

Ergün Keleşoğlu

SERT KAPLAMALAR

ÜRETİM TEKNİKLERİ VE ÖZELLİKLERİ



İstanbul 2011

Sevgili oğlum Ahmet Arda'ya

Önsöz

Vakum teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak, metal ve bileşiklerinin buharlaştırılması ve ardından kimyasal ve fiziksel mekanizmalara dayalı oluşumlarla katıların yüzeylerine yoğunlaştırılması günümüzde teknolojik uygulamaları gittikçe yaygınlaşan yöntemler haline gelmiştir. Sadece bu tekniklerle üretilen sert kaplamalar mikroelektronik sektöründen dekoratif amaçlı uygulamalara kadar geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Özellikle aşınmanın söz konusu olduğu kesme ve şekillendirme takımlarında bu tür kaplamaların kullanımı çok yüksek verimlilik artışlarını beraberinde getirmektedir. Bu nedenle bu alanlarda sert kaplama kullanımı kısa zamanda vazgeçilmez bir uygulama olmuştur.

Doktora çalışmam sırasında sert kaplamalar ve bunların üretim tekniklerine yönelik bilgilerin son derece dağınık olduğunu fark etmem, hele hele Türkçe literatürün oldukça kısıtlı olduğunu görmem bende bu alanda bir kitap hazırlama fikrini doğurdu. Ancak kapsamlı ve içerik olarak zengin bir kitap sunabilme arzumu kitabın yayınlanmasını sürekli geciktirdi. Günümüzde geldiğimiz noktada hala bu alandaki kitap eksikliğinin devam ettiğini görmem ve ideali yakalama arzumu Türkçe literatüre ihtiyaç hissedenlere haksızlık olacağı düşüncesiyle kitabı mevcut kapsamıyla yayınlama kararı verdim.

Kitapta, yaygın kullanılan sert kaplama üretim teknikleri, sert kaplamaların karakteristik özellikleri ve kaplama işlemi parametrelerine göre yoğunlaşma şekilleri ile ilgili konuları bir araya toplamaya çalıştım. Kitabın kapsamını sadece vakum kaplama teknikleri ile yüzey üzerine oluşturulan sert kaplamalarla sınırlı tuttum. Konuları işlerken, yeni başlayanlara bir tanıtım ve genel bir bakış kazandırmayı amaçlamaktayım.

Kitabı hazırlarken bu alandaki Türkçe terminolojinin henüz tam anlamıyla oturmamış olması beni oldukça sıkıntıya soktu; bundan dolayı, kitabın sonuna bazı Türkçe terimlerin İngilizce ve Almanca karşılıklarını vermeyi uygun gördüm.

Kitabın sert kaplamalara ve kaplama tekniklerine ilgi duyan öğrenci ve mühendislere faydalı olmasını diliyorum.

2011 İstanbul

Ergün Keleşoğlu

İçindekiler

	<u>Sayfa</u>
1 <u>Yüzey ve Kaplamalar</u>	
1.1 <u>Giriş</u>	1
1.2 <u>Kaplamalar</u>	2
1.3 <u>Sert Kaplama Kullanım Alanları</u>	3
2 <u>Vakum ve Plazma</u>	
2.1 <u>Giriş</u>	6
2.2 <u>Vakum</u>	6
2.2.1 <u>Sert Kaplama Tekniklerinde Vakum</u>	8
2.2.2 <u>Vakum Pompaları</u>	9
2.2.3 <u>Vakum Sistemleri</u>	13
2.3 <u>Plazma</u>	14
3 <u>Kimyasal Buhar Yoğuştırma (CVD)</u>	
3.1 <u>Giriş</u>	21
3.2 <u>CVD Reaksiyonlarının Termodinamiği</u>	22
3.3 <u>Yoğuşma Kinetiği ve Madde Hareketleri</u>	25
3.4 <u>CVD Teknikleri</u>	27
3.4.1 <u>Plazma Destekli CVD</u>	28
3.4.1.1 <u>Avantaj ve Dezavantajları</u>	29
4 <u>Fiziksel Buhar Yoğuştırma (PVD)</u>	
4.1 <u>Giriş</u>	31
4.2 <u>PVD Yöntemlerinin Sınıflandırılması</u>	32
4.3 <u>Buharlaştırma</u>	33
4.3.1 <u>Buharlaşma Termodinamiği</u>	33
4.3.2 <u>Buharlaşma Kinetiği</u>	35
4.3.3 <u>Buharlaştırma Donanımları</u>	39
4.3.4 <u>Buharlaştırma Yöntemi ile Bileşiklerin Kaplanması</u>	41
4.3.5 <u>Buharlaştırmayla Kaplama Teknikleri</u>	43
4.3.5.1 <u>Aktive Edilmiş Buharlaştırma (ARE)</u>	43
4.3.5.2 <u>İyon Kaplama Tekniği</u>	44
4.3.5.3 <u>Termiyonik Ark Tekniği</u>	45
4.3.5.4 <u>Sıcak Namlu Katot Arkı Tekniği</u>	47
4.3.5.5 <u>Katodik Ark Tekniği</u>	48
4.3.5.6 <u>Karma Yöntemler</u>	51
4.4 <u>Sıçratma</u>	53
4.4.1 <u>Sıçratma Mekanizması</u>	53
4.4.2 <u>Sıçratma Verimi</u>	55
4.4.3 <u>Sıçratılan Parçacıkların Özellikleri</u>	59
4.4.4 <u>Sıçratma Teknikleri</u>	60
4.4.4.1 <u>DC Diyot Sıçratma Tekniği</u>	60
4.4.4.2 <u>DC Triyot Sıçratma Tekniği</u>	61
4.4.4.3 <u>Manyetik Alanda Sıçratma</u>	62
4.4.4.4 <u>Yüksek Frekanslı Sıçratma Tekniği</u>	64

	<u>Sayfa</u>
<u>4.4.5 Sıçratma Yoluyla Reaktif Kaplama</u>	65
<u>4.5 Plazmayla Parçalanma</u>	66
<u>4.5.1 Plazmayla Parçalanma Teknikleri</u>	67
<u>4.5.1.1 DC Plazma Tekniği</u>	67
<u>4.5.1.2 Akkor Katot Tekniği</u>	68
<u>4.5.1.3 Yüksek Frekans Tekniği</u>	69
<u>4.5.1.4 Mikrodalga Plazma Tekniği</u>	69
<u>4.5.2 Plazmayla Parçalanmanın Avantaj ve Dezavantajları</u>	69
<u>5 Yoğuşma</u>	
<u>5.1 Giriş</u>	71
<u>5.2 Parçacık-Yüzey Etkileşimi</u>	71
<u>5.3 Çekirdeklenme ve Çekirdek Büyümesi</u>	73
<u>5.3.1 Yoğuşma Parametrelerinin Çekirdeklenmeye Etkisi</u>	77
<u>5.3.2 Çekirdek Büyümesi</u>	79
<u>5.3.3 Kaplama Yönteminin Çekirdeklenme ve Çekirdek Büyümesine Etkileri</u>	80
<u>5.4 Kaplama Büyümesi</u>	81
<u>5.4.1 Movchan-Demchishin Bölge Modeli</u>	81
<u>5.4.2 Sıçratma Tekniği için Bölge Modeli (Thornton Modeli)</u>	83
<u>5.4.3 Kaplama Morfolojisi ve Mekanik Özellikler Arasındaki İlişki</u>	90
<u>6 Sert Kaplamalar</u>	
<u>6.1 Giriş</u>	91
<u>6.2 Sert Malzemelerin Temel Özellikleri</u>	92
<u>6.2.1 Metalik Sert Malzemeler</u>	93
<u>6.2.2 Metalik Olmayan Sert Malzemeler</u>	95
<u>6.3 Sert Kaplamaların Tasarımı</u>	97
<u>6.3.1 Çok Katlı Kaplamalar</u>	99
<u>6.3.2 Gradyanlı Kaplamalar</u>	102
<u>6.3.3 Çok Fazlı Kaplamalar</u>	103
<u>6.3.4 Çok Bileşenli Sert Malzemelerin Kaplamaları</u>	103
<u>6.3.5 Denge Dışı Fazlar</u>	106
<u>6.4 Uygulama Bağlantılı Özellikler</u>	107
<u>6.4.1 Sert Kaplamaların Uygulamaları</u>	108
<u>6.4.1.1 Kesici Takımlar</u>	108
<u>6.4.1.2 Diğer Takımlar</u>	108
<u>6.4.1.3 Makine Elemanları</u>	109
<u>6.4.1.4 Erozyon ve Korozyon</u>	110
<u>6.4.1.5 Dekoratif Kaplamalar</u>	111
<u>7 İyon Bombardımanı</u>	
<u>7.1 Giriş</u>	112
<u>7.2 Bombardımanın Yüzey ve Kaplama Büyümesine Etkileri</u>	114
<u>7.3 Bombardımanın Kaplama Özelliklerine Etkileri</u>	116
<u>7.3.1 Kaplama Morfolojisi</u>	116

	<u>Sayfa</u>
7.3.2 Kafes Kusurları	116
7.3.3 Kristalografik Yönlendirme	117
7.3.4 Kaplama Bünyesine Gaz Sıkışması	118
7.3.5 İç Gerilmeler	118
7.3.6 Yapışma	119
7.3.7 Sertlik	119

Dizin

Kitaptaki Terimlerin İngilizce ve Almancaları

1. Yüzey ve Kaplamalar

1.1. Giriş

Yüzey, bir maddenin kendi dışındaki ortamla temasta olan kısmı, çevreyle olan sınırı olarak tanımlanmaktadır. Bir başka deyişle yüzey, maddeyi çevreleyen ve onun geometrisini oluşturan yine maddenin kendisinden meydana gelen bir zarf tabakadır. Maddenin çevreyle olan tüm etkileşimi yüzey üzerinden olmaktadır. Bu etkileşimlerin kiminde malzemenin tümüne mâl olan özellikleri büyük ölçüde yüzey tarafından belirlenmektedir.

Malzemelerin yüzeyi tarafından belirlenen kimi özellikler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Sürtünme ve aşınma özellikleri
- Korozyon davranışları
- Yüzeyle bağımlı mekanik özellikleri (yorulma)
- Dış görünüm ve renkleri
- Optik özellikleri (yansıtma katsayısı vb.)
- Fotoelektrik özellikleri (ışığa reaksiyonları)
- Komşu maddeyle difüzyon özellikleri
- Yapışma özellikleri
- Elektrik kontak özellikleri
- Isıl elektron emisyon özellikleri

Bu özellikler açısından malzemenin davranışı aslında onun yüzeyinin davranışı tarafından belirlenir. Görüldüğü gibi bu tür özelliklerin arzulandığı malzemelerde, malzemenin tümünü iyileştirmek yerine sadece yüzeyini iyileştirmek yeterli olabilmektedir. Buna örnek olarak dış görünüm ve korozyondan korunma amacıyla metal malzemelerin boyanması verilebilir.

Kimi zaman malzemenin yüzeyinden beklenen özellikler açısından malzeme yetersiz kalabilir ve daha yüksek nitelikli başka bir malzemeye gereksinim duyulabilir, bu gibi durumlarda tüm kütleyi iyileştirmek veya değiştirmek yerine sadece yüzeydeki malzemeyi değiştirmek büyük bir kaynak tasarrufu sağlamaktadır. Buna uygun bir örnek altın kaplamalı eşyalardır. Bu tür uygulamada tüm kütlenin altından yapılması yerine sadece yüzeye altın kaplanması önemli derecede malzeme tasarrufu ve ekonomiklik sağlamaktadır.

Kimi durumlarda ise yüzeyden beklenen özellikler malzemenin kütlesinden beklenen özelliklerle tamamen zıt olabilir. Örneğin aşınma dayanımı istenen malzemelerin sert olması

zorunludur ancak sert malzemelerin de kırılmalıkları o derece yüksektir. Dişlilerde bu durum kendini göstermektedir. Aşınma, yüzeye ilgili bir olgu olduğundan malzemenin sadece yüzeyinin sertliğinin artırılması yani sadece yüzeyinin aşınma direncinin yükseltilmesi malzemenin tamamına bu özelliği kazandırmaktadır. İç kısım ise yumuşak bırakılarak kırılma tokluğu yüksek tutulur.

Bazı hallerde ise yüksek nitelikli malzemeyi kütsel olarak üretmek teknolojik veya ekonomik olarak mümkün olmayıp, aynı malzemeyi yüzeye yapıştırmak, kaplamak vb mümkün olabilmektedir. Buna tipik örnek kütle olarak sadece toz metalurjik yolla küçük parçalar halinde üretilebilen sert karbürlerin geniş yüzeyli metallerin üzerine kaplanması verilebilir.

Yukarıda verilen örneklerin tümünde yüzeyde yapılan iyileştirmeler malzemenin tüm kesitinin sadece çok küçük bir oranını tutmaktadır oysa elde edilen iyileşmeler malzeme ömrünü 10-100 kat arttırabilmektedir. Tüm bu örnekler malzemelerin yüzeylerinin iyileştirilmesinin teknolojik ve ekonomik olarak ne denli önemli olduğunu gözler önüne sermektedir.

1.2. Kaplamalar

Yukarıda sayılan yüzey işlemleri içerisinde yüzey üzerine başka bir malzemenin yerleştirilmesiyle elde edilen kaplamalar önemli bir yer tutmaktadır. Verilen örneklerden yüzeyin boyanması, malzeme yüzeyinin organik maddelerle kaplanmasına bir örnektir. Karşı malzemelere yapışma eğilimini zayıflatmak amacıyla metal yüzeylerinin teflon kaplanması da buna örnek olarak verilebilir.

Yüzeylerin kaplanması için değişik yöntemler mevcuttur; bunların başında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle malzemelerin kaplanması gelmektedir. Günümüze kadar bu yöntemlerle malzemelerin kaplanması korozyondan korunma ve dekoratif görüntü kazandırma amaçlarıyla yapılmıştır. Aşınmaya dayanıklı kaplama üretimi için ise sert malzemelerin yüzeye biriktirilmesi gerekmektedir. Bunları elektrokimyasal yollarla üretmek mümkün değildir.

Sert malzemelerin, başka malzemelerin yüzeyleri üzerine kaplanması işlemi için “fiziksel buhar yoğuşturma” (PVD) ya da “kimyasal buhar yoğuşturma” (CVD) tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Fiziksel buhar yoğuşturma işleminde, elde edilen yüksek sıcaklıklı buhar fazı soğuk altlık yüzeyine çarptığında fiziksel olarak yoğuşmaya zorlanmaktadır. Burada yoğuşmayı iten güç, buharın, soğuk altlık yüzeyinde hızla katı sıcaklığına düşürülmesidir.

Kaplama malzemesini buharlaştırarak ya da ortama sıçratarak altlık malzeme yüzeyine yoğuşturulması işlemleri özellikle vakum teknolojisindeki gelişmelerle birlikte ortaya çıkmış ve kullanımını yaygınlaştırmıştır. Sert malzemeler veya bunların bileşenleri çoğu zaman yüksek ergime sıcaklığına sahiptir ve bunları ortam basıncında eritmek dahi zorlu bir işlemdir. Ancak düşük basınçlarda maddelerin ergime sıcaklıkları düşmekte ve buharlaşma sıcaklığı aşağılara çekilmektedir. Buharlaşmanın kolay yapılabilmesinin yanında elde edilen

buharın kaplanmak istenen altlık yüzeyine transferi için de düşük yoğunluklu bir ortama ihtiyaç duyulur. Aksi takdirde buharlaşan parçacıklar atmosfer içindeki gaz parçacıklarıyla çarpışarak ortam içinde yoğunlaşacaklardır. Bu nedenle düşük basınç ya da yüksek vakum bu tür teknikler için bir zorunluluktur.

Kimyasal buhar yoğunlaştırma tekniklerinde ise ortamdaki gazın bileşenlerinden bazıları altlık yüzeyine çarptığında kimyasal reaksiyona uğramakta ve reaksiyon ürünü altlık yüzeyine yoğunlaşmaktadır. Kısacası yoğunlaşma için itici güç kimyasal enerjidir. Bu nedenle kimyasal yoğunlaştırma işlemlerinde yüksek derecede vakuma ihtiyaç duyulmaz.

Kabaca kimyasal yoğunlaştırma işlemlerinin termodinamik denge koşullarında geliştiği buna karşın fiziksel yoğunlaştırma işlemlerinin ise denge dışı koşullarda geliştiği söylenebilir.

Tarihsel gelişim açısından ilk olarak CVD teknikleri öncelikle gelişmiş daha sonraları PVD yöntemleri geliştirilmiştir. Günümüzde sert kaplama üretimi açısından uygulamaya yönelik avantaj ve dezavantajları göz önüne alınarak her iki teknik de kullanım alanı bulabilmektedir.

CVD ve PVD Tekniklerinin Karşılaştırılması:

- PVD teknikleri nispeten düşük sıcaklıklarda yapılan kaplama işlemleridir. Hemen her türlü malzeme, altlık malzemesi olarak kullanılıp kaplanabilir. CVD tekniklerinde öngörülen kimyasal reaksiyonlar için 1000 °C gibi yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Bu nedenle her malzeme altlık malzemesi olarak kullanılamaz.
- CVD tekniklerinde kullanılan gazlar çoğu zaman çevre için zararlıdır, iş güvenliği ve çevre koruması amacıyla ek donanımlara ihtiyaç vardır. PVD teknikleri çevre dostudur.
- Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle CVD donanımlarının yüksek sıcaklıklara dayanıklı, yüksek nitelikli malzemedan yapılması gereklidir. PVD tekniklerinde bu zorunluluk yoktur.
- PVD tekniklerinde yüksek vakumlarda çalışılması gerekmektedir, oysa CVD tekniklerinde çoğu uygulamada yüksek vakuma ihtiyaç duyulmaz; bu sebeple yüksek maliyetli vakum sistemlerine gerek yoktur.
- CVD tekniklerinde kaplama bileşenleri gaz halinde bulunduğundan altlık malzemenin her tarafı üniform bir şekilde kaplanabilir. Büyük altlık malzemelerini hareket ettirmeden kolaylıkla kaplamak mümkündür. PVD tekniklerinde ise kaplama bileşenlerinden en az biri katı haldeki bir kaynaktan veya hedeften sağlandığından malzemenin kaynağa bakan yüzü kaplanır. Üniform bir kaplama elde etmek için altlık malzemesinin kaynak veya hedefe göre hareket ettirilmesi gerekir. Altlık parçası şekillerinin çok farklı olduğu değişik uygulamalar için karmaşık altlık hareketi mekanizmalarına ihtiyaç duyulur.

1.3. Sert Kaplama Kullanım Alanları

Sert kaplamalar adından da anlaşılacağı gibi yüksek sertlik değerlerine sahiptir. Ancak yüksek sertlikleri yanında dekoratif renkleri, kimyasal kararlılıkları nedeniyle de tercih

edilmektedirler. Şekil 1.1’de sert kaplamaların dekoratif uygulamalarına örnekler verilmiştir. Bu uygulamalarda çekici renklerinin yanında zamanla oksitlenerek renklerini yitirmemeleri, kolayca izilmemeleri ve aŐınmamaları gibi özellikleri bu tür kaplamaların tercih edilmesinin başlıca sebepleridir; ayrıca bu tür kaplamaların üretim tekniklerinin özellikle fiziksel buhar yoğuşturma yöntemlerinin geleneksel kaplama yöntemlerine kıyasla çevreye çok az zarar veren yöntemler olması da bir başka tercih sebebidir.



Şekil 1.1 Sert kaplamaların bazı dekoratif uygulamaları.

Dekoratif uygulamaların yanında optik özellikleri nedeniyle yansıtıcı aynalarda da kullanılmaktadırlar.

Özellikle metalik sert kaplamaların elektrik iletkenliklerinin çok iyi olması, buna karşın yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılıklarını korumaları ve yabancı atomların difüzyonunu engellemeleri nedeniyle elektronik sanayinde difüzyon bariyeri olarak kullanıldıkları uygulamalar oldukça fazladır. Örneğin yarı iletken elektronik parçalarda yarı iletken tabaka ile metal tabaka arasında kullanılan sert kaplamalar yüksek çalışma sıcaklıklarında zamanla metalden yarı iletkene ve yarı iletkenden metale difüzyonu önleyerek elektronik parçaların ömrünün uzatılabilmesini sağlamaktadır.



Şekil 1.2 Sert kaplamaların uygulandığı kesici takımlara rnekler. (Nouval Comp.)



Şekil 1.3 TiN kaplanmış bir diz implantı.(Tecvac Ltd.)

Yukarıda sayılan tüm bu uygulamaların yanında özellikle aşınma dayanımı açısından bu tür kaplamalar talaşlı ve talaşsız şekillendirme takımlarında yaygın kullanım alanı bulmuştur. Sert kaplamalar kesici takımlarda oldukça yüksek ömür artışına sebep olmakta, ayrıca kesme hızlarının yükseltilmesi veya soğutma sıvısı kullanımının ortadan kaldırılması gibi avantajları sayesinde talaşlı şekillendirme işleminin verimliliğini yükseltmektedir.

Şekil 1.2’de sert kaplamaların kesici takımlardaki uygulama örnekleri gösterilmektedir. Kesici takımların yanında şekillendirme takımlarında da sert kaplama uygulamalarıyla takım ömrünü ekonomik olarak uzatmak mümkün olmaktadır.

Sert kaplamalarla malzemelerin aşınma özelliklerinin iyileştirilmesi sadece takım malzemeleriyle sınırlı olmayıp konstrüksiyon elemanlarında da kaplama uygulamaları hızla artmaktadır. Hatta bu tür uygulamalar sadece makine sanayii ile sınırlı değildir (Şekil 1.3).

Günümüzde bir yandan kaplama tekniklerindeki gelişmeler, diğer yandan kaplama malzemelerindeki yenilikler sert kaplamaların kullanım alanlarını hızla yaygınlaştırmaktadır. Bunun yanında sert kaplamalar ve kaplama teknikleri hakkındaki bilgi birikimi arttıkça ve yayıldıkça yeni uygulama sahalarının ortaya çıkması kaplama kullanımındaki hızlı artışın bir başka sebebidir.

2. Vakum ve Plazma

2.1. Giriş

Düşük basınçlarda gerçekleştirilen ve çoğu zaman bir plazma oluşumu ile desteklenen sert kaplama teknikleri çok farklı fiziksel olayların aynı anda gerçekleştiği karmaşık bir oluşumdur. Bu nedenle sert kaplama teknikleri konusunda çalışan kişilerin aynı zamanda plazma fiziği, plazma kimyası, katı hal fiziği gibi ve vakum teknikleri gibi konularda bilgi sahibi olması gereklidir. Her biri kendi başına kapsamlı birer dal olan bu alanların hepsinde birden derinlemesine bilgi sahibi olmak güç olmakla birlikte bu bölümde malzemecilere sert kaplama tekniklerinin anlaşılması için vakum ve plazma oluşumuyla ilgili bazı temel prensipler tanıtılmaya çalışılacaktır.

