Ar plazması oluşturulmuştur. Numune tutucuya Ar plazması altında 50 V – 250 V arası değişen negatif bias voltajları 10 dakika süre ile uygulanmıştır. Farklı kompozisyonlarda kaplama oluşturmak amacıyla ortama, değişen CH_4/Ar gaz akış oranlarında (% 0–50) reaktif gaz verilmiştir. Deneylerdeki bu kompozisyon değişimini öncelikle harici ısıtıcı kullanmadan yaklaşık 50 °C sıcaklıkta, daha sonra aynı parametrelere sahip deneyleri harici ısıtıcı kullanarak 250 °C altında gerçekleştirerek numunelerin faz yapılarında, sertliklerinde, kompozisyonlarında ve aşınma dirençlerinde meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir.

Kaplamaların elementel derinlik profilleri ve elementel analizleri ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometer) ve enerji dağılım spektrometresi (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) kullanılarak, mikroyapı morfolojisinin incelenmesi ve kalınlık ölçümleri ise taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM – Field Emission Scanning Electron Microscope) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen bu karakterizasyon çalışmaları neticesinde, biriktirme parametrelerine bağlı olarak 0,465–1,543 μm arasında değişen kaplama kalınlıkları ve kolonsal yapıya sahip SiC kaplama tabakaları tespit edilmiştir. Oluşan kaplamaların faz yapılarının analizleri için ise X-ışını dikraktometresi (XRD – X-Ray Diffraction) kullanılmıştır ve yapılan incelemeler sonucunda oluşan yapıların amorf olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen kaplama tabakalarının mekanik özellikleri nanoindentasyon yöntemiyle incelenmiş ve ardından aşınma testlerine tabi tutulmuşlardır. Biriktirme parametrelerine bağlı olarak numuneler üzerinde 400–1500 Hv sertlik değerleri ve 84–183 GPa elastik modül değerleri elde edilmiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICON CARBIDE THIN FILMS BY REACTIVE DC MAGNETRON SPUTTERING

SUMMARY

In this study, SiC thin films were deposited on AISI M2 high-speed steel, microscope glass and Si (100) wafer substrares by the reactive DC magnetron sputtering of high purity (%99,999) Si target material. For each experiment, the sputtering power was set to 500 W and 60 minutes of deposition time was used. During all the experiments, Ar plasma was created before the sputtering technique by introducing Ar into the environment at 20 cm^3/min flow rate for bias etching purpose. Negative bias voltage, varying between 50 – 250 V, was applied on the sample holder for 10 minutes under Ar plasma. In order to create deposition at different compositions, reactive gas was introduced into the environment at a flow rate of CH_4/Ar between % 0–50. Phase formations, hardness, compositions and wear resistance were first examined on the coatings deposited without using the external heater at 50 ^oC and then on the coatings deposited by using the heater at 250 ^oC.

Elemental depth profiles and elemental analyses of the deposited films were analized with SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer) and EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Microstructure morphology analyses and thickness examinations were carried out with FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope). As a result of these characterizations, 0,456 – 1,543 μm film thicknesses and (columnar) SiC films were detected, depending on the deposition parameters. XRD (X-Ray Diffraction) was used for the phase examinations of the coatings, demonstrating that the structure is amorphous. Mechanical properties of the SiC films were examined by nano indentation and the samples were then subjected to wear tests. 400 – 1500 Hv hardness and 84 – 183 GPa elastic modulus values were obtained, depending on the deposition parameters.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde, yüzey teknolojileri ve ince film kaplama uygulamalarının, hem malzemelere yeni özellikler kazandırma hem de malzeme ömrünü uzatma açılarından gittikçe önemini arttırmaktadır. Malzemede olması istenen özellikleri sağlamak için malzemenin tümünü modifiye etmek yerine yüzey özelliklerinin geliştirilmesi daha pratik ve daha az maliyetlidir.

Kaplama uygulamaları özellikle 90'lı yıllardan sonra daha da önem kazanmıştır. Endüstriyel üretimin her alanında temiz teknolojilerin kullanılması, ülkelerin çevre yasaları ve programları ile de hedeflenen bir durumdur. Bu nedenle, kirli teknolojilerin yerine, çevreye zararı olmayan, kaplama sırasında atık ve malzeme kaybı olmayan, yüksek yüzey performansına sahip kaplamaların elde edilebildiği kaplama teknolojileri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin içerisinde buhar fazından yapılan kaplamalar diğer yöntemlere göre daha fazla öne çıkmıştır.

Buhar fazından üretilen sert seramik ince film kaplamalar, altlık metale kazandırdıkları üstün mekanik, tribolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı çok büyük bir kullanım alanı bulmuştur. Günümüzde kullanılan seramik kaplamaların büyük bir çoğunluğu bu yöntemle üretilmektedir. Özellikle fiziksel buhar biriktirme yönteminin sağladığı yüksek iyonizasyon ve altlık metale iyi yapışma özellikleri, bu yöntemle üretilen kaplamaların yaygın olarak kullanılmasında etkili olmuştur. Bu çalışmada kullanılan manyetik alanda sıçratma tekniği de bunların en önemlilerinden biridir.

Elementlerin çoğu, nispeten yüksek sıcaklıklarda karbonla birleşerek karbür olarak adlandırılan ileri teknoloji seramikleri oluştururlar. Karbürler, en yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler olarak bilinmektedirler ve sertlikleri de oldukça yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı karbürler önemli mühendislik malzemeleri haline gelmiş olsalar da oksidasyon direncinin zayıflığı, özellikle nemli atmosferde, karbürlerin kullanım alanını sınırlandırmaktadır. Ancak silisyum karbür yüksek oksidasyon direnci sayesinde diğer karbürlerden ayrılmaktadır. Ayrıca yüksek termal

iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek sıcaklıklarda dahi üstün kimyasal kararlılık ve korozyon direnci, elmas benzeri yapısıyla yüksek sertlik ve iyi derecede aşınma direnci gibi özelliklere sahip olmasından ötürü üzerinde yoğun çalışmaların yürütüldüğü ileri teknoloji seramiklerden biri olmuştur.

Bu çalışmada, üstün korozyon direnci ve tribolojik özelliklere sahip SiC, AISI M2 yüksek hız çeliği, mikroskop camı ve Si (100) plaka olmak üzere 3 tip altlık malzeme üzerine reaktif DC manyetik alanda sıçratma yöntemi ile ince filmler olarak biriktirilmiştir. Üretim parametrelerinin, elde edilen ince filmler üzerine olan etkileri incelenmiş ve üretim parametrelerinin optimizasyonuna yönelik çalışmalar yapılmıştır.

2. SİLİSYUM KARBÜR İNCE FİLMLER

Elementlerin çoğu, nispeten yüksek sıcaklıklarda, karbonla birleşerek M_xCy şeklinde bileşik oluşturmaktadırlar. Ve bunların hepsi de karbür olarak isimlendirilmektedir. Karbürler, en yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemeler olarak bilinmektedir ve sertlikleri de oldukça yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı karbürler önemli mühendislik malzemeleri haline gelmişlerdir, oksidasyon direncinin zayıflığı, özellikle nemli atmosferde, karbürlerin kullanım alanını sınırlandırmaktadır. Ancak silisyum karbür yüksek ısı direnci sayesinde diğer karbürlerden ayrılmaktadır. Ayrıca elmas benzeri yapısıyla son derece serttir [1].

SiC ince filmler, sahip oldukları yüksek kimyasal inertlik, yüksek sertlik, iyi derecede aşınma direnci gibi mekanik özellikler ve yüksek ısıl iletkenlik gibi termal özellikler sayesinde son yıllarda çok sayıda araştırmaya konu olmuşlardır [2]. Bu filmler manyetik alanda sıçratma yönteminin dışında plazma destekli kimyasal buhar biriktirme, lazer destekli biriktirme gibi başka birçok yöntemle daha oluşturulabilir. Ancak manyetik alanda sıçratma yöntemi, yüksek birikme hızına sahip olması ve altlık metale iyi derecede tutunma gibi özellikleri sayesinde diğer yöntemlere oranla sanayide daha çok tercih edilen yöntemdir. Yukarıda sözü edilen yöntemlerle farklı uygulamalar için epitaksiyal, polikristalin, amorf veya geçirgen SiC filmler oluşturulabilir. Literatüre göre 500 °C'nin altında yapılan deneylerde silisyum karbür filmler genelde amorf yapıda oluşur. Son yıllarda reaktif DC manyetik alanda sıçratma yöntemiyle biriktirilen SiC filmler üzerinde yapılan çalışmalarda, bu filmlerin koruyucu kaplamalar olarak kullanımı ön plana çıkmaktadır. Bu yüzden filmlerin sertlik, kalınlık gibi mekanik özellikleri artan bir ilgiyle araştırılmaktadır [3].

2.1 SiC'ün Özellikleri

SiC ile teknolojik olarak ilgilenilmesini sağlayan birçok özelliği vardır. Bunlardan birkaçı; yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme katsayısı, mükemmel termal

şok direnci, yüksek sertlik, yarı iletkenlik, düşük yoğunluk, yüksek sıcaklıklarda dahi yüksek dayanım gösterebilme, yüksek elastik modül, yüksek sıcaklıklarda üstün kimyasal kararlılık, korozyon direnci ve oksidasyon dayanımı, yüksek aşınma direnci, iyi derecede tribolojik özellikler ve elmastan daha yüksek optik kırılma indisine sahip olma, olarak sıralanabilir [4].

Silisyum karbürün mühendislik (mekanik, fizksel, yapısal vb.) özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Silisyum karbürün mühendislik özellikleri [4].

Kompozisyon	SiC
Moleküler Ağırlık	40.097 g/mol
Yoğunluk	αSiC 3.211 g/cm^3 βSiC 3.214 g/cm^3
Latis Parametresi	3C-SiC a= 4.3596 A^o 6H-SiC a= 3.0813 A^o c= 5.1198 A^o
Uzay Grubu	6H-SiC $P6_3mc$
Ergime Noktası	2545 °C @ 1atm(βSiC) 2830 °C @35 atm(βSiC)
Özgül Sıcaklık	αSiC 27.69 J/molK βSiC 28.63 J/molK
Isıl İletkenlik	αSiC 41 W/m °C βSiC 25.5 W/m °C
Isıl Geneleşme	αSiC 5.12 x10^{-6}/°C βSiC 3.8 x10^{-6}/°C
Vickers Sertlik Değeri	30–35 GPa
Elastisite Modülü	300–475 GPa
Kesme Modülü	192 GPa (βSiC)
Hacim Modülü	96.6 GPa (βSiC)
Eğme Dayanımı	350–600 MPa
Poisson Katsayısı	0.183–0.192

SiC'ün optik özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

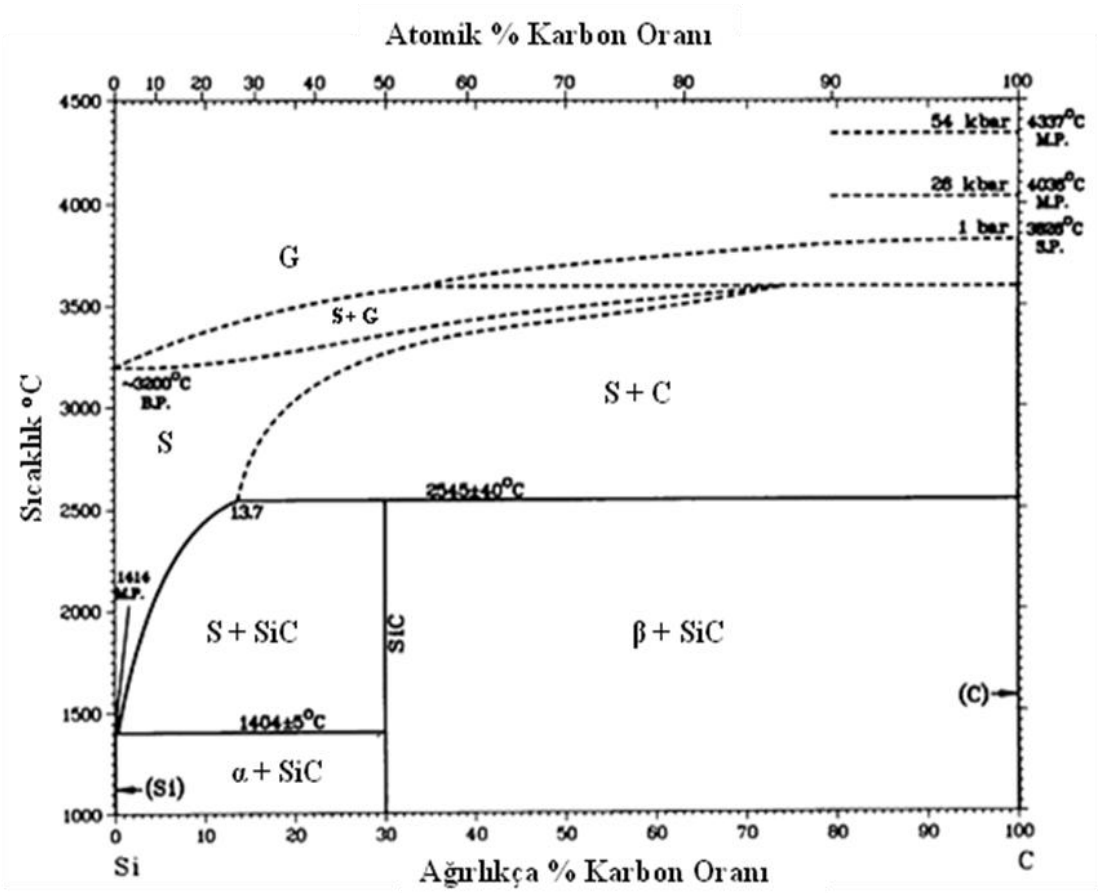
- Çok geniş bir renk aralığında hazırlanabilirler; renksiz (saf α/hekzagonal), sarı (β/kübik), yeşil (azot veya fosfor katkılı), mavi (alüminyum katkılı), kahverengi (bor katkılı), siyah (yüksek oranda alüminyum katkılı). Amorf yapıda ise içerisindeki karbon oranına bağlı olarak açık sarı renkten metalik griye kadar geniş bir renk skalasına sahiptir [1].

- Silisyum karbürün kırılma indisi (2.65–2.7), elmasın (2.4) sahip olduğu kırılma indisinden daha büyüktür [1].

- Kırılma indisi dalgaboyu varyasyonlarında da SiC (0.10) elmasınkinin (0.044) 2 katından daha yüksek bir değere sahiptir [1].

2.2 Si-C Sistemi

SiC'ün, silisyum ve karbon elementlerinden sentezi, silisyumun ergime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Si-C sisteminin faz diyagramı Şekil 2.1'de verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi SiC, silisyum ve karbondan yoğun bir halde oluşabilen tek bileşiktir. Silisyum ve SiC'ün ötektik noktası 1402 °C'dedir. Bu noktada karbon atom yüzdesi %0,75'dir. Silisyum ve SiC arasındaki likidüs eğrisi de 2600 °C'ye kadar görülmektedir. Bu noktada ise karbon atom yüzdesi % 27'dir. Peritektik nokta 2540 °C'de görülür ve normal şartlar altında karbon atom yüzdesi yine % 27'dir [1].



Şekil 2.1 : Si-C faz diyagramı [5].

Si-C ikili denge diyagramında var olan yapıların kristallografik verileri Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 : C-Si kristallografik verileri [5].

Faz	Kompozisyon (ağ. % C)	Uzay Grubu
(Si)	0	$Fd\bar{3}m$
SiC veya β-SiC	30	$F\bar{4}3m$
(C)	100	$P6_3/mmc$
	Yarı Kararlı	
α-SiC	30	…
Amorf	22 - 40	…

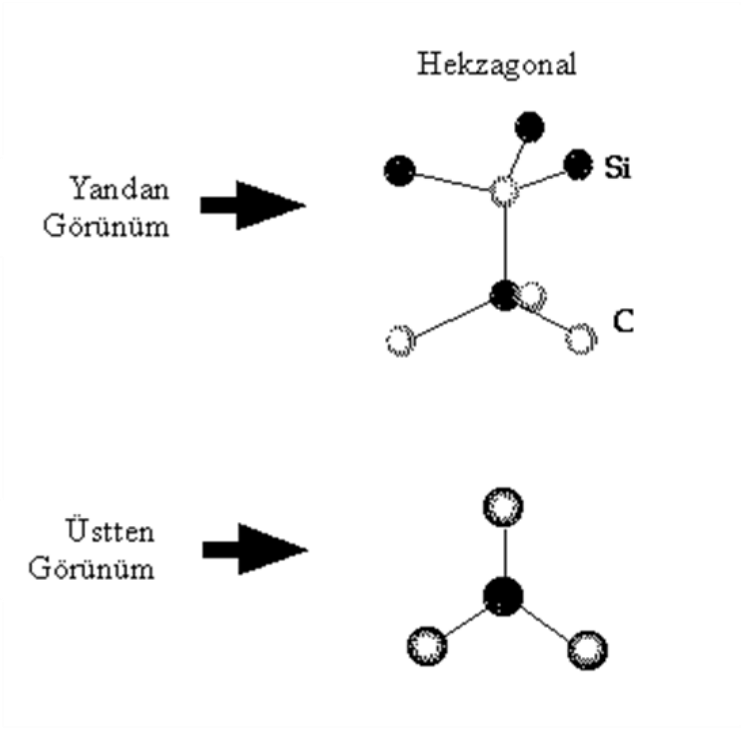
Azot katkısı 4H düzeninin oluşumunu önlerken 6H düzenini kararlı hale getirmektedir. $\beta \rightarrow \alpha$ faz dönüşümü atmosfer koşulları altında geri dönüşümsüz gerçekleşmektedir. Öte yandan, saf azot atmosferi altında, dönüşüm tersine dönebilmekte ve azot basıncı sayesinde β-SiC fazı 2500 °C'ye kadar kararlı hale gelebilmektedir. Silisyum karbür, atmosferik basınç altında yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında ergimez fakat süblimleşmekte ve/veya ayrışmaktadır. Buna ek olarak, SiC'ün ergimesi minimum 500 psi argon basıncı altında 2829 °C sıcaklıkta gözlemlenmektedir. Bu durumun atmosferik basınç altında ancak ark fırınlarında hızlı ısıtıldığı zaman oluşabileceği düşünülmektedir [1].

2.3 SiC Kristal Yapısı

SiC temel kristal yapısı, merkezde silisyum ve kenarlarda karbon atomu olmak üzere dörtyüzlü şeklindedir. Ayrıca ilk yapıya göre 180° döndürülmüş ikinci yapıya da sahiptir. Karbon ve silisyum atomları arası mesafe 1,89 A°, karbon atomları arası mesafe ise 3,08 A° 'dır. SiC'ün bir diğer önemli özelliği de çok yapılı olmasıdır [6].

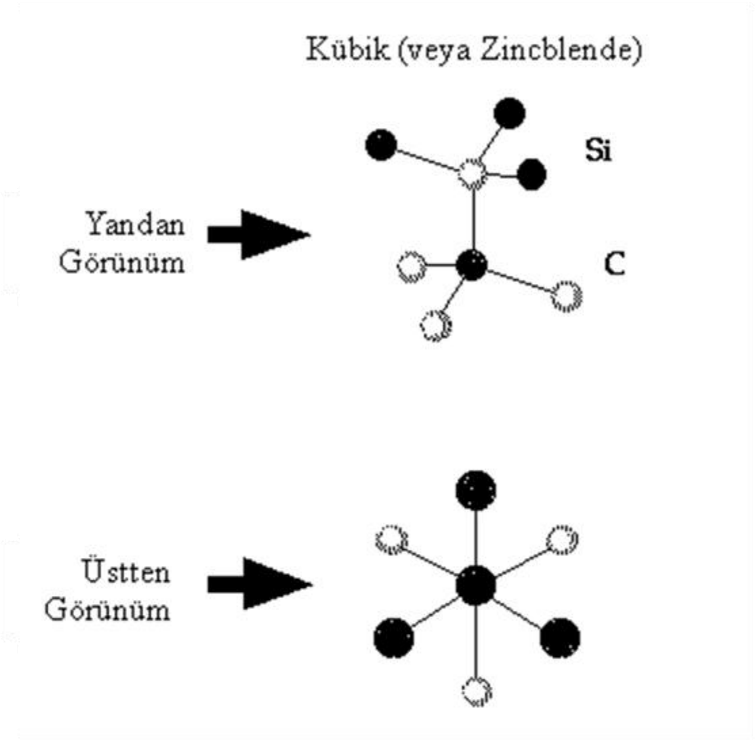
SiC genel olarak 2 farklı kristal yapıya sahiptir:

- Alfa SiC (α-SiC), en yaygın olan yapıdır, 2000 °C'den daha yüksek sıcaklık değerlerinde görülür. α-SiC hekzagonal ya da rombohedral yapıda görülebilir. Şekil 2.2'te hekzagonal yapıya ait gösterim verilmiştir [6].



Şekil 2.2 : SiC hekzagonal yapısı [1].

- Beta SiC (β-SiC), 2000 °C'den daha düşük sıcaklık değerlerinde görülür. Yüzey merkezli kübik (veya zincblende type) kristal yapısındadır [6].



Şekil 2.3 : SiC kübik yapısı [1].

SiC 200'den fazla yapıya sahiptir ancak bunların birkaçı ile teknolojik olarak ilgilenilmektedir. Bunlar, kübik formu içeren 3C ve hekzagonal formdaki 4H, 6H yapılarıdır. Ayrıca 15R ve 21R SiC yapıları da teknolojik olarak bazı karakteristik özellikler göstermektedir [1]. (C; Kübik, H; Hekzagonal, R; Rombohedral)

2.4 SiC'ün Kullanım Alanları

SiC seramikleri endüstride çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Farklı formlardaki silisyum karbürler çeşitli uygulamalarda kullanılabilmektedir. Aşağıda bu duruma örnek uygulamalar görülmektedir.

Toz formda kullanılan SiC seramiklerin kullanım alanları [1];

i. Çelik üretiminde oksijen giderici olarak ve diğer metalürjik proseslerde,

ii. Aşındırıcı malzeme olarak,

iii. Refrakter macunlarında dolgu malzemesi olarak.

Kütlesel (Bulk) formda kullanılan SiC seramiklerin kullanım alanları [1];

i. Refrakter üretiminde,

ii. Elektrik ısıtıcılarında ve reziştörlerde,

iii. Gaz uygulamalarında ateşleyici olarak,

iv. Seramik brülörlerde,

v. Radyasyon sensörlerinde,

vi. Düşük ağırlık, yüksek dayanım aynalarında

vii. Yüksek güç, yüksek sıcaklık yarıiletken aparatlarında,

viii. Radyasyona dirençli yarıiletken olarak,

ix. Düşük ağırlıklı zırh uygulamalarında,

x. Kesme takımlarında.

Kaplama olarak kullanılan SiC seramiklerin kullanım alanları [1,7];

i. Füzyon reaktör uygulamalarında,

ii. Nükleer atık konteynırlarında,

iii. Seramik esaslı ısı değiştirici tüplerde,

iv. Oksidasyon direnci gereken uygulamalarda,

v. Mavi ışık yayan diyotlarda (LED),

vi. X-ışını filtrelerinde.

3. KAPLAMA YÖNTEMLERİ

3.1 Kaplama Yöntemleri ve Sınıflandırılması

Yüzey ve taban malzemenin tasarımını bir arada ele alan ve her ikisinin tek başlarına sağlayamayacağı özellikleri ekonomik olarak sağlayabilen işlemler olan yüzey işlemleri, sağladıkları ekonomik ve teknolojik faydalardan dolayı artık günümüzde kitlesel üretim yöntemleri kadar önemli bir duruma gelmiştir. Yüzey işlemleri ile taban malzemelere kitlesel olarak sahip olmadıkları özellikler, daha ucuz ve kolay üretilen malzemelerin sadece yüzey özellikleri değiştirilerek kazandırılmaktadır. Yüzey işlemleri ile malzemelere [8];

i. Optik (yansıtıcı, yansıtıcı olmayan, optik diskler)

ii. Manyetik (manyetik diskler, hard diskler)

iii. Elektrik-elektronik (yarı iletkenler, süper iletkenler)

iv. Termal (termal bariyerler)

v. Kimyasal (yayınma engelleri)

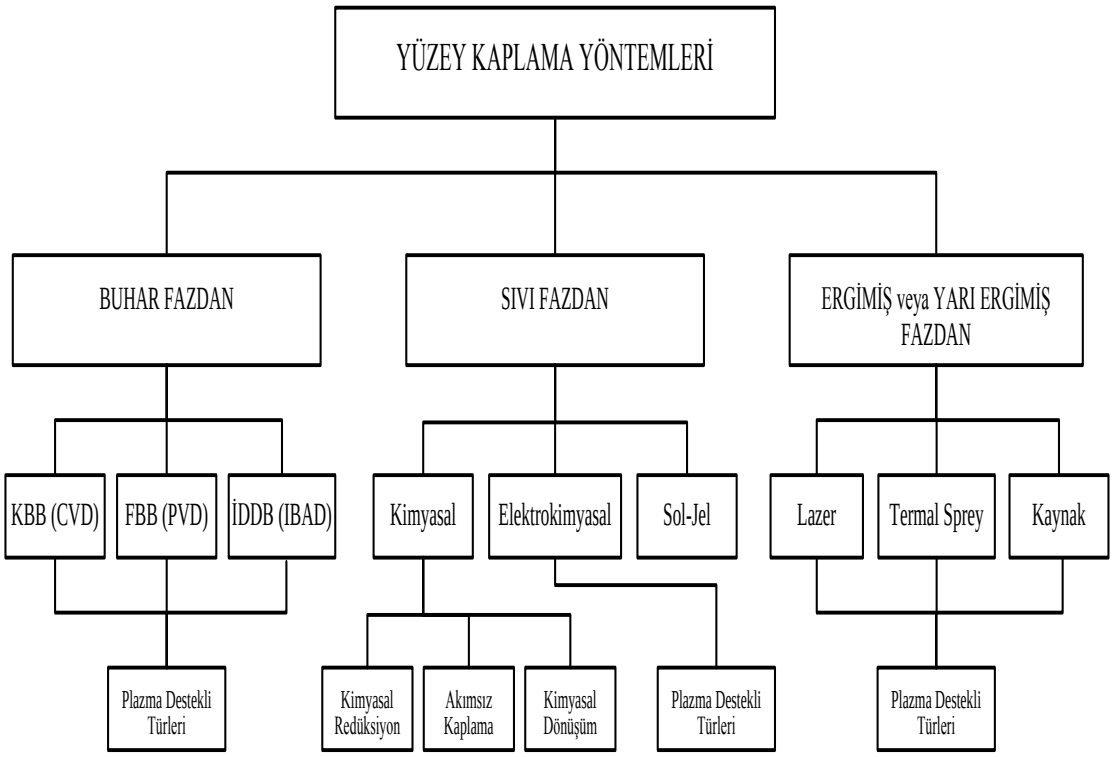
vi. Korozyon ve oksidasyona karşı (yüksek sıcaklık korozyonuna yönelik)

vii. Tribolojik (aşınma, sürtünme)

amaçlı yeni mühendislik özellikleri kazandırmak ve bunlara ilaveten yüzeyin dekoratif bir görünüme sahip olması amaçlanmaktadır [9].

Yüzey işlemlerinden en yaygın olarak uygulanan yöntem olan kaplama, taban malzemenin metal-alaşım-bileşik-seramik, organik veya inorganik bir madde ile fiziksel ve kimyasal başta olmak üzere özelliklerinin değiştirilmesi için kaplanmasıdır.

Şekil 3.1'de yüzey kaplama yöntemleri genel olarak kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre sınıflandırılmıştır.



Şekil 3.1 : Kaplanacak malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması [8,10].