2.2. Vakum

“Vakum” sözcüğü gaz ortamlarda atmosfer basıncından daha düşük basınçların söz konusu olduğu durumları ifade etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bir başka anlatımla vakum, ortamda, normal atmosfer basıncında bulunması gerekenden daha az gaz parçacığının bulunduğu durumdur. Vakum fiziksel olarak çok geniş bir aralıktaki basınç değerlerini içeren ve farklı fiziksel oluşumlarla ortaya çıkabilen bir durumdur. Pek çok fiziksel ve kimyasal reaksiyonda basınç önemli bir role sahip olduğundan teknik uygulamalarda reaksiyonların istenilen yönlerde geliştirilebilmesi için vakum ortamına başvurulması sıkça karşılaşılan bir yöntemdir. Sert kaplamaların üretim tekniğinde de düşük basınçlarda çalışılması ileride açıklanacak kaplama tekniklerinin gerçekleştirilebilmesi için zorunludur. Tüm bu teknikler için vakum işleminin gerçekleştirilmesi kilit role sahiptir ve elde edilecek vakumun kalitesi doğrudan doğruya elde edilecek kaplamanın kalitesine etki etmektedir.

Gaz Kanunları

Yoğunluğu azaltılmış bir gaz ortamda fiziksel oluşumların gelişimi klasik kinetik gaz kanunları çerçevesinde meydana gelmektedir. Kinetik gaz kanunları ortamın sıcaklığı ve hacmi gibi dış parametreler ve sistemin basıncı ve gazın bileşenleri gibi parametreler arasındaki ilişkileri ortaya koymaktadır. Yoğunluğu azaltılmış bir gaz ortamda gaz parçacıkları arasındaki kuvvetler ve bu parçacıkların hacimleri bulunulan kap hacmine kıyasla ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan, ideal gaz kanunlarından yararlanılabilir. Termodinamik olarak denge halindeki bir sistemde, bir başka anlatımla toplam hacim içinde sıcaklık ve basıncın her noktada aynı olduğu bir durumda ideal gazlar için

$$pV = NkT \quad (2.1)$$

eşitliği söz konusudur; eşitlikte p : Basınç, V : Hacim, N : Parçacık sayısı, T : Sıcaklık ve k : Boltzman sabitidir ($k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). Gaz parçacıklarının elementer hareketlerinin matematiksel tanımı parçacık yoğunluğu, ortalama ısıl hızları, hacimsel çarpışma oranı, cidar çarpışma oranı ve gaz parçacıklarının ortalama serbest yolları kullanılarak yapılabilir. Parçacık yoğunluğu n toplam parçacık sayısının toplam hacme oranı olarak ifade edilmektedir:

$$n = \frac{N}{V} \quad (2.2)$$

parçacık yoğunluğunun bir diğer tanımı ise:

$$n = \frac{\varphi}{m_0} \quad (2.3)$$

şeklinde olup, burada φ gazın kütlesi ve m_0 ortalama gaz parçacık kütlesidir.

Makroölçekte durağan bir ideal gaz içindeki gaz parçacıklarının ortalama hızı \bar{v} , doğrudan gazın sıcaklığıyla bağlantılı olup,

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m_0\pi}} \quad (2.4)$$

olarak ifade edilebilir. Buna karşın gaz parçacıklarının cidara çarpma oranı v_A ise basınçla doğru orantılıdır. Bu değer gaz hacmini sınırlayan cidara birim zamanda birim alanda kaç adet gaz parçacığının çarptığını göstermektedir.

$$v_A = \frac{P}{\sqrt{2\pi m_0 k T}} \quad (2.5)$$

Gaz kütlesi içinde çarpışma oranı v_v doğrudan doğruya parçacıkların yarı çaplarının bir fonksiyonudur. Kütle içi çarpışma oranı bir parçacığın birim zamanda uğradığı çarpışma sayısını ifade etmektedir ve

$$v_v = \sqrt{2} \pi n \bar{v} (r_1 + r_2)^2 \quad (2.6)$$

eşitliğiyle hesaplanabilir. Eşitlikteki r_1 ve r_2 çarpışan parçacıkların yarı çaplarıdır. Uygulamalarda büyük bir öneme sahip olan ortalama serbest yol λ

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi p (r_1 + r_2)^2} \quad (2.7)$$

eşitliğiyle hesaplanabilmektedir. Ortalama serbest yol tanımının fiziksel ifadesi bir parçacığın iki çarpışma arasında kat ettiği uzaklık olarak yapılmaktadır. Uygulamada öneme sahip bir diğer durum ise durağan bir gaz ortam içerisinde hareket eden yüksek hızlı parçacığın serbest yoludur. Bu durumda ortalama serbest yol

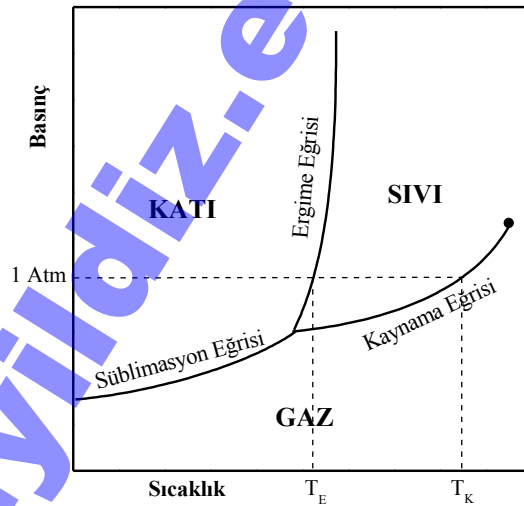
$$\lambda = \frac{kT}{\pi p (r_1 + r_2)^2} \quad (2.8)$$

olarak basitleştirilebilir. Yukarıda fiziksel anlamları verilen kavramların sayısal değerlerinin ortaya konması ile bir vakum ortamının genel karakteri tarif edilebilir.

2.2.1. Sert Kaplama Tekniklerinde Vakum

Şekil 2.1’de verilen saf bir maddenin denge diyagramı incelendiğinde kaplama işlemlerinde düşük basınçlara bir başka deyişle vakuma neden ihtiyaç duyulduğu rahatlıkla anlaşılabilir. Ortam basıncında katı bir madde ısıtıldığında bu malzeme ergime sıcaklığında (TE) sıvı hale geçecektir. Pek çok metal malzeme için bu değer teknolojik uygulanabilirlik açısından yüksek değerlerdir. Aynı malzemenin kaynarak buharlaşması ise çok daha yüksek sıcaklıkları gerektirir. Örneğin saf titanyumu eritmek için normal ortam koşullarında 1660 °C’ye ısıtılması gereklidir. Buharlaşması içinse çok daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gereklidir ki bu teknolojik ve ekonomik açıdan oldukça zordur. Bu işlem gerçekleştirilse dahi elde edilebilecek buharlaşma hızları kaplama yapmayı sağlayabilecek ekonomik yoğunlaşma hızlarının çok uzağındadır.

Oysa aynı diyagramdan saf maddelerin basınç düştükçe ergime ve kaynama sıcaklıklarının düştüğü görülebilmektedir. Normal atmosfer koşullarında 1660 °C’de ergiyen Ti yeterli düşük basınç sağlandığında bu sıcaklıkta rahatlıkla yüksek hızlarda buharlaştırılabilir.



Şekil 2.1 Saf bir maddenin denge diyagramı.

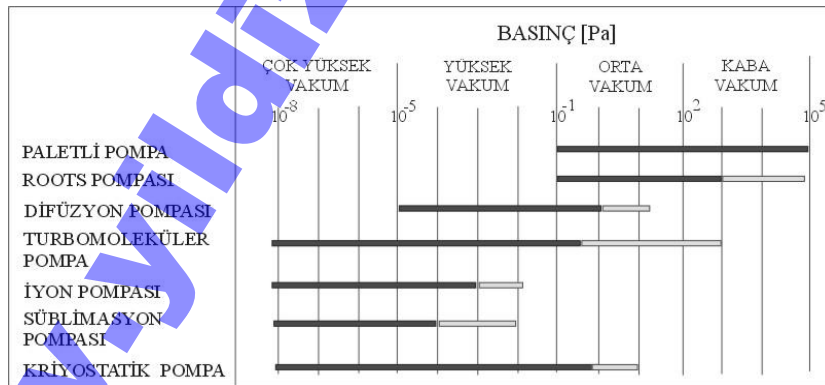
Düşük basınç sadece buharlaşmayı kolaylaştırmanın ötesinde buharlaşan parçacıkların enerjilerini yitirmeden uzun mesafeler kat edebilmesi için de gereklidir. Normal koşullarda yüzeyden buharlaşan parçacıklar ortamdaki diğer parçacıklarla çarpışarak enerjilerini çok kısa mesafeler içinde yitirerek yeniden yoğunlaşmaktadır. Yüksek vakumlu ortamlarda ise buharlaşan parçacıklar çok uzun süre çarpışmadan yani enerji kaybetmeden hareket edebildiklerinden kaplama tekniklerine uygun mesafelerde hareket edebilmektedir. Tüm bu sebepler özellikle

kaplama işlemlerinde katı haldeki bir malzemenin fiziksel olarak buharlaştırılması veya sıçratılması esasına dayalı yöntemlerde orta ve yüksek vakuma ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

Sert kaplamaların üretim ortamlarında kaplamayı oluşturan bileşenlerin buharları, reaktif kaplamalarda bileşenlerin gaz olarak ortamda bulunması ve ayrıca prosesi desteklemeye dayalı çalışma gazlarının ortama beslenmesi ile oluşan gaz karışımı bir atmosfer söz konusudur. Kaplamanın buharı ve reaktif gazlar kaplama oluşturmaya yönelik gaz molekülleri ve kısmen iyonlardan oluşan gaz parçacıklarıdır. Çalışma gazı ise buharlaşmayı ve yoğunlaşmayı iyileştirmek amacıyla kullanılan çoğu zaman asal bir gazdır. Bunların dışında kaplama atmosferi içinde kaplama kamarasından tamamen atılmayan artık gazlar da mevcuttur. Bu atmosferde zamanla oluşacak değişimlerin ortadan kaldırılması ve kaplama atmosferinin düzenli olarak korunabilmesi için de sistemin sürekli olarak vakumu gerekmektedir.

2.2.2. Vakum Pompaları

Kapalı bir kapta vakum elde etmek için ortamdaki gaz parçacıklarının sistemden uzaklaştırılması veya bir katı yüzeye bağlanması gerekmektedir. Her iki durumda da vakum işleminin zamana bağlı gelişimini etkileyen gaz akışı oluşumları mevcuttur. Sistemin vakum uygulamasıyla boşaltılmasında kaplama kamarası ile vakum pompası arasındaki bağlantı elemanları akımı zorlaştırıcı bir role sahiptir. Bu zorlaştırıcı etkiye sistemin akış direnci adı verilmektedir. Bu kavramın tersi ise sistemin iletkenliği olarak anılır. Bir sistemin iki ucu arasındaki basınç farkı, sistemin akış direnci ya da iletkenliği ve sistemden geçen gaz akımı arasında elektroteknikte kullanılan “ohm” kuralına benzer bir bağıntı vardır.



Şekil 2.2 Vakum pompalarının türlerine göre elde edilebilecek basınç aralıkları.

Bir bağlantı elemanının akım direnci, bu elemanın geometrik şeklinin dışında basınçla, bir başka anlatımla içinden akan gaz moleküllerinin ortalama serbest yollarıyla yakın ilişkilidir. Akış kinetiği açısından laminer veya turbülanslı akış dışında vakum ortamında “Moleküler Akış” olarak adlandırılan bir akış rejimi daha ortaya çıkmaktadır. Belirli koşullar altında

hangi akış rejiminin etkin olacağına ilişkin ana kriter gaz parçacıklarının ortalama serbest yolunun bağlantı elemanının çapına oranıdır. Bu oranın değeri 1'den oldukça küçükse gazın kendi içindeki moleküller arası sürtünme prosesleri hakimdir ve akış laminar veya turbülanslı olabilmektedir. Ancak eğer oran 1'den büyükse çepere çarpma mekanizması ağırlık kazanmakta ve moleküler akış ortaya çıkmaktadır. Akış rejimlerinin birinden diğerine geçişte her iki mekanizmanın birlikte hakim olduğu bölge ise geçiş bölgesi olarak bilinmektedir.

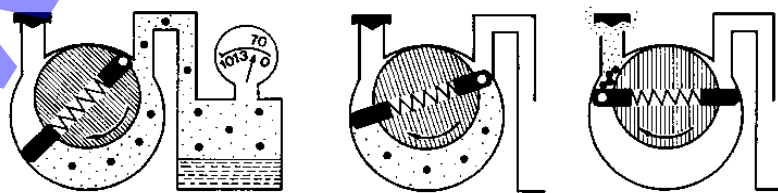
Vakum ortamı ulaşılabilecek düzeneklerin kapasitelerine göre kaba vakum, orta vakum, yüksek vakum ve çok yüksek vakum olmak üzere dört ana bölgeye ayrılmaktadır.

Ortam içerisindeki gazın ortamdan uzaklaştırılmak için emilmesi değişik fiziksel prensiplere göre çalışan vakum pompaları aracılığıyla yapılmaktadır. Bu pompaların pek çoğu değişik basınç aralıklarında etkili olabilmektedir. Vakum pompaları genel olarak o pompa ile inilebilecek en düşük basınç değerleri ve birim zamanda ortamdaki emebilecekleri gaz miktarı ile karakterize edilirler.

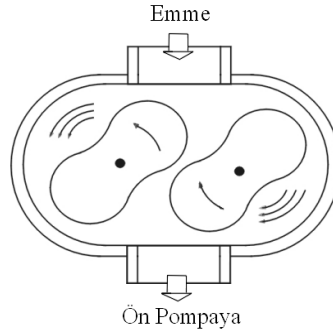
Şekil 2.2'de vakum eldesinde yaygın olarak kullanılan pompa türleriyle elde edilebilecek basınç aralıkları gösterilmiştir. Genel olarak vakum pompaları çalışma prensipleri ve elde edilecek en düşük basınç değerlerine göre sınıflanırlar. Transport veya aktarma tarzı pompalamada ortam içindeki gaz parçacıkları yüksek basınçlı bölgeden daha düşük basınçlı vakum bölgesine emilerek aktarırlar. Emme-basma pompalarda hacmi sürekli değişen bir bölme vakum kamarasına bağlanır. Bölmenin hacmi büyürken kamaradan gaz parçacıkları bu bölmeye doğru emilir, ardından vakum kamarasıyla bağlantı kapatılarak bölmenin hacmi sıkıştırılarak küçültülür ve bu sırada içerideki gaz bir boşaltma deliğinden dışarı atılır. Bu tür pompaların en önemli temsilcileri paletli pompalar, döner pistonlu (roots) pompalar ve sıvı halkalı pompalardır.

Şekil 2.3'te paletli pompaların çalışma mekanizması gösterilmektedir. Paletli pompalarda paletin dönme hareketiyle birlikte önce vakum kamarasıyla bağlantı kurularak ortamdaki gazların pompaya aktarımı sağlanmakta ardından vakum kamarasıyla bağlantı kesilerek pompa içinde kalan gaz parçacıkları daha küçük bir hacme sıkıştırılmaktadır, son adımda ise çıkış vanası açılarak sıkıştırılan gazlar dışarı atılmaktadır.

Döner pistonlu roots pompası ise birbirine ters yönde dönen iki adet sekiz şeklindeki pistonla oluşmaktadır (Şekil 2.4). Pistonlar ile pompa duvarı arasında sıkışan gaz, pistonların dönmesi ile çıkıştan dışarıya veya ön pompaya aktarılarak vakum işlemi gerçekleştirilir.



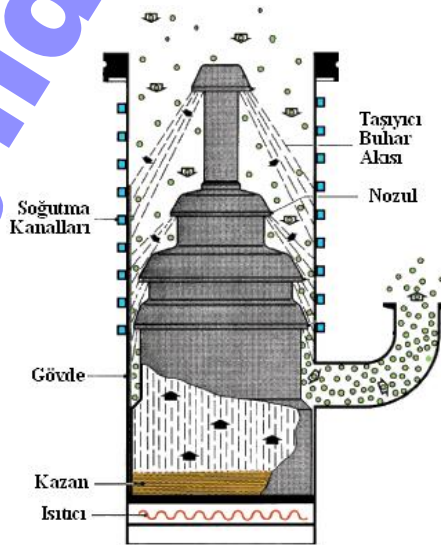
Şekil 2.3 Paletli pompanın şematik resmi ve çalışma evreleri.



Şekil 2.4 Bir Roots pompanın şematik resmi.

Paletli pompalarla uygun çalışma basınçlarında 1-10 m³/h emme güçlerine ulaşılabilir. Döner pistonlu roots pompalarda emme gücü çalışma basıncına göre 10³-10⁴ m³/h kadardır. Emme-Basma pompalar kaplama tekniklerinde çoğunlukla ön pompa olarak kullanılmaktadır. Düşen basınçla birlikte ortamdaki gaz parçacıklarının birbirleriyle çarpışmaları gittikçe azaldığından hacim değişimi esasına dayalı emme basma pompaların etkinliği gittikçe azalır. Daha düşük basınçlarda gaz moleküllerinin çeperlere tutunma etkisi ön plana çıkmaktadır.

Boşaltma işleminin taşıyıcı bir sıvı veya gazla yapıldığı pompa türlerinin en önemlisi ise difüzyon pompalarıdır (Şekil 2.5). Bu pompalarda taşıyıcı ortam olarak ısıtılarak buharlaştırılan özel bir yağ veya cıva gibi ağır bir metalin buharı kullanılır. Vakum işlemi ortamdaki gaz parçacıklarının taşıyıcı gaz içinde çözünerek ya da parçacıkların buhar akımına kapılarak akan buharla birlikte ortamdan dışarı alınması esasına dayanmaktadır. Ön pompa tarafından emilen taşıyıcı buhar dışarıya alındıktan sonra üzerindeki vakum azaltılarak ve soğutulurak bünyesindeki gazlar ortama bırakılır ve taşıyıcı yeniden buharlaştırılmak üzere pompaya gönderilir.



Şekil 2.5 Difüzyon pompasının prensip şeması.

Difüzyon pompasıyla 10^{-5} Pa basınçlara kadar inilmesi mümkün olup, bu basınçlarda 10^3 - 10^4 m³/h emme güçlerinde çalışılmaktadır.

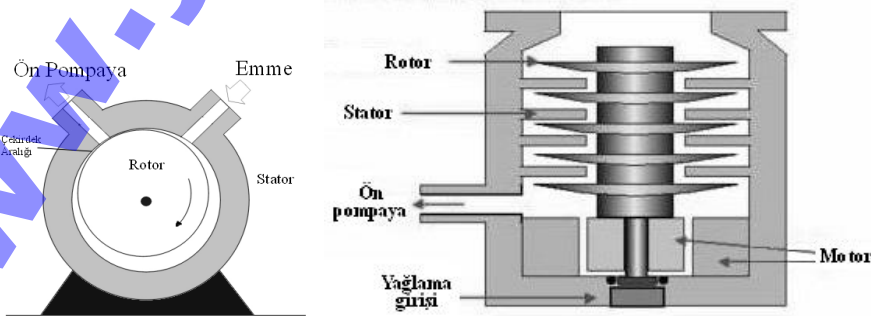
Vakum kaplama teknikleri özellikle difüzyon pompalarının yaygınlaşmasıyla birlikte önemli bir gelişme hızı sergilemişlerdir. Bu pompaların en önemli dezavantajı vakum ortamına bir miktar da olsa taşıyıcı gazın buharının karışabilmesidir; ancak sert kaplamalar açısından bu durum pek çok uygulamada sorun olmamaktadır.

Yüksek vakum aşamalarında kullanılabilen bir diğer pompa türü ise moleküler ve turbomoleküler pompalardır. Bu pompaların çalışma prensibi ortamdaki parçacıkların çeperlere çarpması ve kısa süreli tutunması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde difüzyon pompasındaki uygulamanın tersine gaz parçacıkları taşıyıcı bir buhar yüzeyi ile tutmak yerine onları yüksek hızla dönen silindir yüzeyine çarpıtılarak basma yönüne doğru hızlandırmak esastır.

Şekil 2.6'da moleküler ve turbomoleküler pompaların prensip şemaları verilmiştir. Yüksek hızla dönen rotor yüzeyine çarpan gaz parçacıkları basma yönüne doğru hızlandırılmakta ve buradan dışarı atılmaktadır. Rotorun çeper hızı mümkün olduğunca ortamdaki atılacak moleküllerin ısı hızına yakın olmalıdır. Bunu sağlayabilmek için 30.000-90.000 dev/dk gibi yüksek devirlerde çalışılmaktadır. Uygulamada yaygın kabul gören turbomoleküler pompalar ise art arda bağlanmış moleküler pompalardan oluşmaktadır. Bu pompalarla 10^4 - 10^5 m³/h emme güçlerinde çalışılabilmektedir.

Moleküler ve turbomoleküler pompaların difüzyon pompalarına kıyasla en büyük avantajı ortama taşıyıcı gaz parçacıklarının karışmamasıdır. Ancak maliyetleri yüksek, mekanik ömürleri kısadır. Günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte bu tür pompalar gittikçe ucuzlamakta ve kullanımdaki payını arttırmaktadır.

Vakum kaplama teknikleri açısından yüksek vakum değerlerinde çalışması yeterli olmaktadır. Ancak kimi uygulamalarda çok yüksek vakum bölgelerine ulaşmak gerekmektedir. Bu derece yüksek vakumlar için süblimasyon pompası veya kriyostatik pompalar gibi katı yüzeyine tutunmalı pompa türlerine ihtiyaç vardır. Ancak sert kaplama üretiminde kullanılmadıklarından bu tür pompalardan burada bahsedilmeyecektir.



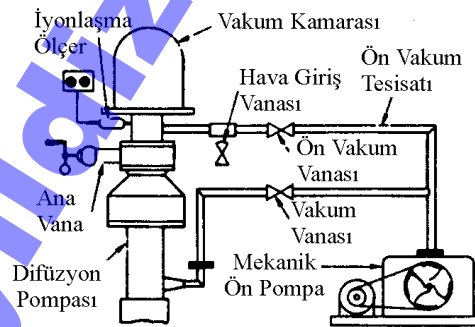
Şekil 2.6 Moleküler pompa (solda) ve çok sayıda moleküler pompanın art arda bağlanmasıyla elde edilen turbomoleküler pompa (sağda).

2.2.3. Vakum Sistemleri

Plazma destekli kaplama sistemleri ile üretilen sert kaplamaların büyük bir bölümünde kaplama reaktif yoğunlaştırma işlemiyle oluşturulmaktadır. Bu yöntemlerde çalışma ortamı basıncı 10^{-2} -1 Pa arasında değişmektedir. Mümkün olduğunca kaliteli bir kaplama elde etmek için kaplama işlemi öncesi sistemdeki oksijen ve vakum pompası yağından gelen parçacıklarının ortamdaki atılması gerekmektedir. Bu amaçla vakum sistemleri normal çalışma basıncının en az 10^{-2} kat altına inebilecek şekilde tasarlanmalıdır. Ayrıca vakum sistemleri her seferinde sabit ve aynı çalışma gazı basıncını sağlayacak şekilde planlanmalı, pompalama süresi, maliyet ve ilgili kaplama tekniğinin ihtiyaçları da göz önünde tutularak uygun vakum pompası kombinasyonları seçilmelidir.

Vakum altında yapılacak kaplama işlemlerinin hepsinde ön vakum ve çalışma basıncı koşullarının sağlanabilmesi için çok kademeli pompalama ünitelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür vakum sistemleri başlıca bir veya daha fazla mekanik ön pompadan ve bir ana pompadan oluşur. Ana pompa olarak çoğu sistemde tercihli olarak difüzyon pompaları kullanılmaktadır. Oksijen içeren ve yağı ayrıştıran işlem gazlarının kullanılması halinde ana pompa olarak difüzyon pompası yerine turbomoleküler pompa kullanımı zorunlu hale gelmektedir. Özellikle son yıllarda manyetik alanda sıçratma ünitelerinde ana pompa olarak turbomoleküler pompa kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır.

Ön ve ana pompalar istendiğinde bağlantıları açılıp kapanabilecek şekilde uygun donanımlarla arka arkaya kaplama kamarasına bağlanırlar. Tek kaplama kamarasından oluşan kaplama sistemlerinde ön ve ana pompanın kaplama kamarasına bağlanması hemen hemen her zaman Şekil 2.7'deki gibi olmaktadır [2.1]. Şekil 2.7'de tek kaplama kamaralı laboratuvar tipi küçük bir buharlaştırma sistemi gösterilmektedir.



Şekil 2.7 Laboratuvar tipi bir kaplama ünitesinde ön ve ana pompaların vakum kamarasına bağlantısı.

Vakum sistemlerinde ön vakum amacıyla paletli ve roots pompaların seri halde bağlanarak çalıştırılması ön vakum süresini önemli ölçüde kısaltmaktadır. Ayrıca roots pompaların ulaşabildikleri basınç değerleri 10^3 - 10^2 Pa aralığında olup, pek çok sert kaplama tekniğinde proses basıncı da bu aralıkta bulunmaktadır. Bu nedenle bu tür sistemlerde ön vakum aşamasında ön ve ardından ana pompa çalıştırılarak kaplama kamarasının ön boşaltması

yapılıp kaplama işlemine geçildikten sonra ana vakum pompası kapatılabilmektedir; hatta bu tarz ön pompalara sahip kimi sistemlerde ekonomiklik amacıyla ana pompa konulmamaktadır.

Endüstriyel uygulamalarda kullanılacak vakum sistemleri 10-30 dakikalık bir vakum işlemi ile basıncı ön boşaltma basıncına indirebilecek şekilde tasarlanırlar. Vakum işlemi ön pompanın çalıştırılması ile başlar, bu sırada ön vakum vanası açık diğer vanalar kapalıdır (Şekil 2.7). Kamara içindeki basınç ana pompanın çalışabileceği aralığa indikten sonra ana pompa çalıştırılarak ana vana ve vakum vanası açılarak ön vakum vanası kapatılır. Endüstriyel ünitelerde kaplama sistemi vanaları ve pompaları kamara içindeki basıncı kontrol ederek otomatik olarak devreye alabilecek şekilde otomatikleştirilmiştir.

Ön pompanın vakum kamarasına bağlantısı açılırken sistem içerisinde şiddetli gaz turbülansı olmamasına dikkat edilmelidir; aksi takdirde kamara içerisindeki toz ve diğer parçacıklar kaplanacak altlık yüzeyi üzerine yapışarak yüzeyin kirlenmesine sebep olabilirler. Böyle bir oluşuma sebep vermemek için emiş gücü ayarlanabilir bir bağlantı sistemi kullanılmasında fayda vardır. Vakum sistemindeki kirliliklerin kaplama kamarasına girişini azaltmak amacıyla kamaraya bağlantılar dik olarak değil, cidarlara teğet olarak yapılmalıdır.

Sonuç olarak sert kaplama üretilecek bir kaplama ünitesi için vakum sistemi tasarımında dikkate alınacak kıstaslar aşığıdaki gibi özetlenebilir:

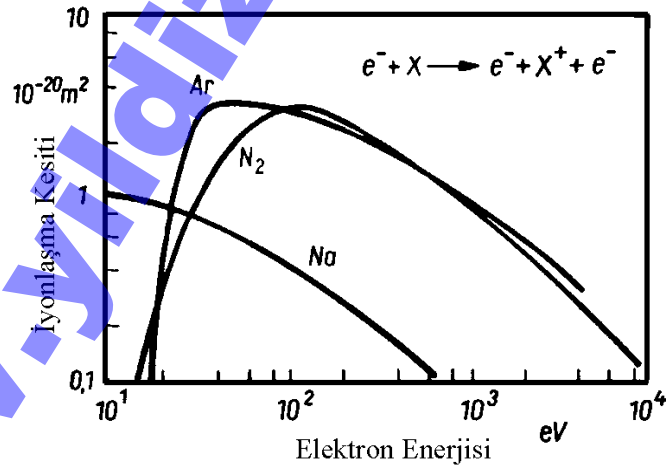
- Vakum süresi
- Kaplama işlemi sırasındaki gaz akış koşullarında pompanın kararlı çalışması
- Temizleme ve bakım kolaylığı
- Enerji tüketimi
- Pompalama işlemi sürecinin otomasyona uygunluğu
- Pompa yağının atık gazdaki oranı.

2.3. Plazma

Plazma iyonlaşmış gazlar için kullanılan terim olup, ilk kez 1920'lerde I. Langmuir tarafından kullanılmıştır. Yunanca kökenli olan bu sözcük pelte veya jöle anlamına gelmektedir. Langmuir'un çalışmaları esnasında civa gazı ile elde ettiği ark türü elektriksel boşalmalarda iyonların camdan yapılmış vakum kamarasında cama nüfuz ederek pelteleşmeye benzer bir görüntü ortaya çıkarmasından dolayı elde edilen bu yeni oluşuma "Plazma" ismi verilmiştir [2.2]. Temel fizikte katı bir maddenin sürekli olarak ısıtılması durumunda madde önce sıvı ve daha sonra gaz haline geçtiği bilinmektedir; ancak ısıtma işlemine devam edildiğinde gaz moleküllerinin birbirlerine çarpışmaları şiddetlenmekte ve iyonlaşma işlemi yani plazma hali ortaya çıkmaktadır. Maddenin plazma hali çoğu zaman maddenin dördüncü hali olarak adlandırılmaktadır. Isıtma yoluyla bir gazın iyonlaştırılması fiziksel olarak mümkün olabilmekle birlikte uygulama açısından zordur. Benzeri bir iyonlaşma işlemi düşük basınçlı gazlarda elektriksel boşalmalarla ortaya çıkan plazmadır.

Gaz ortamda elektrik boşalması, gaz ya da buhar ortamda elektrik akımının serbestçe hareket eden elektronlar ve iyonlar tarafından taşınması durumudur. Gaz ortamda elektriksel boşalma işlemi yük taşıyıcı parçacıkların üretilmesi, yük taşıyıcıların elektrik alanında hareketleri ve yük taşıyıcıların birbirlerini nötrlemesi gibi çok karmaşık oluşumları kapsayan bir durumdur. Gaz ortamda elektriksel boşalma esnasında gaz molekülleri, iyonlar, serbest elektronlar ve nötr parçacıklardan oluşan bir karışım söz konusudur.

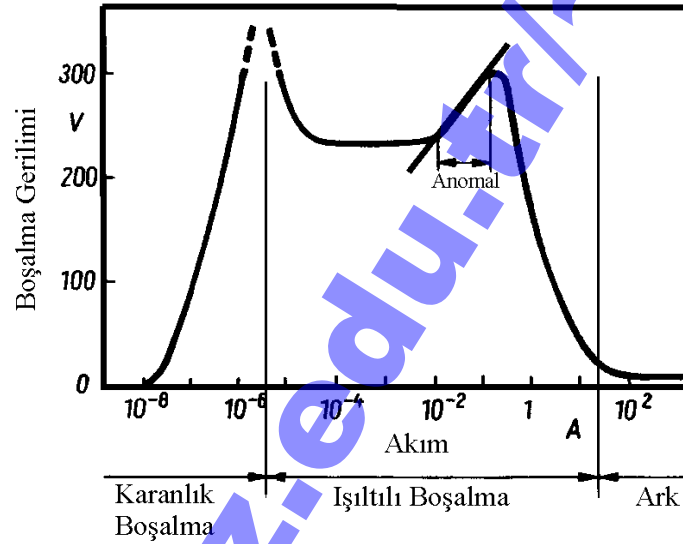
Serbest elektrik yük taşıyıcısı üretmenin en etkili ve en önemli mekanizması nötral parçacıkların ivmelendirilmiş elektronlarla inelastik olarak çarpıştırılmasıyla iyonlaştırılmasıdır [2.3]. En etkili iyonlaşma mekanizması bu olmakla birlikte bir iyonlaşma işleminde ikincil mekanizmalar da iyonlaşma prosesine katkıda bulunmaktadır. İvmelenmiş iyonların atomlarla çarpışması sonucu iyonlaşma, yüksek enerjili fotonların atomlardan elektron koparmasıyla iyonlaşma, ısı enerjisi ile atomdan elektron kopması sonucu iyonlaşma mekanizmaları ikincil iyonlaşma prosesleri arasında sayılabilir. Klasik mekanik yaklaşımlardan yola çıkılarak elektronların gaz ortamdaki parçacıklarla çarpışmalarının sayısal değerlerini belirlemek için “etkileşim kesiti” kavramı tanımlanmıştır. Bu kesit, iyonlaşma kesiti olarak da tanımlanıp deneysel olarak büyüklüğünün belirlenmesi mümkündür. İyonlaşma kesitinin büyüklüğü gazın türüne, çarpışma sonucu ortaya çıkan ürüne ve çarpan elektronların enerjilerine yakından bağlıdır. Şekil 2.8’de yaygın olarak kullanılan bazı gazların iyonlaşma kesitlerinin elektron enerjisi ve gaz türüne bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmiştir [2.4]. Bu diyagramdan, belirli bir elektron enerjisinin altında iyonlaşmanın olmadığı görülmektedir. Bu eşik değeri her gaz için karakteristiktir. Ayrıca her gaz için iyonlaşmanın bir maksimumdan geçtiği görülmektedir. Bu değer pek çok gaz için yaklaşık 100 eV civarındadır.



Şekil 2.8 İyonlaşma Kesitinin atom ve molekül halindeki değişik gazlar için elektron enerjisine bağlı olarak değişimi.

Elektronların enerji kazanarak ivmelenmesi için gerekli olan elektrik alan bir güç kaynağı ünitesi ile dışarıdan beslenmektedir. Elektrik alanın yeterince şiddetli olması ve ortamda

yeterince nötr parçacık bulunması halinde iyonlaşma işlemiyle enerjilerini yitiren ve yavaşlayan serbest elektronlar veya iyonlaşmayla açığa çıkan yeni serbest elektronlar yeniden enerji kazanarak ivmelenebilirler. Ayrıca bu oluşumlar esnasında yük taşıyıcı elektronlarla iyonların birbirlerini nötrleme işlemleri de gaz ortam içerisinde veya yük taşıyıcıların katı yüzeylere çarpmasıyla kendiliğinden meydana gelmektedir. İyonlaşma işleminin, yük taşıyıcıların kendilerini nötrleme prosesinden baskın olması durumunda elde edilen elektriksel boşalma sürekli bir şekilde devam edecektir; bu tarz boşalmalar “kararlı” elektriksel boşalma olarak tanımlanmaktadır. Kararlı boşalma, iyon bombardımanı sonucu katottan ikincil elektronların yayıldığı ve bunların yeniden iyonlaşmaya sebep olduğu durumlarda da karşılaşılan bir oluşumdur. Eğer elektriksel boşalmanın devamlılığını sağlayabilmek için sisteme dışarıdan ilave elektron sağlanması gerekiyorsa elde edilen elektriksel boşalma “kararsız” bir boşalmadır.



Şekil 2.9 Gaz ortamda elektriksel boşalmada Akım-Gerilim Karakteristiği.

Bir gaz ortamın yük taşıyıcı parçacık içeriği o ortamın Akım-Gerilim Karakteristik diyagramıyla belirlenebilir. Yük taşıyıcı konsantrasyonunu etkileyen sistem içi parametrelerin başında basınç, elektrik alan şiddeti ve akım yoğunluğu gelmektedir. Şekil 2.9'da gaz ortamda gerilim ve akımın karakteristik değişimi ve buna bağlı olarak ortaya çıkabilecek değişik elektriksel boşalma türleri gösterilmiştir. Şekil 2.10'da ise akım ve gerilime ek olarak basınca bağlı ortaya çıkacak değişik elektriksel boşalma türlerinin oluşum aralıkları gösterilmektedir. Her iki şekildeki diyagram da şematik olup, eksenlerin nitel değerleri gaz türüne göre büyük farklılıklar gösterebilmektedir.

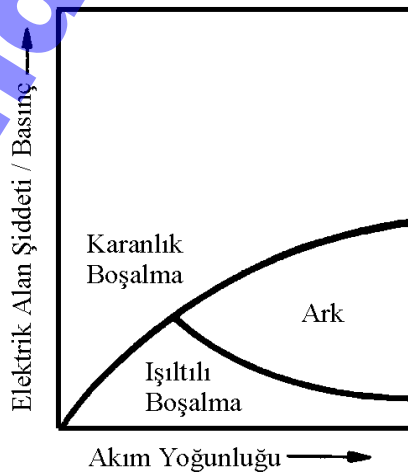
Plazma fiziğindeki benzerlik kuralı, aynı türde ve geometrik olarak benzer şekle sahip fakat farklı boyutlardaki gaz boşalmalarının karşılaştırılmasına olanak vermektedir. Aynı gaz için eşit sıcaklık ve elektrot malzemesi koşullarında ve aynı akım-gerilim değerlerinde yaklaşık olarak şu ilişkiler söz konusudur:

$$x.p = c, x.E = c \text{ ve } E/p = c \quad (2.9)$$

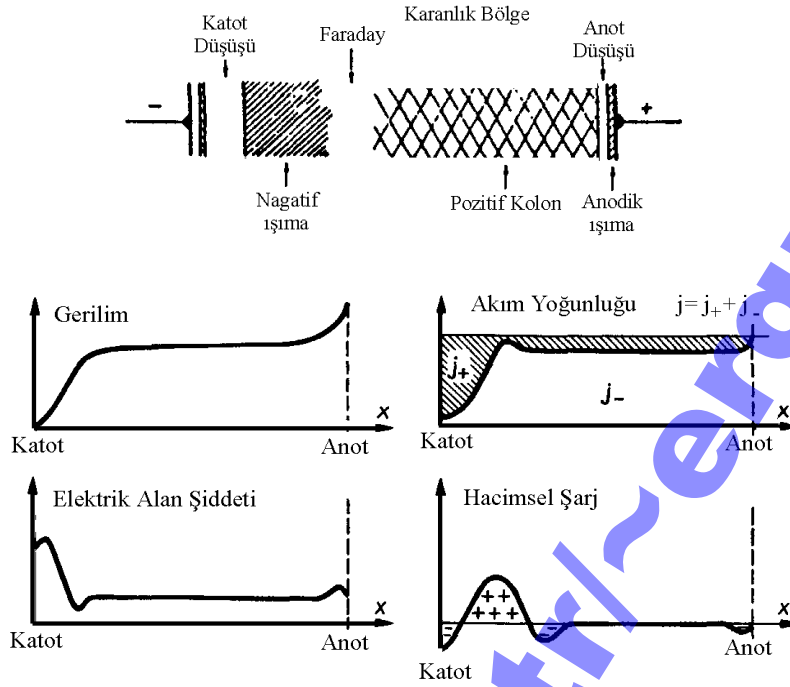
Buradaki x : elektrik boşalma mesafesi, p : ortamdaki gaz basıncı, E : elektrik alan şiddeti ve c : sabittir. Bu kural gaz ortam içindeki çarpışma ve çeperlere çarpma bölgelerinde geçerli değildir.

Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da değişik türde elektriksel boşalma tanımlanmaktadır. Karanlık boşalma özellikle düşük elektrik alan şiddetlerinde ve elektrik akım değerlerinde ortaya çıkan bir iletkenlik türüdür. Artan gerilim ile artan bir akım değeri elde edilmektedir. Bu tür bir elektriksel boşalmanın sürekliliği ancak dışarıdan yük taşıyıcı parçacıkların üretilmesiyle mümkün olabilmektedir. İletim esnasında ortamın görüntüsünde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu tarz bir elektriksel boşalmanın kaplama üretim teknikleri açısından bir kullanılabilirliği yoktur.

İşıltılı boşalma düşük basınçlarda ve nispeten düşük akım yoğunluklarında ortaya çıkmaktadır ve kendi kendini sürdürebilen kararlı bir boşalma türüdür. Geniş bir aralıkta azalan bir akım-gerilim karakterine sahiptir. Bu tür elektriksel boşalmanın görünümü bölgesel olarak değişim gösteren ve hemen hemen tüm hacmi dolduran bir ışımaya şeklindedir. Yeterince yüksek basınçlarda ve nispeten yüksek gerilimlerde artan bir akım-gerilim karakteri göstermektedir. Bu bölge anomal ışıltılı boşalma bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Basıncın yaklaşık 0,1 Pa'nın altında olduğu durumlarda oluşan ışıltılı boşalma ise kararsız bir boşalma haline dönüşmektedir. Azalan basınç ve gerilimle oluşan ışımanın şiddeti azalmaktadır. Kaplama teknolojisinde ağırlıklı olarak kararlı ışıltılı boşalma türü elektrik iletiminden faydalanılmaktadır; ancak ısıtılmış bir akkor katot yardımıyla dışarıdan elektron besleyerek boşalmanın sürekliliğinin sağlandığı kararsız ışıltılı boşalma türlerinin kullanıldığı uygulamalar da mevcuttur. Özellikle anomal bölgedeki ışıltılı boşalma türleri kaplama tekniklerinde yüklü parçacık üretmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.10 Akım Yoğunluğu, Potansiyel ve Basınca bağlı olarak ortaya çıkacak elektriksel boşalma türleri.



Şekil 2.11 Potansiyel, elektrik alan şiddeti, akım yoğunluğu ve hacimsel şarjın anot ile katot arasında mesafeye bağlı değişimi.

Ark türü elektriksel boşalmalar yüksek akım ve düşük gerilimli kararlı boşalmalardır. Ark oluşumunda elektron emisyonu katot üzerindeki bir noktadan ısı emisyon yoluyla üretilmektedir. Ark boşalması azalan bir akım-gerilim karakteri göstermektedir. Yüksek akım yoğunluğu nedeniyle bölgesel olarak çok yüksek sıcaklıklara çıkılabildiğinden yüksek iyonlaşma dereceleri elde edilebilmekte ve bu nedenle kaplama tekniklerinde rahatlıkla kullanılabilir.

Değişik elektrik boşalma türleri oldukça değişik oluşum şekillerine rağmen içyapıları yönünden genel benzer özellikler göstermektedirler. Bu, özellikle potansiyel, elektrik alan şiddeti, hacimsel şarj ve akım yoğunluğunun anot ile katot arasında mesafeye bağlı değişimi için geçerlidir.

Şekil 2.11’de yukarıda sözü edilen büyüklüklerin elektrotlar arasında mesafeyle nasıl değiştiği gösterilmektedir. Katodun hemen önünde potansiyelde meydana gelen hızlı değişime “katot düşüşü” adı verilmektedir. Bu bölgedeki potansiyel değişimi anot önünde oluşan “anot düşüşüne” göre oldukça fazladır. Bu nedenle katot önünde oluşan elektrik alan şiddeti oldukça yüksektir. “Katot düşüşü” bölgesinde katottan serbest bırakılan elektronlar iyonlaşma için gerekli yüksek enerjiyi kazanacak kadar ivmelenmektedir. Aynı zamanda bu bölgede karşı taraftan gelen iyonlar katoda çarptıklarında elektron emisyonuna sebep olabilecek yeterli hıza ulaşmaktadır. Bu sebeple elektrik boşalması bölgesinde katot düşüşünün olduğu bölgenin büyüklüğü boşalmanın kendi kendini devam ettirebilmesi için önemli bir kriterdir. Katot düşüş bölgesi gibi anot düşüş bölgesi de tamamen elektrotun hemen önündeki küçük bir bölgeyle sınırlıdır. Uygun basınç değerlerinde elektriksel boşalma yolunun geri kalan oldukça

büyük bir bölümü hemen hemen hacimsel şarj içermeyen pozitif sütundan oluşmaktadır. Bu aralık kuasinötür (nötür gibi) bir Plazma olarak tanımlanmaktadır. Kaplama tekniklerinde bu tür plazmanın sıkça kullanılması nedeniyle bu plazmadan biraz daha ayrıntılı söz etmek yerinde olur.

Gaz ortamda bir elektrik boşalması ile ortaya çıkan plazma, serbest hareket eden ve birbirleriyle ve fotonlarla sürekli etkileşim halinde bulunan elektron, iyon ve nötr taneciklerden oluşmaktadır. İyonlaşma ve nötrleşme oluşumları arasında karşılıklı dengeleme nedeniyle plazmanın yük taşıyıcı yoğunluğu ve iyonlaşma derecesini belirleyen bir iyonlaşma dengesi ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda çeşitli çarpışma ve değişim prosesleri nötr parçacıkların ayrışmasına ve / veya aktive edilmesine sebep olmaktadır. Enerjik olarak aktive edilmiş parçacıkların elektronları kısa süreli olarak üst yörüngelere çıkıp tekrar eski yerlerine geri dönmekte ve bu dönüş esnasında ışık fotonu salmaktadır. Bu nedenle plazmalar hem yük taşıyıcı kaynağı hem de aktive edilmiş nötr tanecik ve ışık kaynağı işlevi görmektedir.

Plazma içinde ve plazma ara yüzeyinde kimyasal reaksiyonlar önemli bir role sahiptir. Özellikle şiddetli ısıtılan reaksiyonlar ayrılmış, aktive edilmiş ve iyonlaşmış bileşenlerin katkısıyla normal koşullardakinden çok daha hızlı gelişmekte hatta normal koşullarda gelişmeyen reaksiyonlar oluşabilmektedir.

“Kuasinötür” plazma kavramı yeteri büyüklükteki bir plazma hacminde negatif ve pozitif yüklerin sayısının eşit olduğu anlamını ifade etmektedir. Bu durum iyonlaşmanın her zaman pozitif ve negatif yük taşıyıcıların çift olarak oluşması ile sağlandığını ve yine nötrleşme işleminde de eşit sayıda zıt yük taşıyıcının birleştiğini işaret etmektedir. Yüklerin ayrışması, sisteme etki eden elektrik alan ve bu alanın doğurduğu kuvvet etkisiyle serbest hareket eden yük taşıyıcılar aracılığıyla telafi edilmektedir. Plazmanın iyon bileşenleri sadece pozitif yüklü parçacıklardan oluştuğundan, plazmanın iyon ve elektron yoğunlukları eşittir. İyon sayısının plazmanın toplam atom veya molekül sayısına oranı iyonlaşma derecesi olarak ifade edilir. İyonlaşma derecesi, plazma içindeki iyonlaşma veriminin bir göstergesi olup, sıfır ile bir arasında bir değere sahiptir. Plazma prensip olarak kapalı bir sistem olup, bir plazma ara yüzeyi ile çevrelenmiştir. Dıştan içe doğru elektriksel olarak nötrdür. Yeterli derecede yüksek iyonlaşma derecelerinde plazma içindeki yük taşıyıcılar bilinçli olarak plazma ara yüzeyinden dışarı çekilerek özellikle iyon bombardımanı amacıyla kullanılabilir.

Plazma içinde meydana gelen oluşumların doğası, başlıca nötral, iyon ve elektronların sıcaklıkları tarafından belirlenmektedir. Yaklaşık 10 MPa ve üzerindeki basınçlarda bu sıcaklıklar daima eşittir ve bu plazma “izotermik plazma” olarak nitelenir. Düşük basınç değerlerinde ise ısı dengeden uzak bir plazma ortaya çıkar. Özellikle sert kaplamaların üretiminde plazmadan yararlanılan tekniklerdeki vakum değerlerinde ısı dengeden oldukça sapmış bir plazma söz konusudur. Bu tür plazmalarda elektronların kinetik enerjileri birkaç 10 000 K kadarken iyon ve nötrallerin sıcaklıkları 300-1000 K arasında kalmaktadır. Bu tarz plazmalar “izotermik olmayan plazma” olarak adlandırılırlar.