3.2 Buhar Fazından Yapılan Kaplamalar

Buhar fazından yapılan kaplamalar diğer kaplama yöntemleri içerisinde üzerinde en yoğun çalışmaların yürütüldüğü, bilimsel ve teknolojik gelişmenin sağlandığı yöntemdir. Bu durumun temel nedeni buhar fazından kaplama yöntemleri ile seramik kaplama üretiminin oldukça kolay yapılabilmesidir. Seramik kaplamalar sahip oldukları üstün mekanik-tribolojik özellikler, korozyon dayanımları ve dekoratif görüntülerinden dolayı endüstride yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu kaplamalar, güç makineleri, gemi makineleri, kimya endüstrisi, tekstil sanayi, savunma sanayi, makine imalat, havacılık, uzay sanayi ve otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Buhar fazından üretilen kaplamalar üç grupta toplanmışlardır. Bu gruplar [11];

Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) – Chemical Vapor Deposition (CVD)

Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) – Physical Vapor Deposition (PVD)

İyon Demeti Destekli Biriktirme (İDDB) – Ion Beam Assisted Deposition (IBAD)

Bu yöntemlerden FBB yöntemi bu tez çalışmasında kullanılan temel biriktirme yöntemi olduğundan detaylarıyla irdelenecektir.

3.3 Fiziksel Buhar Biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme (FBB), katı bir kaynağın vakum altında atomizasyonu veya buharlaştırılması ve bu maddenin kaplama oluşturmak için altlık üzerine biriktirilmesi prosesidir. FBB prosesi yüzyılı aşkın süredir bilinmesine rağmen, tribolojik amaçlı kaplamaların üretiminde kullanılması son 20–25 yılda yaygınlaşmıştır. FBB tekniği, yüksek güç elektrik ve elektroniğinde, vakum teknolojisinin gelişmesinden sonra büyük bir gelişme göstermiştir [12].

Kaplama prosesi temel olarak üç adımda gerçekleşmektedir [13]:

I. Kaplama malzemesinin buhar fazında oluşturulması: Kaplama malzemesinin buharlaştırılabilmesi için evaporasyon ve sıçratma teknikleri uygulanabilmektedir. Metalik kaplamalarda evaporasyon tercih edilmektedir.

II. Kaplama malzemesinin kaynağından kaplanacak yüzeye taşınması: Buhar fazdaki malzemenin, buharlaşma kaynağından kaplanacak malzemeye doğru taşınması, doğrusal bir yol izleyerek (line-of-sight) veya moleküler akış koşulları sayesinde gerçekleşmektedir. Gaz fazdaki metal buharının ve proses haznesinde bulunan diğer gazların kısmi buhar basınçlarının yeterince yüksek olması, ayrıca bazı gazların iyonlaşarak plazma oluşturmaları nedeniyle kaplama malzemesinin kaplanacak yüzeye taşınması sırasında gaz fazda birçok çarpışma olmaktadır.

III. Kaplanacak yüzey üzerinde film büyümesi: Film, kaplanacak yüzey üzerinde çekirdeklenme ve büyüme prosesleri sonucunda oluşmaktadır. Filmin bileşimi ve mikroyapısı, büyüyen filmin, iyonlar yardımıyla bombardıman edilmesiyle modifiye edilebilmektedir.

Fiziksel buhar biriktirme prosesleri yüksek vakum altında gerçekleşmektedir. Yüksek vakumlu ortam oluşturulmasının nedeni, buhar halindeki kaplama malzemesinin, buharlaştıktan sonra kaplanacağı yüzeye ulaşana kadar ortamda bulunan diğer moleküllerle çarpışma olasılığının en aza indirilmesini sağlamaktır. Ayrıca, proseste bir vakum sisteminin bulunması oluşacak kirlilik kaynaklarının kontrolünü de sağlamaktadır [12,14].

FBB yöntemi, kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilmektedir. Dolayısıyla KBB proseslerindeki altlık özelliklerini olumsuz yönde etkileyen yüksek sıcaklık etkisi ortadan kaldırılmıştır [8,11].

FBB prosesi bunun gibi bazı üstün özellikleri sebebiyle kaplama teknolojisinde önemli bir yere sahiptirler. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir [13,15]:

i. FBB teknolojisiyle teorik olarak tüm metal, alaşım, seramik ve polimer kaplamaları elde etmek mümkündür. Yani hemen hemen her kaplama, her taban malzeme üzerine biriktirilebilir.

ii. FBB teknolojisiyle kaplamaların yanı sıra; sac, folyo, boru gibi çeşitli geometriye sahip parçalar üzerinde biriktirilebilir.

iii. Kaplamalar mükemmel yapışma özelliğine sahiptirler.

iv. Biriktirme hız aralığı oldukça geniştir, yüksek hızda üretim yapılabilir.

v. Kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü, taban malzemenin yüzey pürüzlülüğüyle yaklaşık aynı olduğu için, kaplama sonrası zımparalama ve parlatma gibi yüzey işlemlerine ihtiyaç duyulmaz.

vi. FBB proseslerinin hiçbirinde, çevre problemlerine yol açan zehirli atıklar oluşmaz.

vii. Kontrollü vakum ortamı ve saf kaynak malzemelerin kullanılması nedeniyle yüksek saflıkta birikimler elde edilir.

FBB'nin gelişmesinde en büyük rolü plazma destekli (iyon ve reaktif kaplama) FBB türlerinin geliştirilmesi oynamıştır. Plazma destekli FBB tekniklerinin gelişmesi ile [8,11]:

i. Kaplanacak parçaların ısıtma sırasında sıçratma (sputtering) mekanizması ile temizlenmesi,

ii. Kaplanacak malzemenin kaplanacak yüzeye difüzyonu,

iii. Daha yoğun kaplama yapısı,

iv. Düşük sıcaklıklarda bile iyi bir kaplama yapısı ve buna bağlı olarak gelişen özellikler,

v. Parçaların ısıtılmasında ekstra bir ısıtıcı kaynağa ihtiyaç göstermemesi,

vi. Yüksek birikme hızları

sağlanabilmiş olması dolayısıyla aşınma ve sürtünme uygulamaları için çok uygun özellikli (yüzeye çok iyi yapışan, yüksek sertlikte, yüksek yoğunlukta) seramik kaplamalar üretilmeye başlanmıştır.

FBB yöntemi ile üretilen kaplamalar, altlığın yüzey özelliklerini geliştirir. Sertlik, sürtünme, aşınma gibi mekanik özelliklerin geliştirilmesinde FBB kaplamaları son derece başarılı olmuştur.

FBB proseslerinin uygulama alanları şu şekilde sınıflandırılabilir [12]:

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

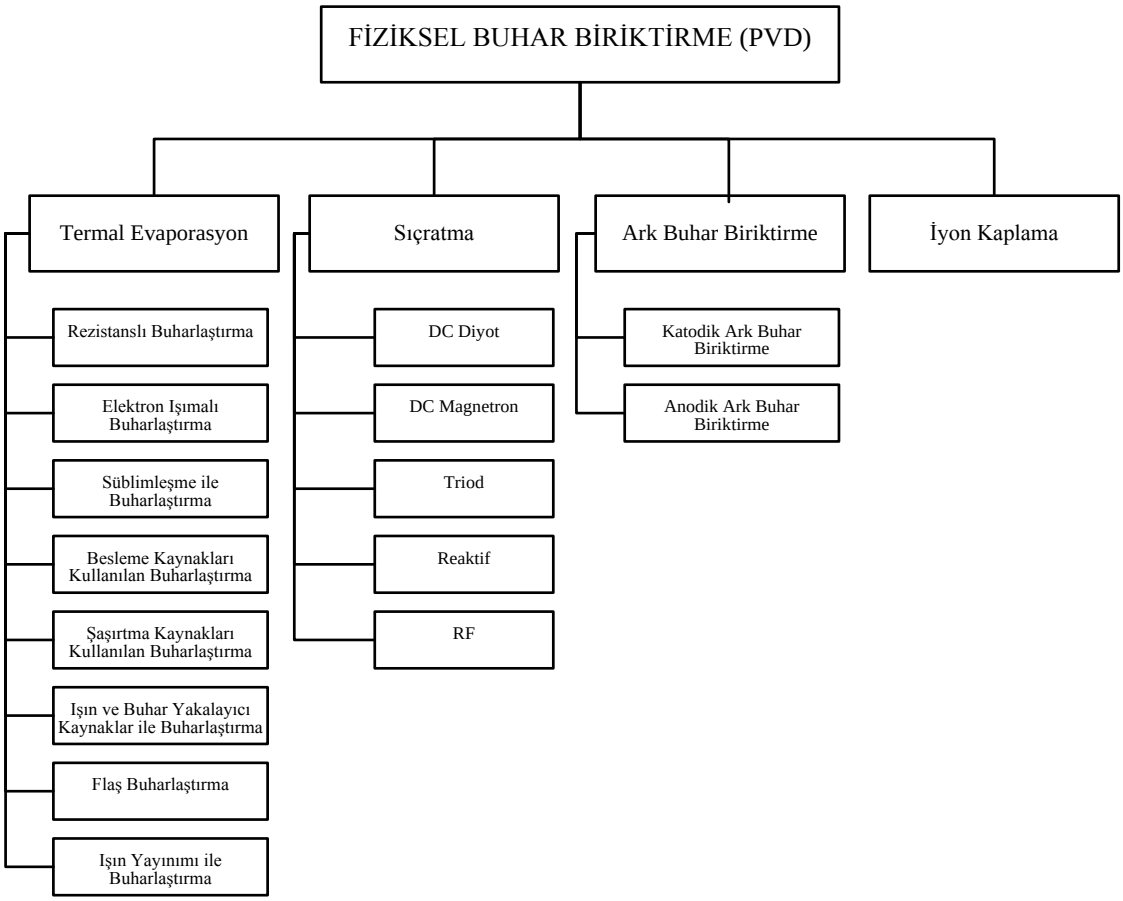
Optik uygulamalar; Lazer optikler, aynalar, projektör yansıtıcıları, kameraların optik elemanları vb.

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

Tribolojik uygulamalar; Yağlayıcı filmler, kesici takımlara yapılan sert kaplamalar

Kimyasal uygulamalar; korozyona dirençli malzemeler, gaz türbin motorları, denizcilik uygulamaları.

Fiziksel buhar biriktirme prosesleri şekilden de görüleceği üzere genel olarak dört farklı teknikle gerçekleştirilmektedir [12]:



Şekil 3.2 : FBB teknikleri [10,12,16].

i. Termal Evaporasyon

ii. Sıçratma Tekniği

iii. Ark Buhar Biriktirme

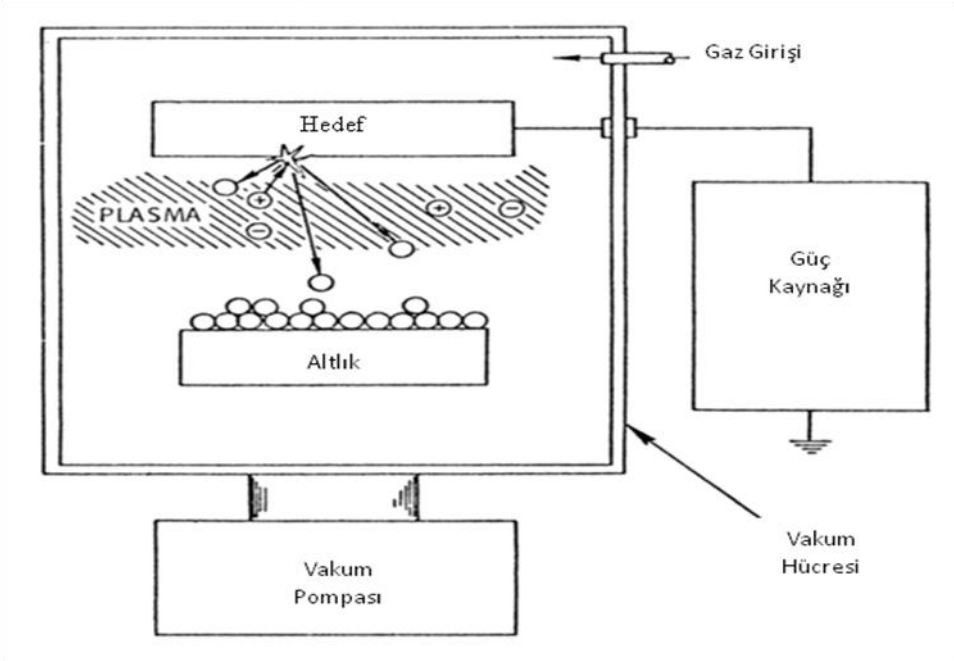
iv. İyon Kaplama

Bu tekniklerden sıçratma (sputtering) tekniği detaylı olarak incelenecektir.

3.3.1 Sıçratma prosesi

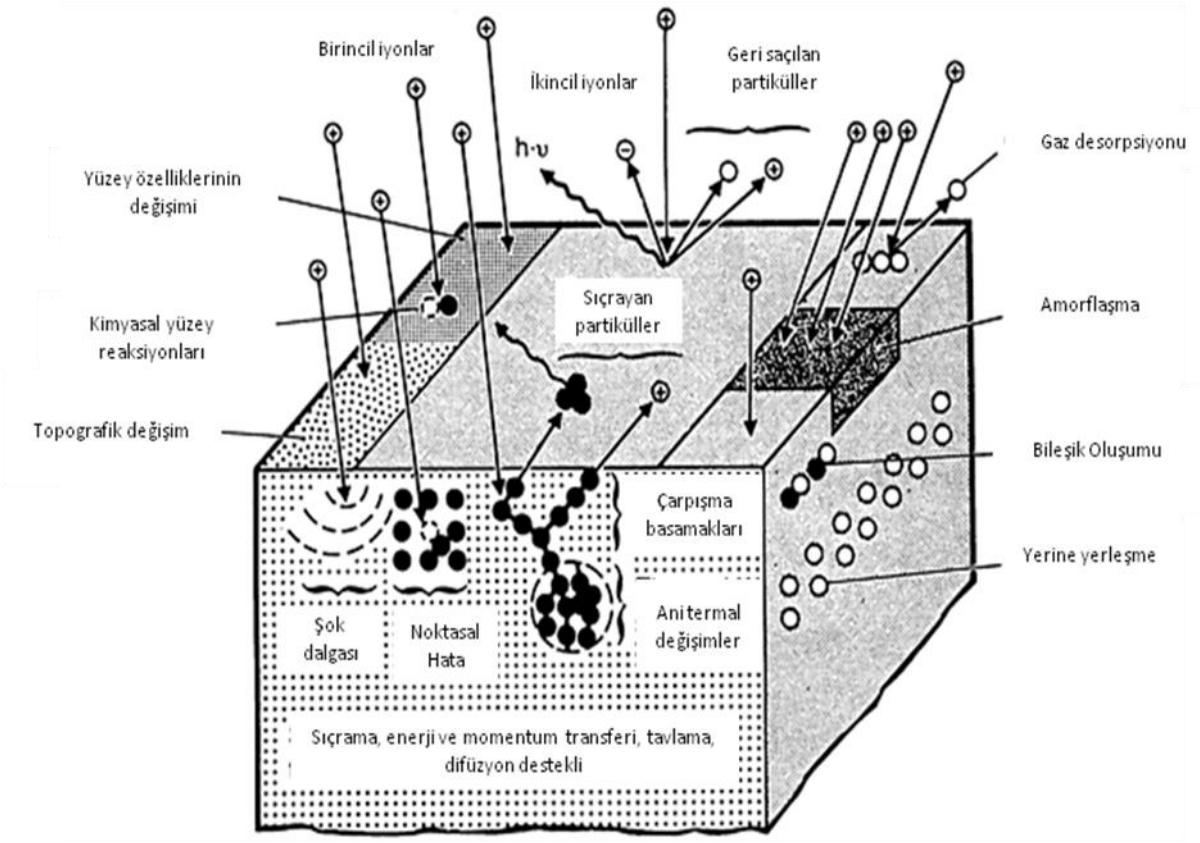
Sıçratma tekniğiyle (sputtering) biriktirme, bir hedef malzemenin yüzey atomlarının iyonize olmuş gaz atomları tarafından kaldırılarak, fırlatılması ve bu fırlatılan atomların, ince bir tabaka ile kaplanması istenen taban malzeme üzerine transferi

olayıdır. Sıçratma tekniği ısısal olmayan bir buharlaşma prosesidir. Burada yüzey atomları, bir plazma ya da iyon tabancasından çıkan enerji yüklü parçacıklar (hız kazandırılmış iyon, atom, elektron vb. parçacıklar) kullanılarak momentum transferi ile fiziksel olarak çıkarılmakta ve bu atomların kaplanacak yüzey üzerine tutunması ile kaplama gerçekleşmektedir [13,14,17].



Şekil 3.3 : Sıçratma prosesi genel gösterimi [13].

Yüzeye çarpan enerji yüklü parçacık, yüzeydeki atomun, yapının daha alt kısımlarına iletilmesine neden olur. Burada oluşan elastik çarpışma, enerji yüklü parçacığın ikinci bir atom ile çarpışmasına neden olur. İkinci atomla çarpışma olmasının sonucunda, üçüncü bir atom yerinden ayrılarak yüzeydeki bir atom ile çarpışır. Yüzey atomu kazandığı enerji ile yüzeydeki enerji bariyerini aşarak bulunduğu yerden kopmaktadır. Bu şekilde, kaplama malzemesinin bulunduğu yüzeyden koparılan atomlar, kaplanacak yüzeye birikmektedir [13,14].



Şekil 3.4 : Sıçratma işlemi sırasında hedef yüzeyinde gerçekleşen etkileşimler [18].

Bu proses her zaman vakuma alınmış bir hücrede gerçekleştirilmektedir. Hedef malzeme ve taban malzeme bu hücre içerisine konduktan sonra, genellikle yapılan uygulamalara göre, $5x10^{-4}$ ile $5x10^{-7}$ Torr arasında değişen bir vakum ortamı yaratılmaktadır. Bombardıman amacıyla kullanılan iyonlar genellikle argon gazından elde edilmektedir. Argon gazı boş hücreye vakumlama işleminden sonra girmekte ve içerideki basıncı uygulamaya göre 10^{-3} ila 10^{-1} Torr arasında değişen değerlere getirmektedir. Plazma, hedef malzemenin üzerine bir elektriksel gerilim (devamlı ya da yüksek frekanslı) uygulanması sonucu elde edilmektedir. Bu gerilme 500 ila 5000 Volt arasında değişmektedir. Buna ek olara harici bir elektron vericisi, düşük basınçlarda plazma oluşumuna destek olmakta, ayrılmış bir iyon kaynağı, biriktirme işleminden önce taban malzemenin temizlenmesini sağlarken biriktirme işlemi sırasında da bombardımanı gerçekleştirebilmektedir [17].

1950 yılında Wehner'in yaptığı deneyler sonucunda ortaya çıkan "Moment Teorisi" ne göre çarpışmadan önce nötralize olma ihtimali çok yüksek olan iyonlar, hedef malzemenin yüzeyinde oluşan elektrik alanından etkilenmezler ve nötr formda geri

yansıtılırlar. Bu şekilde geri yansımış olan iyonların, taban malzemenin ısınmasında geniş payı vardır. Özellikle düşük basınçlarda plazma ile çalışan aletler içerisinde iyonlar ve nötr olarak geri yansıyanlar taban malzemeye minimum çarpışma riskiyle ulaşırlar [17].

Sıçratma işlemi, hedef metalin özelliklerinden bağımsız olarak gelişen bir süreçtir, farklı buhar basınçlarına, dolayısıyla farklı buharlaşma hızlarına sahip alaşımların, bileşimleri değişmeksizin başarıyla biriktirilebilir. İşte sıçratma tekniğini teorik olarak inorganik ve katı formdaki bütün malzemelere uygulanabilir bir biriktirme tekniği yapan bu özelliktir [10,15].

Sıçratma proseslerinde kullanılan bütün önemli malzemeler ticari olarak sağlanabilmektedir. Çizelge 3.1'de kullanım yerleriyle birlikte farklı kaplama malzemeleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Sıçratma hedefleri [16].

Malzeme	Uygulama
1- Metaller	
Alüminyum	Entegre devrelerin metalizasyonu, ön yüz aynalar
Krom	Yapışma tabakaları, rezistör filmleri
Germanyum	Kızılötesi filtreler
Altın	Bağlantılar, yansıtıcı filmler
Demir, Nikel	Ferromanyetik filmler
Paladyum, Platin	Bağlantılar
Gümüş	Yansıtıcı filmler, bağlantılar
Tantal	İnce film kapasitörler
Tungsten	Bağlantılar
2- Alaşımlar	
Al-Cu, Al- Si, Al-Cu-Si	Entegre devrelerin metalizasyonu
Co-Fe, Co-Ni, Fe-Tb, Fe-Ni	Ferromanyetik filmler
Ni-Cr	Rezistörler
Ti-W	Entegre devrelerde Difüzyon bariyerleri
Gd-Co	Manyetik balon hafızalı cihazlar

Çizelge 3.2 : Sıçratma hedefleri [16] (Devamı)

Malzeme	Uygulama
3- Oksitler	
Al_2O_3	İzolasyon, aynalar için koruyucu filmler
$BaTiO_3$, $PbTiO_3$	İnce film kapasitörler
CeO_2	Yansıtıcı olmayan kaplamalar
In_2O_3-SnO_2	Şeffaf iletkenler
SiO_3	İzolasyon
SiO	Aynalar için koruyucu filmler, kızılötesi filtreler
Ta_2O_5, TiO_2, ZrO_2, HfO_2	Çok tabakalı optik kaplamalarda dielektrik filmler
$Cu_3Ba_2YO_7$	Yüksek sıcaklık süperiletkenleri
4- Florürler	
CaF2, CeF3, MgF2, ThF4, Na3AlF6	Çok tabakalı optik kaplamalarda dielektrik filmler (yansıtıcı olmayan kaplamalar, filmler vb.)
5- Borürler	
TiB_2, ZrB_2	Sert, aşınmaya dirençli kaplamalar
LaB_6	Termiyonik yayıcılar
6- Karbürler	
SiC	Yüksek sıcaklık süperiletkenleri
TiC, TaC, WC	Sert, aşınmaya dirençli kaplamalar
7- Nitrürler	
Si3N4	İzolasyon, difüzyon bariyerleri
TaN	İnce film rezistörleri
TiN	Sert kaplamalar
8- Sülfürler	
CdS	Fotoiletken filmler
MoS2, TaS2	Mil yatakları ve hareketli parçalar için kayganlaştırıcı kaplamalar
ZnS	Çok tabakalı optik kaplamalar

3.3.1.1 Sıcaklık iletimi zayıf malzemelerde sıçratma

Bu gibi bileşik malzemelerden oluşan hedefler kullanıldığında çok tedbirli davranılması gerekmektedir. Çünkü çok fazla kuvvet uygulandığında (akım x iyonların enerjisi) bu hedeflerin kırılma ihtimali oldukça yüksektir. Bu problem özellikle düz magnetron katotlar kullanıldığında çok büyük önem taşımaktadır. Zira bu durumda yüksek iyonik akım yoğunlukları oluşmaktadır. Bileşiğin kötü ısısal iletkenliği, yüzey sıcaklığının artmasına neden olacak ve dolayısıyla bu durum uçucu bileşenlerin, buharlaşma veya süblimasyon neticesinde kaybına yol açacaktır. Bunlara ilaveten hedef malzemenin içerisinde difüzyon olayının gerçekleşebilme ihtimali söz konusu olacaktır. Son olarak da hedef malzemenin iki yüzeyi arasındaki faklılık (bir tanesi bombardımana uğratılmış ve çok sıcak, diğeri soğutma tesisatı (su) ile temas halinde) kırılma ya da çatlak oluşumuna sebep verebilir ki her iki durumda da hedef malzeme kullanılamaz hale gelir. Bununla birlikte uçucu bileşenlerin kaybolması sonucunda, biriktirilen tabakanın bileşimi hedef malzemeninkinden kesinlikle farklı olacaktır [19].

3.3.1.2 Sıçratma tekniğinde altlık sıcaklığının bileşime etkisi

Alaşımlı bir hedef malzemenin bütün bileşenleri sıçratılacağına göre, oluşacak olan tabakanın bileşimi, bileşenlerin substrat üzerindeki yapışma katsayılarına bağlıdır. Dolayısıyla yüksek substrat sıcaklıkları için, sıçratma yöntemi ile biriktirilmiş tabaka uçucu bileşenler açısından yetersiz olabilir. Bu durum özellikle bileşik yarı iletken tabakalar biriktirirken problem yaratabilir. Çünkü bu durumda bileşenlerden bir tanesi genellikle diğerine göre daha uçucudur ve aynı zamanda büyük boyutlu taneler elde edebilmek amacı ile yüksek substrat sıcaklıklarında çalışılmaktadır. Bazı durumlarda bu zorluk hedefi uçucu bileşenler konsantrasyonu açısından fakirleştirerek ve bileşimi kontrol altında tutarak substrat sıcaklığını ayarlamak suretiyle giderilebilmektedir [19].

3.3.1.3 Sıçratma tekniğinde altlık pürüzlülüğünün bileşime etkisi

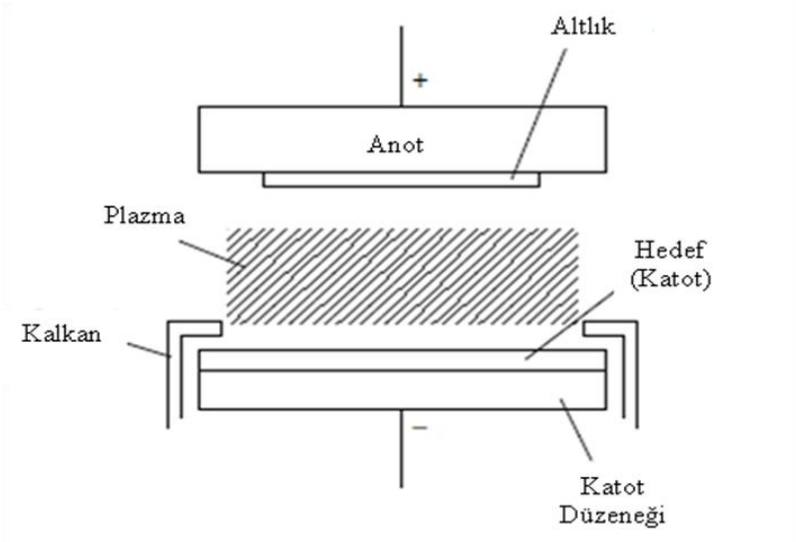
İnklüzyonlar ya da altlık üzerine düşen yabancı partiküller gibi yüzey bozuklukları tercihli çekirdeklenmeye ve kontrolsüz büyümeye neden olabilmektedir. Genel olarak yüksek performanslı bir uygulama sonucunda iyi kalitede bir tabaka elde

edilmek isteniyor ise iyi parlatılmış, temiz ve homojen bir substrat hazırlanması gerekmektedir [19].

3.3.1.4 Doğru akımla diyot sıçratma

En basit ve en çok kullanılan tekniktir. Biri anot (taban malzeme taşıyıcı) diğeri katot (hedef taşıyıcı) olmak üzere bir çift düzlemsel elektrottan oluşmaktadır [17].

Katot taşıyıcı genellikle bakırdan olup su dolaşımı ile soğutulmaktadır. Katot taşıyıcı katodu, yani hedefi (biriktirilecek malzemeyi) tutmaktadır ki bu malzemenin doğru akımla çalışıldığında metalik olma zorunluluğu vardır. Hedef terimi argon iyonlarının bu malzeme üzerine doğru çekilmesinden ve taban malzeme üzerinde biriktirilmek istenen malzemenin bu iyonlar tarafından bombardıman edilerek kopartılmasından ileri gelmektedir. Katoda yakın bir ekran katodun etrafındaki ve arkasındaki parazit iyonizasyonları ortadan kaldırmak için kullanılmaktadır. Çünkü bu iyonizasyonlar başka malzemelerin de sıçratılmasına neden olarak biriktirilen katmanın bozulmasına sebep olmaktadır [17].



Şekil 3.5 : DC diyot sıçratma tekniği [9].