Gaz ortamda elektrik boşalması ile plazma elde etmek için bir dizi değişik teknik mevcuttur. Bu yöntemlerin kullanımına basınç, gaz ve buharın oluşum şekline göre ayrıca elde edilecek

iyon akımının saflığı, kimyasal bileşimi, yoğunluğu ve formu konusundaki beklentilere göre karar verilir. Klasik doğru akım ışıltılı boşalma (DC Plazma) ve ark türü boşalmaların yanında yüksek frekanslı boşalmalar, darbeli elektriksel boşalmalar, lazer tetiklemeli elektriksel boşalmalar da kullanımda yer bulmuşlardır.

www.yildiz.edu.tr/~ergunk

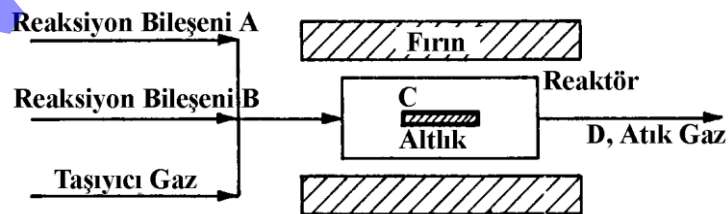
3. Kimyasal Buhar Yoğuşturma (CVD)

3.1. Giriş

Kısaca CVD (Chemical Vapour Deposition) olarak adlandırılan kimyasal buhar yoğuşturma tekniği ile yüzey kaplamaları üretimi, bir gaz fazdan kimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilen yeni fazın yüzeye çöktürülmesi esasına dayanmaktadır.

CVD tekniklerinin tarihçesi 1915 yılına dayanmaktadır, o yıllarda Langmuir sıcak bir telin üzerine volfram kristalleri çöktürmeyi başarmıştır. Kimyasal olarak buhar yoğuşturma işlemleri henüz akkor lambanın gelişimi sırasında dikkat çekmiştir. A. van Arkel ve J. de Boer 1924 yılında Philips Laboratuvarlarında volframın yanı sıra titanyum, zirkonyum ve hafniyum gibi metalleri kimyasal olarak çöktürmeyi başarmışlardır. 1925 yılında Weiß tarafından yapılan bir çalışmada zirkonyumklorürden zirkonyum çöktürüldüğü iddia edilmiştir. Bu çalışmanın ardından titanyum ve zirkonyumun nitürleri ve karbürlerinin gaz fazdan kimyasal yolla çöktürülmesi işleminin esasları A. van Arkel tarafından tam olarak ortaya konulmuştur. Arkel ayrıca Weiß'in incelemesinde saf zirkonyum olduğunu sandığı çökeltinin aslında intermetalik bir faz olduğunu ancak yanlışlıkla metal sanıldığını tespit etmiştir. 1931 yılında Moers CVD yoluyla titanyumkarbür tek kristal elde etmeye çalışmış ve 1950 yılında Pollard deneysel olarak TiC kaplamayı elde etmeyi başarmıştır. Aynı yıllarda Ruppert ve Münster TiC kaplamaları aşınmayı azaltma amacıyla karbür kesici uçlara uygulamışlardır. Bu kaplamaların ticari olarak uygulanması ise 1969 yılını bulmuştur. Hemen ardından 1971 yılında da TiN kaplamaların üretimi yapılmıştır. Bu gelişmeleri takiben CVD yoluyla çok katlı kaplama üretimleri gerçekleştirilmiştir [3.1].

CVD teknikleriyle metal, oksit, nitür, karbür, borür ve benzeri kaplamaların üretilmesi mümkündür. Şekil 3.1'de bir CVD ünitesinin temel prensibi verilmektedir.



Şekil 3.1 Bir CVD ünitesinin prensip şeması, reaksiyon: $A + B \rightarrow C + D$

Arzulanan kaplamanın oluşması için gerekli kimyasal reaksiyonlara katılmak üzere metal bileşiklerinin gaz fazında ortamda mevcut olması gereklidir. Bu tür uygulamalara uygun gaz fazındaki metal bileşiklerinin en önemlileri florür, klorür ve bromürlerdir. Bu bileşiklerin oda sıcaklığında gaz formunda ya da sıvı halde bulunması gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ergiyen klorürlerin kullanılması halinde bunlar ya doğrudan reaksiyon odasına yerleştirilmeli ya da metal, HCl ile klorlanarak ortama verilmelidir (örneğin $Al+3HCl \rightarrow AlCl_3+3/2H_2$).

Çizelge 3.1’de çeşitli kaplama türleri için uygun reaksiyon bileşenleri sıralanmıştır. Çizelgede verilen sıcaklık değerleri metal atomlarını sağlayan maddenin kaplamayı sağlamaya yeterli derecedeki buhar basıncı oluşturmak için gerekli sıcaklıktır.

3.2. CVD Reaksiyonlarının Termodinamiği

Uygulama açısından CVD teknikleri için en önemli reaksiyonlardan biri



reaksiyonudur. Gaz halindeki bileşenlerden $TiCl_4$ ve CH_4 yüksek sıcaklıklarda altlık malzemesi üzerine gönderilmektedir. Bu şekilde reaksiyonun istenilen yönde geliştirilmesi için uygun termodinamik koşulların sağlanması gerekmektedir. Reaksiyonun oluşum yönü kütle etki kuralıyla belirlenebilir.

$$K_p(T) = \frac{P_{HCl}^4}{P_{TiCl_4} P_{CH_4}} \quad (3.2)$$

(3.1) eşitliğinde verilen reaksiyonun sağa doğru oluşabilmesi için $K_p(T)$ ifadesinin büyük olması gerekmektedir. Denge sabiti $K_p(T)$ değeri standart serbest entalpi kuralına göre

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.3)$$

ifadesinden

$$\log K_p(T) = \frac{-\Delta G^0}{2,303 R T} \quad (3.4)$$

olarak bulunur. Burada ΔH^0 standart entalpi değişimi ve ΔS^0 da reaksiyonun standart entropi değişimidir. Şekil 3.2’de eşitlik (3.1)’de gösterilen reaksiyon için standart serbest enerji değişimi ΔG^0 sıcaklığa bağlı olarak verilmektedir.

Bu reaksiyonlar incelendiğinde ΔG^0 değerinin 910 °C’nin üzerinde negatif olduğu ve $\log K_p$ ifadesinin de bu yüzden pozitif değer aldığı görülebilmektedir. $K_p > 1$ koşulu sağlandığından (3.1) eşitliğinde verilen reaksiyon sağa doğru gelişecektir. Ancak (3.1) eşitliği uyarınca eğer bu sıcaklığın üzerinde 1 mol $TiCl_4$ ve 1 Mol CH_4 ortama birlikte yerleştirilmiş olsaydı,



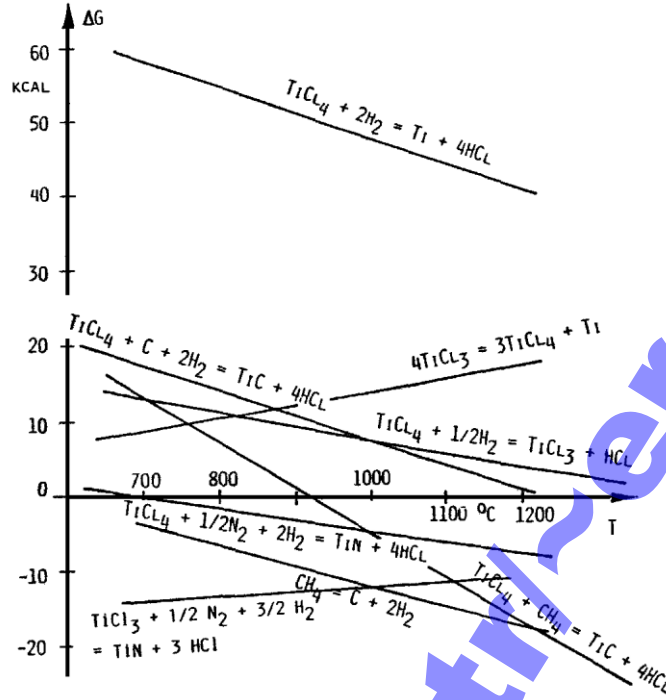
uyarınca öncelikle karbon ayrışması gerçekleşecekti. Bu tür bir metan gazı ayrışması yeterli derecede yüksek hidrojen kısmi basıncı ile önlenebilmektedir.

Çizelge 3.1 Değişik kaplama türleri için uygun reaksiyon bileşenleri ve reaksiyon sıcaklıkları.

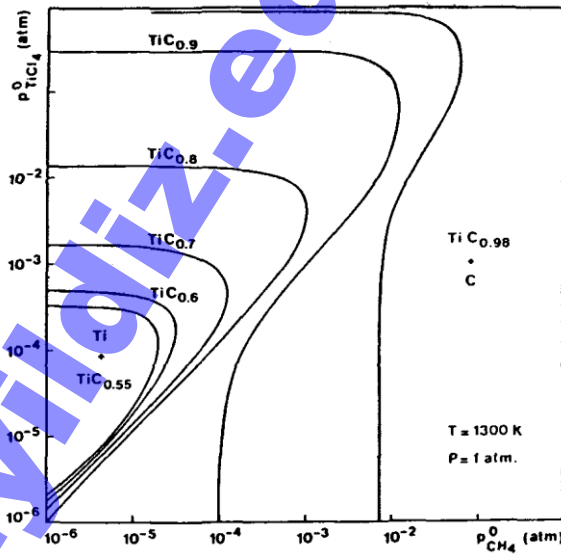
Kaplama Türü	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Bileşenleri
TiC	1000	CH ₄ , H ₂ , TiCl ₄ (30°C)
VC	1050	CH ₄ , H ₂ , VCl ₂ (1050°C)
SiC	800	CH ₄ , H ₂ , SiH ₄ (g)
W ₂ C	600	C ₆ H ₆ , H ₂ , WF ₆ (30°C)
TiN	950	N ₂ , H ₂ , TiCl ₄ (30°C)
Si ₃ N ₄	1200	NH ₃ , H ₂ , SiCl ₄ (g)
HfN	1000	N ₂ , H ₂ , HfCl ₄ (250°C)
TiB ₂	1000	BCl ₃ , H ₂ , TiCl ₄ (30°C)
Al ₂ O ₃	1000	CO ₂ , H ₂ , AlCl ₃ (150°C)
Cr	850	H ₂ , CrCl ₂ (900°C)
W	900	H ₂ , WF ₆ (30°C)
C	1400	C ₂ H ₆ veya C ₃ H ₈



Bu şekilde oluşan yüksek miktardaki gaz akımı aynı zamanda HCl gazının reaksiyon bölgesinden hızla uzaklaşmasına da yardımcı olacaktır. TiC oluşum aşamalarının ayrıntılı bir analizi yapılması halinde çok sayıda reaksiyonun kapsandığı görülebilir. Bu reaksiyonlar arasında TiCl₄'ün doğrudan indirgenmesi TiCl₄'ün TiCl₃'e redüksiyonu TiCl₃'den TiCl₄ ve Ti parçalanması TiCl₄'ün C ve H₂ ile reaksiyonu sonucu Ti oluşumu gibi reaksiyonlar sayılabilir. Bu reaksiyonların Şekil 3.2'de verilen serbest enerji değişimleri bu oluşumların birbirleriyle etkileşimleri hakkında temel bir fikir oluşturmaktadır. TiC oluşumunda yaklaşık 95 °C'nin üzerinde TiC, C ve Ti oluşumu hesaplanabilmektedir. Ayrıca günümüzde bilgisayar yazılımlarıyla karmaşık termodinamik hesaplamaların çok iyi bir yaklaşımla yapılabilmesi mümkün hale gelmiştir. Bu tür hesaplamalarda Ti-Cl-C ve H sisteminde mevcut olabilecek bilinen tüm element ve bileşiklerin hesaplamada göz önünde bulundurulması gereği unutulmamalıdır. TiC örneği için yaklaşık altmış adet bu tür bilinen kimyasal bileşik ve element mevcuttur. Bununla da kalınmayıp TiC'ün TiC_x şeklinde geniş bir karışabilirlik alanına (0,55<x<0,98) sahip olduğu dikkate alınmalıdır. Bu bileşenlerin yanında altlık malzemesinin ve kaplama kamarası iç donanım malzemesinin de reaksiyonlara karışabileceği her zaman hesaba katılmalıdır. Şekil 3.3'te termodinamik eşitliklere göre bilgisayar programı aracılığıyla elde edilen bir faz diyagramı gösterilmiştir. Bu diyagramda metan ve TiCl₄ kısmi basınçlarına göre TiC_(0,55-0,98), TiC_{0,98} ve C ayrıca TiC_{0,55} ve Ti bölgeleri görülmektedir. Yaklaşık stokiometrik bir titanyumkarbür yoğuşması için 1 atm basınç altında ve 1300 K sıcaklıkta yaklaşık olarak %3 TiCl₄, %3 CH₄ ve %94 H₂ karışımının kullanılması gerektiği bu şekil yardımıyla hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.2 Titanyumkarbür ve Titanyum nitrür yoğunlaştırma işlemlerinde ortaya çıkan reaksiyonların serbest enerjilerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimleri.



Şekil 3.3 1 atm basınç ve 1300 K'de $TiCl_4-CH_4$ ve H_2 karışımından TiC_x , Ti ve C yoğunlaşması için denge diyagramı.

Yukarıda sözü edilen koşullar herhangi bir reaksiyona katılmayan nötr bir altlık malzemesi için geçerli koşullar olup, Co bağlayıcısı kullanılmış WC sert metal gibi malzemelerde altlık malzemesinin karbon içermesi nedeniyle TiC oluşumu için gerekli karbon altlık

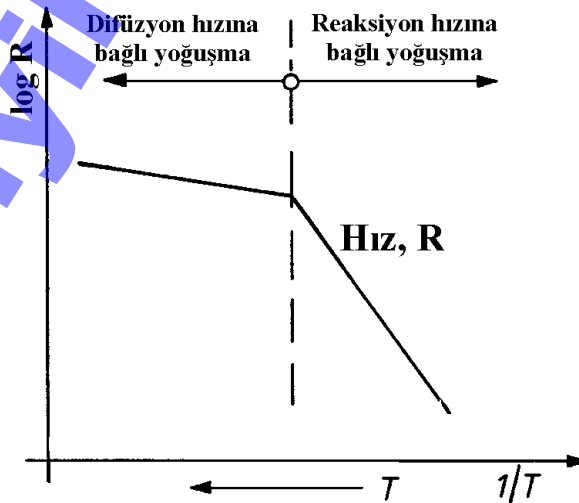
malzemesinden de alınabilmektedir. Altlık malzemesinin reaksiyonlara karıştığı bu gibi durumlarda termodinamik denge hesapları oldukça karmaşık hale gelmektedir.

3.3. Yoğuşma Kinetiği ve Madde Hareketleri

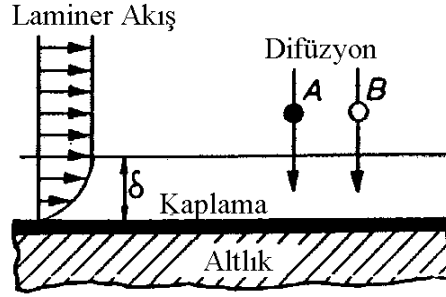
Termodinamik değerlendirmeler, mevcut bir sistem için denge halinde ne tür kimyasal reaksiyonların oluşabileceği hakkında fikir vermektedir. Buna karşılık reaksiyonun oluşum hızı ve buna bağlı olarak kaplama yoğuşma hızı hakkında bu tür değerlendirmelerde bilgi mevcut değildir. Akış mekanizmalarının devreye girmesi, difüzyona bağlı oluşumların ortaya çıkması ve altlık malzemesinin katalizör etkisinden dolayı yoğuşma hızının önceden yaklaşımlarla belirlenmesi oldukça zor olmaktadır. Bir yoğuşma işlemi adım adım bir kaç ana aşamaya bölmek mümkündür; bunlar:

- (1) Reaksiyona girecek maddelerin altlık malzemeye doğru göçü
- (2) Reaksiyona girecek maddelerin altlık malzeme yüzeyine adsorpsiyonu.
- (3) Çekirdeklenme ve altlık malzemesi ile etkileşim içerisinde başlangıç reaksiyonlarının oluşumu
- (4) Kimyasal reaksiyon
- (5) Reaksiyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması
- (6) Reaksiyon ürünlerinin sistemden dışarı atılması

Yoğuşmayı etkileyen temel parametrelerin başında sıcaklık, toplam gaz basıncı, gaz karışım oranları, altlığın ve işlem kamarasının kimyasal aktifliği, gaz akış hızı, adsorpsiyon ve yüzeyden ayrılma sabitleri, ara yüzey enerjileri ve benzerleri sayılabilir. Karmaşık ilişkiler nedeniyle bu etkenlerden her birinin rolü çok farklı olabilmektedir. Bu başlık altında bu etkilerden bazıları özetlenmekle yetinilecektir.



Şekil 3.4 İşlem sıcaklığına ($1/T$) bağlı olarak yoğuşma hızının, R , değişimi.



Şekil 3.5 CVD işleminde altlık yüzeyindeki difüzyon ve laminar akışın şematik gösterimi.

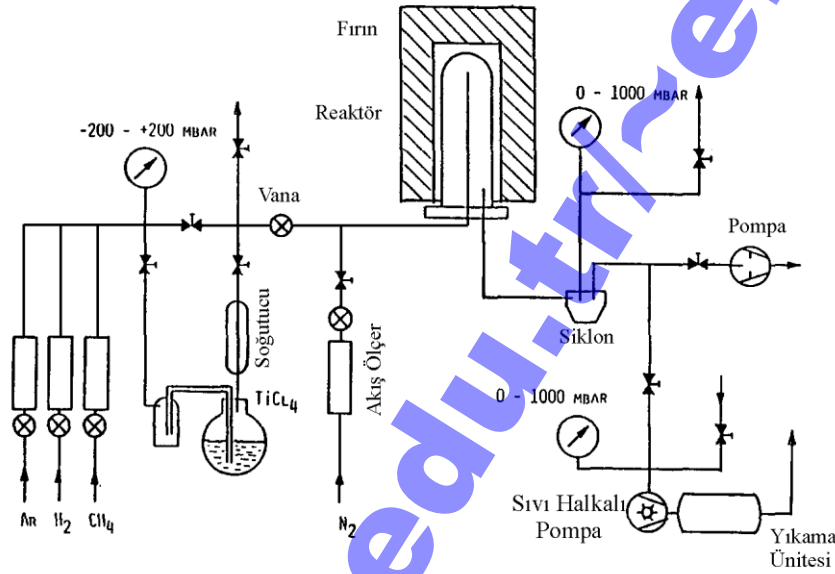
Laminer bir akışın söz konusu olduğu bir yoğunlaştırma işleminde sıcaklığın yoğunlaşma hızına etkisi incelendiğinde, genel olarak birbirinden farklı iki oluşum bölgesi görülmektedir (Şekil 3.4). Yoğunlaşma hızının $\ln R=f(1/T)$ tarzındaki Arrhenius ifadesi ile gösterimi sonucunda farklı eğime sahip iki bölge oluşmaktadır. Bu iki farklı bölgenin oluşum sebeplerini anlamak için Şekil 3.5'te şematik görüntüsü verilen reaksiyon gazı karışımının altlık malzeme yüzeyindeki akışını incelemek gerekmektedir:

CVD reaksiyonlarında altlık malzeme yüzeyinde δ kalınlığında laminar akış hızının azaldığı bir tabaka oluşmaktadır. Bu tabaka reaksiyon bileşenlerinin yüzeye ulaşmasını yavaşlatmaktadır. Reaksiyon oluşum hızı $\exp(-E_a/kT)$ değeriyle orantılıdır; burada E_a reaksiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisidir. Yüzeyde reaksiyon oluşumu için reaksiyon bileşenlerinin yüzeye ulaşması bu tabakadaki difüzyon hızı tarafından kontrol edilmektedir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyonlar nispeten yavaş olduğundan yüzeydeki reaksiyonlara girdi beslemesi difüzyonla rahatlıkla sağlanabilmektedir. Bu nedenle yoğunlaşma hızını belirleyen temel etmen reaksiyon hızıdır. Artan sıcaklıkla birlikte reaksiyon hızındaki artışla yoğunlaşma hızı da artar. Bu durum difüzyon hızının yetersiz kalıp, bundan sonra reaksiyona yeterli girdi beslemesinin yapılamayacağı bir sıcaklık değerine kadar devam eder. Bu aşamadan sonra yoğunlaşma hızını kontrol eden temel etmen reaksiyonun hızı değil difüzyon hızı olacaktır. Difüzyon kontrollü bölgede sıcaklıkla yoğunlaşma hızının artışı yavaşlamaktadır.

Burada açıklanan kinetik oluşumlar CVD teknikleriyle yapılan kaplamalarda ortaya çıkacak durumların karmaşıklığını gözler önüne sermektedir. Karmaşık şekilli parçalara dahi üniform bir kaplama elde edilebilmesi için gaz akışının laminar olması gerekmektedir. Turbulanslı akış koşullarında özellikle köşelerde oldukça değişken kaplama kalınlıkları elde edilmektedir. Hem gaz akışının doğrudan temasta olduğu yüzeyler hem de gaz akışını doğrudan görmeyen yüzeylerde üniform bir kaplama kalınlığı elde edebilmek için yoğunlaşma hızının reaksiyon hızı tarafından hükmedildiği uygun sıcaklık bölgesinin seçilmesi gerekmektedir. Buna karşılık kaplama üniformluğu açısından sorun çıkartmayacak basit şekilli parçaların kaplanması ise yüksek kaplama hızları elde edebilmek için difüzyon kontrollü sıcaklık bölgelerine çıkılması uygundur.

3.4. CVD Teknikleri

CVD kaplama tekniklerinde yüzey tabakasının yoğuşma işlemi temel olarak sıcaklık, basınç, gaz bileşimi ve gaz akış hızı parametreleri tarafından kontrol edilmektedir. Şekil 3.6'da TiC ve TiN türü kaplamaların üretiminde kullanılan bir vakum CVD kaplama ünitesinin yapısı gösterilmektedir [3.2]. CVD işlemlerinin gerçekleşmesi için gerekli yüksek sıcaklık ya sadece kaplanmak istenen altlık doğrudan ısıtılarak ya da tüm reaksiyon kamarası dışarıdan ısıtılarak elde edilir. Bunlardan ilkinde “soğuk çeperli reaktör” ikincisineyse “sıcak çeperli reaktör” adı verilmektedir.



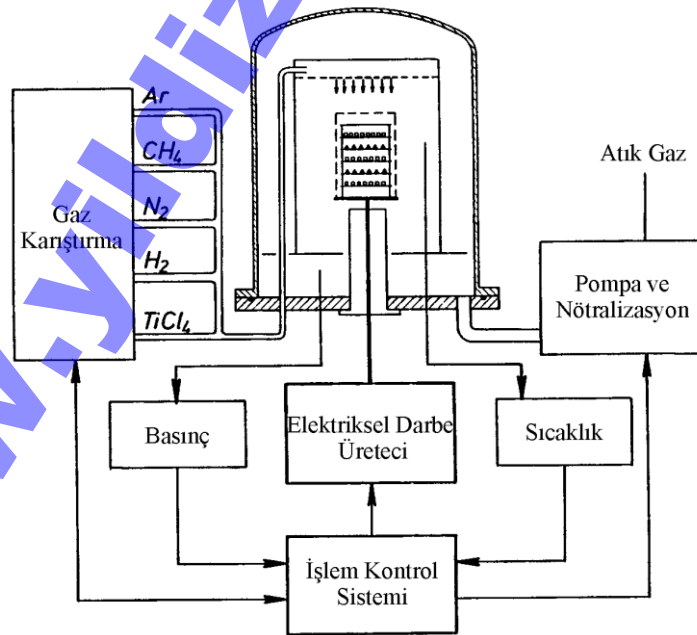
Şekil 3.6 TiC ve TiN kaplamasında kullanılan bir CVD ünitesinin şematik donanımı.

Sert kaplama üretiminde kullanılan endüstriyel CVD donanımları büyük çoğunlukla sıcak çeperli reaktör türünde imal edilmektedir. Kaplama kamarası (reaktör) 1000 °C gibi yüksek çalışma sıcaklıklarına ihtiyaç duyulacağından bu sıcaklığa çıkabilecek bir yapıda olmalıdır. Reaktörün gövdesinin yapımında inconel veya nimonic alaşımlarının kullanılması yeterli dayanım ve gaz sızdırmazlığını sağlamak için uygundur. Kaplama kamarasının dışındaki fırının boyutlandırılması, istenilen sıcaklık dağılımını sağlamaya uygun olmalıdır. Bu amaçlar için genel olarak düşey hareketli fırınlar kullanılmaktadır. Özellikle büyük miktardaki şarjlarla çalışan kaplama kamaralarında gaz besleme ünitesinin sorunlara sebep olmayacak şekilde tasarlanmasına özel önem gösterilmelidir. CVD kaplama ünitelerinden beklenen ana işlev kaplama kalınlığının uniform bir dağılım göstermesini sağlamasıdır. Kullanılan gazlar çoğu zaman tehlikeli ve zehirleyici olduğundan özel önlemler alınması zorunludur. Isıtılan ve korozyon dayanımı yüksek malzemedan yapılan gaz aktarma donanımı yalıtılmalıdır. Çok az bir hava dahi elde edilen kaplamalar üzerinde olumsuz bir etki gösterebilmektedir. Gaz karışımının miktarlarının ayarlanmasında kalibre edilmiş mekanik veya elektronik akış ölçer düzenekleri kullanılmalıdır. Tüm manometreler, vanalar, contalar, vidalı bağlantılar, sıcaklık ölçerler ve benzeri donanımlar kullanılan çalışma gazlarının korozyon etkilerine uygun

olmalıdır. Metal içeren gazlar (klorürler) taşıyıcı bir gazın kaynar odada doyurulması ve ardından soğutulmasıyla elde edilebilir. Bazı durumlarda metalhalojenlerin özel bir üreteçle doğrudan donanımın içinde üretilmesi avantajlı olabilmektedir. Kaplama işlemi sırasında ortaya çıkan HCl içeren atık gazlar nötrleştirilmelidir. Düşük güçteki bir vakum düzeneği kullanılarak bu nötralizasyon işlemi bir sıvı halkalı pompanın sulu ortamı içerisinde gerçekleştirilebilir. Normal bir mekanik pompa kullanılması halinde pompadan önce uygun boyutlara sahip bir soğutucu yerleştirilmelidir.

3.4.1. Plazma Destekli CVD

Çelik esaslı takım malzemelerinin 400-700 °C sıcaklık aralığında kaplanması günümüzde çok sayıda değişik PVD tekniğiyle yapılabilmektedir. Bu yöntemlerin hepsinde metal buharı elde etmede kullanılan kaynak farklılık göstermektedir. Katı haldeki hedef malzeme ya bir iyon bombardımanıya sıçratılmakta, ya da bir elektron akımı, bir ark veya pota içinde ergitilerek buhar haline getirilmektedir. Katı bir kaynaktan buharlaşma gerçekleştirildiğinden kaplanacak altlık malzemeye belirli bir yönden malzeme akışı olmakta ve karmaşık şekilli parçaların veya şarjların kaplamasında gölgeleme etkisinin azaltılabilmesi için altlıkların hareket ettirilmesi gibi ilave işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum özellikle büyük altlıkların kaplanmasında sorunlara yol açmaktadır. Bunun ortadan kaldırılması için CVD tekniklerinin kullanılması ilgi çekmekte ancak yüksek işlem sıcaklığı buna engel oluşturmaktadır. Bu sebeplerden CVD işlemlerinin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Böylelikle düşük sıcaklıklarda altlık malzemelerini hareket ettirme zorunluluğu olmadan altlığın tüm yüzeylerinin üniform bir şekilde kaplanması mümkün olabilecektir.



Şekil 3.7 Darbeli plazmayla destekli CVD ünitesinin şematik donanımı.

Bu yöndeki bir gelişme, örneğin Titanyumkarbonitrür kaplamaların üretiminde reaksiyon eğilimi zayıf olan azot yerine Asetonitril gibi organik maddelerin kullanılmasıyla kaplama sıcaklıklarının yaklaşık 800 °C sıcaklığına çekilebilmesidir [3.3].

Bu işlem için tamamen farklı bir yol da plazma destekli CVD yöntemlerinin kullanılmasıdır. Burada reaksiyon gazı düşük basınçta elde edilen bir plazma ortamına gönderilmektedir. Elde edilen plazma, elektronların sıcaklıklarının iyon ve nötr parçacıklara kıyasla çok yüksek olduğu denge dışı bir plazmadır. Böylesi bir plazma ortamında nötr bir gazın sıcaklığı ile serbest enerjisi birbirinden bağımsız olarak değiştirilebilmektedir; böylelikle gazın iç enerjisi aynı sıcaklıkta termodinamik olarak denge halindeki bir gaza göre daha çok yükseltilebilmektedir. Bu sayede normalde termodinamik olarak yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek reaksiyonları daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek mümkündür. Plazma ile aktive edilmiş CVD teknikleri mikro elektronik parçaların üretiminde başarıyla kullanılan yöntemler haline gelmiştir. Bu yöntemin takımlar üzerine sert kaplamaların üretimine yönelik olarak kullanılması ilk başlarda araştırılmaya başlanmış ise de yaygın anlamda uygulamaya geçirilmesi darbeli, akım yoğun plazma uygulamasının geliştirilmesiyle mümkün olmuştur. Şekil 3.7’de sert metal kesici uçların üzerine sert kaplamaların yoğuşturulması için tasarlanmış bir plazma destekli CVD ünitesinin şematik resmi gösterilmektedir. Elektriksel darbelerle oluşturulan düşük basınç plazması sayesinde plazma parametrelerini birbirinden bağımsız olarak değiştirebilmek ve altlık sıcaklığını azaltmak mümkün olabilmıştır. Ayrıca böylelikle yüksek elektriksel gerilim nedeniyle ark oluşum tehlikesi de oldukça düşürülmüştür.

Sistemin kontrolü ve kumandası amacıyla kullanılan mikroişlemci aracılığıyla hızlı gerilim yükselmeleri ve arklar önceden belirlenip uygulanan gerilim hızla kesilmekte ve böylelikle altlık yüzeyinde kusur oluşumu azaltılmaktadır. Sistem 50-500 Pa basınç aralığında ve 400-600 °C sıcaklıklarda çalışmaktadır. Bu yöntemle elde edilen kaplama yoğuşturma hızları işlem parametrelerine de bağlı olarak 0,5-10 µm/h aralığında yer almaktadır. Darbeli plazmayla destekli CVD yöntemlerinde TiCl₄, H₂, N₂ veya CH₄ gaz karışımlarından titanyumnitrür, titanyumkarbür, titanyumkarbonitrür gibi kaplamalar tek tek ya da çok katlı kaplama olarak üretilmektedir.

3.4.1.1. Avantaj ve Dezavantajları

Plazma destekli CVD yöntemlerinin çalışma sıcaklıklarının PVD tekniklerindeki sıcaklıklara çekilmesinin yanında en büyük avantajlarının başında daha yüksek çalışma basıncı gelmektedir. Böylelikle hem yüksek maliyetli vakum donanımlarından kaçınılmış olur, hem de karmaşık şekilli parçaların hareket ettirilmeden üniform bir şekilde kaplanması mümkün olur. 300-500 °C aralığında altlığa çok iyi yapışabilen kaplama üretimi mümkündür. Ayrıca kaplama kamarasına gönderilen gaz karışımının bileşimi kontrol edilerek gradyanlı kaplamalar veya çok katlı kaplamalar kolaylıkla üretilir.

Dezavantajları arasında ise altlık üzerindeki delik ve köşe gibi elektrik alan yoğunluğunun farklı olduğu bölgelerde kaplamaların özelliklerinin farklı olması sayılabilir. Bir diğer olumsuzluk da, nispeten yüksek çalışma basınçları kullanıldığından ve yoğuşma sıcaklığı

düşük olduğu için klor gibi taşıyıcı gazların yoğuşan atomlar arasına sıkışıp kalarak kaplamaya bulaşmasıdır. Bu durum geleneksel CVD yöntemlerinde gözlenenden daha yüksektir. Ayrıca her kaplamada aynı kaliteye ulaşabilmek için sistem parametrelerinin sıkı bir şekilde kontrolü, bunun için de ölçme ve kontrol sistemlerine ihtiyaç vardır.

www.yildiz.edu.tr/~ergunk

4. Fiziksel Buhar Yoğuşturma (PVD)

4.1. Giriş

Bir malzemenin (M) çeşitli altlık malzemeleri üzerine ince film ve kaplama şeklinde biriktirilmesi bu M malzemesinin buharının oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıktaki altlık malzeme üzerinde yoğuşturulması ile gerçekleştirilebilir. Element veya bileşik şeklindeki M maddesi bir kaynağa yerleştirilerek ya yüksek sıcaklıklara ısıtılarak (buharlaştırma) ya da yeterince yüksek enerjili iyonlarla bombardıman edilerek (sıçratma) buhar haline geçirilir. Katı haldeki kaynak malzemesinin yüzeyinden buhar fazına geçecek parçacıkların yüzeyden ayrılması için gerekli olan enerji buharlaştırma tekniğinde ısı enerjisiyle, sıçratma tekniğinde ise bombardıman iyonlarının çarpma enerjisi transferiyle sağlanmaktadır. Kaynağın buharlaştırılması ve bu fazın bir altlık yüzeyinde yoğuşturulması faz dönüşümlerini ve kütle transferini içeren fiziksel temel oluşumları kapsayan bir mekanizmadır. Bu nedenle bu tür kaplama işlemlerine Fiziksel Buhar Yoğuşturma (PVD, **Physical Vapour Deposition**) teknikleri adı verilmektedir. Kimyasal buhar yoğuşturma tekniklerinde ise yüzeyde yoğuşma işleminin bir takım kimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan bir durum olduğu bir evvelki bölümde açıklanmıştı.

Sıçratma tekniğiyle yapılan buhar yoğuşturma işlemlerine ilk örnek olarak 19ncu yüzyılın ortalarında Grove tarafından yapılan floresan lamba üzerindeki incelemeler gösterilebilir; Grove yaptığı deneylerde lambanın çeperlerinde koyu renkli birikintileri fark etmiş ve bunların elektrot malzemesinden ileri geldiğini ortaya koymuştur. Ancak o aşamada yapılan çalışmalar lamba teknolojisi açısından bu noktaların ortadan kaldırılmasına yönelik olmuştur. Sıçratma işleminin kaplama amacıyla kullanılması ise 19ncu yüzyılın sonlarından 1930'lu yıllara kadar geçen süreçte yansıtıcı metal tabakaların üretilmesi işlemiyle olmuştur.

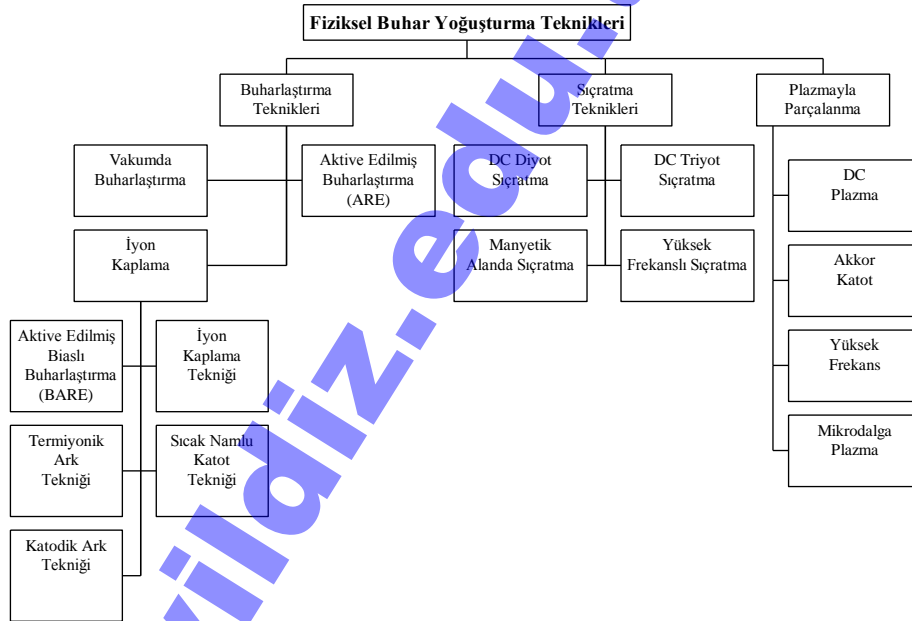
Buharlaştırma tekniğinin temel olgularının ortaya çıkışı sıçratma tekniğine göre daha basit olmuştur, ancak istenen saflıkta ve yapıdaki tabakaların yoğuşturulması, çok yüksek vakum sistemlerini gerekli kılan yüksek teknolojik deneysel düzeneklerin geliştirilmesiyle mümkün olmuştur.

1920'lerde difüzyon pompasının geliştirilmesiyle birlikte kaplama ünitelerinde yüksek vakum değerlerine (~0,1 Pa) ulaşılabilmiş, elektron huzmesiyle buharlaştırma yöntemiyle ayna türü kaplamalar üretmek mümkün olmuştur. Daha sonraki yıllarda daha değişik buharlaştırma teknikleri de üretilmiştir. 1950'lerde elektronik sanayiinde iletkenlerde ve dirençlerde ince film uygulamalarının gelişmesi sıçratma tekniğiyle üretilen kaplamalara ilgiyi çok büyük

oranlarda arttırmıştır. Özellikle tümleşik devreler için Ta ve Ta₂N gibi refrakter metal ve bileşiklerin üretiminde bu teknikler kullanılmıştır. O yıllarda refrakter metallerin buharlaştırma teknikleri ile üretiminde bazı sorunların henüz aşılamamış olması, mikroelektronik uygulamaları için sıçratma tekniklerinin yaygınlaşmasına sebep olmuştur. Günümüzde ise buharlaştırma ve sıçratma tekniğiyle yüzey kaplamaları üretimi mimari camlardan, gıda ambalaj sanayiine ve mikroelektronik sanayiine kadar çok geniş bir yelpazede kullanılan teknikler haline gelmiştir.

4.2. PVD Yöntemlerinin Sınıflandırılması

PVD yöntemlerinin sınıflandırılmasında en belirgin gruplama kaynak ya da hedef malzemesinin ne şekilde buhar haline geçirildiğine göre yapılmaktadır. Buna göre yöntemler, buharlaştırma ve fiziksel sıçratma olarak iki genel gruba bölünmektedir. Bu iki ana yöntemin dışında gaz halindeki bileşiklerin fiziksel olarak parçalanması ile buhar elde edilen yöntemler de mevcuttur.



Şekil 4.1 Fiziksel Buhar Yoğuşurma yöntemlerinin sınıflandırılması.

Kaplamanın elde edilmiş şekline göre ise reaktif olmayan ve reaktif kaplama teknikleri olarak gruplama yapmak mümkündür. Sert kaplamaları oluşturan bileşiklerin eldesi için ağırlıklı olarak reaktif kaplama teknikleri kullanılmaktadır. Bir başka gruplandırma ise buhar fazının elde edilmiş mekanizmasına bakılmaksızın kaplamanın yoğuşması esnasında iyon bombardımanından yararlanılıp yararlanılmamasına göre yapılabilir. Kaplamanın yoğuşmasında bir reaktif veya asal gazın iyon bombardımanından yararlanılıyorsa bu yöntemlerin tümü “iyon kaplama” olarak tanımlanır. Kimi uygulamalarda buhar fazının elde edilme tekniği de bu isme eklenerek örneğin “sıçratmayla iyon kaplama”, “ark iyon kaplama”

gibi isimlendirme yoluna gidilmektedir. Buharlaştırma yöntemleriyle tatminkâr mekanik özelliklere sahip sert kaplamaların üretilmesi ancak iyon kaplamanın geliştirilmesiyle mümkün olmuştur. İyon kaplama yöntemlerinde iyon bombardımanı ne şekilde temin edilirse edilsin kaplama üzerindeki sonuçları itibariyle benzerlikler göstermektedir.

Şekil 4.1’de fiziksel buhar yoğuşturma yöntemlerinin sınıflandırılması gösterilmiştir. Bu şemada gösterilen teknikler temel teknikler olup bunlardan türetilmiş olan bazı teknikler ve karma teknikler burada gösterilmemiştir. Buharlaştırma ve sıçratma tekniklerine ilave olarak plazmayla parçalanma yöntemi de temel oluşumların fiziksel esaslara dayanması açısından bu gruba dâhil edilmiştir. Ancak bu tekniğin diğer benzerlikleri nedeniyle CVD yöntemi olarak yorumlandığı gruplamalar da mevcuttur.

PVD yöntemlerinin sınıflandırılmasında kimi zaman isim kargaşası yaşanabilmektedir. Bunlardan en önemlisi “iyon kaplama” terimidir. Yukarıda bahsedildiği gibi yoğuşma esnasında iyon bombardımanından yararlanan tüm teknikler “iyon kaplama” olarak anılabilmektedir. Bu kitapta “iyon kaplama” terimi bu genel anlamıyla, “iyon kaplama tekniği” terimi ise Mattox tarafından geliştirilen kaplama yönteminin ismi olarak kullanılacaktır.

4.3. Buharlaştırma

Buharlaştırma yoluyla kaplama üretimi temel olarak dört fiziksel adımda gerçekleşmektedir: a) kaynağa yerleştirilmiş katı veya sıvı malzemenin buharlaştırılması veya süblimasyonu, b) buhar parçacıklarının (atom, molekül veya iyon) kaynaktan altlığa nakli, c) buhar parçacıklarının altlık yüzeyinde yoğuşması ve d) yüzeyde yoğuşan tabakanın atomlarının yer değiştirmesi, altlık yüzeyiyle kimyasal reaksiyonlar vb. Buharlaştırma işleminde özellikle a) ve c) adımlarında meydana gelen oluşumlar termodinamik ve kinetik kanunlarına uygun olarak gelişmektedir.

4.3.1. Buharlaşma Termodinamiği

Bir maddenin buharlaştırılabilmesi için katı veya sıvı haldeki yoğun fazın atom veya moleküllerine, aralarındaki çekim kuvvetlerini yenebilecek bir enerjinin ve buhar faza geçen maddenin yüzeyden ayrılması için gerekli kinetik enerjinin dışardan verilmesi gerekmektedir. Buharlaştırılmak istenen malzemenin yüzeyindeki parçacıkların ısıl hareketlerini arttırmak için gerekli ısı enerjisi parçanın yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla sağlanmaktadır. Böylelikle hareketlenen parçacıklar yüzeyden ayrılabilir. Kapalı ve izotermal bir sistemde buharlaşmada, katı-buhar veya sıvı-buhar denge hali oluşuncaya dek sistem içerisindeki basınç artar. Denge halinin oluştuğu basınç değeri “buhar doyma basıncı” olarak adlandırılmaktadır. Sabit bir T sıcaklığında ve P basıncında bu tarz bir dengenin fiziksel durumu Clapeyron Eşitliğince tanımlanır [4.1]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_e}{T \Delta V} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte dP ve dT sonsuz küçük bir miktar maddenin yoğun fazdan buhar fazına geçmesiyle basınç ve sıcaklıkta denge durumunun yeniden kurulması için gerekli sonsuz küçük değişimleri, ΔH_e molar buharlaşma ısısını simgelemektedir. $\Delta V = V_{\text{buhar}} - V_{\text{yoğun}}$ olarak ifade edilip buharlaşmayla birlikte meydana gelen hacim değişimini göstermektedir. Genellikle buharlaşmayla birlikte meydana gelen hacim değişiminin oldukça fazla olduğu ve buharın ideal gaz olarak davrandığı kabul edildiğinde (4.1) eşitliği

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_e}{RT^2} \quad (4.2)$$

halini alır. Pek çok madde için molar buharlaşma ısısı ΔH_e geniş bir sıcaklık aralığında sabit olduğundan (4.2) eşitliğinin integrali alındığında

$$\ln P = -\frac{\Delta H_e}{RT} + \frac{\Delta S_e}{R} \quad (4.3)$$

olarak bulunur. Bu noktada

$$\Delta G_e = \Delta H_e - T \Delta S_e \quad (4.4)$$

olduğunu hatırlatmak gerekir. Eşitliklerdeki ΔG_e ve ΔS_e sırasıyla molar buharlaşma serbest enerjisi ve molar buharlaşma entropisini göstermektedir. Clausius-Clapeyron Eşitliği olarak bilinen (4.3) eşitliği aracılığıyla buharlaşma ısısı ve bir sıcaklıktaki basıncı bilinen bir sıvı veya katının istenilen başka bir sıcaklıktaki buhar basıncı tahmin edilebilir. Bir malzemenin buharlaşabilmesi için gerekli yüzey sıcaklığı malzemenin buhar basıncına yakından bağlıdır; buhar basıncının da sıcaklıkla çok yakından ilişkili olduğu yukarıdaki eşitliklerden ortaya çıkmaktadır.

Sabit bir T sıcaklığında ve sabit bir P basıncında dengedeki bir sistemde buhar parçacıklarının (atom, moleküller) bir birim yüzeyden birim zamanda yaptıkları geçiş sayısı, “çarpma sıklığı” Z ile ifade edilir:

$$Z = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} = \frac{P N_{Av}}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte n parçacık yoğunluğunu, \bar{v} ortalama parçacık hızını, m bir gaz molekülün kütlesini, M gazın mol ağırlığını, N_{Av} ise Avagadro Sayısını ($6,02 \cdot 10^{23}$) simgelemektedir. Bu yüzden T sıcaklığında bir birim alandan birim zamanda denge durumunda buharlaşacak parçacık sayısı N_e :

$$N_e = \frac{P_e N_{Av}}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (4.6)$$

bulunur; bu eşitlikte P_e buhar doyma basıncı veya sabit bir T sıcaklığında denge halinde buhar basıncıdır. Buhar akışı veya buharlaşma hızı olan bu değer

$$N_e = 4,66 \cdot 10^{24} \frac{a_1 P_e}{\sqrt{M_e T_e}} \quad (4.7)$$

pratik formülüne dönüştürülerek kullanılabilir. Burada P_e Pascal cinsinden $T(K)$ sıcaklığındaki buhar basıncını, M_e gram cinsinden parçacıkların mol ağırlıklarını, a_1 ise buharlaşma katsayısını göstermektedir. Temiz, oksitlenmemiş bir yüzey için buharlaşma katsayısı a_1 'in değeri 1'dir.