Vakum yapıldıktan ve argon gazının girişinden sona doğru akım uygulanır. Dolayısıyla bir elektrik deşarjı meydana gelir ve argon plazması oluşur. Katoda uygulanan negatif doğru akım sonucunda bu plazmadan çıkan pozitif iyonlar hedefi bombardıman ederler, bu zaman zarfında elektronlar anoda (+ potansiyel) doğru hareket ederler ve plazmanın devamlılığını sağlarlar. Katodun etrafında, iyonlar ile

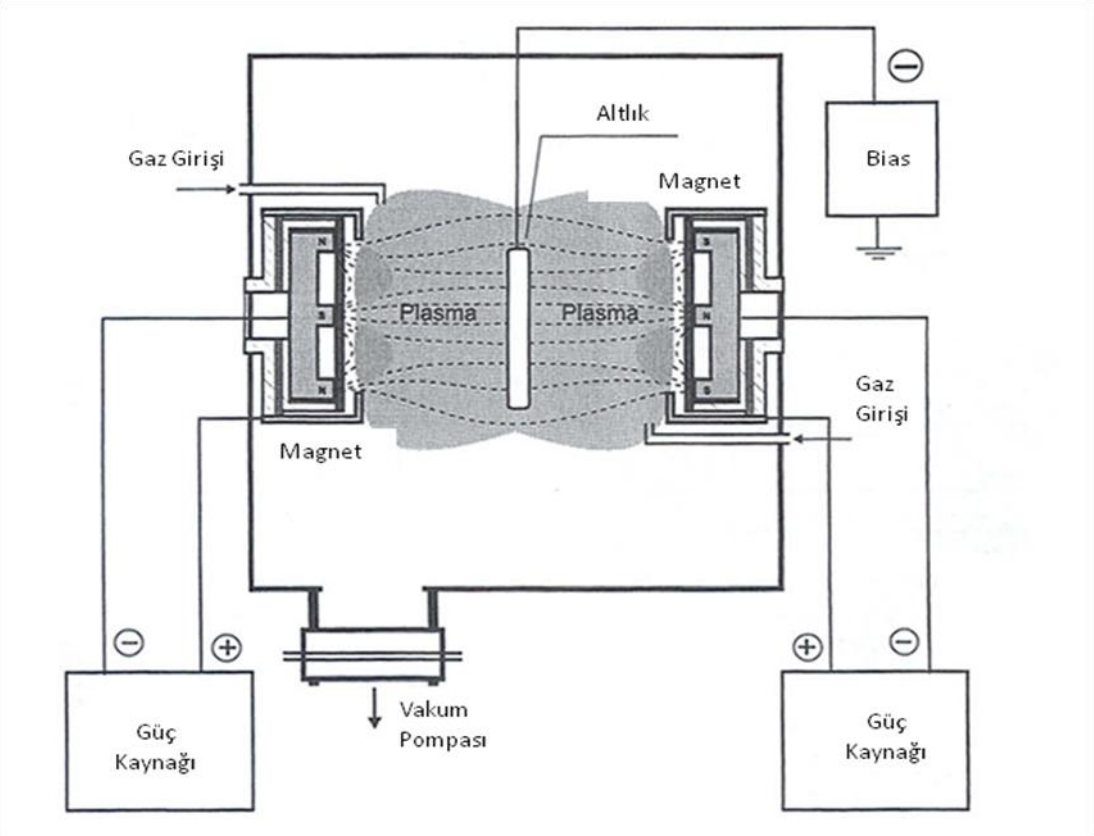
elektronlar arasındaki hız farklılığından kaynaklanan ve “gain” adı verilen karanlık bir alan oluşur. Bu alanın çalışma koşullarına bağlı olarak 1 ila 14 cm arasında değişen bir kalınlığı vardır. Bu kalınlığın cidarları arasında katoda yönelen iyonları hızlandıran önemli bir elektrik alanı oluşmaktadır. Bu iyonlar hedefi bombardıman ettiklerinde, yüzeyden atomlar fırlatacak ve ikincil elektronlar oluşturacaklardır. Bu elektronlar, karanlık bölgenin elektriksel alanı tarafından hızlandırılacak ve plazmaya girerek argon atomları ile çarpışmaları sonucunda plazmanın devamlılığına katkıda bulunacaklardır [17].

Doğru akımla diyot sıçratma yapan bir alette çalışma basınçlarında, iyonların karanlık alanı geçerken izledikleri yol boyunca gaz atomlarıyla olan çarpışmalarından doğan düzen bozuklukları söz konusu olmaktadır. Bu çarpışmalar neticesinde yük değişimi olması ihtimali oldukça yüksektir, özellikle soy gazın iyonları ile aynı gazın atomları arasında bu ihtimal çok yüksek olmaktadır [17].

Dolayısıyla, katodun karanlık alanı geçerken oluşan potansiyel kaybına eşit miktarda enerjiye sahip olan bir iyon akımı ile bombardıman olmak yerine, hedef malzeme gerçekte, önemli miktarda partiküller (hızlı iyonlar, hızlı atomlar ve yavaş iyonlar) tarafından bombardıman edilmekte fakat ortalama enerji uygulanan potansiyelin %10’undan çok olmamaktadır. Bu durum gerçek sıçratma hızının, katoda uygulanan gerilme değerleri temel alınarak yapılan hesaplarla öngörülen hızlardan düşük çıkmasının sebebini ortaya koymaktadır [17].

3.3.1.5 Magnetron katotlar ile DC sıçratma

Manyetik alanda sıçratma yönteminde, kaplama malzemesi, su soğutmalı mıknatıs veya elektromıknatıslardan oluşan tutucunun üzerine yerleştirilir. Kaplama malzemesinin merkez ekseni, mıknatısın bir kutbunu oluşturmaktadır. İkinci kutbu ise, kaplama malzemesinin kenarlarına yerleştirilen mıknatıslar tarafından halka şeklinde oluşturulmaktadır (Şekil 3.6). Mıknatısların bu şekilde düzenlenmesi, elektrik ve manyetik alanların kaplama malzemesinin üzerinde birbirine dik olmasını sağlamaktadır [17].



Şekil 3.6 : Manyetik alanda sıçratma tekniği [20].

Manyetik alanlar dairesel veya dikdörtgen şeklinde düzenlenebilir. Dairesel düzenli manyetik alanda hareket yolu, kaplama malzemesinin yüzeyine paraleldir ve kapalı halka oluşturur. Böylece iyon bombardımanı ile katot yüzeyinden yayılan ikincil elektronlar, bu bölgede özellikle tutularak iyonizasyonun artmasına ve plazmanın daha yoğun olmasına neden olmaktadırlar [21].

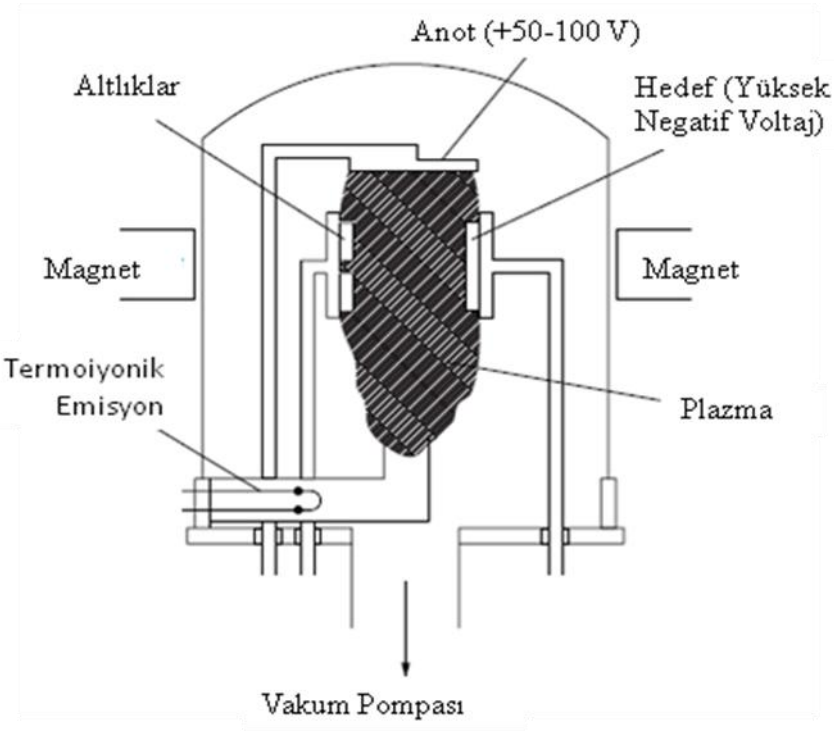
Sıçratma kaynakları genellikle düzlemsel magnetronlardır; burada plazma manyetik olarak kaplama malzemesinin üzerinde tutulmaktadır ve iyonlar plazmadan kaplama malzemesinin yüzeyine doğru hareket etmektedir [12,14].

Manyetik alanda sıçratma, ticari olarak en yaygın şekilde kullanılan yöntemdir. Bu başarısının en önemli nedeni, yüksek hızlarda kaplama yapabilmesidir. Bu hızlar, geleneksel sıçratma teknikleri ile elde edilen hızlardan bir derece daha yüksektir. Ticari düzlemsel magnetron sistemlerinde kaplanacak yüzey, kaplama malzemesine paralel olacak şekilde çevrilmektedir; bu da yarı-sürekli bir kaplama operasyonu gerçekleşmesine izin vermektedir. Dairesel şekilde olan kaplama malzemeleri, proses

haznesinin merkezine yerleştirilmektedir; bu şekilde düzlemsel evaporasyon kaynağına yakın bir geometri oluşturulmaktadır [12,14,16].

3.3.1.6 Triod sıçratma

Elektrik alanının plazmayı oluşturduğu diyot sıçratmanın tersine triod sıçratma, ısıtılmış bir katodun elektronik emisyonunu kullanmaktadır. Katot, parazit sıçramaları engellemek amacıyla bir ekran tarafından korunan tungsten şeridinden oluşturulmaktadır. Katodun karşısına yerleştirilen primer anot, plazmanın oluşmasını sağlayan gaz iyonizasyonu potansiyeline yakın bir potansiyele sahiptir. Bu şartlar altında daha düşük basınç değerlerinde dahi (10^{-3} Torr gibi),homojen bir plazma elde etmek mümkün olmaktadır. Eğer anot negatif potansiyele kaydırılırsa (polarize sıçratma) anot tarafından taşınan taban malzeme, plazmanın iyonları tarafından bombardıman edilir. Bu teknik, plazmanın oluşmasında kullanılan gazın cinsine göre, oluşturulan ince tabakalara değişik özellikler kazandırabilmektedir [17,22].



Şekil 3.7 : Triod sıçratma tekniği [9].

Triod sıçramanın dezavantajı, reaktif gazlarla çalışmasının zorluğudur, çünkü bu durumda sıcak filamanın çok kısa bir kullanım süresi vardır. Bu teknik basit bir teknoloji ile düşük basınçlarda, hızlı ve iyi kalitede biriktirme yapılmasını sağlamaktadır [17,22].

3.3.1.7 Reaktif sıçratma

Reaktif sıçratma, reaktif bir gaz ile inert bir gazın (genellikle Ar) bir arada olduğu proses haznesindeki kaplama malzemesinin sıçratılması suretiyle, kaplanacak yüzey üzerinde seramik ince bir film oluşturma prosesidir. En fazla kullanılan kaplama malzemeleri ve reaktif gazlar şunlardır [16]:

Oksitler; Al_2O_3, In_2O_3, SnO_2, SiO_2, Ta_2O_5 – Oksijen,

Nitrürler; TaN, TiN, AlN, Si_3N_4 – Azot, Amonyak,

Karbürler; TiC, WC, SiC – Metan, Asetilen, Propan,

Sülfürler; CdS, CuS, ZnS – H_2S,

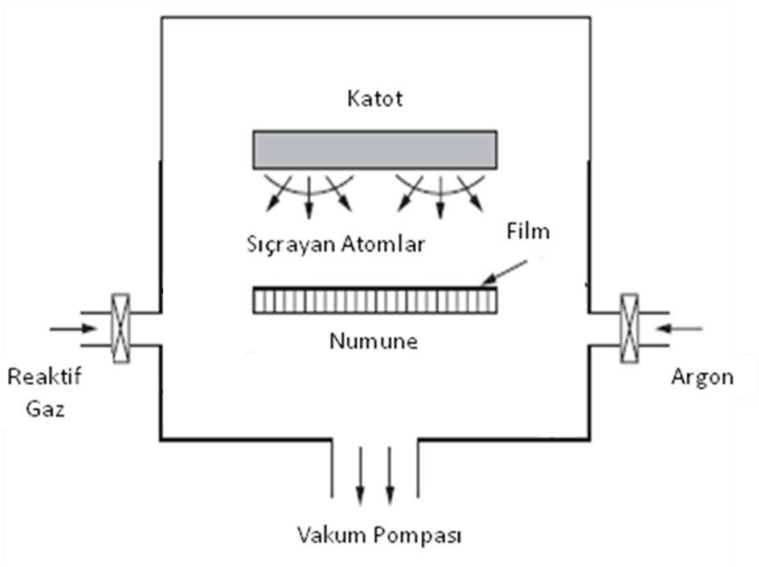
Ti, Ta, Al ve Si oksikarbürleri ve oksinitrürleri.

Reaktif sıçratmanın temel avantajları [22];

i. Hazırlanması son derece basit olan metalik hedef malzemelerden, tabakalar ve çok sayıda kompleks bileşim biriktirmek mümkündür,

ii. Doğru akımla çalışarak yalıtkan tabakalar biriktirmek mümkün olmaktadır,

iii. Reaktif gazın oranına müdahale edilerek değişik bileşimlere sahip tabakalar biriktirmek mümkündür.



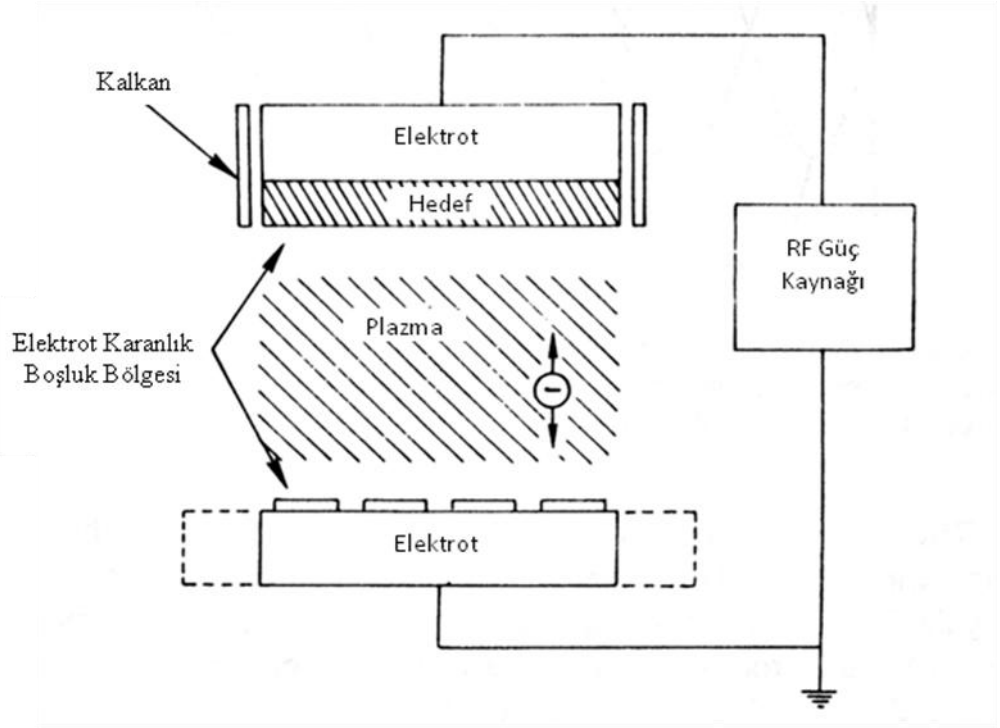
Şekil 3.8 : Reaktif sıçratma tekniği [9].

Reaktif sıçratma işleminin temel dezavantajı, kompleks bir yöntem olmasıdır. Reaksiyonlar hedef malzemenin yüzeyinde gerçekleşebileceği gibi, gaz fazında, fırlatılmış olan atomların, taban malzemeye ulaşması esnasında ve taban malzeme üzerinde gerçekleşebilmektedir [17,22].

3.3.1.8 Radyo frekansı kullanarak sıçratma

Katodu (hedef malzemeyi) polarize etmek için doğru akımların kullanıldığı metotlar, sadece iletken malzemeleri biriktirmek amacıyla kullanılabilmektedir. Zira bu teknikte, yükler hedefin üzerinde yığılmak suretiyle sıçratma işleminin çok çabuk sona ermesine neden olmaktadırlar [12,17,22].

Bu zorluğu aşabilmek amacıyla radyo frekans sıçratma adı verilen bir teknik kullanılmaktadır. Bu teknik, tek bir aletle, yalıtkan, iletken, yarı-iletken ince tabakaların biriktirilmesine imkân vermektedir. Örneğin bu teknikle, GaAs, GaN, AlN, CdSe, PbTe, SiC, $Bi_4Ti_3O_{12}$, SiO_2, In_2O_3, Al_2O_3, ZnO gibi malzemeler kolaylıkla biriktirilebilmektedir. Birden fazla malzeme biriktirmek de bu yöntemle mümkün olmaktadır. Radyo frekansında gerilim uygulanmak suretiyle, iyonlar ile elektronlar arasındaki hareket farklılığı sayesinde, plazma ile temas halinde olan yalıtkan yüzeyde negatif bir otopolarizasyon gerçekleşmektedir [17].



Şekil 3.9 : RF sıçratma tekniği [13].

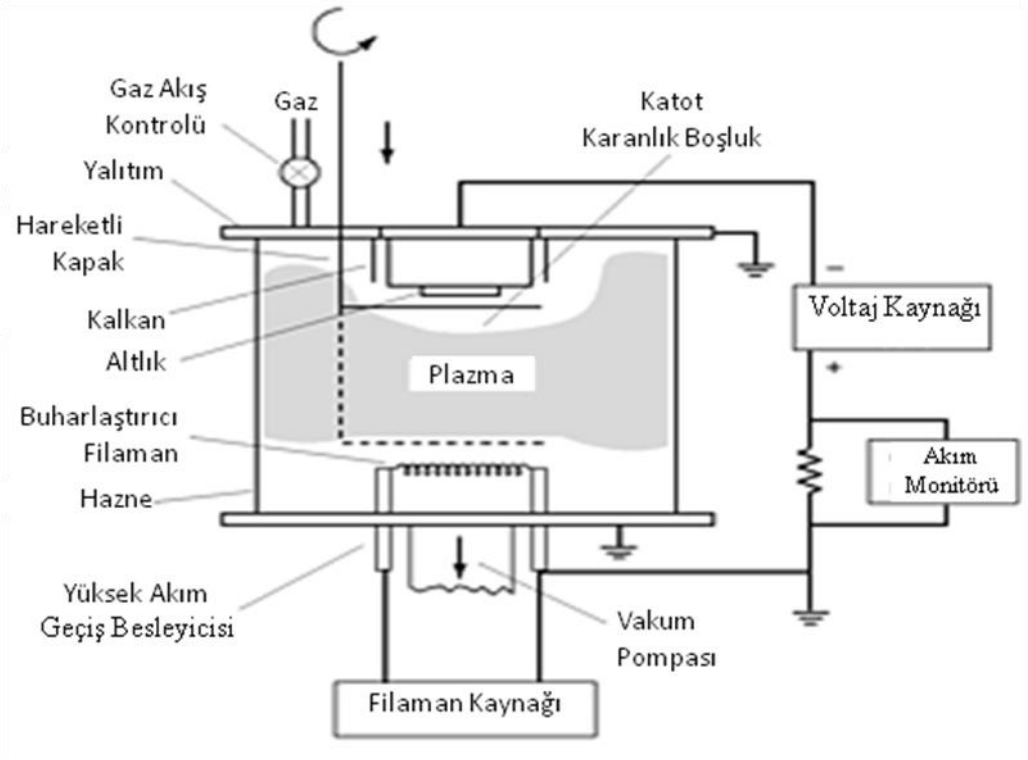
Yalıtkan hedef, iki elektrot arasında bir kondansatör gibi davranmaktadır. Kullanılan frekansta (genellikle 13,56 MHz) iyonlar, kütleleri nedeniyle, radyo frekansın geçici değişimlerini takip edemezken, elektronlar bunu yapabilmektedirler. Dolayısıyla bu durumu, az hareketli bir iyon denizinin ortasında bir elektrottan diğerine hareket eden bir elektron bulutu benzetmesiyle açıklamak mümkün olacaktır. Elektron bulutu bir elektroda yakınlaştığında, diğer elektrodun etrafını iyon açısından zenginleştirmekte ve pozitif bir gain oluşturmaktadır. Doğru akımla çalışan diyot sıçratma yapan bir aletin çalışma prensibinde olduğu gibi burada da bu gain, uygulanan gerilmenin tamamına yakınını absorbe etmektedir [12,17,22].

3.3.2 İyon kaplama (İyon buhar biriktirme)

İyon kaplama, kaplanacak filmin bileşimi ile özelliklerini kontrol etmek, modifiye etmek ve yüzey kaplaması ile yapışmasını geliştirmek için, kaplanacak filme periyodik olarak enerji yüklü parçacık bombardımanının yapıldığı bir prosestir.

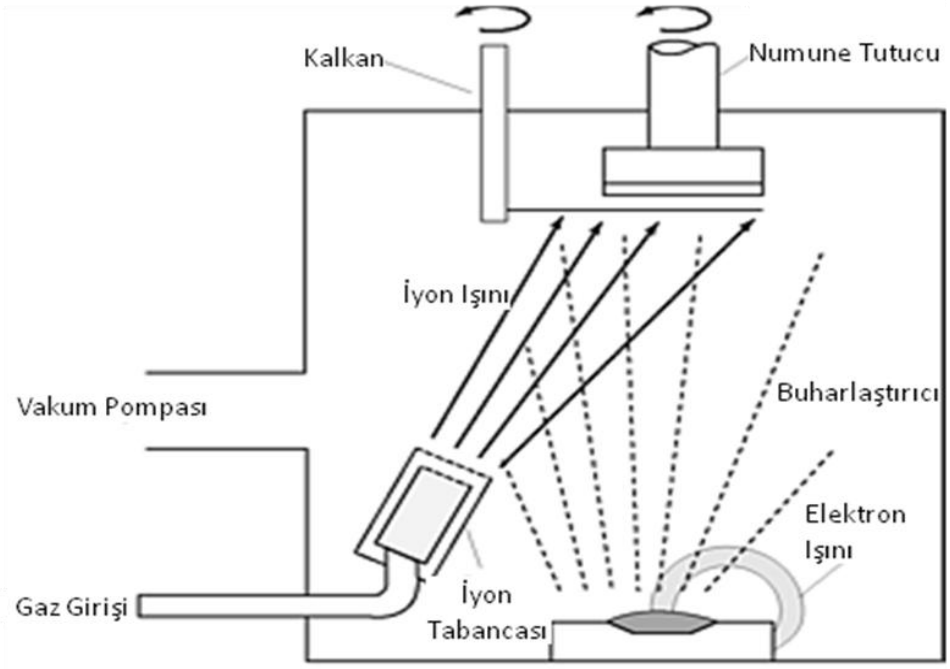
Bombardıman için kullanılan enerji yüklü parçacıklar, genellikle bir inert ya da reaktif gazın iyonları ya da kaplama malzemesinin iyonlarıdır. İyon kaplama, bombardıman için gereken iyonların plazmadan veya ayrı bir iyon tabancasından çıkarıldığı vakum ortamında yapılabilir [12,14].

Plazma destekli iyon kaplamada, negatif yüklü kaplama yüzeyi ile plazmadan gelen pozitif yüklü iyonlar bir enerji spektrumu oluşturmaktadır. Kaplanacak yüzey, plazma oluşum bölgesine veya aktif plazma oluşum bölgesinin uzağında bir yere yerleştirilebilmektedir. Kaplanacak yüzey bir katot olabilmekte ve bu sayede sistemde bir plazma oluşturulabilmektedir [12,14].



Şekil 3.10 : Plazma destekli iyon kaplama tekniği [18].

Vakum destekli iyon kaplamada ise, kaplama vakum ortamda, bir iyon kaynağı (örneğin; iyon tabancası) kullanılarak, iyonların istenilen hedefe yönlendirilmesi ile yapılmaktadır [12,14].



Şekil 3.11 : Vakum destekli iyon kaplama tekniği [18].

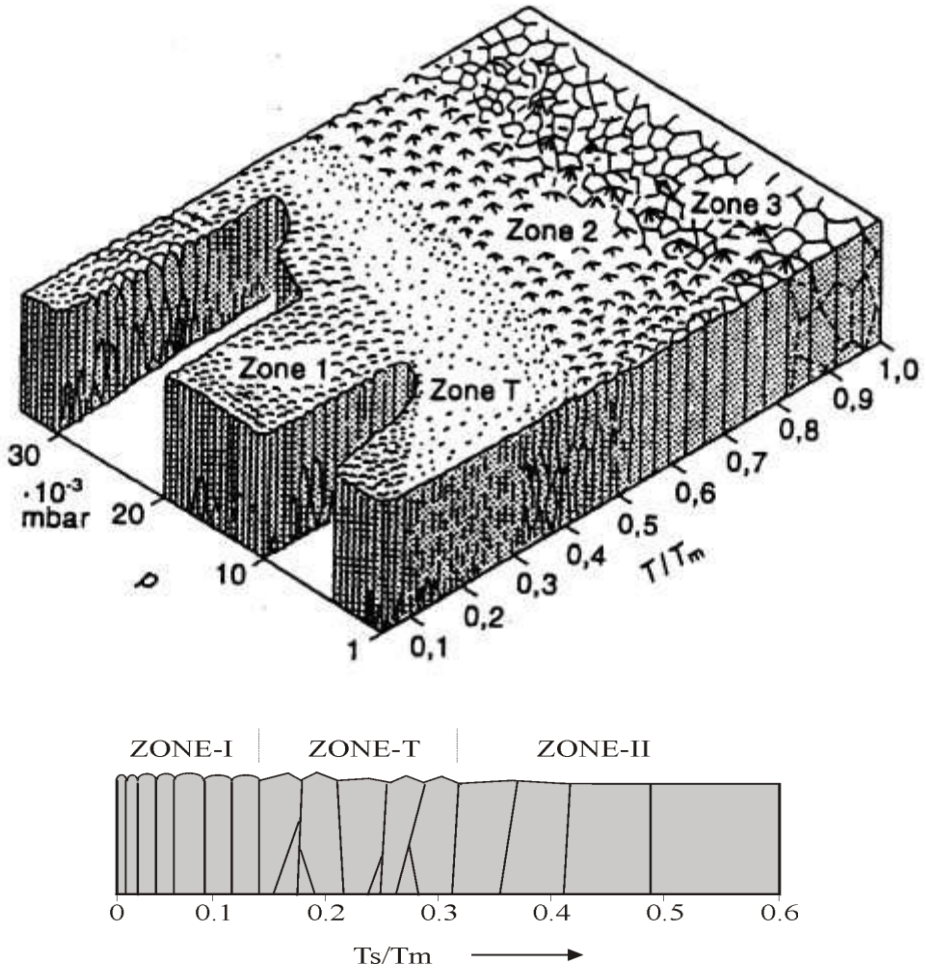
İyon kaplama; metal kaplamalar, yüksek yoğunluklu optik kaplamalar ve kompleks yüzeylere uygun kaplamaların yapılmasında uygulanmaktadır. Uzay mekiği parçalarının üzerine alüminyum film biriktirilmesinde kullanılan iyon kaplama, iyon buhar biriktirme olarak isimlendirilmektedir. İyon kaplama prosesinin kullanım alanları şunlardır [12,14]:

- Plastiklerin ve yarıiletken malzemelerin üzerine Al, Ag, Au gibi elektriksel olarak iletken tabakaların kaplanması,
- Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 gibi izolasyon filmleri ile kaplanma,
- Korozyona dirençli kaplamalarda,
- Dekoratif kaplamalarda (TiN ile altın renginde, TiC_xN_y ile kırmızı, TiC ile siyah, ZrN ile pirinç kaplama yapılabilmektedir).

3.4 İnce Film Büyüme Morfolojileri

Movchan ve Demchishin buharlaşma yöntemiyle biriktirilmiş kalın yapılar üzerinde çalışmalar yapmışlar ve T/T_m oranının fonksiyonu olan 3 adet zon olduğunu göstermişlerdir [19]. (Burada T substrat sıcaklığı, T_m malzemenin ergime sıcaklığıdır)

Bu model ince tabakalara uyarlanıp tabakanın büyümesi sırasında iyon bombardımanı eksikliğinde ve sıçratma için kullanılan gazı hesaba katarak bütünleyici bir aks ilavesiyle geliştirilmiştir. Bunlara ek olarak 1 ve 2 zonları arasında benzeş bir geçiş zonu ilave edilmiştir (Zone T) [19].



Şekil 3.12 : Ar basıncı ve büyüme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak magnetron sıçratma ile biriktirilmiş filmlerin şematik mikroyapılarını gösteren yapı-bölge diyagramı [13]. (T,T_s Altlık sıcaklığı, T_m Kaplama malzemesinin ergime sıcaklığı, p Ar sıçratma gaz basıncı)

Zon 1: Tepeciksi uç noktasıyla iğne formlu kristalin, poroziteli yapı, kaba üst yüzey

Zon T: Fiber formlu, yoğun yapı, düzgün üst yüzey

Zon 2: Kolonsal formlu, yoğun yapı, düzgün üst yüzey

Zon 3: Rekristaline benzer şekilli, yoğun yapı, düzgün üst yüzey

Zon 1 yapısı atomların difüzyonunun, maskeleme etkisini kaldırmaya yeterli olmadığı durumlarda oluşur. T/T_m'nin düşük değerlerinde ve yüksek çalışma basınçlarında meydana gelmektedir. Bu kolonsal bir yapıdır ve kristallerinin çapları aşağıdan yukarıya doğru azalmaktadır. Tepeleri de kubbe şeklindedir. Kristaller arası bağlar kuvvetli değildir ve çokça boşluklar içermektedir. Kristallerin yarıçapları

T/T_m ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü; ilk oluşan adacıkların şekillerinden, substratın homojensizliklerindeki tercihli çekirdeklenmelerden, substratın pürüzlülüğünden (ki bu en sık rastlanan sebeptir) ve tercihli büyüme olaylarından kaynaklanabilmektedir [19].

T zonunun (tranzisyonel) yapısı sık bir ormanı andıran lif şeklindeki tanelerden oluşmaktadır. Ancak bu taneler birbirlerine tam olarak bitişik olmamakla beraber, aralarında çok az boşluk bulunmaktadır. Bu zon ideal substratlarda yani T/T_m'nin 0'a gittiği durumlardaki zon 1'in limiti olarak tanımlanmaktadır (pürüzlülüğün olmadığı varsayılan ideal durumlarda). Bu gerçekte zon 1 yapısında, daha küçük ve ayrılması zor kristallerin bulunduğu, lifli ve tabakaya istenen mekanik özelliklerin verilebilmesi için yeterli sıklıkta tanelerin bitişik bulunduğu bir yapıdır [19].

Zon 2 yapısında, büyüme prosesi adatomların yüzey difüzyonu ile gerçekleşmektedir. Bu yapı sık interkristalin boşluklarla ayrılmış kolonsal tanelerden oluşmaktadır. Tanelerin boyutları T/T_m ile doğru orantılı olarak artmakta ve yüksek T/T_m oranları doğrultusunda tabaka kalınlığı boyunca yayılabilmektedirler [19].

Zon 3 yapısında tabakanın son yapısını oluşturan kütlesel difüzyondur. Bu yapı eşit eksenli tanelerden oluşmaktadır. Yeniden kristalleşmenin gerçekleştiği T/T_m değeri iç gerilme enerjisine bağlı olarak değişmektedir [19].

3.5 Sıçratma Yöntemi ile Biriktirilen Tabakaların Özellikleri

Düşük sıcaklıklarda biriktirilmiş tabakalarda oldukça yoğun yapısal hatalar ortaya çıkarken yüksek sıcaklıklarda yapılan biriktirme işlemlerinde elde edilen tabaka saf malzemeye oldukça yakın fiziksel özellikler göstermektedir. Elementel metallerden elde edilen tabakalar T zonu yapısındadır (lifli yapıda), çok yüksek mukavemete sahip olmalarında rağmen süneklik özellikleri iyi değildir. Zon 1 yapısı da yaklaşık aynı mukavemete sahiptir (saf malzemelerin mukavemetinin yaklaşık 2 yada 3 katı). Zon 2 ve zon 3'ün yapısında eşeksenli ve kolonsal tanelerin boyutları T/T_m ve mukavemetle doğru orantılı olarak artmaktadır. Bununla beraber elementel metallerin dirençleri saf malzemenin direncine yaklaşmak için düşmektedir ve bunlara ilaveten süneklik artmaktadır [19].

Zon T tabakaları genellikle pürüzsüz ve iyi yansıtma özelliği olan yüzeylere sahiptir. Bu zon içerisinde biriktirilen transparan tabakalar oldukça saydamdır. Zon 1'den zon 2 ve zon 3'e doğru ilerlendiğinde yansıtma özelliği zayıflamaktadır [19].

4. SÜRTÜNME VE AŞINMA

4.1 Giriş

Kesici takımların, kalıp ve makine parçalarının takım ömürleri ve kullanım süreleri aşınma nedeni ile sınırlıdır. Günümüzde aynı parçanın gittikçe daha yüksek miktarlarda üretilme talepleri, yaygınlaşan otomasyona karşılık aşınma nedeni ile metal işleme tezgâh ve makinelerinin durma süreleri maliyet faktörünü devamlı arttırmaktadır. Bu nedenle, aşınmanın önlenebilmesi veya geciktirilebilmesi, her geçen gün ekonomik anlamda daha büyük önem kazanmaktadır. Aşınan bir takımı yenisi ile değiştirmek yerine, takım yüzeyinin aşınma özelliklerini geliştirmek ise, soruna ekonomik ve pratik bir yaklaşımdır. Bu alanda, FBB yöntemleriyle üretilen sert seramik ince film kaplamalar ile son yıllarda büyük aşamalar sağlanmıştır [15].

FBB kaplamalar genel olarak, yüksek sertlik, düşük sürtünme katsayısı, düşük ısıl iletkenlik, kimyasal reaksiyonlara dayanıklılık, taban malzeme yüzeyine iyi yapışma, düşük kaplama kalınlığı ve kaplama kalınlığının her bölgede homojen olması gibi, aşınmaya dayanım için tercih edilen özelliklere sahiptir. FBB sert kaplamalar gevrek ve düşük tokluğa sahip olmaları sebebiyle kütle malzeme olarak kullanılmamaktadır. Ancak yüksek tokluğa sahip bir taban malzeme yüzeyine ince film olarak biriktirildiğinde, hem yüksek tokluk ve kırılma dayanımı, hem de yüksek sertlik ve aşınma dayanımı bir arada elde edilebilmektedir [15].

Sürtünmenin endüstri ve çevreye olan olumsuz etkileri azımsanmayacak kadar büyüktür. Sürtünme dolaylı yollardan hava ve çevre kirliliğine de yol açmaktadır. Sürtünmeyi yenmek için harcanan yakıt enerjisinden kaynaklanan CO_2 ve diğer zararlı gazlar direkt olarak atmosfere verilmekte ve bu da atmosferdeki sera gazlarının artmasına ve ekosistemin bozulmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla motorlu araçlar ve diğer mekanik sistemlerde, sürtünmeyi minimum seviyelere indirecek teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır [23].

Kısacası sürtünmenin minimum olduğu yüzeylerin tasarımlarının gerçekleştirilmesi, enerji tasarrufu açısından büyük öneme sahiptir. Bu konuda, son yıllarda çok fazla yol kat edilmesine rağmen bu tür yüzeylerin geniş çaplı ve endüstriyel anlamda hayata geçirilebilmesi için bir takım zorlukların yenilmesi gerekmektedir. Sürtünme, bir yüzeyde düşünülebilecek olgulardan sadece bir tanesini teşkil etmektedir. Sürtünmenin yanında, bir yüzeyin mekanik ve tribolojik açılardan bekleneni verebilmesi için, öbür yüzey özelliklerinin de ideal olması gerekmektedir [23].

4.2 Sürtünme

Genel anlamda sürtünme, temas halinde olan ve izafi hareket yapan iki cismin temas yüzeylerinin hareketine karşı gösterdikleri dirençtir. İki malzeme birbirlerine temas edecek şekilde yerleştirilirse, bu malzemelerden birini diğeri üzerinde kaydırmak için uygulanan kuvvete sürtünme kuvveti direnç gösterir [23,24].

Kaymayı başlatan kuvvet F_s ile temas yüzeyine etki eden normal kuvvet P arasında;

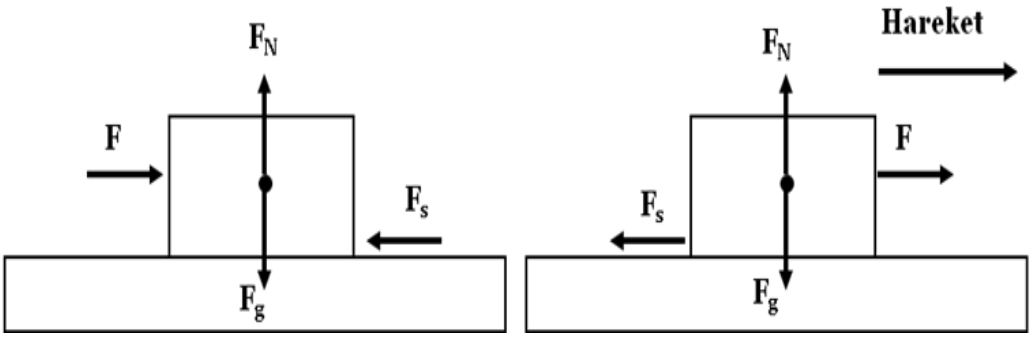
$$F_s = \mu_s \, . \, F_n \qquad \textbf{(4.1)}$$

bağlantısı mevcuttur. Burada μ_s, statik sürtünme katsayısıdır.

Kayma başladıktan sonra, sürtünme kuvveti hafifçe azalır ve bu durumda;

$$F_k = \mu_k \, . \, F_n \qquad \textbf{(4.2)}$$

bağıntısı yazılabilir. Burada μ_k kinetik sürtünme katsayısı olup, değeri μ_s'den küçüktür. Bu durum Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



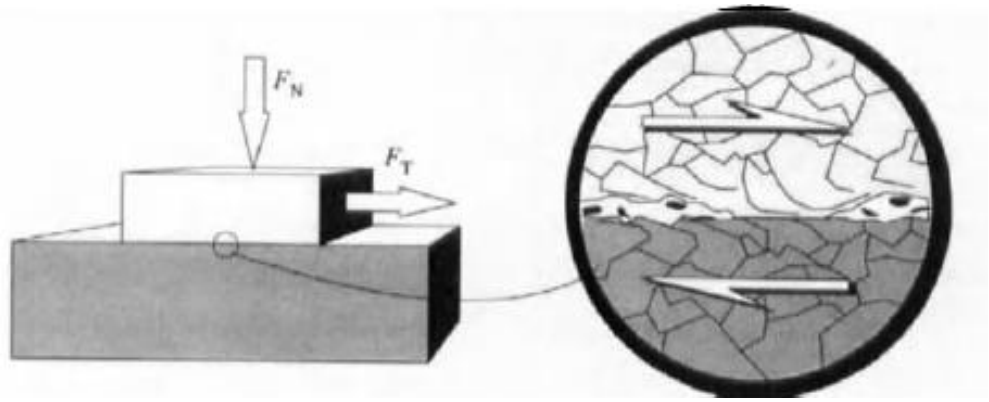
Şekil 4.1 : Statik ve kinetik sürtünme katsayıları [23,24].

Sürtünme katsayısı boyutsuz ve skaler bir değerdir. İki obje arasındaki sürtünme kuvvetinin iki objeyi birbirine bastıran kuvvete oranı olarak da belirtilebilir. Sürtünme katsayısı kullanılan materyale göre değişir. (Buz ve çelik arasındaki düşük sürtünme ya da lastik ile asfalt arasındaki yüksek sürtünme gibi)

Sürtünme kuvveti [23];

- Sürtünen yüzeylerin cinsine bağlıdır.
- Sürtünen yüzeylerin alanına, büyüklüğüne bağlı değildir.
- Daima hareket yönüne zıt yöndedir.
- Cismin kütlesine, yerçekimine ve eğim açısına bağlıdır.
- Hareket eden cismin hızına bağlı değildir ve hareket bitinceye kadar devam eder.

Ne kadar hassas işlenmiş veya parlatılmış olursa olsunlar, iki yüzey birbirleriyle temas ettiğinde, gerçek temas bir takım pürüzlerin birbirlerine dokunduğu noktalarda olur. Bu durumda, yüzeye etki eden yük, sadece pürüzlerin birbirlerine temas ettiği noktalardan desteklenir ve yüzey alanının küçük bir kısmı yükü taşır [23].



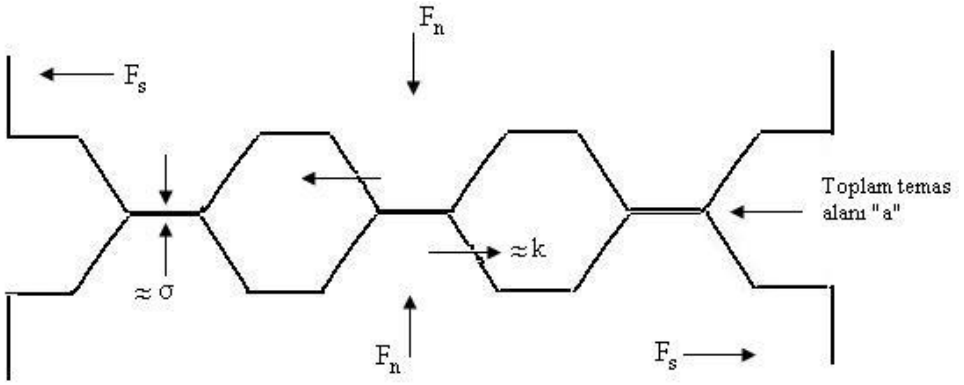
Şekil 4.2 : İki yüzeyin birbirleriyle teması [25].

Başlangıçta çok düşük yük seviyelerinde, pürüzler temas ettikleri noktalarda elastik deformasyona uğrarlar. Fakat daha büyük yüklerde, pürüzlerin ucunda büyük miktarlarda plastik deformasyon olur. Her bir pürüzün, yüzey boyunca birleşme

bölgeleri oluşturacak şekilde plastik deformasyona uğraması halinde, yüzeye etkiyen toplam yük (F_n);

$$F_n \approx a.\sigma_b \quad \textbf{(4.3)}$$

bağıntısı ile ifade edilebilir. Burada a, gerçek temas alanı ve σ_b ise basma akma gerilmesidir. Açıkça görüldüğü gibi F_n iki katına çıkarsa gerçek temas alanı (a) da iki katına çıkar.



Şekil 4.3 : Basma yükü atındaki iki yüzeyin pürüzlerinin birbirine teması [15].

Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi, temas bölgelerindeki plastik deformasyonlar çıkıntı uçlarını birbirlerine o kadar iyi bastırır ki temas alanı a boyunca atom atoma bağlar meydana gelir, yani soğuk basınç kaynağı oluşur. Bu nedenle birleşme yerleri, "k" malzemenin kesmedeki akma gerilmesi olmak üzere, k büyüklüğündeki kayma gerilmelerine karşı direnç gösterir. Bu nedenle bir yüzey diğeri üzerinde kaydırılmaya çalışılırsa, kaymanın başladığı kuvvet F_s aşağıdaki eşitlikle verilir [24]:

$$F_s \approx a.k \approx a.\ \sigma_b / 2 \quad \textbf{(4.4)}$$

4.3 ve 4.4 eşitliklerini kullanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$F_s \approx 0{,}5.\ F_n \quad \textbf{(4.5)}$$

4.5 eşitliği sürtünme kanununun ifadesidir. Bu kanun genel olarak aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$F_s \approx \mu_s.\ F_n \quad \textbf{(4.6)}$$

Görüldüğü gibi, sürtünme kanunu yüzeydeki çıkıntıların teması göz önüne alınarak kurulmuş bir modelden elde edilmiştir. Bu modele göre statik sürtünme katsayısı $\mu_s = 0,5$ olup bu değer pratikte rastlanan sürtünme katsayıları mertebesindedir [24].

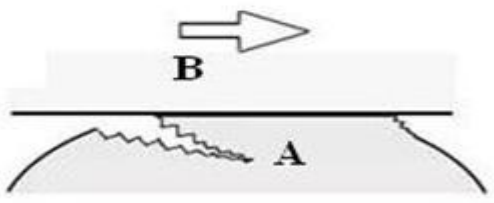
4.3 Aşınma

Birbirleri ile temasta olan katı yüzeyler, oksit filmler ve sınır yağlayıcıları ile korunsalar bile mekanik yüklemeler altında oksit film tabakasının bozulması ve aktif sınır yağlayıcılarının zayıf olması nedeniyle, katı-katı teması meydana gelebilir. Bu temas neticesinde yüzeylerden malzeme kaybının meydana gelmesi olayına aşınma denir. Aşınmadan dolayı hemen hemen tüm makineler kararlılıklarını ve güvenilirliklerini kaybederler. Aşınma kontrolü için malzeme seçimi ve uygulamanın yapıldığı konumun tasarımı kilit rol oynamaktadır. Malzeme geometrisi, malzeme sertliği ve aşınmanın meydana geldiği ortam koşulları, aşınma hızı üzerinde önemli etkiye sahiptir [24,26].

Aşınma, kimyasal bozunma, etkileşim bölgelerindeki ergime veya mikro kırılmalardan dolayı fiziksel ayrılma ile malzeme kaybını doğurur. Ayrıca adhesiv, abrasiv, yorulma ve korozyon aşınma türleri mevcuttur. İşlem sırasında oluşan kimyasal film, sürtünmesel ısınma tarafından malzemenin yüzeyindeki özelliklerin değişmesi ile baskın olan aşınma türü, birinden diğerine değişebilir. Genelde aşınma tek aşınma türü ile meydana gelmez, bu nedenle her bir aşınma modunun içindeki her bir aşınma mekanizmasını kavramak gerekmektedir [24,26].

4.3.1 Adhesiv aşınma

Adhesiv (yapışma) aşınma, benzer malzemelerin birbiri üzerinde bağıl hareketi sırasında yapışma bağ mukavemetine sahip temas yüzeylerinde meydana gelen kaynama veya yapışma sonucu temas yüzeylerinden malzeme kırılmasıyla, kopmasıyla ortaya çıkar [23].



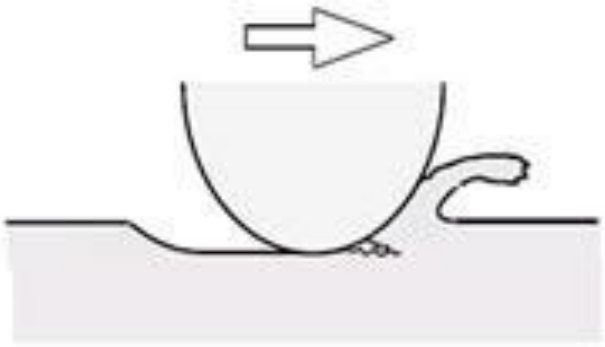
Şekil 4.4 : Adhesiv (yapışma) aşınma [26].

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, A atomları ile B atomları arasındaki yapışma yeteri kadar iyi ise, aşınma parçaları yumuşak olan A metalinden kopar. Eğer A ve B metalleri aynı ise, aşınma her iki yüzeyde de olur. Bir pürüzden kopan metal parçasının boyutu, kaymanın, birleşme noktasından ne kadar uzakta meydana geldiğine bağlıdır. Eğer deformasyon sertleşmesine uğramış bölge, pürüze doğru ilerler ise, daha iri parçaların oluşma eğiliminin artması söz konusudur, diğer taraftan temas bölgesinden uzaktaki pürüzün kesiti artarsa bu eğilim azalır [23].

Metaller arasındaki yağlanmanın mükemmel olması, yüzeye etkiyen yükün azaltılması ve malzemenin sertliğinin arttırılması ile adhesiv aşınma azaltılabilir [23].

4.3.2 Abrasiv aşınma

Yırtılma veya çizilme aşınması olarak da isimlendirilen abrasiv aşınma, sistemde hızlı hasara neden olan önemli bir aşınma türüdür. Abrasiv aşınma, biri diğerinden daha sert ve pürüzlü olan metal yüzeylerinin birbirleriyle temas halindeyken kayması sırasında meydana gelir [23].

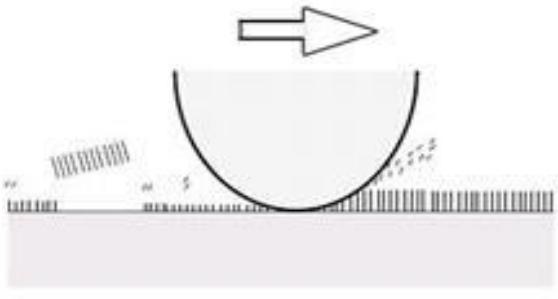


Şekil 4.5 : Abrasiv aşınma [26].

Şekil 4.5'de sert bir malzemenin, yumuşak bir malzemeden çapak şeklinde abrasiv aşınma parçaları alışı gösterilmiştir. Sert parçaların yumuşak metale batması da abrasiv aşınmaya neden olabilmektedir. Abrasiv aşınma hızı, malzeme yüzeyine etki eden yük azaltılarak düşürülebilir; bu durumda sert parçacıklar metal içine daha az dalarlar ve böylece daha az malzeme kaybı meydana gelir. Malzeme açısından da daha sert alaşım kullanarak, sertlik arttırmak amacıyla ısıl işlem uygulayarak ve malzeme yüzeyini sert bir tabaka ile kaplayarak, abrasiv aşınma hızını azaltmak mümkündür [15].

4.3.3 Korozif aşınma

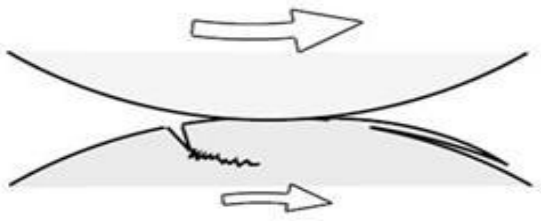
Özellikle korozif sıvılar veya gazlarda kayma meydana geldiği zaman yüzeyde başlıca kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Eğer reaksiyon ürünleri yüzeye güçlü bir şekilde yapışır ve ana malzeme gibi davranır ise, aşınma mekanizmasının ana malzemenin ki ile hemen hemen aynı olması gerekir. Birçok durumda, reaksiyon ürünleri ana malzemeden oldukça farklı davranır. Bu nedenle, aşınma tamamıyla farklıdır ve korozif ortam ile katı malzemenin etkileşim bölgesinde reaksiyon ürünleri baskın olur. Bu tür korozif ortam tarafından hızlandırılmış tribo-kimyasal aşınmaya korozif aşınma denir [23].



Şekil 4.6 : Korozif aşınma [26].

4.3.4 Yorulma aşınması

Malzemenin tekrarlı gerilmeler veya birim şekil değiştirmeler sonucu kırılmasına yorulma, bu yolla oluşan aşınmalara da yorulma aşınması adı verilir. Genellikle, birbiri üzerinde yuvarlanan parçalarda yüzey yorulması şeklinde görülür. Temas halindeki yüzeylerde plastik şekil değiştirme sonucu pekleşme meydana gelir ve malzeme gevrekleşir. Gevrekleşen malzeme, üzerinden geçen tekrarlı kuvvet etkisiyle çatlar. Bu çatlaklar zamanla yayılır ve yüzeyden pul şeklinde malzeme kopar. Bu tür yüzey yorulmasını önlemek için yüzeylerin sertleştirilmesi gerekir [15,24].



Şekil 4.7 : Yorulma aşınması [26].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde kaplama işlemi için kullanılan sistem, kaplamada kullanılan altlık malzemeler, üretim parametreleri ve karakterizasyon amacıyla kullanılan cihazlar hakkında detaylı bilgi verilecektir.

5.1 Taban Malzemeleri ve Numune Hazırlama

Kaplama işleminde üç tip taban malzeme kullanılmıştır. Bunlar; Çizelge 5.1'de kimyasal kompozisyonu verilen, 20 mm çapında bir çubuktan 2 mm kalınlıkta kesilip ardından metalografik parlatma işlemi gören, AISI standartlarındaki karşılığı M2 olan yüksek hız çeliği, 76x26 mm boyutlarında ön temizlenmiş mikroskop camı ve tek yüzü parlatılmış (100) doğrultusunda Si plakasıdır.

Çizelge 5.1 : AISI M2 yüksek hız çeliğinin kimyasal kompozisyonu [27].

% C	% Cr	% Mo	% V	% W	% Fe
0.90	4.10	5.00	1.90	6.40	balans

Standart prosedür olarak numuneler etanol içerisinde, ultrasonik banyoda 20 dakika boyunca temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Ultrasonik banyodan çıkan numunelerin asetonla silinmesi suretiyle nihai temizleme işlemi tamamlanmıştır. Ardından kaplama işlemi için numune tutucusuna dikkatlice yerleştirilmişlerdir.