4.3.2. Buharlaşma Kinetiği

a) Buharlaşan Parçacıkların Yolu

Yukarıda anlatılan T_e sıcaklığında P_e basıncındaki sistemin T_s sıcaklığına soğutulması halinde sistemin dengesi bozulacak ve buhar parçacıkları T_s sıcaklığındaki yüzeylerde yoğuşmaya başlayacaktır. Bir başka deyişle yoğuşma işlemi denge dışı bir oluşumdur. Bu nedenle kaynaktan buharlaştırılan parçacıkların T_s sıcaklığındaki yüzeye varıncaya kadar geçirdiği aşamaların kinetik olarak incelenmesinde fayda vardır.

Isıtılan kaynak malzemedeki parçacıklar V_{th} ısı enerjisiyle yüzeyi terk ederek buhar faza geçmekte ve kalıntı gaz parçacıklarıyla çarpışana kadar doğrusal bir yol izlemektedir. Ortam içindeki kalıntı gaz basıncı yani kalıntı gaz parçacıkları sayısı yeterince azsa, buhar parçacıklarının kaynaktan altlık yüzeyine kadar doğrusal bir yol izlemeleri mümkün olabilmektedir; ancak çoğu durumda çarpışmaların olması kaçınılmazdır. Böylesi bir ortamda kaynaktan altlığa kadar olan d mesafesi boyunca çarpışmalarla saçılan gaz parçacığı sayısı

$$N = N_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \right] \quad (4.8)$$

eşitliğiyle bulunur; burada N_0 , kaynak yüzeyinden buharlaşan ($d=0$ koşulu için) parçacık sayısı, λ ortamdaki gaz parçacıklarının ortalama serbest yol mesafesidir. Ortalama serbest yol, λ

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{RT}{4\pi\rho_m^2 PN_{Av}} \quad (4.9)$$
$$\sigma = 4\pi\rho_m^2$$

olarak yazılabilir. Eşitlikte ρ_m katı birer küre olarak kabul edilen kalıntı gaz moleküllerinin yarıçapı, σ çarpışma kesiti, P ve T ise kalıntı gaz basıncı ve sıcaklığıdır.

25 °C sıcaklıkta ve 10^{-2} - 10^{-4} Pa kalıntı gaz basıncında ortalama serbest yol 50 cm ile 50 m arasında değişmektedir, bu nedenle pratikteki buharlaştırma işlemlerinde buharlaşan parçacıkların dikkate değer bir saçılmaya uğramadan kaynak ile altlık arasındaki onlarca santimetrelilik mesafeyi kat edebilmesi için kalıntı gaz basıncının 10^{-3} Pa civarında veya daha az olması gerekmektedir.

b) Yoğuşan Tabaka Yüzeyinin Kalıntı Gazlarla Kirlenmesi

Bir yoğuşurma işleminde altlık malzemenin yüzeyine sadece buhar parçacıkları değil aynı zamanda kalıntı gazların (H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 vb) molekülleri de çarpılmaktadır. Bu parçacıkların ortamdaki varlıklarının sebebi, kamara duvarlarındaki maddelerin yüksek vakum değerlerinde gaz haline geçmesi, vakum pompasının yağının ortama buharlaşması veya yalıtım amacıyla kullanılan elastomer malzemelerin buharlaşması olabilir. Kalıntı gazların altlık veya yoğuşan kaplama yüzeyine çarpma sıklıkları Z_g daha evvel verilen (4.5) eşitliğiyle basınca bağlı olarak ifade edilebilir. Bu parçacıklardan birim yüzeye adsorbe olanların sayısı, bir başka anlatımla denge halinde yüzeydeki ad-atomların konsantrasyonları çarpma sıklığı Z_g değerinin ve ad-atomların yüzeye tutunma zamanı τ_g 'nin bir fonksiyonudur.

$$n_g = Z_g \tau_g \quad (4.10)$$

Yüzeye tutunan gazların yeniden yüzeyden ayrılması aktivasyon gerektiren bir işlem olduğundan τ_g 'nin sıcaklıkla yakından bağlantılı olacağı kolayca tahmin edilebilir.

$$\tau_g = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.11)$$

Yukarıdaki eşitlikte E_a kalıntı gaz moleküllerinin yüzeye adsorpsiyon enerjisini göstermektedir, $1/\nu_0$ ise sabit olup, oda sıcaklığında 10^{-13} s mertebesindedir. Adsorpsiyon enerjisinin bilinmesi halinde, denge durumu için gaz moleküllerinin yüzeye tutunma süresi τ_g

$$\tau_g \text{ (s)} = 10^{-13} \exp\left(\frac{1,16 \cdot 10^4 E_a \text{ (eV)}}{T \text{ (K)}}\right) \quad (4.12)$$

pratik formülüyle yaklaşık olarak bulunabilir. Parantez içindeki birimler, kullanılması gerekli birimleri göstermektedir. (4.5) ve (4.12) eşitlikleri (4.10) eşitliğinde yerine yazıldığında

$$n_g \text{ (m}^{-2}\text{)} = 4,66 \cdot 10^{11} \frac{P \text{ (Pa)}}{\sqrt{M \text{ (g)}} T \text{ (K)}} \exp\left(\frac{1,16 \cdot 10^4 E_a \text{ (eV)}}{T \text{ (K)}}\right) \quad (4.13)$$

ampirik eşitliği bulunur. (4.13) eşitliği uygulamaya yönelik bazı önemli bilgiler içermektedir. Örneğin kaplamaya bulaşacak madde miktarı basınçla birebir orantılıdır ve kaplamadaki istenmeyen element oranını azaltmak için yüksek vakumlara ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı kalıntı miktarına sıcaklık ise üstel olarak etkimektedir. Sıcaklığın artırılması da aynı etkiyi yapmaktadır. Örneğin basıncın 100 kat azaltılmasıyla kaplama içindeki kalıntı miktarı 100 kat azaltılabilmektedir ancak bu işlem, sıcaklığı sadece iki katına çıkartarak çok daha kolay yapılabilir. Bu nedenle tüm endüstriyel kaplama işlemlerinde Çok Yüksek Vakum aralığında çalışılmak yerine Yüksek Vakum aralığında çalışılmaktadır ve kaplamaya bulaşan gaz miktarı sıcaklık artırılarak aşağı çekilmektedir.

Yoğuşurma uygulamalarında vakum kamarasındaki gazın doğası ve yoğuşma esnasında yüzeye çarpan atom veya moleküllerin E_a adsorpsiyon enerjileri kesin olarak

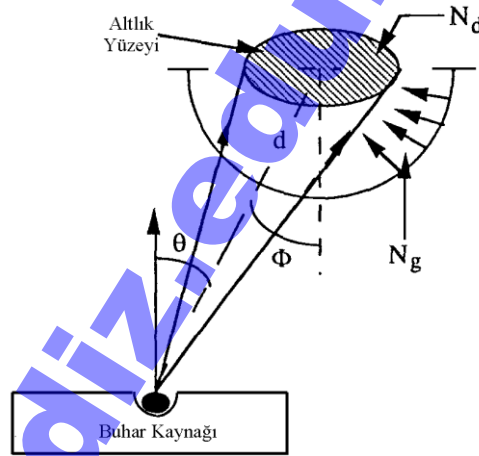
bilinememektedir. Bu parçacıkların yüzeye tutunma oranlarını ve yüzeyde ortalama tutunma zamanlarını deneysel olarak tespit etmek oldukça zordur. Bu nedenlerle buharlaştırma yoluyla oluşturulan kaplamalardaki kirlilik oranı K oranının düşürülmesiyle azaltılmaya çalışılır. K değeri birim alana birim zamanda çarpan kalıntı gaz molekülü sayısının aynı alana yoğuşan buhar parçacığı sayısına oranıdır.

$$K = \frac{N_g}{N_d} \quad (4.14)$$

Şekil 4.2’de buhar kaynağı ile altlık yüzeyinin konumları gösterilmiştir [4.1]. Herhangi bir konum için A alanındaki altlık yüzeyindeki buhar yoğuşma hızı N_d kaynaktan çıkan buharın buharlaşma hızı N_e ile

$$N_d = \left(a_2 A \cos \Phi \frac{\cos \theta}{\pi d^2} \right) N_e \quad (4.15)$$

bağıntısına sahiptir. Eşitlikteki θ , Φ simgelerinin tarifleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir, a_2 ise buhar parçacıklarının yüzeye tutunma oranını simgelemektedir.



Şekil 4.2 Buhar kaynağının altlık yüzeyine göre konumu.

c) Kaynak-Altılık Pozisyonu

Noktasal bir kaynaktan birim zamanda birim alandan herhangi bir doğrultuda buharlaşan parçacık sayısı, içinde gaz molekülleri bulunan bir kap üzerindeki küçük bir delikten dışarı çıkan molekül sayısı ile ifade edilebilir.

$$\Phi_\omega = \frac{1}{4\pi} n \bar{v} \cos \theta \quad (4.16)$$

Kaynaktan dik doğrultuda yayılan parçacıkların sayısı maksimum olup yüzeye yapılan açı azaldıkça buharlaşan parçacık sayısı sifıra doğru azalmaktadır. Bu nedenle buharlaştırma ile

elde edilen kaplamalarda kaplama hızı kaynak-altlık yerleşimine bağlı olarak değişmektedir. Eşitlik (4.15)'de birim altlık yüzeyine çarpan parçacık sayısı N_d verilmişti. Eğer altlık malzemesinin yüzeyi, kaynak yüzeyine teğet olan bir çembere teğet ise (Şekil 4.3a)

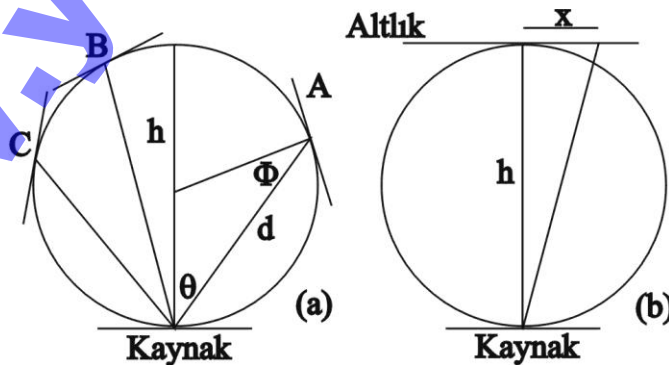
$$\cos \theta = \cos \Phi = \frac{d}{h} \quad (4.17)$$

olacağından ve (4.15) eşitliği

$$N_d = \left(a_2 \frac{A}{\pi h^2} \right) \quad (4.18)$$

halini alacağından yoğunlaşma hızı her konum için eşit olacaktır. Ancak yüzeye ulaşan parçacık sayısı bir başka deyişle yoğunlaşma hızı aynı olsa dahi kaplamaların özelliklerinde parçacıkların yüzeye akış doğrultusuyla bağlantılı değişiklikler olması doğaldır. Kaplamalar genelde kolonsu yapıya sahiptirler ve kolonların ekseni yüzeye olan madde akışının açısı Φ ile γ açısı yapacak şekilde konumlanmaktadır [4.2]. Örneğin alüminyumun buharlaştırmayla kaplanmasında oluşan kolonsu yapının γ açısı madde akış açısı Φ 0° olduğu durumda 0° 'dir. Ancak Φ 65° olduğunda γ açısı 35° olarak ölçülmüştür. Kolonsu kaplama yapısının madde akış açısından etkilenmemesi için çoğu kez kaplama işlemi esnasında altlık malzemeler kamara içerisinde ve kendi eksenleri çevresinde döndürülerek her doğrultudan akış almaları temin edilmektedir.

Kaynağa teğet bir çember üzerine teğet olarak yerleştirilen düz bir altlık malzemesinin üzerindeki her nokta kaynağa eşit uzaklıkta olmadığından (Şekil 4.3b) altlığın yüzeyine homojen olmayan bir madde akışı olacaktır. Sabit numuneler için oluşacak uniform olmayan kaplama kalınlığı dağılımını en aza indirmek için altlığın kaynaktan olan h uzaklığı uygun seçilerek kalınlıktaki sapmalar ihmal edilecek seviyelere çekilebilir. Noktasal buharlaşma kaynağının karşısına yerleştirilen düz bir altlığın orta noktasındaki kaplama kalınlığı t_0 altlığın merkezinden x kadar mesafedeki herhangi bir noktadaki kaplama kalınlığı t 'den daha fazladır. Herhangi bir yerdeki kaplama kalınlığının merkezdeki kalınlığa oranı



Şekil 4.3 Buharlaştırma sistemi içinde Kaynak-Altlık yerleşimi.

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^{3/2}} \quad (4.19)$$

geometrik bağıntısıyla bulunabilir. Teknikteki gerçek uygulamalarda buharlaşma kaynağı yukarıda kabul edildiği gibi noktasal değil belirli bir genişliktedir; bu durum için (4.19) eşitliği

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^2} \quad (4.20)$$

olarak yazılabilir. Örneğin 150 mm çapında dairesel düz bir altlığı, %5 kalınlık toleransıya kaplamak istediğimizi düşünersek, altlığı buhar kaynağından ne kadar uzağa yerleştirmemiz gerektiğini aşağıdaki gibi hesaplamak mümkündür:

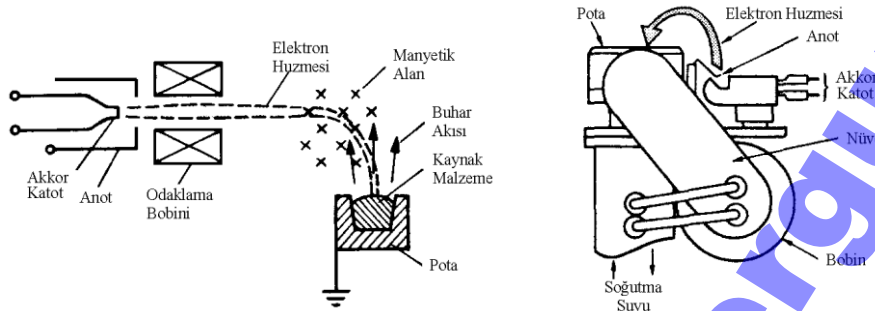
$$h = \frac{x}{\left(\sqrt{\frac{t_0}{t}} - 1\right)^{1/2}} = \frac{75}{\left(\sqrt{\frac{100}{95}} - 1\right)^{1/2}} \geq 46,5 \text{ cm} \quad (4.21)$$

Yukarıdaki koşulları yerine getirecek sabit bir altlığın buhar kaynağından en az 46,5 cm uzağa yerleştirilmesi gerektiği görülmektedir. Bu mesafeyi azaltmak için hareketli altlık tutucu sistemlerle altlığın her noktasının buhar kaynağının merkezinden geçmesini sağlayan düzenlemeler yapmak mümkündür.

4.3.3. Buharlaştırma Donanımları

Vakum altında malzemelerin buharlaştırılması için kullanılan değişik teknikler bulunmaktadır. Bu işlemin en basit yollarından biri buharlaştırılacak malzemenin bir elektrik direnci ile ısıtılmasıdır. Uygulamada çok değişik formlarda yapılması söz konusudur; örneğin ergitilecek metalin, volfram direnç telinden oluşturulan bir sepetin içine konulması ve ısıtılması, buharlaştırılacak malzemenin direnç teli üzerine sürülmesi veya buharlaştırılacak malzemenin ince sac şeklindeki tantal ısıtıcının üzerine konularak ısıtılması, kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Buharlaştırılacak malzemenin direnç teli ile temasta olmasının istenmediği durumlarda bir pota içinde dışarıdan elektrik direnci veya indüksiyonla ısıtılması yoluna da gidilebilmektedir. Direnç teli veya indüksiyonla ısıtılarak buharlaştırılacak malzemelerin ergime sıcaklıklarının 1500 °C'nin altında olması ve buhar doyma basınçlarının yüksek olması gerekir. Ergiyen kaynak malzemenin direnç teli, sac veya pota ile etkileşimi ve bu malzemelerin de az da olsa buharlaşması sonucu, elde edilen kaplamalarda arıtılmayan elementler olabilmektedir. Ayrıca teknolojik olarak küçük miktardaki kütlelerin buharlaştırılmasına uygundur. Tüm bu sebeplerden yukarıda sayılan elektrik direnci esasına dayalı buharlaştırma işlemleri yüksek buharlaşma sıcaklığı gerektiren sert kaplamaların

üretmesinde kullanılmamakta daha çok küçük laboratuvar uygulamalarıyla sınırlı kalmaktadır [4.3].



Şekil 4.4 Elektron Huzmesi ile ısıtma işleminin şematik resmi (solda), eğrisel elektron huzmesi buharlaştırma ünitesi (sağ).

Bir diğer ısıtarak buharlaştırma işlemi ise elektron huzmesi ile ısıtma işlemidir. Bu yöntem esnek bir uygulama olanağı sağlamaktadır. Uygulamada ergime sıcaklığı 3500 °C'ye kadar olan malzemeler bu yöntemle buharlaştırılabilir. Isıtma amacıyla bir elektron tabancası kullanılmaktadır (Şekil 4.4). Isıtılan akkor katottan yayılan elektronlar katodun hemen önündeki hızlandırıcı anoda doğru çekilmekte ve ivmelenmektedir. Kullanılan potansiyeller 10-30 kV, elde edilen elektron akımları 0,5-15 A kadardır. Yüksek hızla elektron tabancasını terk eden elektronlar odaklama bobinleri sayesinde bir huzme halinde 10-50 cm gibi uzun mesafelerde hareket edebilmekte ve bir manyetik alan yardımıyla istenilen doğrultuda yönlendirilebilmektedir. Bu şekildeki bir ısıtmada elektronların çarpışmalarla enerjilerini kaybetmeden hareket edebilmeleri için vakum zorunludur. Uygulamada çalışma basınçları 10^{-2} Pa veya daha altında olmalıdır. Daha yüksek basınçlarda çalışılan kaplama tekniklerinde elektron tabancasının kaplama kamarasından uygun bir şekilde ayrılması ve ayrı olarak vakum uygulanması gerekmektedir.

Elektron huzmesiyle ısıtma işlemi geometrik olarak iki şekilde uygulanabilmektedir. Bunlardan biri doğrusal elektron huzmesidir. Bu yöntemde elektron huzmesi bir hat şeklinde tabancadan potaya yol almaktadır. İkinci yöntem ise eğrisel elektron huzmesi tekniğidir. Şekil 4.4'te eğrisel bir elektron huzmesi ile ısıtma ünitesinin resmi verilmektedir. Huzmenin şekli ve pota içerisinde düşeceği nokta uygulanan manyetik alan yardımıyla kontrol edilmektedir. Eğrisel elektron huzmesinin avantajı kullanılan donanımın az yer kaplaması ve yekpare olmasıdır. Ayrıca akkor katodun kaynak malzemenin tam karşısında olmaması akkor katodun kaplanmasını önlemektedir. Bu avantajları nedeniyle sert kaplama tekniklerinde en çok kullanılan ısıtma ünitesidir.

Elektron huzmesi ile yapılan buharlaştırma işleminde kaynak malzemenin istenilen bölgesi ısıtılabilirdiğinden pota ile temasta olan bölgenin ısıtılmasından ve buharlaşmasından kaçınılarak kaplamanın safsızlığı yükseltilmektedir. Bir başka avantaj da elektron huzmesiyle yapılan buharlaştırma işleminde elektronların kısmen de olsa buharlaşan fazı iyonize

etmesinin sağlanabilmesidir. Bu tür bir ısıtma ile refrakter metallere dahi buharlaştırılması mümkündür.

Buharlaştırma işleminde elektron huzmesi ile ısıtma dışında ark türü elektriksel boşalmalarda elde edilen yüksek elektron enerjileri veya ark sonucu oluşan yüksek akım yoğunluklarının Joule etkisiyle ısıtarak buharlaştırma yollarından yararlanılmaktadır. Bu tarz buharlaştırmalara ilgili kaplama teknikleri konusunda değinilecektir.

4.3.4. Buharlaştırma Yöntemi ile Bileşiklerin Kaplanması

Bileşik şeklindeki kaplamaların buharlaştırma teknikleriyle altlık üzerine yoğuşturulmasında iki temel yöntem mevcuttur. Bunlardan biri altlık üzerine yoğuşturulmak istenen bileşik ya da alaşımın doğrudan kaynağa yerleştirilerek buharlaştırıldığı reaktif olmayan buharlaştırma, diğeri ise kaplama işlemi sırasında buharlaştırılan maddeye ilave olarak ortama reaktif gazların beslenerek altlık yüzeyinde istenilen fazın oluşturulduğu reaktif kaplamadır.

Reaktif Olmayan Buharlaştırma Teknikleri

B_2O_3 , SiO , GeO , SnO , MgF_2 , CaF_2 gibi çok sayıda bileşik herhangi bir parçalanma olmadan rahatlıkla buharlaştırılabilmektedir. Böylesi bir durumda buhar fazdaki malzeme, kaynaktan buharlaştırılan malzeme ve altlık üzerine yoğuşan malzeme kimyasal bileşim olarak büyük benzerlik göstermekte ve altlık üzerine stokiometrik kaplamaların yoğuşturulması sorunsuz olarak gerçekleştirilebilmektedir.

Ancak çoğu durumda buharlaştırılan bileşik yüksek sıcaklık nedeniyle daha kaynaktan parçalanarak bileşenlerine ayrılmaktadır. Bu bileşenler farklı buhar basıncına sahip olduklarından farklı hızlarda buhar fazına geçmekte ve yine farklı hızlarla altlık üzerine yoğuşmaktadırlar. Bu durum altlık üzerine yoğuşan kaplamanın kimyasal bileşiminin kaynaktan buharlaştırılan malzemenin bileşiminden farklı bileşimde olmasıyla sonuçlanmaktadır. Örneğin AB şeklindeki ikili bileşik yüksek sıcaklıkta bileşenlerine parçalanıyorsa kaynaktan daha çok uçucu olan bileşence bir azalma meydana gelecek ve yoğuşan kaplamada daha yüksek buhar basıncına sahip bileşen daha fazla olacaktır. Çoğu zaman A ve B elementlerinin yüzeye adsorbsiyon enerjileri (E_a) farklı olmaktadır. AB bileşiğinin gaz fazda yeterince yüksek konsantrasyona sahip olması durumunda en iyi çözüm AB bileşiğinin adsorbsiyon enerjisinin bileşenlerininkinden daha yüksek olması durumunda elde edilebilmektedir. Böyle bir durumda uygun sıcaklık seçilerek altlık yüzeyinde AB bileşiğinin yoğuşması buna karşılık A ve B bileşenlerinin tek başına yoğuşmaması temin edilmelidir. AB bileşimli bir kaynaktan stokiometrik bir AB bileşimli kaplama eldesi için bu koşulların sağlanması bir zorunluluktur.