5.2 Kaplama Cihazı

Deneylerde Fransız H.E.F. firmasının TSD 350 PCVD model kaplama cihazı kullanılmıştır. Hibrit bir sistemde çalışabilen cihazda, aynı vakum hücresi içerisinde PVD ve PECVD işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. Cihazın temel özelliklerini şöyle sıralamak mümkündür;

i. PVD ve PECVD modlarında çalışabilme

ii. Üretim parametrelerinin kontrolü neticesinde tekrarlanabilen kaplamalar

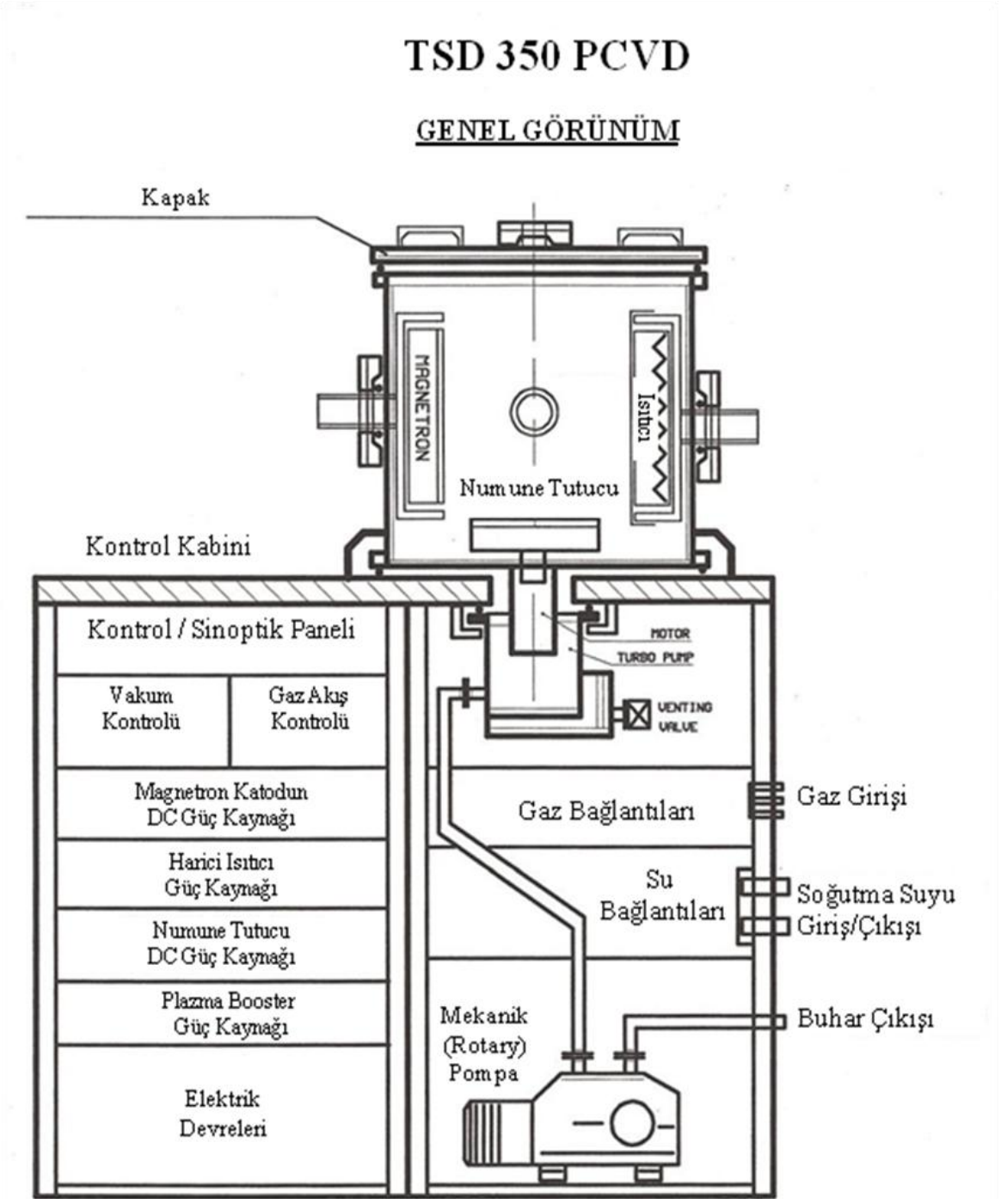
iii. Damlacıksız ve yoğun kaplamalar elde edebilme imkânı

iv. Düşük sıcaklıklarda kaplama yapabilme olanağı

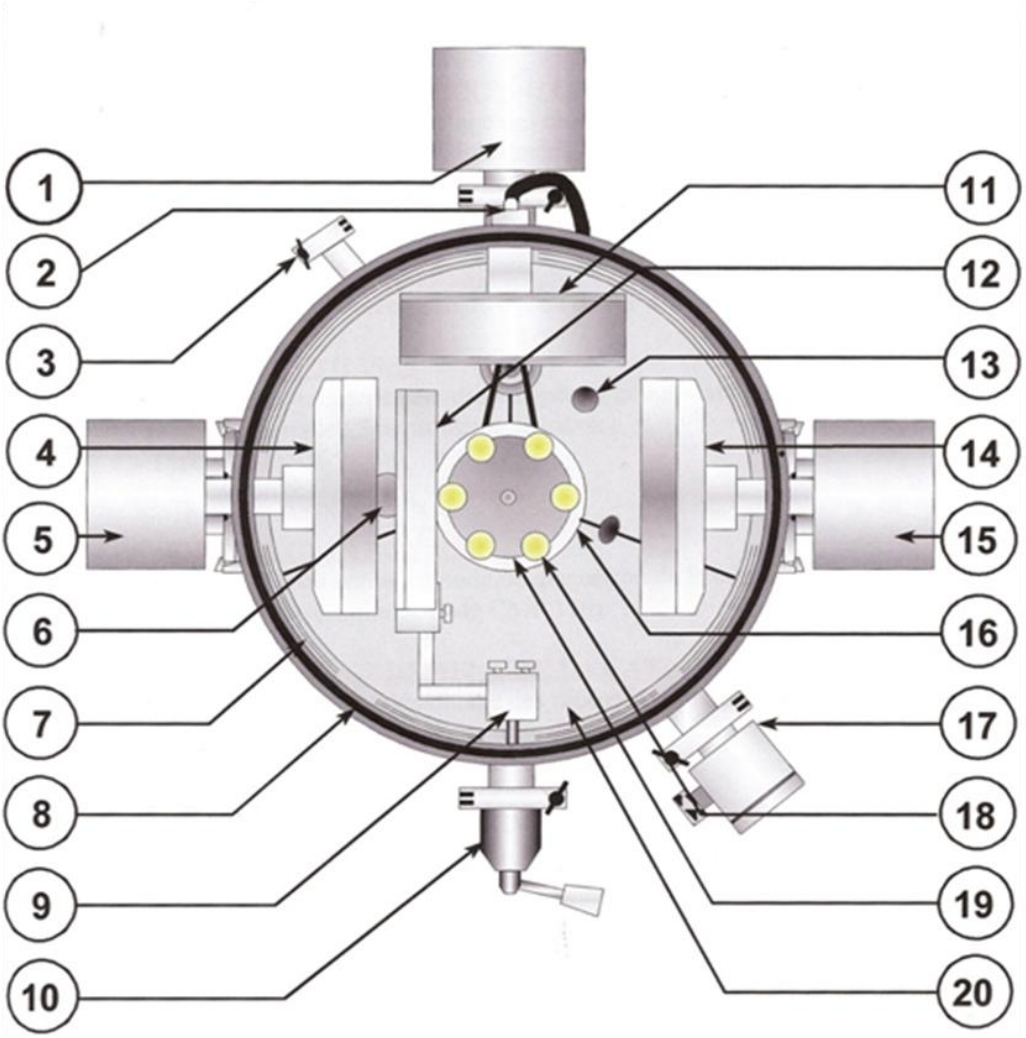
v. Kolaylıkla modifiye edilebilme özelliği

Cihazın temel bileşenlerini de şu şekilde sıralayabiliriz;

1. 350 mm çapında ve 300 mm derinliğe sahip paslanmaz çelik vakum hücresi
2. Su soğutmalı ve değiştirilebilir kılıfı olan duvarlar
3. Saatte 4 m^3 vakum kapasiteli ROTARY pompa
4. Termokupl vakum ölçer PIRANI 1000 mbar'dan 10^{-3} mbar'a kadar
5. Soğuk katot vakum ölçer PENNING 10^{-3} mbar'dan 10^{-9} 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 sıçratma
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 akış kontrolü
12. Swagelok marka paslanmaz çelik valflar ve tüp bağlantıları
13. Plazma emisyon yoğunluğu ile reaktif gaz akışını kontrol eden optik sistem
14. 150 mm çapında ve 7 mm kalınlığında katot için su soğutmalı katot tutucu
15. Açılıp kapanabilen gözetleme sistemi
16. Sinoptik panelli kontrol kabini
17. Otomatik vakuma alma sistemi



Şekil 5.1 : Kaplama cihazın önden şematik görünümü.



Şekil 5.2 : Kaplama cihazın üstten şematik görünümü.

1. Isıtıcı bağlantıları kutusu
2. Su girişi
3. Opsiyonel ölçüm girişleri
4. CMP-150 magnetron katot
5. Katot bağlantıları kutusu
6. Optik regülâsyon penceresi
7. Vakum odası yanal koruma kalkanı
8. Conta
9. Katot kalkanı bağlantısı
10. Katot kalkanı kolu

11. Isıtıcı
12. Katot kalkanı
13. Termokupl koruyucusu
14. Plazma jeneratörü
15. Plazma jeneratörü bağlantıları kutusu
16. Numune taşıyıcı
17. Gözlem penceresi
18. Numuneler
19. Numune taşıyıcı sistemi
20. Vakum odası taban koruma kalkanı

5.3 Kaplama İşleminin Aşamaları

5.3.1 Kaplama cihazının işleme hazırlanması

Numunelerin özel olarak dizayn edilmiş (elektrik iletkenliği ve numunelerin katot (hedef malzeme) karşısındaki pozisyonları göz önüne alınmak suretiyle) numune tutucuya yerleştirilmeleri esnasında satıhla tam dik olmalarına; kaplama cihazı içinde ise katoda tam paralel olmalarına gereken dikkat gösterilmiştir.

Sistemde mevcut olan korumalardan bir tanesi kapaktadır ve kapaktaki anahtar yerine oturmadığı müddetçe güç kaynaklarını devreye almak mümkün değildir. Dolayısıyla kapaktaki sızdırmazlığı sağlayan Viton marka oringin iyice oturup oturmadığı kontrol edildikten sonra kapak kapatılıp vakuma alma işlemine geçilmektedir.

İki aşamada yapılan vakuma alma işleminde ilk olarak devreye Rotary pompa girmekte ve daha sonra 10^{-2} mbar vakum değerinde Turbomoleküler pompa devreye girerek vakum işlemi devam etmektedir. 10^{-3} mbar'a kadar olan vakum değeri PIRANI vakum ölçerden kontrol edildikten sonra PENNING devreye sokulmakta ve daha düşük vakum değerleri bu vakum ölçer sayesinde takip edilmektedir.

Numune ısıtılacaksa bu işleme 10^{-4} mbar vakum seviyelerinde başlanmaktadır. Isıtma işlemi sırasında kapalı devre su soğutma sisteminin açık olması

gerekmektedir. Numuneler ısıtılmayacak olsa dahi (Literatürde de örneklerine rastlandığı gibi genellikle numuneler harici olarak ısıtılmadığından sıcaklık biasa bağlı bir parametre olarak incelenebilmektedir) sıçratma ve bias etkisiyle ortam sıcaklığı yükselmektedir. Bu sebepten ötürü katot ve booster su soğutmalı olarak tasarlanmıştır ve su sıcaklığı ile debisi burada önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ortamın ısıtılmasının, numunenin özelliklerine yaptığı etkinin yanı sıra vakumda olmadığı dönemde içeride birikmiş olan su buharı ve oksijenin "degasing" işlemi ile dışarı atılması açısından faydası olmaktadır. Bu aşamadan sonra ortamın istenen sıcaklığa gelmesi beklenmektedir ve işleme başlamak için $2x10^{-5}$ mbar değeri uygun değer olarak tespit edilmiştir. Başlangıç vakum değerinin mümkün mertebe düşük olarak seçilmesi, kaplama işleminden evvel ortamda bulunması muhtemel yabancı partiküllerin yoğunluğunun düşürülmesi ve işlem esnasında ortamda istem dışı olarak yer alan parçacıkların sayısının olabildiğince düşük tutulmasıyla alakalıdır.

İstenilen sıcaklığa ve vakum değerine ulaşıldığında cihaz kaplama işlemine başlamaya hazır hale getirilir. Bunu için işlemde kullanılacak olan argon gazı ve metan gazı tüpleri açılır. Ortama öncelikle argon gazı, "flowmeter" vasıtasıyla 20 cm^3/dk olacak şekilde ayarlanmak suretiyle verilmektedir.

5.3.2 Bias ile dağlama

Sıçratma tekniği ile yapılan kaplamalarda uygulanabilen bir nihai temizleme işlemi olan bias ile dağlama, temel olarak ortamdaki argon plazması sayesinde argon atomları ve iyonlarının numuneye çarpmak suretiyle yüzeyi temizlemeleri ve aktifleştirmeleridir. Ayrıca bu aşamada katot yüzeyinin de aynı etkiyle, havayla temas esnasında oluşmuş muhtemel oksit tabakasından arındırılması söz konusudur.

Dağlama işlemine geçilmeden evvel bu amaçla ortamda argon plazması oluşturulmalıdır. İlk işlem katoda ait güç kaynağının devreye alınmasıdır. Vakum altındaki ortama argon gazının girişinden sonra uygulanan güç neticesinde ayrıntıları teorik bilgiler kısmında anlatıldığı üzere bir elektriksel deşarj meydana gelmekte ve argon plazması oluşturulmaktadır. Burada uygulanan parametreler yapılan çok sayıda deney neticesinde elde edilen verilere göre belirlenmiştir. Bu parametreler bütün numuneler için 500 W, 1000 V ve 3,12 A olarak belirlenmiştir. Ancak deney

esnasında sabit tutulan değerler 500–520 W, 750–850 V ve 0,55–0,70 A olmuştur. Bunun temel sebebi elektrik bağıntılarda yatmaktadır. Sabit tutulmak istenen 500 W değeri olduğu için voltaj ve akım değerleri kendilerini bu değere göre ayarlamaktadırlar. Ayrıca numunenin iletkenliği, plazma şartları gibi diğer parametreler de sabit tutulan değerleri etkilemektedirler.

Bu aşamada, bir diğer plazma kaynağı olan ve akım kontrollü olarak çalışıp plazma içindeki iyonik yoğunluğun sabit kalmasını sağlayan plazma booster devreye alınmaktadır. 0,4–0,7 A'lik bir akım uygulanmak suretiyle plazma içerisindeki iyonik yoğunluğun sabit kalması sağlanır.

Bias ile dağlama işlemine ise bu kademeden sonra numune tutucuya 1000 W'lık güç kaynağı kullanılarak -50 V'luk bir potansiyel farkı uygulanmak suretiyle başlanır. Bütün deneyler için toplam 10 dk'lık bir bias ile dağlama süresi seçilmiştir. İlk iki dakika -50 V olarak işleme başlanmış, daha sonra her 2 dakikada bir -50 V'luk bir artış sağlanarak -250 V değerine kadar işlem devam etmiştir.

Bu işlem sırasında aktif olarak katot yüzeyinden sıçratma yapılmaktadır. Ancak numuneler katot kalkanı ile korunduğu için yüzeylerinde film birikmemektedir.

5.3.3 Kaplama işlemi

Bias ile dağlama işleminden sonra, numunenin kaplanması için öncelikle kaplama cihazı içinde gerekli şartların sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla seçilen kaplama parametreleri bias ile dağlama işleminde olduğu gibidir. Burada da yine sabit tutulmak istenen değer 500 W değeridir. Bu parametreler de yapılan ön çalışmalarda edinilen tecrübe ve literatürde yer alan çalışmalar incelenmek suretiyle belirlenmiştir. Özel olarak belirtilebilecek durum, plazma booster'ın kaplama esnasında devreden çıkarılmasıdır. Booster ile yapılan kaplamalarda, muhtemelen plazma yoğunluğunun yüksekliğinden dolayı, şeffaf kaplamalar elde edilmemiştir. Dolayısıyla booster'ın kapatılmasına karar verilmiştir.

Kaplama işlemine geçiş esnasında öncelikle bias değeri -50 V'a indirilmektedir. Bias'ın -50 V'a indirilmesi ve booster'ın kapatılmasını müteakiben plazma kaynağı seçilen parametreleri uygulamak üzere uygun değerlere getirilir ve ortama uygun

görülen metan akışı sağlanır. Bu aşamada, ortamdaki reaktif gazın (CH_4) varlığı ve değişen parametrelerin stabilize olması için 5 dakika kadar beklenilmiştir.

Yapılan kaplamalar silisyum ve karbondan ibarettir. Burada silisyum kaynağı yüksek saflıktaki (% 99,999) silisyum katottur. Karbon kaynağı olarak ise sisteme ikincil gaz olarak verilen metan gazı kullanılmıştır. Burada beklenen, numune üzerinde silisyum ve karbon atomlarının kaplama tabakasını oluşturmasıdır. Argon ise ortamda daha önce de belirtildiği gibi plazma oluşumunu sağlayan gaz olarak bulunmakta, asal gaz olması sebebiyle reaksiyona girmemektedir. Gaz akışları Brooks marka flowmetrelerle kontrol edilmektedir.

Bu aşamada numuneleri koruyan katot kalkanı manüel olarak kaldırılarak katodun önü açılır ve kaplama işlemine başlanılır. Kaplama evresi, istenilen ölçüde bir kaplama kalınlığı olması maksadıyla 60 dakika olarak belirlenmiştir. Bu esnada, her 10 dakikada bir sistemin durumu kaydedilmekte ve plazma şartlarında oluşan değişimler gözlemlenmektedir.

60 dakikanın sonunda katot kalkanı kapatılmak suretiyle kaplama işlemine son verilir. Daha sonraki adımlar, plazma jeneratörünün, biasın, gazların ve ısıtıcının kapatılıp, turbomoleküler pompanın valfı açılmak suretiyle cihazın kapanmasına yöneliktir.

Cihazın sıcaklığı 70 °C'ye düştüğünde vakumu sağlayan pompalar devreden çıkarılır ve basınç eşitlenmesi sağlandığında cihazın kapağı açılmak suretiyle numune tutucu sistemin dışına çıkarılır.

5.4 SiC İnce Filmlerin Karakterizasyon Çalışmaları

5.4.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobunda (Scanning Electron Microscope-SEM), yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune yüzeyine nüfus ettikçe, yüzeyden yayılan elektronların veya fotonların algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla, ikincil elektron görüntüsü ve geri saçılan elektron görüntüsü olmak üzere iki tür görüntü elde edilir [28,32]. Bu çalışmada kullanılan cihaz JEOL JSM 7000F model FE-SEM cihazıdır.

Hem enerji dağılımlı (EDS) ve hem de dalga boyu dağılımlı X-ışınları (WDS) detektörleri SEM'de elementel deteksiyon için kullanılabilmektedir. Detektörler, elektronların bombardıman ettiği alandaki X-ışınları fotonlarının miktarıyla orantılı olan bir çıkış sinyali üretirler. Ayrıca bir elementin karakteristiği olan bir tek X-ışını pikine uyan bir aralığa ayarlanabilirler. Bu çıkış bir elementel görüntü veya X-ışını haritası meydana getirmek için kullanılabilmektedir. Elde edilen veriler uygun elementel standartlar ve iyi bilgisayar programları kullanılarak miktarsal olarak değerlendirilebilir [29]. Bu çalışmada EDS analizleri OXFORD INCA marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

5.4.2 İkincil iyon kütle spektrometresi (SIMS)

SIMS tekniği iyon – iyon etkileşimi prensibi üzerine çalışan bir cihaz olup katıların va bazı sıvı maddelerin yüzeylerini ve yüzeye yakın bölgelerinin karakterize etmek için kullanılır. 30 μm derinliğe kadar inebilir. Katı maddeler içinde kalıntı veya eser element tayininde başarılı bir yöntemdir [30]. Bu yöntemde 0,5 – 20 keV enerji aralığına sahip bir iyon demeti (birincil iyon demeti) yüzeyi bombardıman eder ve malzeme yüzeyi sıçratmaya tabi tutulur. Bu işlemin sonucunda, yani yüzeyin birincil iyonlarla bombardımanı sonucu yüzeyden kopan iyonize olmuş atomlar (ikincil iyonlar) bir kütle spektrometresi tarafından tespit edilir [17].

SIMS'de birincil demet O_2^+, O^-, Cs^+, Ar^+, Xe^+, Ga^+ gibi iyonlardan herhangi biri olabilir. Bu iyonların kullanımı değişik amaçlar ve numune türleri doğrultusunda olabilmektedir. O_2^+ özellikle elektropozitif iyonları incelemek için, Cs^+ elektronegatif türleri incelemek için kullanılmaktadır [17].

SIMS tekniği ile elde edilebilecek bilgiler kütle spektrumu, derinlik profili ve iyon görüntülemesidir.

I. KütleSpektrumu: Kütle spektrumu, ikincil iyon yoğunluğu ile kütle verilerinin bir araya gelmesinden oluşur. Eğer yüzeydeki birkaç mono atom tabakasının %1'den daha az bir kısmı sıçratmaya tabi tutulur ve bu sırada kütle spektrometresi çalıştırılırsa oluşacak spektrum büyük çoğunlukta yüzeydeki atomların ve moleküllerin türleri hakkında bilgi verecektir. Bu yönteme "Statik SIMS" denmektedir [17]. Kütle spektrumunu ortaya çıkaracak olan analizör manyetik sektör veya quadrupole olabilir ve her ikisi

de atomik veya moleküler iyonları tespit edebilir. Analiz prensibi kütle/yük oranının tespitine dayanır [30].

II. Derinlik Profillemesi: Yüzeyden sıçratılan iyonlardan bir veya birkaçının kütle spektrometresi ile özellikle seçilerek zamana bağlı analizinin yapılması halinde bu seçili kütlelerin yüzeyden içe doğru konsantrasyon değişimleri elde edilebilir. Kütlesel analiz ve derinlik profillemesi SIMS'in dinamik modunda gerçekleştirilen analizlerdir [17]. Derinlik profillemesinin tanımı, malzeme bünyesindeki elementlerden seçilen bir veya birkaç tanesinin sıçratma esnasında zamana bağlı sayımı olarak yapılabilir. Bir profilometre yardımıyla zaman faktörü derinliğe de çevrilebilir [30].

III. İyon Görünütüsü: İyon görüntüsü numune yüzeyinden kopan ikincil iyonların numune yüzeyinde geldikleri konumların fonksiyonu olarak elde edilen bir görüntüdür. Görüntü bölgesi 500µm ile 10 µm çap arası değişebilir. İyon mikroskobu veya taramalı iyon görüntüsü şeklinde elde edilebilir. Çözünürlük 1 µm mertebesine kadar inebilir. İyonla görüntü eldesinde görüntülenmek istenen iyonların/kütlenin numune üzerindeki orijinal konumlarını değiştirmeksizin dedektöre yönlendirilebilecekleri hassas bir düzenek gereklidir [30].

Mikro iyon demeti ile görüntülemede çok küçük bir çapa indirilmiş birincil iyon demeti numune yüzeyinde seçili bir bölgeyi (raster) tarar ve bir bilgisayar programı aracılığıyla birincil demetin konumuna bağlı olarak alınan ikincil iyon sinyalleri kaydedilir. Zamana bağlı olarak çeşitli derinliklerden alınan sinyaller yardımıyla üç boyutlu iyon dağılımı da elde edilebilir [30]. Ancak hem atomik hem moleküler örnekler, numunelerin sıçratılması sırasında oluşturulabildiğinden tüm altlık malzemelerdeki (matrislerdeki) tüm elementlerin kantitatif olarak analiz edilmesi mümkün değildir [31]. Bu çalışmada kullanılan cihaz CAMECA IMS 6f model manyetik sektör ile ayırım prensibine göre çalışan SIMS cihazıdır.

5.4.3 X-ışınları difraktometresi (XRD)

Bu çalışmada Philips PW 1821 serisi Analytical X-Ray Diffraction cihazı kullanılmıştır. Cu-Kα (1,54 A°) ışınlarının kullanıldığı deneylerde X-ışınları

malzeme yüzeyine ince film ataçmanı kullanılarak 0,1° açıyla gelecek şekilde sabitlenmiş olup 20° -100° tarama açısında analizler yapılmıştır.

5.4.4 Nano sertlik ve elastisite modülü ölçümleri

Kaplama işlemi gören AISI M2 yüksek hız çelik numuneleri Vickers sertlik deneylerine tabi tutulmuşlardır. Numunelerin nano sertlik ölçümleri 50 mN yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Her numune için 6 farklı noktadan ölçüm yapılmıştır. Batma derinliği - Uygulanan yük parametrelerinden çıkan eğrinin eğiminden elastik modül değerleri bulunmuştur. Bu çalışmada CSM Instruments Nano-Hardness Tester marka cihaz kullanılmıştır.

5.4.5 Aşınma testleri

Farklı parametrelerde yapılan deneyler sonucunda oluşan kaplamalar Tribo Technic Oscillating Tribo Tester aşınma cihazında aşınma testlerine tabi tutularak sürtünme katsayıları belirlenmiştir. Kaplanmış AISI M2 yüksek hız çelik numuneleri üzerinde yapılan testlerin parametreleri; 1 N yük, 10 mm/sn kayma hızı, 5 mm iz mesafesi ve 150 m aşınma toplam yolu (15000 çevrim) olarak belirlenmiştir.

5.4.6 Optik testler

Mikroskop camı üzerine biriktirilen ince filmlerin optik geçirgenlikleri Perkin Elmer marka UV-NIR Spektrofotometre yardımıyla incelenmiştir. Numuneler üzerine 190 nm – 1100 nm arasında değişen dalgaboylarına sahip elektromanyetik dalgalar gönderilmiştir ve geçirgenlik miktarları yüzde olarak tespit edilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

Reaktif DC manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak oluşturulan SiC kaplamalar, deneyler sırasında uygulanan parametrelere göre farklı gruplarda değerlendirilmiştir.

6.1 Harici Isıtıcı Kullanılmadan Yapılan Deneyler

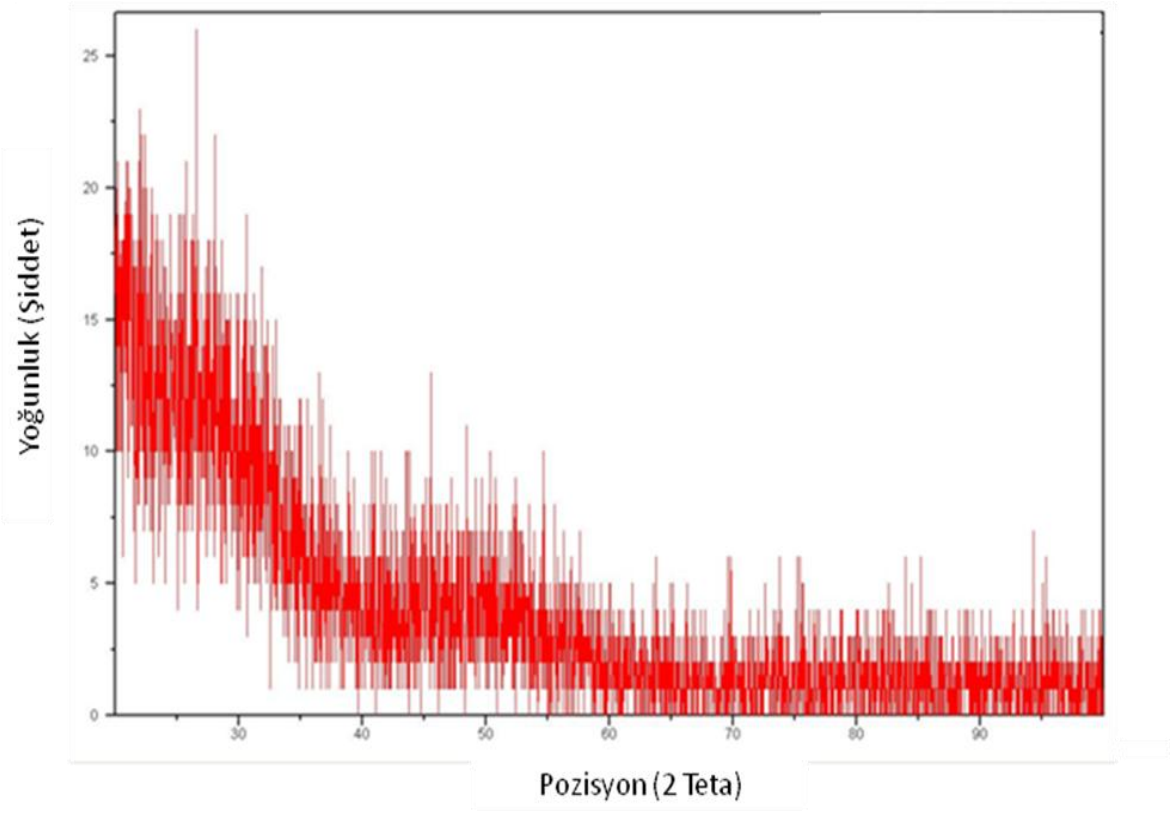
Harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneylerde, kaplama işlemi başlamadan önce gaz uzaklaştırma (Degasing) amaçlı olarak ortam sıcaklığı 250 °C'ye kadar ısıtılır ve uygun basınç değerine geldikten sonra harici ısıtıcı kapatılarak ortam sıcaklığının su soğutmalı sistem yardımıyla tekrar oda sıcaklığına düşmesi beklenir. Kaplama işlemi öncesi uygulanan bias ile dağlama işleminde ortam sıcaklığı 25-30 °C'dedir. Ancak daha sonra kaplama işleminin başlamasıyla birlikte kaplama haznesi içerisindeki sıcaklığın 50±5 °C'ye kadar yükseldiği gözlemlenmiştir.

Bu bölümde aynı şartlar altında yapılan 5 farklı deneyde, değişen metan gazı akış oranlarının kaplama özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Çizelge 6.1'de, harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneylere ait parametreler verilmektedir.

Çizelge 6.1 : Harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan kaplamaların deney parametreleri.

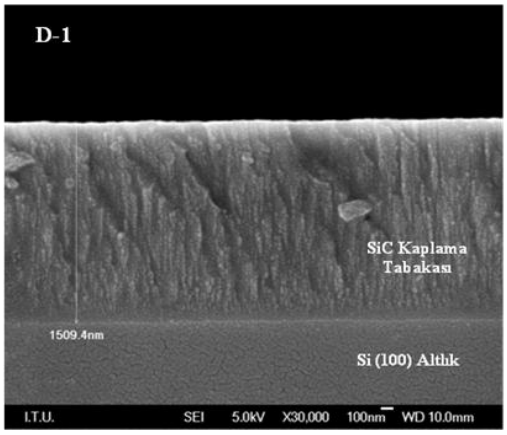
	D-1	**D-2**	**D-3**	**D-4**	**D-5**
CH_4 Akış Oranı (%)	5	10	25	35	50
Hedef Gücü (W)	500	500	500	500	500
Katot Voltajı (V)	740	740	700	560	400
Katot Akımı (A)	0,7–0,72	0,7–0,71	0,72–0,74	0,81–093	0,55–1,35
Esas Basınç (mbar)	$2x10^{-5}$	$2x10^{-5}$	$2x10^{-5}$	$2x10^{-5}$	$2x10^{-5}$
Çalışma Basıncı (mbar)	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Sıcaklık (°C)	50±5	50±5	50±5	50±5	50±5
Negatif Bias Volt. (V)	50	50	50	50	50
Biriktirme Süresi (sa)	1	1	1	1	1

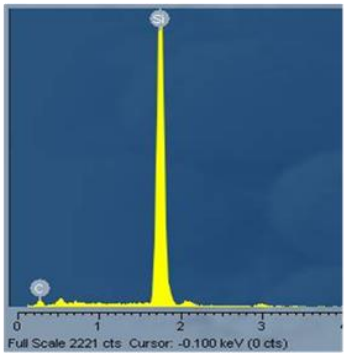
Oluşan kaplamaların faz analizleri X-ışını difraksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. İncelemeler sonucu silisyum karbürün karakteristik pikleri görülmemiştir ve böylelikle yapının amorf olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.1'de amorf yapının gösterimi verilmektedir. Bir numune üzerinden örneği verilen bu durum bütün numunelerde gözlemlenmiştir.



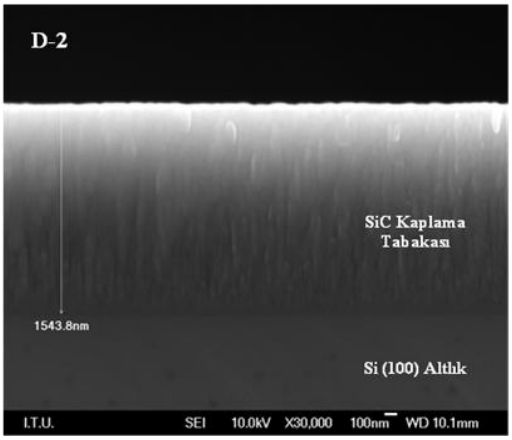
Şekil 6.1 : Harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamanın XRD diyagramı.

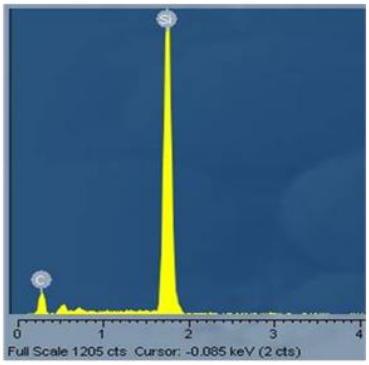
Mikroyapı çalışmaları, kaplamaların oluşturulduğu tek yüzü parlatılmış Si (100) plakaların kırık yüzeyleri üzerinde yapılmıştır. Elementel analizler enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı özellikleri ve yüzeylerin topografik görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. Çizelge 6.1'de deney parametreleri verilen kaplamalara ait SEM ve EDS analizleri Şekil 6.3 ve Şekil 6.3'de verilmektedir.



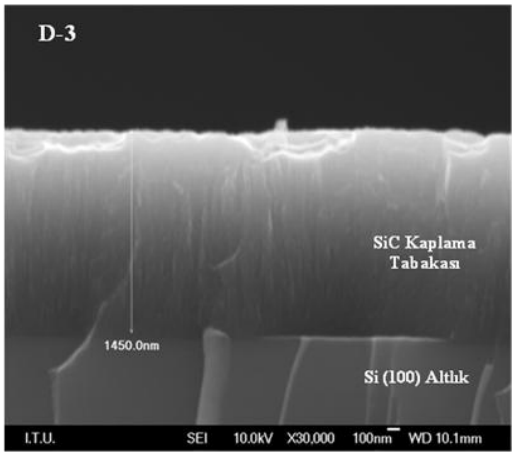


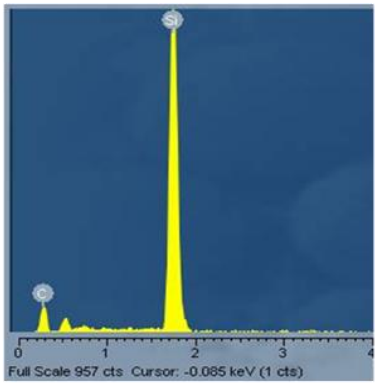
Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.22	0.2783	14.26	1.63	28.00
Si K	5.67	1.2083	85.74	1.63	72.00
Totals			100.00		





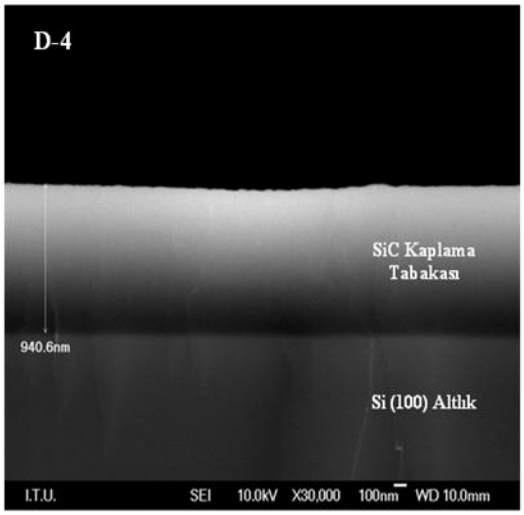
Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.37	0.3407	30.14	1.77	50.23
Si K	2.95	1.1730	69.86	1.77	49.77
Totals			100.00		

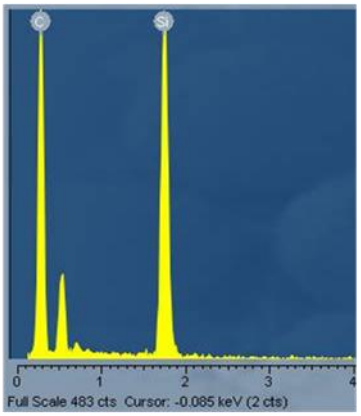




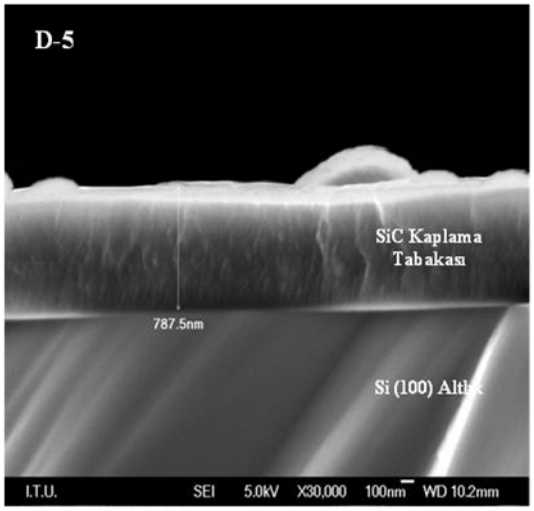
Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.31	0.3420	30.40	1.88	50.53
Si K	2.49	1.1724	69.60	1.88	49.47
Totals			100.00		

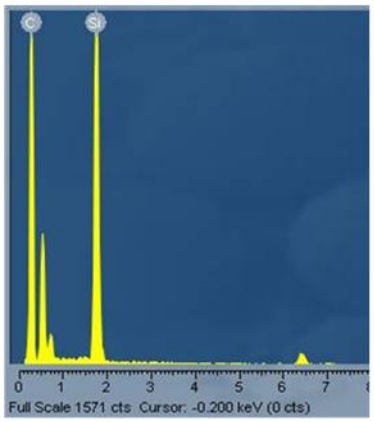
Şekil 6.2 : D-1, D-2 ve D-3 deneylerine ait SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS sonuçları.





Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	1.91	0.7389	70.98	0.88	85.12
Si K	1.16	1.0891	29.02	0.88	14.88
Totals			100.00		





Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	66.64	0.6697	81.21	0.46	91.00
Si K	24.53	1.0652	18.79	0.46	9.00
Totals			100.00		

Şekil 6.3 : D-4 ve D-5 deneylerine ait SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS sonuçları.

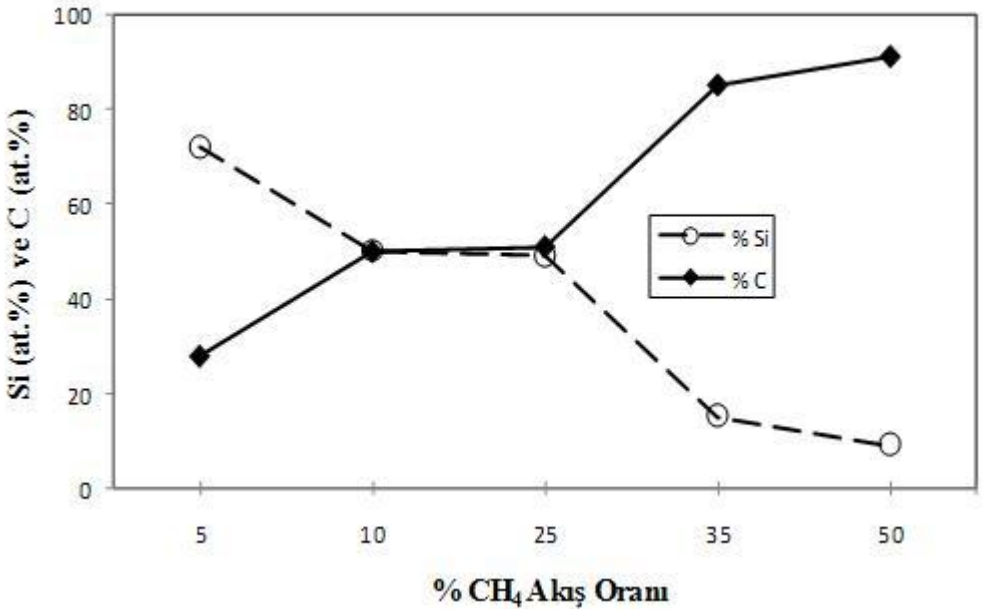
Mikrograflardan da görüldüğü üzere Si (100) taban malzemeler üzerinde biriktirilen kaplama tabakaları artan metan akış oranıyla birlikte kolonsal yapıdan kolonsal olmayan yapıya doğru dönüşmüştür.

Kaplama bölgesinden EDS analizi ile alınan sonuçlar Çizelge 6.2‘de gösterilmektedir.

Çizelge 6.2 : EDS analizine göre Si ve C atomik yüzde oranlarının metan akış oranına bağlı değişimi.

	$\%CH_4$ Akış Oranı	Si (at.%)	C (at.%)
D-1	5%	72	28
D-2	10%	50	50
D-3	25%	49	51
D-4	35%	15	85
D-5	50%	9	91

Artan metan gazı akış oranı ile birlikte yapı içerisinde atomik % Si oranının azaldığı ve karbonun aynı oranda arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum Şekil 6.4'de açıkça görülmektedir.



Şekil 6.4 : Değişen CH_4 akış oranına bağlı olarak Si ve C atomik yüzde oranları.

Sertliği daha yüksek olan % 50 Si - % 50 C içeren yani 1:1 oranında oluşan stokiyometrik SiC yapısına, harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneylerde, % 10'luk ve % 25'lik CH_4 akış oranlarında ulaşılmıştır. Reaktif gaz akış oranı arttıkça yapıdaki serbest karbon içeriğinin arttığı gözlemlenmiştir.

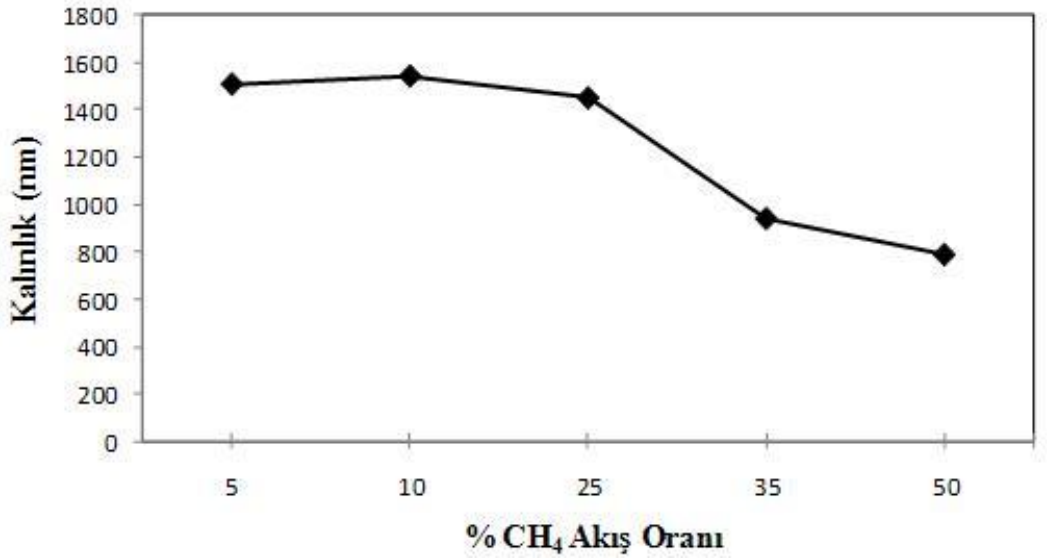
30.000 büyütmede gerçekleştirilen analizler sonucu kaplama tabaka kalınlıklarının 787 nm ile 1543 nm arasında değiştiği ve tüm kaplama boyunca homojen olduğu gözlemlenmiştir.

Nanoindentasyon yöntemiyle 6 farklı noktadan alınan ölçümlere göre kaplamaların nano sertlik değerleri tespit edilmiştir ve bu ölçümler sonucu ortaya çıkan batma derinliği – uygulanan yük parametrelerinden çıkan eğrinin eğiminden elastik modül değerleri bulunmuştur. Harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneyler neticesinde elde edilen kaplamaların kalınlık, sertlik ve elastik modül değerlerinin metan akış oranıyla birlikte değişimi Çizelge 6.3'de gözlemlenmektedir.

Çizelge 6.3 : Kaplama kalınlıklarının, sertlik ve elastik modül değerlerinin CH_4 akış oranına bağlı değişimi.

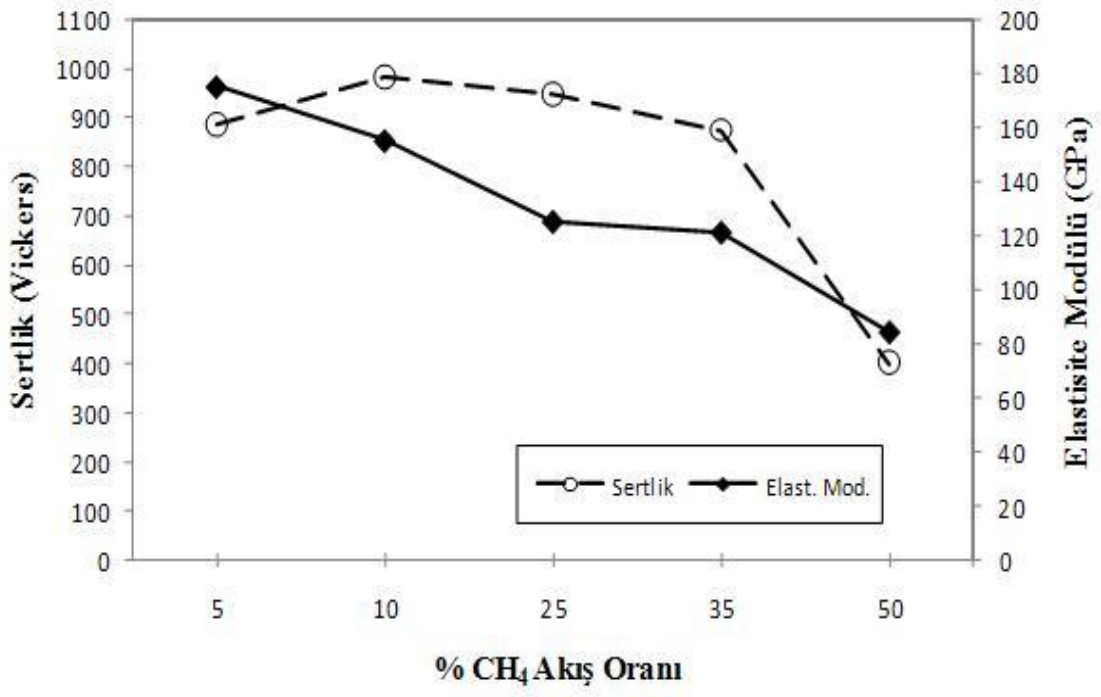
	% CH_4 Akış Oranı	Kalınlık (nm)	Sertlik (Vickers)	Elastik Modül (GPa)
D-1	5	1509	884 ±48	175 ±11
D-2	10	1543	982 ±57	155 ±7
D-3	25	1450	945 ±28	125 ±2
D-4	35	940	874 ±17	121 ±2
D-5	50	787	400 ±23	84 ±1

Harici ısıtıcı kullanılmadan gerçekleştirilen deneyler neticesinde oluşan kaplama tabaka kalınlıklarının yaklaşık %25'lik CH_4 akış oranından sonra düşüşe geçtiği Şekil 6.5'de görülmektedir. Bu durumun, reaktif gaz olarak kullanılan metanın içerisindeki karbonun, Si hedefin yüzeyini kaplayarak hedef atomların sıçratılmasını kısmen önlemesinden ve saf Si yerine sıçratma hızı düşük olan karbon atomlarının ve silisyum karbür moleküllerinin sıçratılması neticesinde gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 6.5 : Kalınlık değerlerinin CH_4 akış oranına bağlı olarak değişimi.

Çizelge 6.3'de verilen kaplama sertliklerinin ve elastik modüllerinin karbon kaynağı olarak kullanılan CH_4 akış oranına bağlı değişimi Şekil 6.6'de verilmektedir.



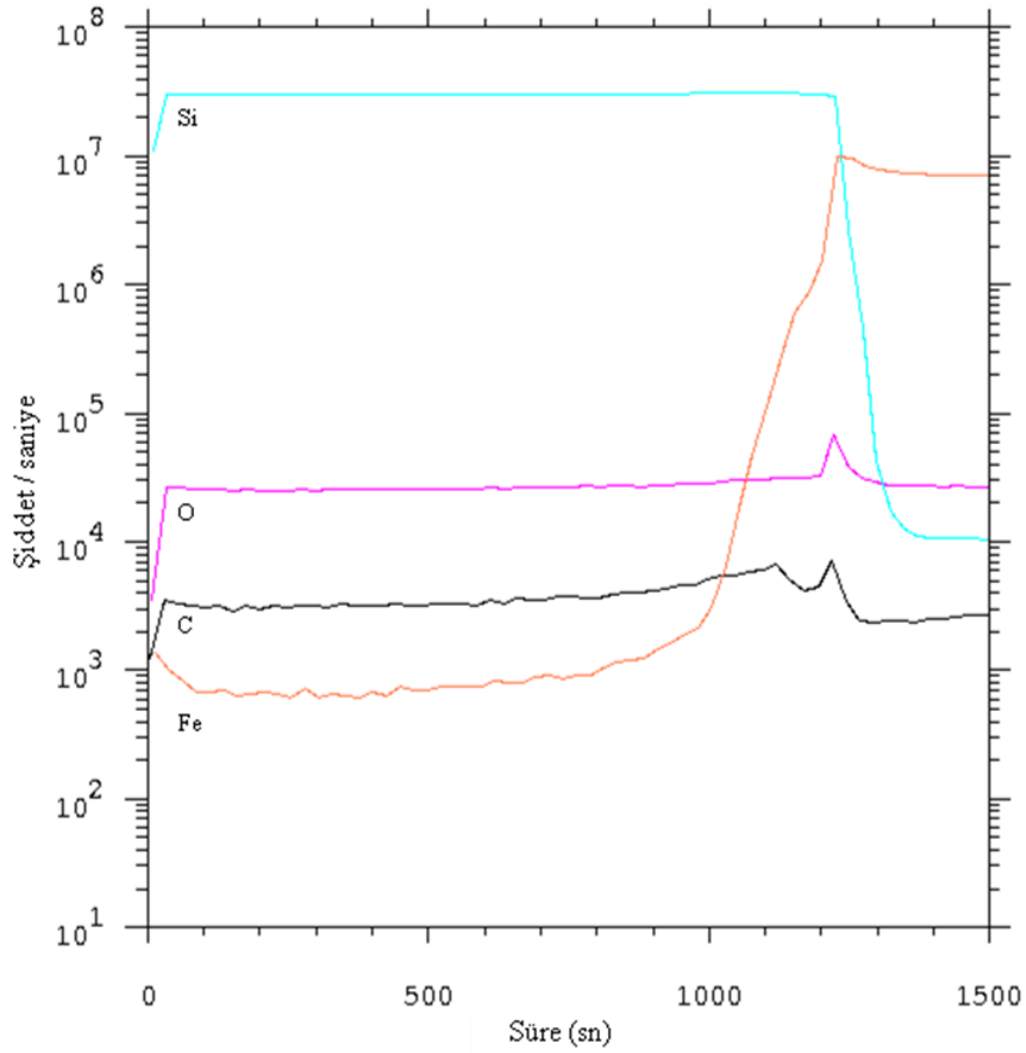
Şekil 6.6 : Sertlik ve elastik modül değerlerinin CH_4 akış oranına bağlı değişimi.

Sertlik ve elastik modül değerlerinin artan metan akış oranı ile düştüğü açıkça görülmektedir. Bu düşüşün nedeni olarak, Çizelge 6.2'den görüleceği üzere %25'lik CH_4 akış oranından sonra yapının büyük oranda karbondan oluşmasının yanında düşük kaplama kalınlıklarının aynı şartlarda gerçekleştirilen nanoindentasyon deneylerinde taban malzeme özelliklerinin kaplama sertlik ve elastik modül değerlerine etki etmesi şeklinde düşünülmektedir.

SIMS analizleri, metalografik parlatma işlemi gören AISI M2 yüksek hız çeliği yüzeyinde biriktirlen kaplamalar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Derinlik profili için 250 μm^2'lik bir tarama alanı seçilmiştir. Birincil iyon demeti bu alanı tararken oluşan kraterin kenarlarından gelecek etkileri (edge effect) ve krater dibinin pürüzlülüğünden kaynaklanacak etkileri azaltmak amacıyla taranan bölgenin ortasından 150 μm^2'lik bir alandan bilgi toplanacak şekilde seçim yapılmıştır. Taban malzemeye makul bir sürede ulaşmak amacıyla numuneden numuneye farklılık göstermek koşuluyla 250 ila 650 nA'lik birincil iyon akımları seçilmiştir.

SIMS analizlerinde elde edilen sayımlar konsantrasyonla doğrudan ilişkilidir. Ancak her elementin sıçrama hızlarındaki farklılıklar ve hatta aynı elementin bir alaşım içindeki hızının saf haldekinden farklı olması gibi sebeplerden ötürü kantitatif analizler için standartlar gerekmektedir. Ancak bu çalışmanın konusu olan kaplama numuneleri için böyle bir standart hazırlanması oldukça zordur. Buradan yola çıkarak verilerin yorumlanmasında birçok alternatifi göz önünde bulundurmak zorunluluğu ortaya çıkmıştır.

%5 metan akış oranına sahip D-1 numunesine ait SIMS analizi Şekil 6.7'de verilmektedir. Bir numune üzerinden örneği verilen bu durum bütün numunelerde gözlemlenmiştir.



Şekil 6.7 : Harici ısıtıcı kullanılmadan gerçekleştirilen D-1 numunesine ait SIMS derinlik profili.

Derinlik profilleri zamana karşı sayımlar olarak verilmiştir. Kaplama yüzeyinden, altlık-kaplama ara yüzeyine doğru silisyum, karbon ve demir elementlerinin yoğunluğunun şiddet/saniye biçiminde değişimi gözlemlenmektedir. Kaplama kompozisyonu içerisinde mevcut bulunan Si ve C elementlerinin yoğunluğu altlık malzemeye varınca düşmekte, demir elementinin yoğunluğu ise artmaktadır. Şekil 6.7'den de görüleceği üzere kaplama yapısını oluşturan Si ve C elementleri, kaplama tabakası kalınlığınca homojen dağılmıştır.

Ayrıca kaplama tabakasının oksijen içerdiği de gözlemlenmektedir. Bu oksijenin yapıya kaplama haznesi ve/veya katot malzemesinden geçmiş olabileceği, ya da SIMS incelemesi sırasında kullanılan oksijen iyon kaynağı neticesinde sayımların yüksek olduğu düşünülmektedir.

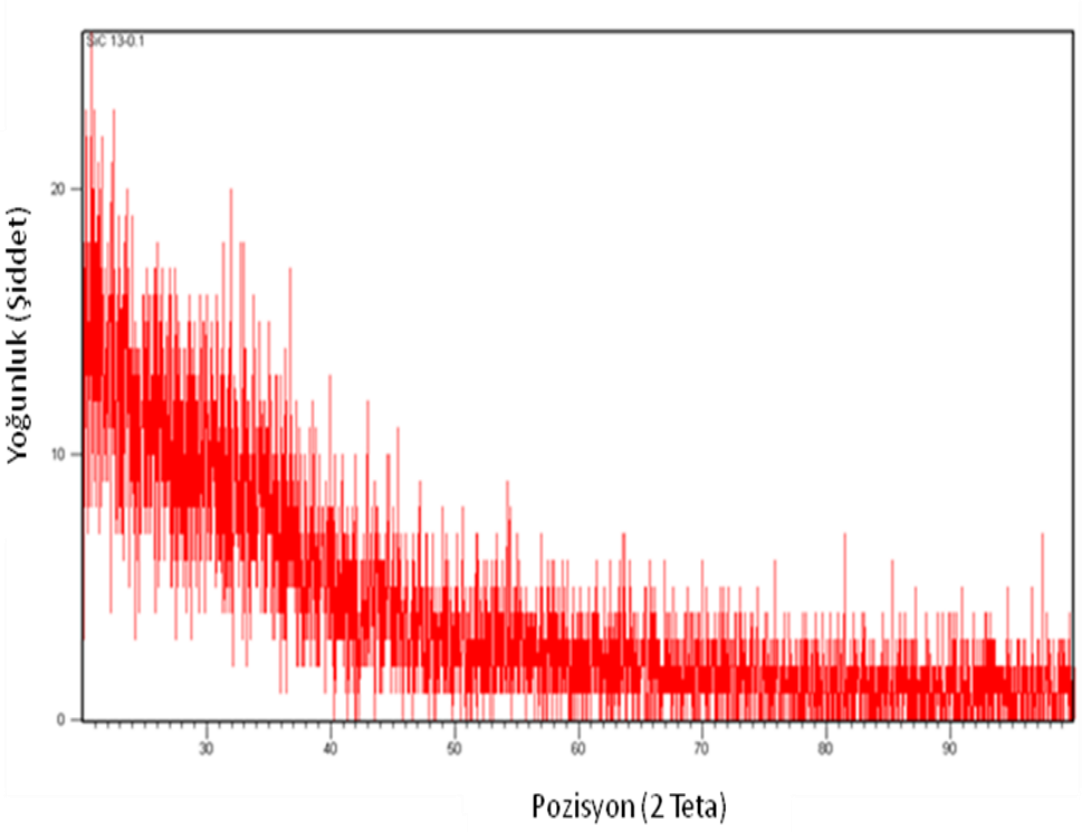
6.2 Harici Isıtıcı Kullanılarak 250 °C'de Yapılan Deneyler

Harici ısıtıcı kullanılarak yapılan deneylerde, kaplama işlemi başlamadan önce gaz uzaklaştırma (Degasing) amaçlı olarak ortam sıcaklığı 250 °C'ye kadar ısıtılır ve uygun basınç değerine geldikten sonra harici ısıtıcı kapatılmadan ortam sıcaklığının 250 °C'de sabit kalması sağlanır. Daha sonra kaplama işlemine bu sıcaklık değerinde başlanır. Bu bölümde aynı şartlar altında yapılan 4 farklı deneyde, değişen metan gazı akış oranlarının kaplama özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Çizelge 6.4'de, harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneylere ait parametreler verilmektedir.