Gerçekte yoğuşan bir malzemenin stokiometrisi, yoğuşma hızı, bileşenlerin konsantrasyon oranı, diğer gazların altlık yüzeyine akış hızı, bileşimi oluşturan atomların altlık yüzeyindeki yayınma hızları, ad-atomların yüzeyde yaşama süreleri ve empürite konsantrasyonu gibi çok sayıda etkene yakından bağlıdır. Örneğin Al_2O_3 kaynaktan doğrudan buharlaştırılan alümina tabakalarda oksijen fakirleşme oluşmakta Al_2O_{3-x} türü tabakalar elde edilmektedir. Kaplamadaki bu oksijen fakirleşmesi buharlaşma kamarasında düşük bir oksijen kısmi basıncı

ile ortadan kaldırılabilmektedir. Kaynaktaki AB malzemesinin parçalanması sonucu ortaya çıkan bu etki kaynak malzemesi olarak daha uçucu elementten daha az içeren bir malzeme kullanılarak düzeltilebilmektedir. Buna tipik bir örnek %80 Ni-%20 Fe bileşimli bir kaplama elde etmek için %83 Ni ve %17 Fe bileşimli kaynak malzemesinin kullanılması gösterilebilir. Ancak bu durum işlem sıcaklığında buhar basınçları birbirinden çok farklı olan bileşenler için kullanılamamaktadır.

Reaktif Buharlaştırma Teknikleri

Kaplanmak istenen maddenin doğrudan buharlaştırıldığı reaktif olmayan buharlaştırma teknikleri kaplama işlemlerinde kullanılabilir. Birlikte bu kitabın konusu içinde yer alan sert kaplama türleri için yaygın kullanımı yoktur. Bunun yerine reaktif buharlaştırma daha yaygın kullanılmaktadır.

Reaktif buharlandırmada da kaplanmak istenen oksit veya nitrür gibi bileşik doğrudan buharlaştırma kaynağına yerleştirilerek buharlaştırılabilmektedir. Bu durumda oluşan kaplama uçucu bileşence oldukça fakir olmaktadır. Sistem içerisine reaktif olarak O_2 ve N_2 gibi reaktif gazların beslenmesiyle bu durumun önüne geçilebilmektedir. Uygulamada karşılaşılan uygun reaktif gaz basınçları 10^{-1} - 10^{-2} Pa arasındadır. Stokiyometrideki düzelmeye büyüyen kaplamanın içine gaz absorpsiyonu ile, gaz molekülleriyle buhar parçacıkları arasındaki reaktif çarpışmalarla ve gaz molekülleriyle yüzeyde yoğunlaşan kaplama arasındaki etkileşimlerle açıklanmaktadır. Ancak prosesdeki etkileşimlerin karmaşık doğası tam ve her seferinde aynı stokiyometrik kaplama eldesini zorlaştırmaktadır.

Sert kaplamaların üretilmesinde en çok kullanılan reaktif buharlaştırma yöntemi kaplamayı oluşturan metal bileşenlerin ısıtılarak buharlaştırılması, metal dışı bileşenin ise reaktif gaz olarak sisteme verilmesi şeklindedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı kaynak ve altlık sıcaklıklarına çok sıkı bağlı olmasıdır. Kaynak malzemesi, yoğunlaştırılmak istenen bileşiğin hemen kaynak yüzeyinde oluşmasına izin veren uygun bir sıcaklıkta buharlaştırılmalıdır. Buharlaşma işleminde oluşacak bir süreksizlik ve kararsızlık kaplama işlemini olumsuz olarak etkileyebilmektedir. Ayrıca metal ile gaz arasında reaksiyonların gerçekleşebilmesi için yüksek altlık sıcaklıklarına ve düşük yoğunlaşma hızlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür buharlaştırma işlemlerinde istenilen bileşiğin elde edilmesi için gerekli reaksiyonlar termodinamik ve özellikle de kinetik kurallar çerçevesinde gelişmektedir. Termodinamik açıdan metal-gaz reaksiyonlarının oluşabilmesi için oluşum reaksiyonunun negatif serbest enerjiye sahip olması yeterlidir. Bu durum çoğu uygulamada rahatlıkla sağlanmaktadır; ancak heterojen metal-gaz reaksiyonlarında oluşum kinetiği belirleyici bir role sahip olabilmektedir. Reaktif kaplama işlemlerinde buhar parçacıklarının gaz faz içinde difüzyon yoluyla kaynaktan altlığa nakli, reaksiyon bileşenlerinin çarpışma sıklığı, reaksiyon bileşenleriyle yüzey arasındaki yüzey reaksiyonları ve buhar fazın yüzeyden difüzyonu yoğunlaşma hızını sınırlayan ana etmenlerdir. Düşük basınçlarda, kaplama büyüme kinetiği çoğu zaman yüzey reaksiyon hızı ile sınırlıdır. Ayrıca kaplamanın yoğunlaşma hızı metal atomları, gaz atom veya moleküllerinin altlık yüzeyine akış hızlarıyla bağlantılıdır. Örneğin titanyumun C_2H_2 veya C_2H_4 gaz ortamında buharlaştırılarak 300-500 °C sıcaklık aralığında altlık üzerine stokiyometrik TiC (C / Ti=1) kaplama yoğunlaştırılması ancak 0,3-1,5 Å/s yoğunlaşma hızlarında

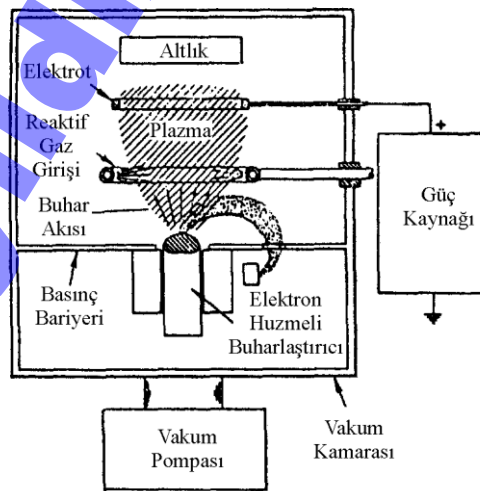
mümkün olabilmektedir. Daha yüksek yoğuşma hızlarında ise yoğuşan kaplamada karbon fakirleşmesi ortaya çıkmaktadır; örneğin 2-4 Å/s gibi nispeten yüksek yoğuşturma hızlarında kaplamanın C/Ti oranı 0,2'ye kadar düşebilmektedir. TiC oluşum kinetiği Ti ile gaz molekülleri arasındaki yüzey reaksiyon hızı tarafından kontrol edilmektedir. Bu kinetik engelleri aşabilmek için kaplama kamarası içinde plazma türü aktivasyon artırıcı oluşumlara ihtiyaç duyulmaktadır.

4.3.5. Buharlaştırmayla Kaplama Teknikleri

4.3.5.1. Aktive Edilmiş Buharlaştırma (ARE)

İngilizce adı olan “Activated Reactive Evaporation” sözcüklerinin baş harflerinden oluşan ARE tekniği yukarıda sözü edilen problemleri aşmak amacıyla geliştirilmiştir. Yöntemin ilk uygulayıcılarından Heitmann kaplama odası içine nikel bir boru yerleştirerek içine reaktif gaz vermiş ve bu boru içerisinde ısıtılı boşalma tarzı bir plazma elde etmiştir. Boru içerisindeki plazma boru üzerindeki küçük bir açıklıktan kaplama odasına alınarak kaplama oluşum reaksiyonları plazmayla aktive edilmiştir. Bu yöntem özellikle stokiometrik SiO₂ ve TiO₂ gibi optik oksit kaplamalarda kullanılmıştır. Yöntemin TiC, TiN, ZrC, VC, NbC, HfC, HfN gibi sert kaplamalara uygulanması ise Bunshah tarafından gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te Bunshah tarafından geliştirilen yönteme ait şematik bir kaplama düzeneği gösterilmektedir. Bu yöntemde nikel boru kaldırılarak reaktif gaz doğrudan kaplama kamarasına beslenmekte ve burada iyonize edilmektedir.

Yöntemde kaynak malzeme elektron huzmesiyle ısıtılıp buharlaştırılırken sisteme reaktif gaz beslenmekte ve yine kaynak ile pozitif yüklü bir elektrot arasında ısıtılı boşalma şeklinde bir plazma ateşlenmektedir.



Şekil 4.5 Bunshah tarafından geliştirilen ARE kaplama ünitesinin şematik görünümü.

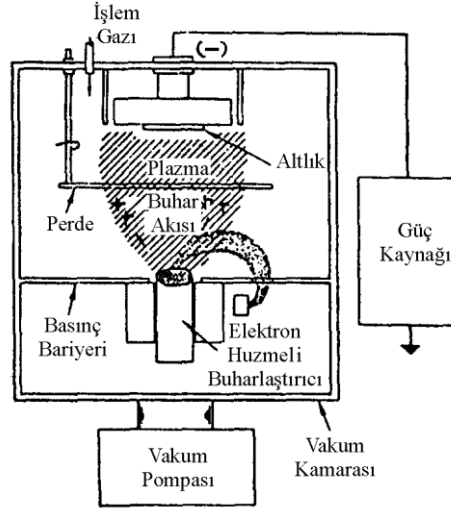
Plazma içinde aktive edilen parçacıklar daha hızlı bir şekilde yüzey reaksiyonlarına katılmakta ve elde edilen kaplamanın niteliklerini değiştirmektedir. Plazmayla aktivasyon işlemi yoğunlaşmakta olan kaplamanın sadece bileşimini değil yoğunlaşma kinetiğini, morfolojisini ve yapısını da değiştiren bir işlemdir ve elde edilen kaplamaların özellikleri normal buharlaştırma işlemiyle elde edilen kaplamalarınkine kıyasla oldukça farklı olabilmektedir. Kaplama kamarası içinde plazmanın varlığının kaynağın buharlaşması üzerine çok fazla bir etkisi gözlemlenmemiştir.

ARE tekniği yardımıyla yüksek nitelikli sert kaplamaların elde edilmesi ile birlikte bu yöntemden değişik sayıda yeni teknikler türetilmiştir. Bu teknikler esasta ARE yöntemi olduğundan burada kısaca değinilecektir. Bunlardan bir tanesi Biaslı ARE tekniği olarak adlandırılan BARE tekniğidir. Yöntemde plazmaya ilaveten altlık malzemelere de negatif (bias) gerilim uygulanarak plazma içerisinde oluşan reaktif gaz iyonlarının bir kısmının altlık malzemesini veya yoğunlaşmakta olan kaplamayı bombardıman etmesi sağlanmaktadır. Bu yöntem özellikle titanyumun karbür, borür, nitrür ve karbonitrür gibi bileşiklerinin yoğunlaştırılmasında oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. BARE sisteminin ilave bir akkor katot ve anot ile donatılmasıyla oluşan triyot sistemle daha düşük basınçlarda kararlı plazma elde etmek mümkün olmuştur. Bu düzenek “Etkinleştirilmiş” BARE tekniği olarak adlandırılmaktadır.

4.3.5.2. İyon Kaplama Tekniği

İyon kaplama tekniğinin öncülüğünü Berghaus yapmış ve iyi bir yapışma ve kaplama morfolojisi elde etmek için altlık malzemesine negatif olarak bias gerilimi uygulanmasını önermiştir. Yönteme “İyon Kaplama” adı ise Mattox tarafından önerilmiştir. “İyon kaplama” terminolojisi yaygın bir kabul görmüştür ve bugün, kaplama işlemi esnasında altlık yüzeyinin iyonlarla bombardıman edildiği her uygulama için bu terim kullanılır hale gelmiştir. Çünkü kaynak malzemenin buhar fazına geçirilmesi hangi esasa olursa olsun, yoğunlaşma esnasında iyon bombardımanından yararlanılması yüksek nitelikli bir kaplama eldesi için vazgeçilmezdir. Ancak terimin bu genel kullanımı kaplama tekniklerinin karıştırılmasına sebep olabileceğinden bu başlık altında “iyon kaplama tekniği” terimi sadece Mattox tarafından tanıtılan kaplama yöntemi ile sınırlı tutulacaktır.

Şekil 4.6’da Mattox tarafından geliştirilen iyon kaplama ünitesinin şematik resmi verilmektedir. Bu sistem ARE yöntemine kıyasla daha yüksek basınçlarda çalışmaktadır. Sisteme reaktif gaz yanında asal bir gaz da beslenerek iyon bombardımanı bu gazın iyonlarıyla sağlanmaktadır. Çalışma basıncı 10^{-1} Pa kadardır. Bu yöntemi altlığa bias gerilimi uygulanarak iyon bombardımanı temin edilen diğer tüm yöntemlerden ayıran temel özellik, altlık malzemeleri ve altlık tutucunun plazmayı oluşturan katot olarak görev yapmasıdır. Oysa iyon bombardımanından yararlanan diğer tekniklerde plazma diğer elektrotlar arasında oluşturulmakta ve altlıkların bombardımanı ise sadece altlığa uygulanan altlık gerilimi yardımıyla plazmadan iyonların çekilmesi ile olmaktadır. Bir başka anlatımla Mattox tarafından geliştirilen iyon kaplama tekniği esasen kaynak tarafı bir buharlaştırma ünitesi, altlık tarafı ise bir sıçratma ünitesi olarak görülebilir; ancak sıçratma hızı çok az olduğundan altlık üzerine bir kaplama yoğunlaşması olmaktadır.



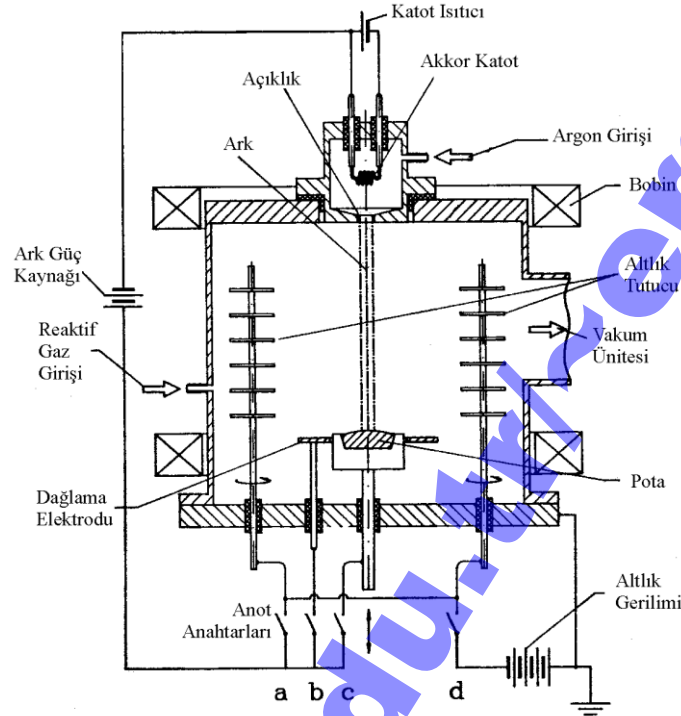
Şekil 4.6 Mattox tarafından önerilen "İyon Kaplama Tekniğinin" şematik görünümü.

4.3.5.3. Termiyonik Ark Tekniği

Termiyonik ark ile kaplama yöntemi bir akkor katot yardımıyla elde edilen plazmanın ince bir delikten geçirilerek ark haline dönüştürülmesine dayalı bir yöntemdir. Bu teknik başlıca TiN türü kaplamaların üretimi için kullanılmaktadır; ancak zirkonyumun ve kromun nitrid ve karbonitridlerinin kaplanmasında da kullanılabilir. Şekil 4.7'de bir termiyonik ark ünitesinin şematik resmi verilmiştir [4.4]. Katot olarak ayrı bir kamaraya yerleştirilmiş, elektrik akımıyla ısıtılan akkor katot kullanılmaktadır. Katot kamarasına argon gazı verilerek basıncı yükseltilmektedir. Akkor katottan yayılan elektronlar yardımıyla bir plazma elde edilmektedir, aslında uygulanan katot gerilimi kamaradaki gazın iyonlaşma geriliminden düşüktür, bu nedenle bu düzeneğe "düşük gerilim arkı ile kaplama" adı da verilmektedir. Katot kamarasında oluşan plazma kararsız bir plazma olup, ancak akkor katottan yayılan elektronların desteğiyle varlığını sürdürebilmektedir. Oluşan plazma basınç nedeniyle kaplama kamarası ve katot kamarası arasındaki açıklıktan kaplama kamarasındaki anoda doğru üflenmektedir. Uygun elektrik bağlantısı kullanılarak hedef malzeme ve pota veya altlık malzemeler anot olarak kullanılabilir. Ara açıklık, oluşan plazmanın ince bir ark oluşturmasına sebep olmaktadır. Bobin sistemi yardımıyla dışarıdan uygulanan dikey manyetik alan, arkı yönlendirmede ve odaklamada kullanılmaktadır.

Sistem 2,5-0,5 Pa kaplama kamarası basıncında çalışmaktadır. Kamaralar içerisinde istenilen vakum değerlerine ulaşıldıktan sonra akkor katodun ısıtılmasına başlanmaktadır. Kaplama kamarasında altlık malzemelerin anot olarak polarize edilmesiyle numuneleri ısıtmak mümkündür (a anahtarı kapalı). Vakum kamarası içine yerleştirilen üçüncü bir elektrodun anot olarak bağlanması durumunda ise (b anahtarı kapalı) altlık yüzeylerinin plazmayla dağlanması gerçekleştirilir. Altlıklara uygulanan düşük bir negatif gerilimle (d anahtarı) dağlama anoduna doğru yönelen plazma içinde mevcut iyonlar altlıklara doğru emilmekte ve altlık malzemelerin dağlanması gerçekleştirilmektedir. Dağlama esnasında kullanılan altlık

gerilimi diğer yöntemlerdekine kıyasla düşük olduğundan karmaşık şekilli parçalara dahi üniform bir dağlama yapılabilir.



Şekil 4.7 Termiyonik ark kaplama ünitesinin şematik görünümü.

Dağlama işleminin ardından pota içindeki hedef malzeme anot olarak bağlanarak ark bu malzemeye yönlendirilir (c anahtarı kapalı) ve buharlaşma sağlanır. Tipik anot akımı değerleri 110 ile 150 A arasındadır. Ark mesafesine bağlı olarak 30-70 V arası ark gerilimlerinin uygulanması gerekmektedir. Dış manyetik alan yardımıyla anot küçük bir bölgede yoğunlaştırılarak burada oldukça yüksek iyonlaşma derecelerine ulaşmak mümkündür. Yüksek buharlaşma hızlarında, ark, çalışma gazı yerine metalin buharı içinde oluşur, bu durum anot üzerinde bir buharlaşma noktası oluşumuna sebep olmaktadır. Potadan buharlaşan yüksek iyonlaşma derecesine sahip buhar altlık üzerine kendiliğinden yoğunlaşır. Yoğuşma esnasında altlık malzemelere -200 V 'a kadar altlık gerilimi uygulayarak iyonların altlık malzemeye ivmelenmesi ve ark içinde oluşan argon iyonlarının altlık malzemeleri bombardıman etmesi sağlanabilmektedir. Reaktif kaplamalarda reaktif gaz sadece kaplama kamarasına beslenmektedir.

Bu yöntemin en büyük avantajlarından birisi buharlaşan malzemenin çok yüksek iyonlaşma derecelerine sahip olmasıdır. Bir başka avantaj ise altlık malzemelerin düşük bias potansiyellerinde fakat yüksek iyon akımlarıyla bombardıman edilmesine imkan verdiğinden plazmanın altlık malzemenin tüm yüzeyini en ufak ayrıntılara kadar sarması, bu sayede kalıplar gibi karmaşık şekilli parçaların üniform bir şekilde dağlanması ve kaplama sırasında

üniform bir iyon bombardımanı uygulamanın mümkün olmasıdır. Dezavantajlarının başında ise kaliteli bir kaplama için altlık malzemelerin 400-500 °C'ye kadar ısıtılması gereksinimi gelmektedir.

4.3.5.4. Sıcak Namlu Katot Arkı Tekniği

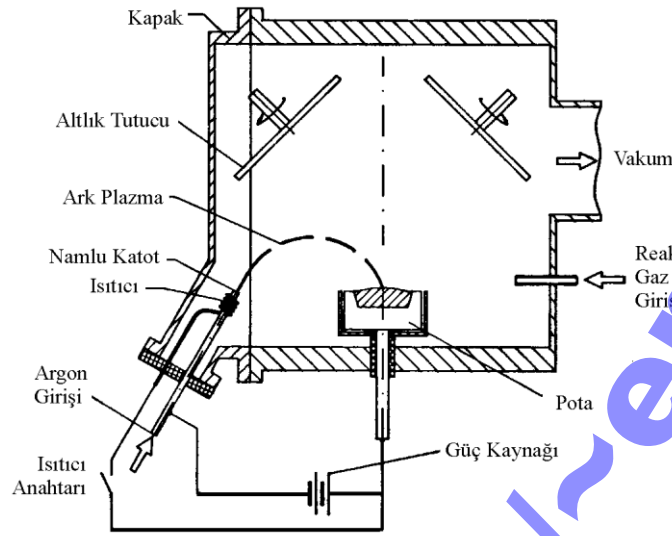
Namlu katot tekniği, ark tarzı plazma oluşumuyla buharlaştırma işleminin gerçekleştirildiği bir buharlaştırma tekniğidir. Sistemin çalışması termiyonik ark düzeneğine benzemektedir. Ancak bu düzenekte ark ısıtılan namlu şeklindeki içi boş bir katottan elde edilmekte ve anoda yönlendirilmektedir. Namlu, tantal veya volfram gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip metallere yapılan dış çapı 4-6 mm, iç çapı 2-4 mm ve boyu 40-60 mm arasında olan bir borudur. Genellikle namlu olarak volfram telden elde edilen borular kullanılmaktadır.

Namlu Katot türü ark boşalması özel bir ark oluşum şeklidir ve bu isim katodun şeklinin namlu gibi olmasından dolayı verilmiştir. Çalışma esnasında bu namlu dışarıdan uygulanan enerjiyle ısıtılarak katodun iç boşluğunda bir termik emisyon oluşumu sağlanır. Bu elektron emisyonu namlu içindeki gaz parçacıklarının aktive edilmesine ve iyonlaşmasına sebep olmaktadır. Namlu içindeki iyonlaşma sonucu aktive edilen gaz parçacıkları ve fotonlar ısı olarak oluşan elektron emisyonunu daha da kuvvetlendirmektedir. Her iki mekanizmanın etkisiyle boru içinde oluşan oldukça yoğun plazma namlunun ucundan kaplama kamarasının içine doğru genişler. Namlu içinde elde edilen plazma termiyonik arkten farklı olarak kararlı bir plazmadır ve ilk ateşlemeden sonra dışarıdan uygulanan ısıtma kesilebilir. Yukarıda anılan namlu boyutları ve namlu malzemeleri için kararlı plazma eldesi ancak boru içindeki basıncın 100 Pa civarında olmasıyla sağlanabilir. Plazmanın namlu içindeki kısmına “pozitif iç huzme” dış kısmındakine ise “pozitif dış huzme” isimleri verilmektedir.

Şekil 4.8’de Namlu Katot aracılığıyla buharlaşmanın sağlandığı bir kaplama ünitesi görülmektedir [4.4]. Hedef malzemesi su ile soğutulan ve anot görevi gören bir pota içinde yer almaktadır. Dış huzmenin potaya doğru yönlendirilmesi için çoğu zaman resim düzlemine dik doğrultuda manyetik alan uygulanmaktadır. Ayrıca arkı anot yüzeyine odaklama için potanın hemen yanına ilave bir manyetik alan kaynağı yerleştirilmesi sıkça karşılaşılan uygulamalardır. Bu her iki manyetik alan uygulaması resimde gösterilmemektedir.

Namlu katot ile elde edilen arkın gerilim değeri 30-50 V ve çekilen akım değerleri 100-300 A arasındadır. Kaplama ünitesindeki basınç değeri 10^{-2} ile 1 Pa arasındadır. Sisteme argon gazı namlunun içinden beslenmektedir. Reaktif kaplamalar için gerekli reaktif gaz ise kaplama kamarasına doğrudan beslenir.