Çizelge 6.4 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların deney parametreleri.

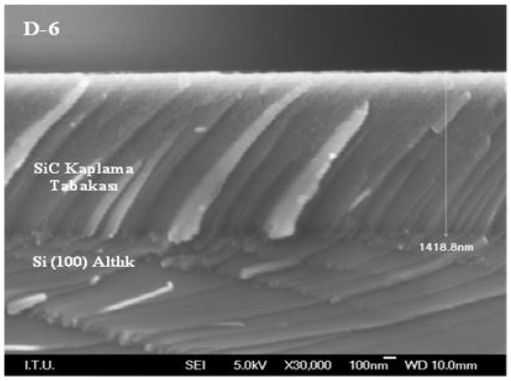
	D-1	**D-2**	**D-3**	**D-4**
CH_4 Akış Oranı (%)	5	10	25	35
Hedef Gücü (W)	500	500	500	500
Katot Voltajı (V)	730	730	640	600
Katot Akımı (A)	0,7–0,71	0,68–0,71	0,81–0,82	0,61–0,87
Esas Basınç (mbar)	$2x10^{-5}$	$2x10^{-5}$	$2x10^{-5}$	$2x10^{-5}$
Çalışma Basıncı (mbar)	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Sıcaklık (°C)	250	250	250	250
Negatif Bias Volt. (V)	50	50	50	50
Biriktirme Süresi (sa)	1	1	1	1

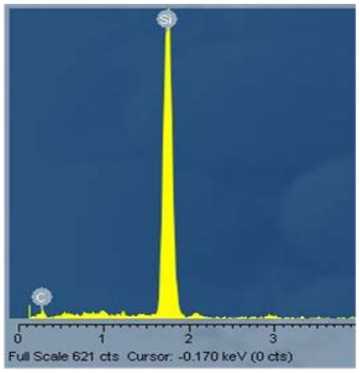
Oluşan kaplamaların faz analizi X-ışını difraksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. İncelemeler sonucu silisyum karbürün karakteristik pikleri görülmemiştir ve böylelikle yapının amorf olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.8'de amorf yapının gösterimi verilmektedir. Bir numune üzerinden örneği verilen bu durum bütün numunelerde gözlemlenmiştir.



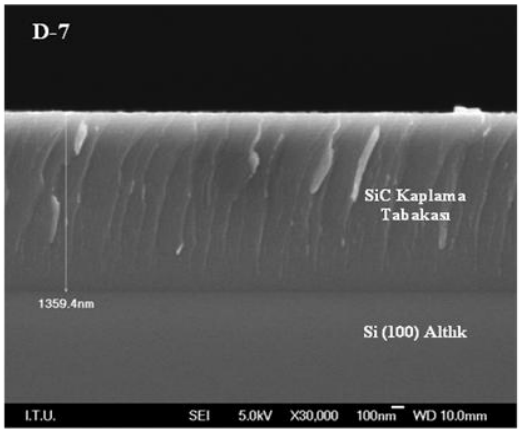
Şekil 6.8 : 250 °C'de yapılan deney sonucu oluşturulan kaplamanın XRD diyagramı.

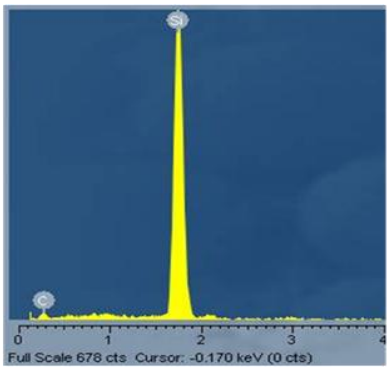
Oluşturulan SiC kaplamaların mikroyapı çalışmaları, tek yüzü parlatılmış Si (100) plakaların kırık yüzeyleri üzerinde yapılmıştır. Elementel analizler enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı özellikleri ve yüzeylerin topografik görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. Çizelge 6.4'de deney parametreleri verilen kaplamalara ait SEM ve EDS analizleri Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da verilmektedir.



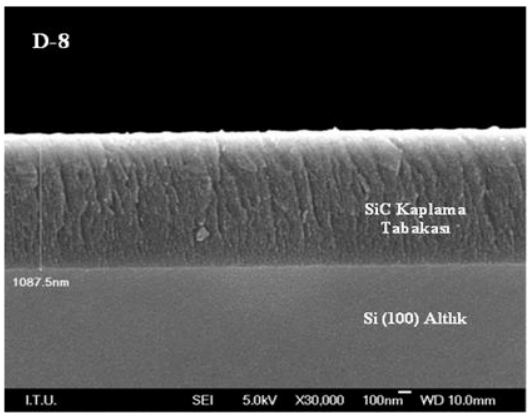


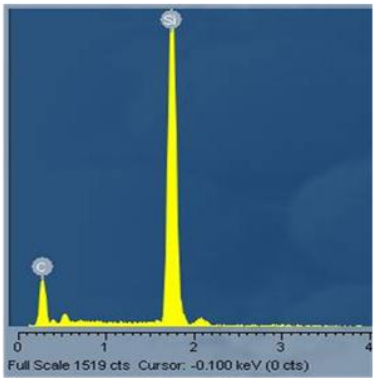
Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.07	0.2811	15.16	2.80	29.47
Si K	1.77	1.2063	84.84	2.80	70.53
Totals			100.00		





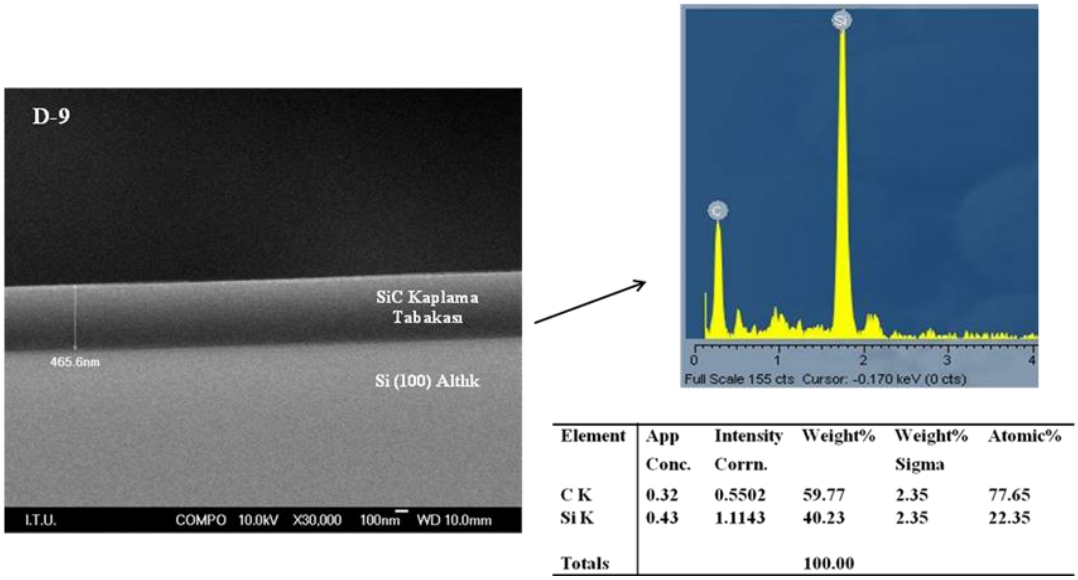
Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.07	0.2792	14.55	2.79	28.47
Si K	1.83	1.2077	85.45	2.79	71.53
Totals			100.00		





Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.97	0.3994	41.65	1.31	62.53
Si K	3.89	1.1503	58.35	1.31	37.47
Totals			100.00		

Şekil 6.9 : D-6, D-7 ve D-8 deneylerine ait SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS sonuçları.



Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	0.32	0.5502	59.77	2.35	77.65
Si K	0.43	1.1143	40.23	2.35	22.35
Totals			100.00		

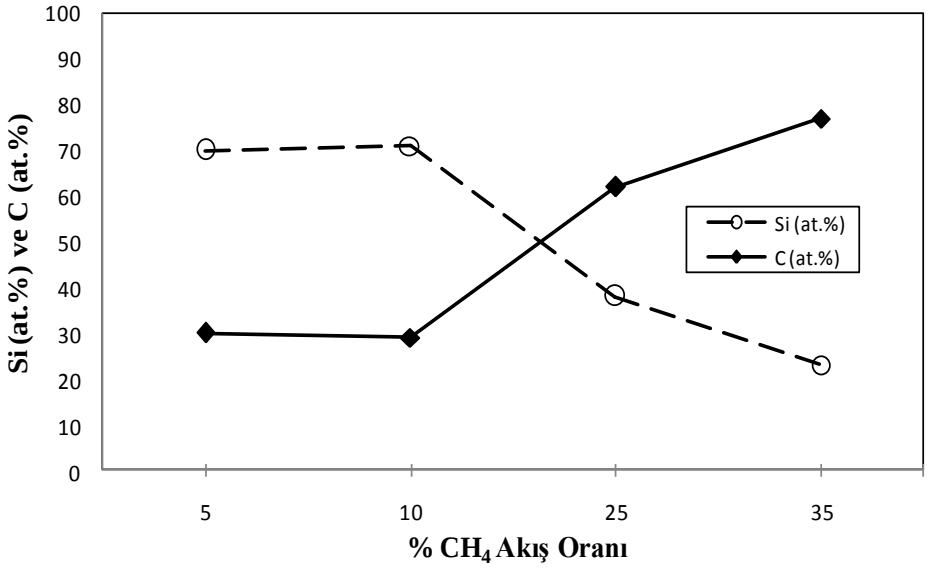
Şekil 6.10 : D-9 deneylerine ait SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS sonuçları.

Si (100) taban malzemeler üzerinde biriktirilen kaplama tabaka yapılarının artan metan akış oranıyla birlikte kolonsallığının bozulduğu mikroyapı görüntülerinden görülmektedir. Kaplama bölgesinden EDS analizi ile alınan sonuçlar Çizelge 6.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.5 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların EDS analizine göre Si ve C atomik yüzde oranlarının metan akış oranına bağlı değişimi.

	$\%CH_4$ Akış Oranı	Si (at.%)	C (at.%)
D-6	5	70	30
D-7	10	71	29
D-8	25	38	62
D-9	35	23	77

Artan metan gazı akış oranı ile birlikte yapı içerisinde atomik % Si oranının azaldığı ve karbonun arttığı gözlemlenmektedir. Şekil 6.11'de bu durum açıkça görülmektedir.



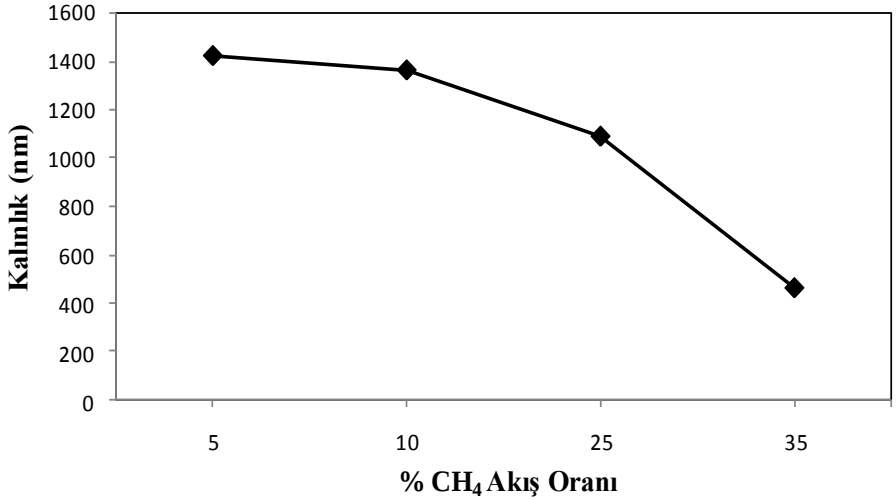
Şekil 6.11 : 250 °C'de yapılan deneylerde, değişen CH_4 akış oranına bağlı olarak Si ve C atomik yüzde oranları.

250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak yapılan deneyler neticesinde elde edilen kaplamaların kalınlık, sertlik ve elastik modül değerlerinin metan akış oranıyla birlikte değişimi Çizelge 6.6'da verilmektedir.

Çizelge 6.6 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların kalınlıklarının, sertlik ve elastik modül değerlerinin metan akış oranına bağlı değişimi.

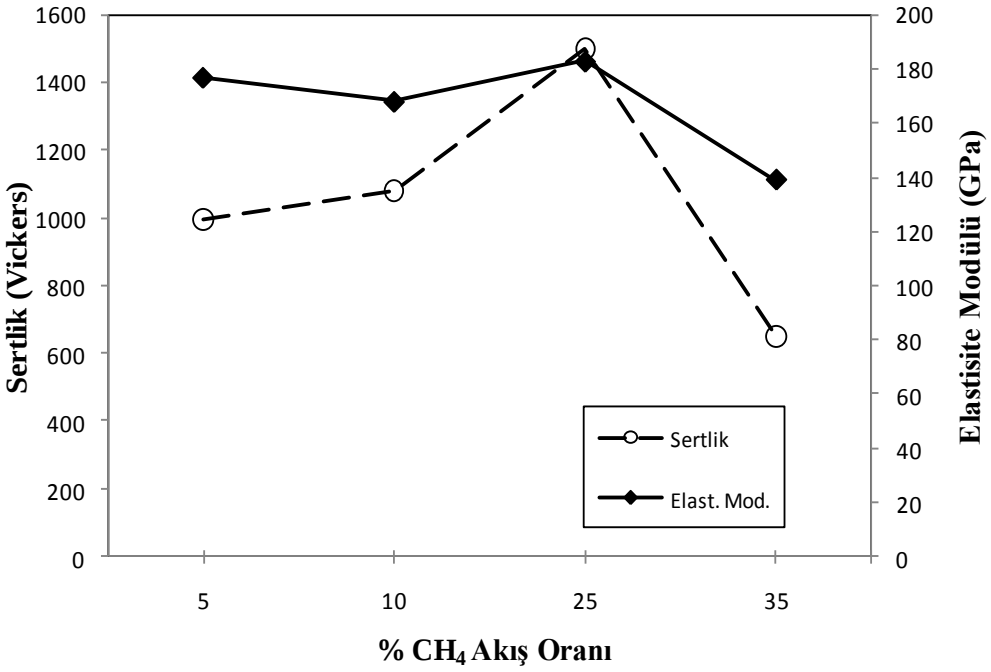
	% CH_4 Akış Oranı	Kalınlık (nm)	Sertlik (Vickers)	Elastik Modül (GPa)
D-6	5	1418	995 ±65	177 ±4
D-7	10	1359	1082 ±66	168 ±9
D-8	25	1087	1501 ±41	183 ±3
D-9	35	465	650 ±31	139 ±3

250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak gerçekleştirilen deneyler neticesinde oluşan kaplama tabaka kalınlıklarının 465 nm ile 1418 nm arasında değiştiği ve CH_4 akış oranının artmasıyla birlikte düştüğü Şekil 6.12'den de görülmektedir. Bu durumun, reaktif gaz olarak kullanılan metanın içerisindeki karbonun, Si hedefin yüzeyini kaplayarak hedef atomların sıçratılmasını kısmen önlemesinden ve saf Si yerine sıçratma hızı düşük olan karbon atomlarının ve silisyum karbür moleküllerinin sıçratılması neticesinde gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 6.12 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların kalınlık değerlerinin CH_4 akış oranına bağlı olarak değişimi.

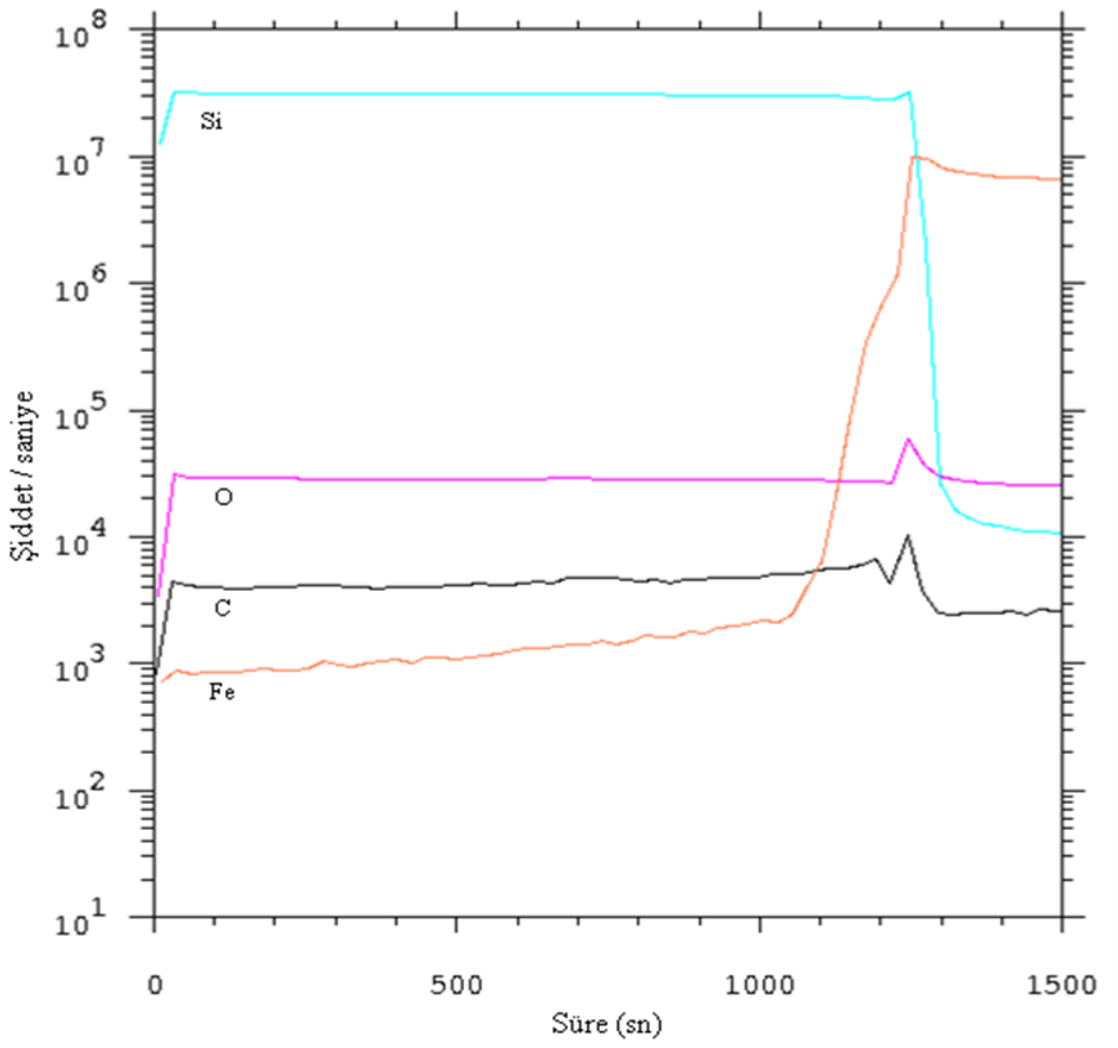
Nanoindentasyon yöntemiyle 6 farklı noktadan alınan ölçümlere göre kaplamaların nano sertlik ve elastik modül değerleri tespit edilmiştir. Harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneyler neticesinde elde edilen kaplamaların sertlik ve elastik modül değerlerinin metan akış oranıyla birlikte değişimi Şekil 6.13'de gösterilmiştir.



Şekil 6.13 : 250 °C'de oluşturulan kaplamaların sertlik ve elastisite modüllerinin CH_4 akış oranına bağlı olarak değişimi.

Çizelge 6.6'da verilen kaplama sertliklerinin ve elastik modüllerinin, CH_4 akış oranına bağlı değişimi Şekil 6.13'de verilmiştir. Her iki özelliğin de %25'lik CH_4 akış oranında maksimum seviyede olduğu ve daha sonra ani düşüş içerisinde olduğu tespit edilmiştir. 250 °C'de yapılan deneylerde en yüksek sertlik ve elastik modül değerine % 25 metan gazı akış oranında ulaşılmıştır.

SIMS analizleri, metalografik parlatma işlemi gören AISI M2 yüksek hız çeliği yüzeyinde oluşan kaplamalar üzerinde gerçekleştirilmiştir. %5 metan akış oranına sahip D-6 numunesine ait SIMS analizi Şekil 6.14'de verilmektedir. Bir numune üzerinden örneği verilen bu durum bütün numunelerde gözlemlenmiştir.



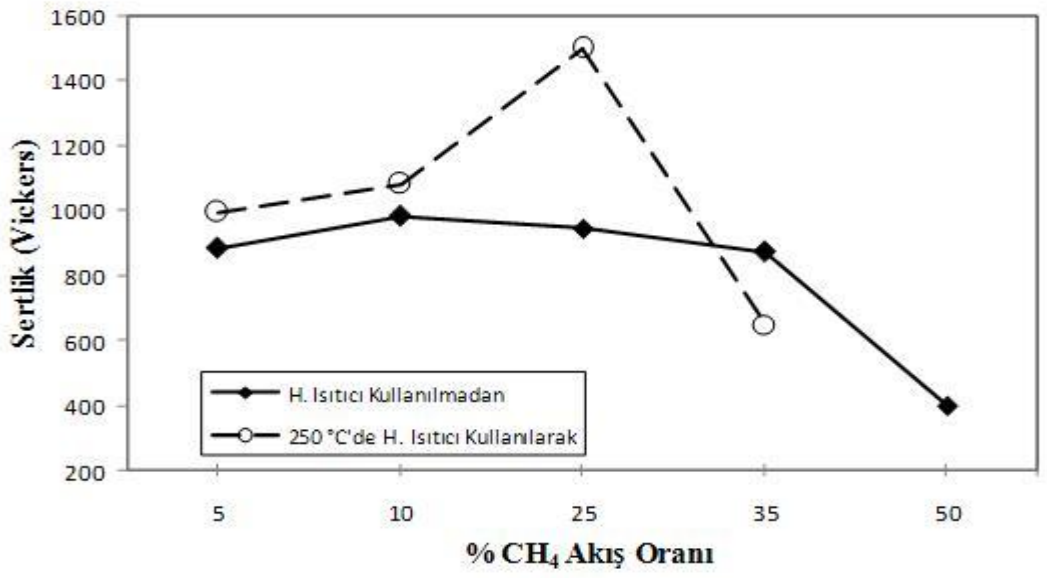
Şekil 6.14 : 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak gerçekleştirilen D-6 numunesine ait SIMS derinlik profili.

Derinlik profilleri zamana karşı sayımlar olarak verilmiştir. Kaplama yüzeyinden, altlık-kaplama ara yüzeyine doğru silisyum, karbon ve demir elementlerinin

yoğunluğunun şiddet/saniye biçiminde değişimi gözlemlenmektedir. Kaplama kompozisyonu içerisinde mevcut bulunan Si ve C elementlerinin yoğunluğu altlık malzemeye varınca düşmekte, demir elementinin yoğunluğu ise artmaktadır. Şekil 6.14'den de görüleceği üzere kaplama yapısını oluşturan Si ve C elementleri, kaplama tabakası boyunca homojen dağılmıştır. Harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneylerin SIMS analizleri ile benzer grafik elde edildiği görülmektedir.

6.3 Harici Isıtıcının İnce Filmlerin Sertlik Değerleri Üzerine Etkisi

Harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneylerde numunelere ait serlik değerleri Çizelge 6.3'de verilmiştir. 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak yapılan deneylere ait sertlik değerleri ise Çizelge 6.6'da verilmiştir. Bu iki durumun karşılaştırılması Şekil 6.15'de yapılmaktadır.



Şekil 6.15 : Harici ısıtıcı kullanılarak oluşturulan ve kullanılmadan oluşturulan kaplamaların sertlik değerleri.

Şekil 6.15'den, 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak yapılan deneylere ait sertlik değerlerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık etkisiyle yüzeye tutunan adatomların daha yüksek enerjiye sahip olduğu ve kaplama yapılarının sıcaklık ile yoğunlaştığı düşünülmektedir. Ayrıca Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.6'da verilen kalınlık değerlerinden de görüldüğü gibi harici ısıtıcı kullanılarak oluşturulan kaplamaların kalınlık değerleri daha düşüktür. Dolayısıyla yüksek metan akış oranlarında

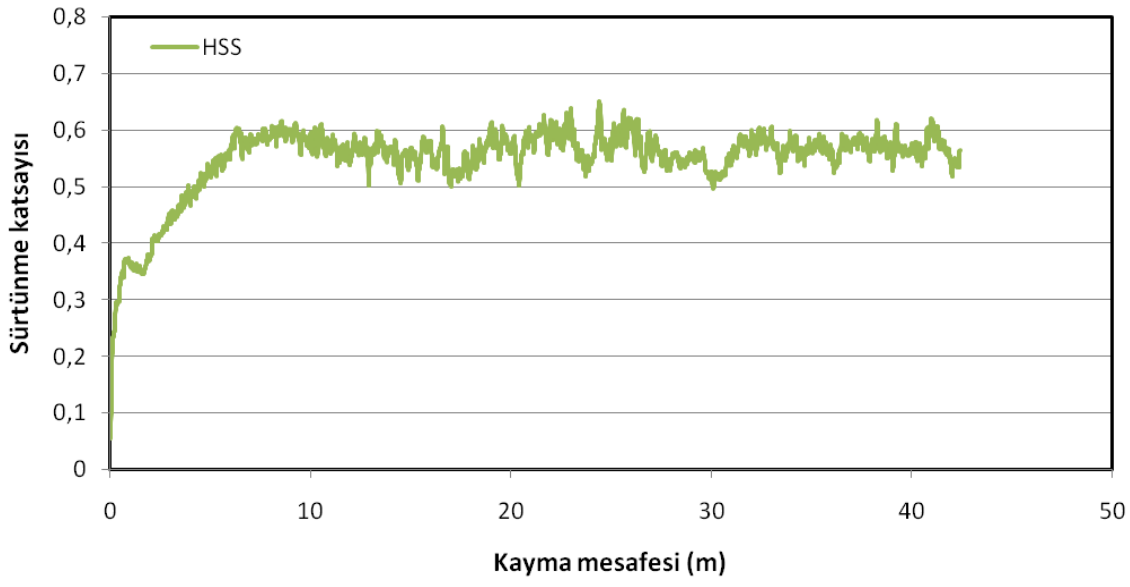
biriktirilen kaplamaların nanoindentasyon ölçümlerinde taban malzeme etkisinin daha fazla gözlemlendiği düşünülmektedir.

6.4 Aşınma Testleri

Kaplama tabakalarına ait sürtünme katsayılarının tespiti için yapılan aşınma testleri tüm numuneler için aynı şartlar altında uygulanmıştır. Deneylerde karşı malzeme olarak 8 mm çapında Al_2O_3 bilye kullanılmıştır. SiC kaplanmış AISI M2 yüksek hız çelik numuneleri üzerinde yapılan testlerin parametreleri; 1 N yük, 10 mm/sn kayma hızı, 5 mm iz mesafesi ve 150 metre (15000 çevrim) aşınma toplam yolu olarak belirlenmiştir. Deneylerin yapıldığı ortamın sıcaklığı 26 °C, nem oranı % 38 olarak belirlenmiş ve deneyler sırasında sabit olarak tutulmuştur.

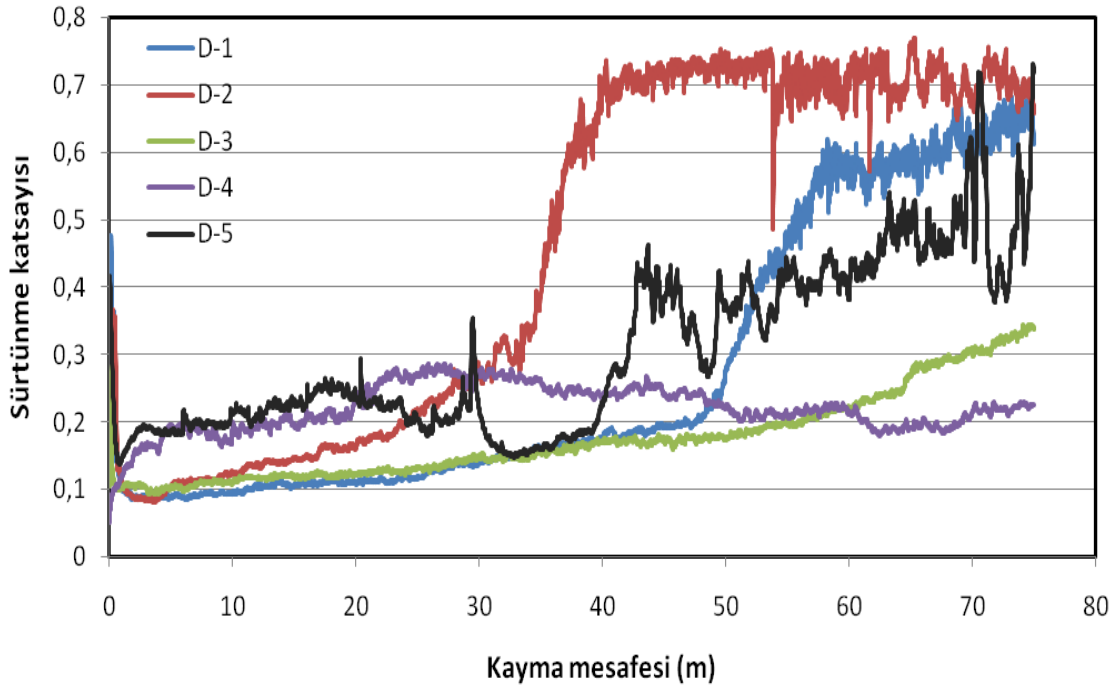
Kaplamaların sürtünme katsayılarının tespitine başlamadan önce, kaplamasız AISI M2 yüksek hız çeliğinin karşı malzeme olarak kullanılan 8 mm çapındaki Al_2O_3 bilyeye karşı olan sürtünme katsayısı belirlenmiştir. Bundan sonraki sürtünme katsayısı deneylerinde, kaplamanın aşınma sonucu bitip bilyenin altlık malzemeye ulaştığı bu yolla tespit edilmiştir.

Şekil 6.16'da, AISI M2 yüksek hız çeliğinin Al_2O_3 bilyeye karşı olan sürtünme katsayısının grafiği verilmiştir. Yaklaşık olarak 0,6 civarında sürtünme katsayısı tespit edilmiştir.



Şekil 6.16 : Altlık malzeme olarak kullanılan AISI M2 yüksek hız çeliğinin sürtünme katsayısı.

Harici ısıtıcı kullanılmadan oda sıcaklığında yapılan deneylere ait sürtünme katsayılarının gösterimi Şekil 6.17'de verilmiştir. Kaplamaların sürtünme katsayılarının tespitinde aynı sıcaklıkta ancak farklı metan akış oranlarında oluşturulan kaplamalar aynı grafik üzerinde değerlendirilerek, metan akış oranlarının sürtünme katsayıları üzerine olan etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

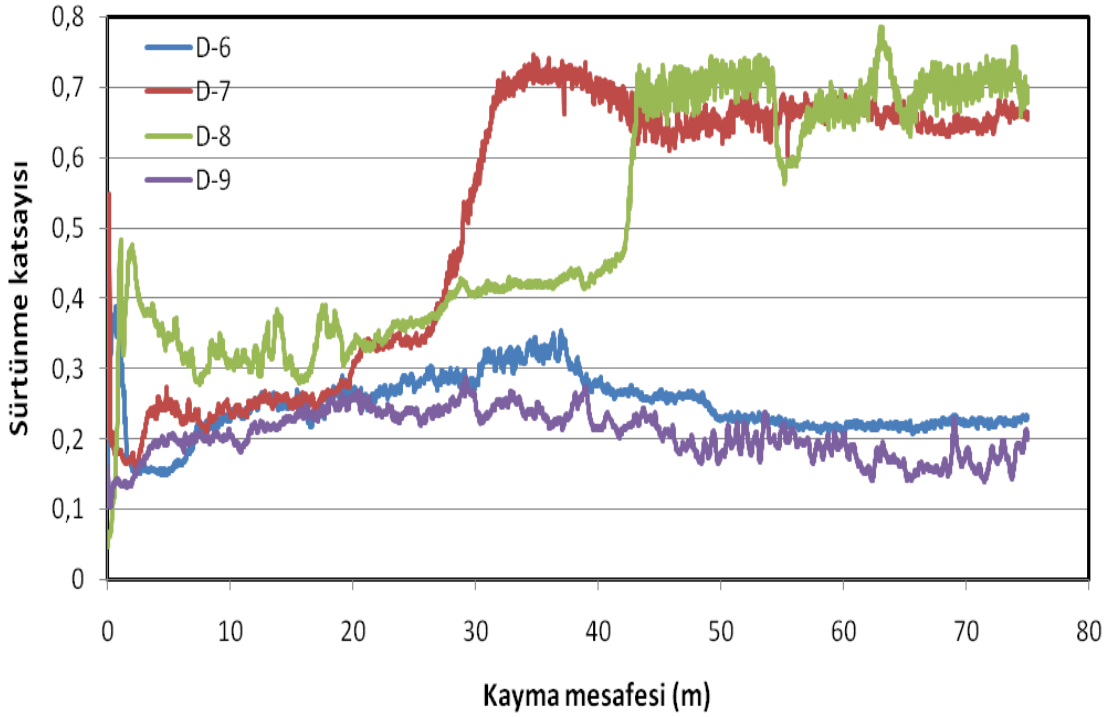


Şekil 6.17 : Harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamaların sürtünme katsayıları.

Şekil 6.17'den de görüldüğü gibi % 5, % 10 ve % 25 CH_4 akış oranlarıyla oluşturulan kaplamaların sürtünme katsayıları 0,1 mertebesindedir. % 35 ve % 50 CH_4 akış oranlarıyla oluşturulan kaplamaların sürtünme katsayıları ise 0,2 mertebesindedir. Harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamalar üzerinde yapılan aşınma testleri sonucunda tespit edilen sürtünme katsayıları değerlerinin artan CH_4 akış oranıyla birlikte arttığı görülmektedir. Sonuç olarak harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan SiC ince filmler ile kaplamasız çeliğe ait sürtünme katsayısı 0,6'dan 0,1'e indirilerek 6 kat daha az sürtünme elde edilebilmiştir.

250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak yapılan deneylere ait sürtünme katsayılarının gösterimi Şekil 6.18'de verilmiştir. Kaplamaların sürtünme katsayılarının tespitinde aynı sıcaklıkta ancak farklı metan akış oranlarında oluşturulan kaplamalar aynı grafik

üzerinde değerlendirilerek, metan akış oranlarının sürtünme katsayıları üzerine olan etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 6.18 : 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak oluşturulan kaplamaların sürtünme katsayıları.

Şekil 6.18'den de görüldüğü üzere, % 5, % 10 ve % 35 CH_4 akış oranlarıyla oluşturulan kaplamaların sürtünme katsayıları 0,2 mertebesindedir. % 25 CH_4 akış oranıyla oluşturulan kaplamanın sürtünme katsayısı ise 0,3 mertebesindedir. Sonuç olarak 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak oluşturulan SiC ince filmler ile sürtünme katsayısı 0,6'dan 0,2'ye indirilerek 3 kat daha az sürtünme elde edilebilmiştir.

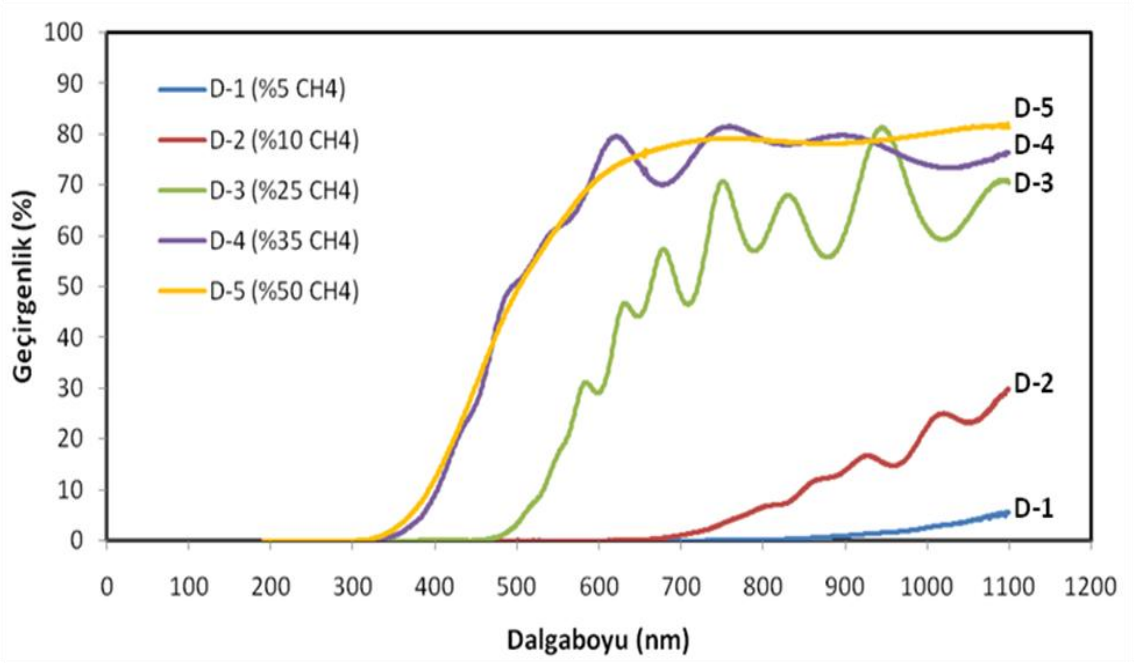
Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'deki veriler ışığında, yüksek sıcaklıkta oluşturulan kaplamaların sürtünme katsayıları oda sıcaklığında oluşturulan kaplamalara göre daha yüksektir. Sıcaklık artışının elde edilen kaplamaların aşınma dirençlerine negatif etkisi olduğu tespit edilmiştir.

6.5 Optik Testler

Kaplama tabakalarının optik geçirgenliği optik spektrometre yardımıyla tespit edilmiştir. Testler tüm numuneler için aynı şartlar altında uygulanmıştır. Mikroskop camı üzerinde oluşturulan kaplamalarda yapılan optik incelemeler için numunelere

190 nm ile 1100 nm arasında değişen dalgaboylarına sahip elektromanyetik dalgalar gönderilmiştir. Bunun karşılığında numunelerin geçirgenlikleri yüzde olarak tespit edilmiştir.

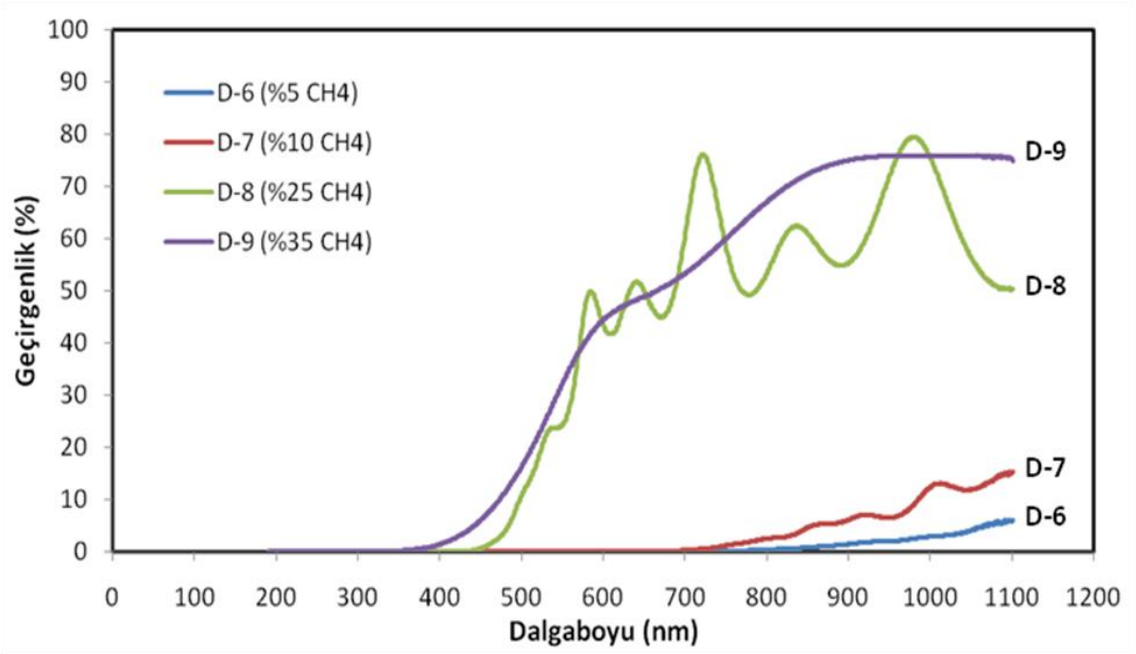
Harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamaların geçirgenlik değerleri yüzde olarak Şekil 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.19 : Harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamaların % geçirgenlik değerleri.

Şekil 6.19'dan da görüleceği üzere % 5 metan akış oranına sahip D-1 numunesinin geçirgenliği % 5 ile çok düşük, % 50 metan akış oranına sahip D-5 numunesinin geçirgenliği ise % 81 ile çok yüksek değerdedir. Grafikten de görüldüğü gibi, metan akış oranının artmasıyla, filmler opaktan transparana dönüşmektedir, geçirgenlik artmaktadır.

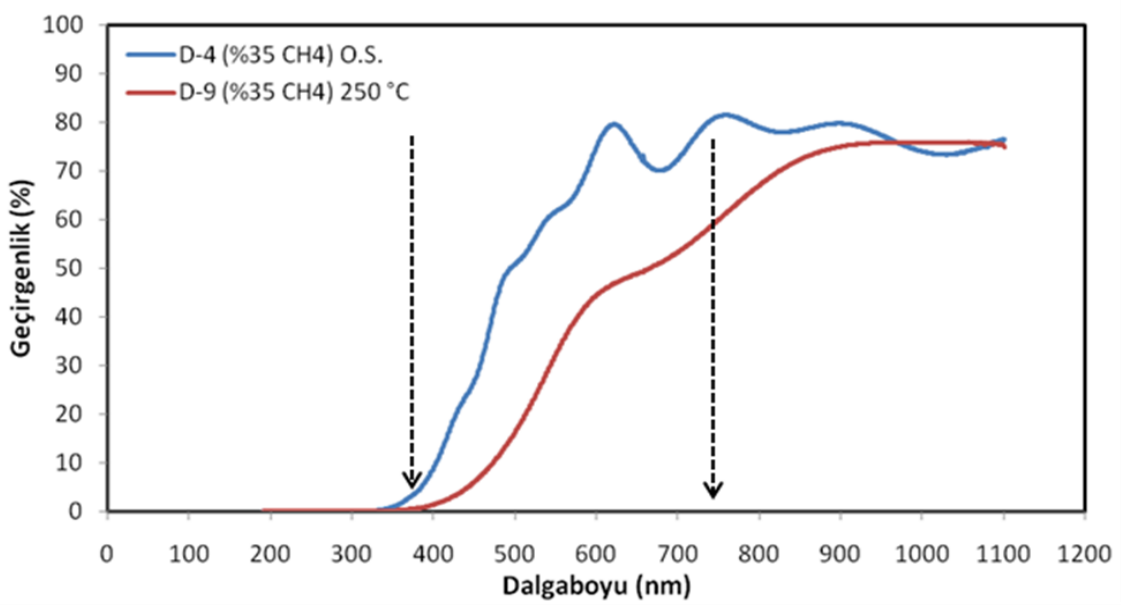
250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak oluşturulan SiC ince film kaplamaların geçirgenlik değerleri yüzde olarak Şekil 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.20 : 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak oluşturulan kaplamaların % geçirgenlik değerleri.

Şekil 6.20'den de görüleceği üzere % 5 metan akış oranına sahip D-6 numunesinin geçirgenliği % 6 ile çok düşük, % 35 metan akış oranına sahip D-9 numunesinin geçirgenliği ise % 75 ile yüksek değerdedir. Grafikten de görüldüğü gibi, metan akış oranının artmasıyla, harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamalarda tespit edildiği üzere geçirgenlik artmaktadır.

Her iki farklı deney grubu için de, metan akış oranı arttıkça geçirgenliğin arttığı tespit edilmiştir. Ancak sıcaklığın geçirgenlik üzerine olan etkisini tam olarak görebilmek için, her iki deney grubundan da % 35 metan akış oranlarına sahip D-4 ve D-9 numunelerinin aynı grafik altında incelenmesi Şekil 6.21'de yapılmıştır.



Şekil 6.21 : Aynı metan akış oranında, farklı sıcaklık değerlerinde biriktirilen kaplamaların % geçirgenlik değerleri.

Şekil 6.21'de oklarla gösterilen, 380 nm – 750 nm dalgaboyuna sahip olan aralık, "Görünür Bölge" adı verilen, elektromanyetik spektrumun gözle algılanabilen aralığıdır. Bu bölge içerisinde kullanımı durumunda, harici ısıtıcı kullanılmadan oluşturulan kaplamaların geçirgenliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, oluşturulan ince filmlerin geçirgenlik miktarlarını, farklı metan akış oranlarında, aynı yöntemi ve aynı cihazı kullanarak değiştirmek mümkündür.



Şekil 6.22 : a) D-1 b) D-4 numunelerine ait görüntüler.

Geçirgenliğin çok düşük olduğu D-1 numunesine ve geçirgenliğin yüksek olduğu D-4 numunesine ait görüntüler Şekil 6.22'de verilmiştir. Fotoğraflardan da görüleceği gibi, D-1 numunesinin geçirgenliği yok denecek kadar az ve karşısındaki görüntüyü olduğu gibi yansıtmaktadır. D-4 numunesinin geçirgenliğinin yüksek olması sebebiyle arka tarafındaki yazıyı okumak mümkün olmaktadır.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, yüksek saflıktaki (% 99,999) Si plaka hedef malzeme olarak kullanılarak reaktif doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemiyle SiC ince filmlerin biriktirilmesi hedeflenmiştir. Üretim parametreleri değiştirilerek gerçekleştirilen deneylerde SiC ince filmler, değişen CH_4 / Ar gaz oranlarında (% 0 – 50) ve farklı sıcaklık değerlerinde (50 °C – 250 °C), AISI M2 yüksek hız çeliği, mikroskop camı ve Si (100) plaka olmak üzere 3 tip altlık malzeme üzerine biriktirilmiştir.

Üretim ve karakterizasyon çalışmaları neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Üretim şartlarına bağlı olarak, 465 nm ile 1543 nm aralığında değişen kaplama kalınlıkları elde edilmiştir.

2. EDS ile yapılan elementel analizler neticesinde kaplama tabakalarında Si ve C elementlerinin değişen deney parametrelerine bağlı olarak farklı oranlarda bulunduğu tespit edilmiştir. Tüm deneylerde kaplama tabakası içerisindeki Si konsantrasyonu, metan akış oranının artmasıyla düşmüş, C konsantrasyonu artmıştır.

3. XRD analizi sonucunda, oluşturulan kaplama tabakalarının amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

4. SIMS derinlik profilleri neticesinde kaplama yapısını oluşturan elementlerin (Si ve C) elde edilen filmlerin derinliğine doğru kaplama yapısında homojen dağıldığı tespit edilmiştir.

5. Mekanik özellikleri incelemek için gerçekleştirilen nanoindentasyon çalışmaları neticesinde değişen deney şartlarına bağlı olarak 400–1500 Hv sertlik değerleri ve 84–183 GPa elastik modül değerleri elde edilmiştir.

6. Kaplama tabakalarının sertlik ve kalınlık değerleri, metan akış oranının artmasıyla birlikte belli bir değere kadar artmış sonrasında düşüş göstermiştir.

7. Aşınma deneyleri sonucunda, AISI M2 yüksek hız çeliği üzerine biriktirilen SiC ince filmlerin sürtünme katsayılarının, harici ısıtıcı kullanılmadan yapılan deneylerde 0,1 ile 0,2 arasında, 250 °C'de harici ısıtıcı kullanılarak yapılan deneylerde ise 0,2 ile 0,3 arasında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar ile çelik malzemenin sürtünme katsayısının SiC kaplamalarla 6 kat azaltılabileceği kanıtlanmıştır.

8. Mikroskop camı üzerinde biriktirilen SiC ince filmlerin optik incelemesi neticesinde, metan akış oranının artışıyla yansıtıcılığın azaldığı, geçirgenliğin arttığı tespit edilmiştir. Bileşimdeki karbon oranını değiştirerek istenilen oranlarda yansıtıcılık ve geçirgenlik özelliklerine sahip kaplamaların elde edilebileceği ispat edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Mandracci, P.,** 2001. Growth and Characterization of SiC Thin Films by a Plasma Assisted Technique for Electronic Applications, Ph.D. Thesis, Politecnico di Torino, Torino, ITALY

[2] **Mahmood A., Muhl S., Enrique Sansores L., Andrade E.** 2000. Dependency of reactive magnetron-sputtered SiC film quality on the deposition parameters, *Thin Solid Films,* Vol 373, pp 180-183.

[3] **Costa A.K., Camargo Jr S.S., AchetC.A., CariuR. s,** 2000. Characterization of Ultra-Hard Silicon Carbide Coatings Deposited by RF Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films,* Vol 377-378, pp 243-248.

[4] **Pierson, H.O.,** 1996. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides; Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publications, New Jersey, USA.

[5] **ASM Handbook,** 1992. Volume 3: Alloy Phase Diagrams, ASM International, USA.

[6] **Url-1** <http://encyclopedia.stateuniversity.com/pages/20107/silicon-carbide.html>, alındığı tarih 15.03.2010

[7] **Inouea, S., Namazua, T., Tawaa,H., Niibeb, M., Koterazawaa, K.,** 2006. Stress control of a-SiC films Deposited by Dual Source DC Magnetron Sputtering, *Surface Engineering and Vacuum Technology,* Vol 80, pp 744-747.

[8] **Solak, N.,** 2002. Nitrür Esaslı Sert Seramik İnce Film Kaplamaların Oksidasyon Davranışları, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[9] **Tracton, A.A.,** 2006. Coatings Technology: Fundamentals, Testing and Processing Techniques, CRC Press, Boca Raton, USA.

[10] **Holmberg, K., Matthews, A.,** 1994. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering Tribology Series: 56, Elsevier Science and Technology Books, Oxford, UK

[11] **Boxman, R.L., Sanders, D.M., Martin, P.J., Lafferty, J.M.,** 1995. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology, Noyes Publications, New Jersey, USA.

[12] **Mattox, D.M.,** 1998. Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, New Jersey, USA.

[13] **Bunshah, R.F.,** 1994. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publications, New Jersey, USA.

[14] **Öztop, E.,** 2006. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Kaplanan Polimer Malzemelerin Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[15] **Türküz, M.C.,** 2006. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Yapılan Zirkonyum Nitrür İnce Film Kaplamanın Kaplama Parametrelerinin İncelenmesi ve Optimizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] **Ohring, M.,** 1992. The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego, USA.

[17] **Tavşanoğlu, T.,** 2001. Reaktif DC Magnetron Sıçratma / PECVD Hibrit Tekniğiyle Biriktirilen Ti / TixCy / DLC İnce Film Kaplamaların Üretim Koşullarının Belirlenmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[18] **ASM Handbook,** 1994. Volume 5: Surface Engineering, ASM International, USA.

[19] **Tavşanoğlu, T.,** 1998. İyon Sıçratma (Sputtering) ve CVD (Chemical Vapor Deposition) Yöntemleriyle İnce Tabaka Biriktirilmesi, Lisans Tezi, İTÜ Kimya Metalürji Fakültesi, İstanbul.

[20] **Burakowski, T.,** 1999. Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies, CRC Press, Boca Raton, USA.

[21] **Cansever, N.,** 2001. Manyetik Alanda Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler, TMMOB, Ankara.

[22] **Seshan, K.,** 2002. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, Noyes Publications, New York, USA.

[23] **Alnıpak, B., Kurnaz, S.C.,** 2007. Malzeme Labaratuarı-2 Aşınma Deney Föyü, Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya.

[24] **Eryürek, İ.B.,** 1993. Hasar Analizi, İTÜ Makine Fakültesi, Gümüşsuyu, İstanbul.

[25] **Brune, D., Hellborg, R., Whitlow, H.J., Hunderi, O.,** 1997. Surface Characterization, WILEY-VCH, Germany.

[26] **Bhushan, B.,** 2001. Modern Tribology Handbook Volume One; Principles of Tribology, CRC Press, Boca Raton, USA.

[27] **Tavşanoğlu, T.,** 2009. Deposition and Characterization of Single and Multilayered Boron Carbide and Boron Carbonitride Thin Films by Different Sputtering Configurations, Ph.D. Thesis, ITU Institute of Science and Technology, Istanbul.

[28] **Url-2** <http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf>, alındığı tarih 12.03.2010

[29] **Url-3** <http://www.taek.gov.tr/tr/sss/130-malzeme-teknolojisi/486-taramali-elektron-ikroskobu-sem-nasil-calisir-.html>, alındığı tarih 12.03.2010

[30] **Url-4** <http://www.cea.com/techniques/analytical_techniques/sims.php>, alındığı tarih 17.04.2010

[31] **Url-5** <http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SIMS.html>, alındığı tarih 13.03.2010

[32] **Zeytin, S.,** 2005-2006. Malzeme Analiz Teknikleri-1 Ders Notları, Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya.

[33] **George, J.,** 1992. Preparation of Thin Films, Marcel Dekker,Inc., New York, USA.

[34] **Wasa, K., Kitabatake, M. and Adachi H.,** 2004. Thin Film Materials Technology : Sputtering of Compound Materials, William Andrew, Inc., New York, USA.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Erdem BAŞKURT

Doğum Yeri ve Tarihi : Kocaeli/Türkiye 20/06/1985

Adres : Topçular Mah. 15. Cad. 89. Sok. Yalıkent Sit.
İrem Apt. D:6 41900 Gölcük/Kocaeli

Lisans Üniversite : Metalurji ve Malzeme Müh., Sakarya Üniversitesi

Yayın Listesi:

- **Baskurt E.,** Tavsanoglu T., Yucel O., 2010: Effect of Methane Flow Rate on the Microstructural and Mechanical Properties of Silicon Carbide Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering. *CIMTEC 2010, The 12th International Ceramic Congress*, June 6-11, 2010, Montecatini, Italy.

- **Baskurt E.,** Tavsanoglu T., Yucel O., 2010: Silisyum Karbür İnce Filmlerin Reaktif Doğru Akım Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu. *15th International Metallurgy & Materials Congress*, November 11-13, 2010, Istanbul, Turkey. (*Yayın aşamasında)*