Ark namlunun ağzından dışarı doğru üflenen bir alev görünümündedir ve namludan uzaklaştıkça genişler. Arkın ışık saçan kısmı kesin sınırlarla bellidir. Vakum kamarasının içi bu bölgeden saçılan fotonlarla aydınlanır. Namlu katot arkı ile elde edilen buharlaşma, elektron huzmesiyle elde edilen buharlaşmaya kıyasla çok daha yoğun olup, buharlaşan maddede iyonlaşma derecesi de %40 gibi yüksek değerlerdedir [4.5]. Kaplanacak altlık malzemelerine negatif bir altlık gerilimi uygulayarak iyonize olmuş buhar ve kaplama kamarasını dolduran asal gaz iyonlarından, yoğuşan kaplamaların bombardımanında yararlanılabilmektedir.

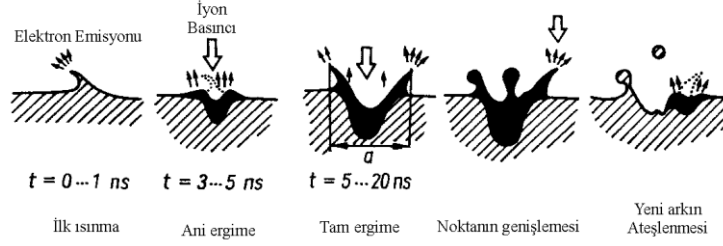


Şekil 4.8 Namlu Katot Arkı ile çalışan bir kaplama ünitesinin şematik görünümü.

4.3.5.5. Katodik Ark Tekniği

Katodik ark ile kaplama üretimi ilk olarak 1962 yılında kullanılmıştır. Endüstriyel olarak kullanımı ilk olarak Sovyetler Birliğinde olmuştur. Katodik ark yöntemini katodik noktasal ark şeklinde ifade etmek, yöntemi daha doğru olarak tanımlamak ve katodik parlak boşalma temeline dayanan yöntemlerden ayrılmasını sağlamak için daha uygundur. Katodik ark oldukça küçük bir nokta şeklinde olup katottan çıkan bir ağaç görünümündedir. Oluşan ark yüksek akım düşük voltaj arkı olarak nitelendirilmektedir. Şekil 4.9'da katot yüzeyinde arkın sebep olduğu ergime ve buharlaşma gösterilmiştir. Her bir noktadaki elektrik boşalması yaklaşık olarak 10-20 ns kadar sürmekte ve ardından hemen komşu bölgede yeni bir ark tetiklenmektedir. Bu şekilde noktasal ark katot yüzeyinde 10-100 m/s mertebesinde bir hızla gelişi güzel hareket etmektedir. Buharlaşan hedef malzemesi büyük ölçüde iyonize olmaktadır. İyonlaşma derecesi hedef malzemenin türüne göre değişmektedir. Ergime sıcaklığı düşük malzemelerde %20 iyonlaşma elde edilirken yüksek ergime sıcaklıklı metallerde %100 iyonlaşmaya kadar çıkılabilmektedir; örneğin titanyum hedef malzemede %90'a varan iyonlaşma dereceleri elde edilmektedir. Hedef üzerinde ergiyen noktanın çapı 1-20 µm kadardır. Hedef malzeme üzerinde çok küçük bir noktadan malzeme kaldırılması bu teknikte nispeten küçük hedef malzemesi kullanılabilmesini ve bu sayede kaplama kamarasının daha esnek bir şekilde tasarlanabilmesini mümkün kılmaktadır. Bir başka teknolojik avantaj ise kaynak malzeme üzerinde kütleli bir ergime söz konusu olmadığından kaynak malzemenin kaplama kamarası içerisinde kamaranın tavanı gibi değişik yerlere konumlandırılabilmesidir ve altlık hareketlerinin azaltılabilmesidir.

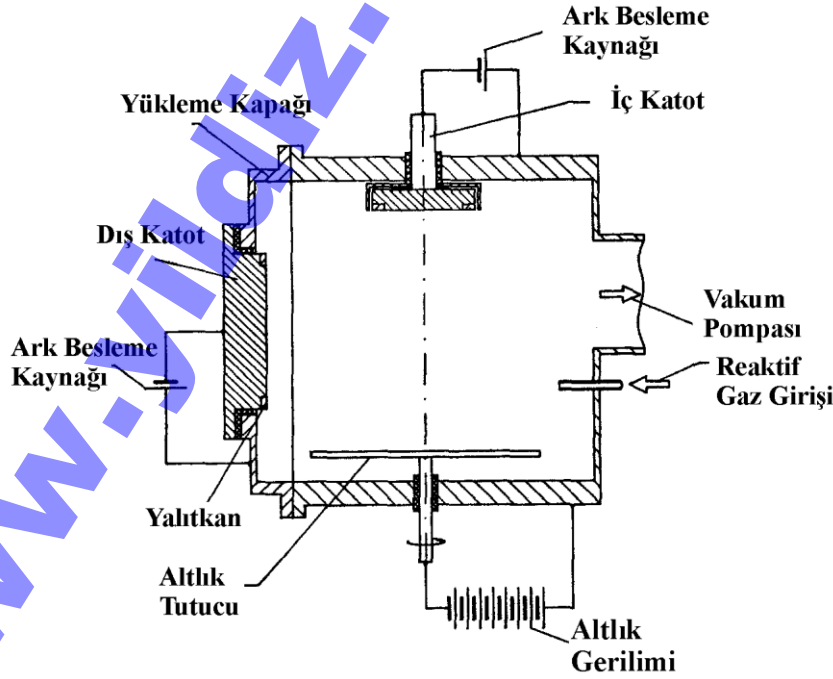
Endüstriyel uygulamalarda 10^{-4} Pa basınç değerlerinde çalışılmaktadır. Reaktif kaplamalarda ise 10^{-2} -10 Pa arası reaktif gaz basınçları kullanılmaktadır.



Şekil 4.9 Katodik noktadaki oluşumların aşamaları.

Ark akımı arttırıldığında ark ikiye ve üçe dallanmaktadır. Bu durumun meydana geldiği akım yoğunluğu değeri büyük ölçüde katot malzemesinin türüne bağlı olan karakteristik bir değerdir. Her bir ark dalı bir diğerini püskürterek katot yüzeyinde dengeli bir dağılım gösterirler. Genel olarak kullanılan kaplamalarda ark voltajı 15-30 V mertebesinde, akım değerleri ise 50-100 A aralığında değişmektedir. Bu akım değeri ark noktası dikkate alındığında 10^{12} A/m² mertebesinde bir akım yoğunluğuna denk gelmektedir. Bu akım yoğunluğunun %90 kadarı elektron akımı tarafından, %10 kadarı da plazmadan katoda ivmelendirilen iyonlar tarafından oluşturulmaktadır.

Katodik arkın ateşlenmesi normalde ark devresini mekanik olarak katot yüzeyine değdirerek ya da katodu yalıtan tutucunun üzerine ince bir metal film yerleştirilerek yapılabilir. Bu ince metal film istenildiğinde kullanılmak üzere katot ile tetikleme elektrotu arasında iletken bir köprü görevi görür ve bir elektronik anahtar yardımıyla anot ile katot arasında bir anlık kısa devre oluşmasını sağlar.



Şekil 4.10 Katodik ark ünitesinin şematik görünümü.

Ark, azalan ark voltajı doğrultusunda hareket eder; bu nedenle düşük gerilim değerlerinde kararlı bir ark elde edebilmek amacıyla anot ile katodun karşı karşıya yerleştirilmesi en uygun tasarımdır. Bir vakum kamarasında uygun bir anot olarak vakum kamarasının çeperlerinin kullanılması yeterlidir. Katodu çevreleyen bir elektrotun ya da katodun hemen önüne yerleştirilen bir ızgaranın da anot olarak kullanılması mümkündür.

Geniş ve düz yüzeyli katotlarda geliş güzel hareket eden ark noktasının küçültülebilmesi için aşağıdaki yollara gidilebilir:

- Yalıtılmış bir metal ekranın katot önüne yerleştirilmesi
- Katodun kenarlarına yivler açılması
- Katoda dik doğrultuda ve katot kenarlarına dar açı yapacak şekilde (15° - 25° arası) manyetik alan uygulanması
- Katot çevresine yüksek manyetik geçirgenliğe sahip bir halkanın geçirilmesi
- Yüksek elektrik iletkenliğine sahip bir halkanın veya BN bir halkanın kullanılması...

Düzlemsel bir manyetik alanda ark, manyetik alan çizgilerinin kapalı halka oluşturduğu noktalarda hareket ederek, belirli bir rotayı izler. Bu tür bir katodik ark “güdümlü ark” olarak adlandırılır. Arkın izlediği yol boyunca aşırı derin erozyon yivlerinin oluşmasını önlemek amacıyla manyetik alanın pozisyonunun ara sıra katoda göre değiştirilmesi gerekmektedir.

Yeni sayılabilecek güdümlü ark üretme yöntemlerinden biri de lazer destekli ark buharlaştırma yöntemidir. Bu yöntemde darbe şeklinde bir ark gerilimi uygulanmakta ve aynı anda bir lazer darbesi katot üzerine gönderilmektedir. Bu yöntemlerin hepsinde amaç daha küçük bir ark noktası oluşturmak ve aynı zamanda daha hızlı ark hareketini sağlayarak küçülen ark noktası nedeniyle azalmış olan buharlaşma miktarını artırarak ekonomik buharlaşma hızları elde etmektir.

Düzlemsel katotların dışında çubuk şekilli katotlar kullanan donanımlar da mevcuttur. Çubuk üzerinden akan elektrik akımının çubuk çevresinde doğurduğu kendi manyetik alanı nedeniyle ark noktası çubuğun serbest ucuna doğru hareket eder ve orada söner, ardından yeni bir ark tetiklenir. Uygun düzeneklerle arkın çubuk boyunca ileri ve geri hareket etmesi ya da dairesel bir hareket yapması sağlanabilir.

Şekil 4.10’da bir katodik ark kaplama ünitesinin şematik resmi verilmektedir. Anodik potaların kullanıldığı işlemlerin aksine bu tür düzeneklerde katot istenilen doğrultuya yönlendirilebilir. Alaşımların ya da metal tozlarının sıcak preslenmesiyle oluşturulan karışımların katot olarak kullanılmasıyla tek bir kaynaktan kaplama yapılması mümkündür. Bazı durumlarda üretilen kaplamaların bileşimleri katot malzemesinininkinden farklı olabilmektedir ancak altlık gerilimi uygulanmasıyla belirli bir düzeltme işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

Noktasal katodik ark kaplama işleminde altlık malzemenin katot malzemesinin iyonlarıyla bombardımana maruz bırakılarak ısıtılması, dağlanması veya yüzeylerinin aktive edilmesi sıkça kullanılan bir yoldur. Bu gibi işlemler için altlık malzeme üzerinde yoğunlaşma olmaması

amacıyla yeterince yüksek bias gerilimleri uygulanması zorunludur. Bu yöntemin kesici takımların kaplanması dışındaki işlemler için uygulama örneklerinde en çok karşılaşılan problemlerin başında mikrodroplet denilen kaplama kusurlarının çok fazla oluşmasıdır. Mikrodropletler katottan sıçrayan ergiyik metalin büyüyen kaplamaya yapışması ile oluşan kusurlardır. Bu dropletlerin ortalama büyüklüğü 0,5-5 µm kadardır; ancak az da olsa çapı 50 µm'ye kadar varabilen dropletlerin varlığı da gözlemlenmiştir. Dropletlerin boyutları ve sayıları yüksek ergime dereceli ya da ergime sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip katot türlerinde azalmakta, buna karşın düşük ergime sıcaklığına veya düşük ısı iletkenliğe sahip malzemelerde artmaktadır. Ayrıca ark noktasının hareket hızının artırılmasıyla droplet sayısında azalma elde etmek mümkündür.

Mikrodroplet oluşumundan kaçınmak için yüksek ark hareket hızlarının seçilmesi uygundur. Örneğin güdümlü ark tekniğinde bahsedilen manyetik alan, arkın hareketini hızlandırmak için kullanılabilir. Ancak mikrodroplet sayısının azaltılması için yapılacak her uygulamanın eşit şartlar altında yoğuşma hızının azalmasıyla sonuçlanacağını unutmamak gerekir. Ayrıca mikrodroplet oluşumunun büyük bir bölümü kaplama prosesinde değil altlığın iyon bombardımanı ile ısıtılması ve dağlanması aşamalarında geldiği belirlenmiştir. Bu amaçla bu ön işlemlerin katot iyonları ile bombardıman yerine başka bir şekilde yapılması da bu yöntemle yapılan kaplamalarda mikrodroplet oranını azaltmak için başvurulan bir yöntemdir.

Mikrodroplet oluşumunu ortadan kaldırmayı amaçlayan arayışlar sonucu geliştirilen bir başka yol ise “plazma optik seperatör” olarak adlandırılan bir tekniktir. Bu ayırıcı mekanizma elektron ve pozitif yüklü iyonlara eğrisel bir hareket yaptırarak altlık malzemeye ulaşmasını sağlamakta buna karşılık dropletler doğrusal hareket ettiklerinden kamara duvarına çarpmaktadır. Tüm bu çalışmalara rağmen mikrodroplet oluşumu günümüzde hâlâ bu yöntemlerin en önemli dezavantajı olma durumunu korumaktadır.

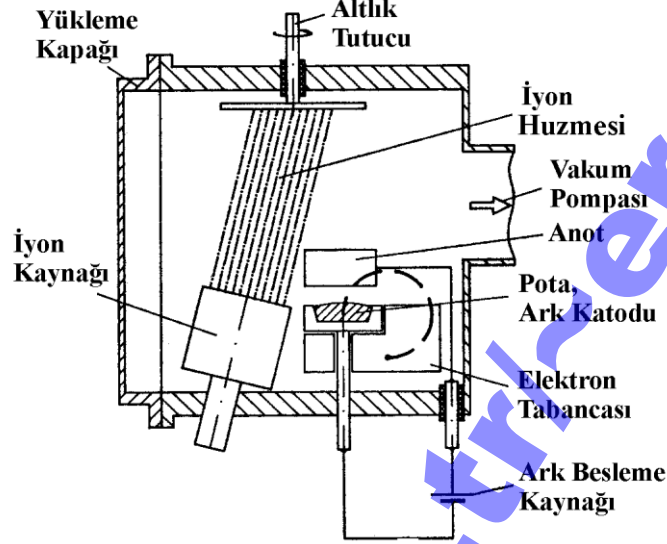
4.3.5.6. Karma Yöntemler

Yukarıda anılan tekniklerin her birinin kendine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur, ayrıca her bir teknik değişik kaplama türlerinden bazılarında başarılı bazılarında başarısız olabilmektedir. Karma kaplama teknikleri farklı yöntemlerin bir araya getirilmesiyle oluşan yöntemlerdir. Karma tekniklerde her bir yöntemin avantajı ön plana çıkartılarak dezavantajlar azaltılmaktadır. Bu grubun en yaygın kullanılan temsilcilerinden biri katodik ark ile Bölüm 4.4.4.3'te anlatılacak manyetik alanda sıçratma ünitelerinin bir araya getirildiği kaplama işlemidir. Bu kombinasyon katodik ark ile yüksek iyonlaşma derecesine sahip metalin buharlaştırılmasına, ark yöntemine uygun olmayan diğer metalin ise sıçratılarak üç ve daha fazla bileşenli kaplamaların elde edilmesine imkan vermektedir.

Uygulamada karşılaşılan diğer karma yöntemler arasında sıcak namlu katot buharlaştırmayla, katodik ark buharlaştırmının birleştirildiği veya termiyonik ark buharlaştırmayla, elektron huzmesiyle buharlaştırmının birleştirildiği (RLVIP, **Reactive Low Voltage Ion Plating**) yöntemler sayılabilir.

Uygulamada çok yaygınlık kazanmış olan “İyon Huzmesiyle Destekli Kaplama” (IBAD) yöntemi de karma kaplama teknikleri arasında yer almaktadır. Yöntem İngilizce ismi olan

“**Ion Beam Assisted Deposition**” sözcüklerinin baş harfleriyle IBAD olarak anılmaktadır. Yöntem hedef malzemenin buhar faza geçirilmesi yönünden buharlaştırma yöntemlerinin aynıdır. Ancak kaplamanın altlık üzerine yoğunlaşması sırasında bir asal gaz ya da kaplamayı oluşturan bileşenlerden birinin iyonları ile bombardımanı söz konusudur.



Şekil 4.11 İyon huzmesiyle destekli kaplama (IBAD) sisteminin şematik görünümü.

Şekil 4.11’de bir IBAD sisteminin şematik resmi verilmektedir. Yüzeğe uygulanan iyon bombardımanı konvansiyonel bir buharlaştırma sistemine ilave edilen özel bir iyon tabancasından elde edilmektedir. İyon tabancasından elde edilen iyon huzmesinin çapı 30 mm kadar olabilmektedir. İyon tabancasının bir işlevi de kaplama işlemine başlanmadan önce altlık yüzeylerinin iyon bombardımanı ile temizlenmesidir. Böylelikle ince taneli, altlığa yapışma özellikleri iyi bir kaplama eldesi mümkün olabilmektedir. Yöntemin yaygın kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri iyon enerjisi ve akı yoğunluğunun birbirinden bağımsız olarak ayarlanabilmesi, huzme pozisyonunun altlığa göre değiştirilebilmesi gibi esnekliklere sahip olmasıdır.

Genel anlamda karma yöntemlerden eş zamanlı kullanılan farklı teknikler anlaşılrsa da, aynı kaplama donanımı içinde birbiri ardına kullanılan ardışık karma yöntemler de mevcuttur. Örneğin ilk etapta ark buharlaştırma ile buharlaştırılan malzemenin bir sonraki adımda çalışma koşulları değiştirilerek bir manyetik alanda sıçratma işleminin hedefi haline getirilmesi bu tür karma kaplama yöntemlerinden sayılabilir. Ardışık Karma Yöntemler grubuna kaplama öncesi yapılan diğer işlemleri içeren kaplama üniteleri de dahildir. Kaplama işlemi öncesi vakum kamarasında altlık malzemenin nitrasyon işlemine tabi tutulması ve ardından kaplanması gibi tek bir ünite de uygulanan farklı işlemler bu gruba örnek olarak verilebilir.

4.4. Sıçratma

“Sputtering” olarak da bilinen sıçratma tekniği enerjik parçacıklarla yüzeyi bombardımana maruz bırakılan bir katı veya sıvı yüzeyinden malzemenin buhar fazına geçirilmesi, bir başka deyişle yüzeyinden malzeme sıçratılmasıdır. Yüzeyin bombardımanında kullanılan parçacıklar çoğunlukla ağır bir asal gazın iyonlarıdır. Endüstriyel anlamda en yaygın kullanılan asal gaz ise argondur. İyon üretiminde kullanılan kaynak, bir iyon huzmesi ya da ısıtılı boşalma türü bir plazma olabilmektedir. Bombardımana tâbi tutulacak malzeme bu ortamın içerisine daldırılmaktadır.

Sıçratma tekniği yüzey kaplaması dışında yüzeylerin dağlanması amacıyla da kullanılabilir. Ancak en yaygın kullanımını yüzey kaplama işlemlerinde bulmuştur. Bu başlık altında plazma deşarjıyla elde edilen sıçratma tekniğiyle kaplama üretimi ele alınacaktır. Plazma deşarjı ile kaplama işleminde hedef adı verilen kaynak malzemesi bir vakum kamarasına yerleştirilmekte ve bu kamara vakum edilip içine argon gibi bir çalışma gazı verilmektedir. Çalışma gazı kararlı bir plazma elde edebilmeye uygun bir basınçta olmalıdır. Daha sonra hedef malzemeye negatif bir elektriksel potansiyel uygulayarak hedefin pozitif yüklü iyonlarla bombardımanı sağlanmaktadır. Doğrudan doğruya bir plazma elde etmenin yolu hedef malzemesini negatif elektrik yükü ile sistemin katodu haline getirmektir. Bu tarz plazmalar 0,5 ile 5 kV gerilim aralıklarında çalışmaktadır. Bu gerilim ile ivmelendirilen iyonlar hedefe çarparak hedefin sıçratılmasına sebep olmaktadır. Kaplanmak istenen altlık malzemeler yüzeyden sıçratılan malzeme akısının yolu üzerine yerleştirilmeli ve böylelikle sıçratılan parçacıkların altlık yüzeyinde yoğuşması sağlanmalıdır. Hedeften sıçratılan atomlar altlık yüzeyine varıp burada yoğuşmadan evvel yolculukları boyunca çalışma gazı molekülleriyle çarpışarak ortamda saçılmaktadır.

Sıçratma tekniğinin en belirgin özelliği işlemin üniversal olması, yani malzeme türü açısından çok geniş bir yelpazede kullanılabilmesidir. Kaplamayı oluşturacak madde akısının buhar faza geçirilmesinin kimyasal ya da ısıl bir oluşum yerine mekanik bir çarpışma ve moment transferi olması nedeniyle hemen hemen her malzeme bu işleme uğrayabilmektedir. Metal malzemelerin sıçratılmasında genel olarak doğru akım (DC) kullanılmakta, iletken olmayan hedef malzemelerinin sıçratılmasında ise radyofrekans (RF) gerilimler kullanılmaktadır.

4.4.1. Sıçratma Mekanizması

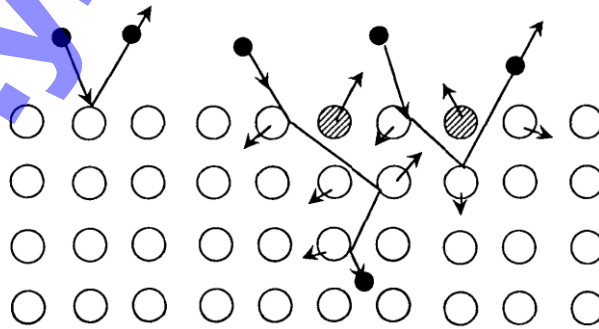
Yukarıda da bahsedildiği gibi sıçratma işleminde sıçratılmak ve altlık yüzeyine yoğuşturulmak istenen malzeme (M) enerjik iyon bombardımanının hedefi olarak kullanılmaktadır. İyon bombardımanı sırasında iyon-madde etkileşimi sonucu eğer yeterli derecede yüksek enerji maddeye transfer edilebilirse, madde yüzeyinden M atomları ortama sıçratılabilir. Bu sıçratma işlemi parçacıkların hedef malzemesi kafesine çarpmaları anındaki moment transferinin ortaya çıkardığı bir durumdur.

Hedef malzemesi yüzeyinde meydana gelen çarpışma sonucu ortaya çıkabilecek oluşumlar Şekil 4.12’de gösterilmektedir. Yüzeye çarpan düşük enerjili iyonların bazıları yüzeyden geri sekerek ortama geri dönmektedir. Yüzeyden sekme sırasında iyonların büyük bir bölümü

nötür hale geçerek enerjik bir nötral parçacık olarak ortama geri dönmekte, iyon olarak kalanlarsa ortamda yeniden ivmelenerek yüzeye doğru yönelmektedir. Yüzeyden seken iyonların oranı iyon enerjisine, iyonun kütlesine (M_i) ve hedef maddesi atomunun kütlesine (M_t) bağlıdır. Örneğin M_t / M_i oranı 0,01'den 0,25'e çıktığında yüzeyden sekme oranı 10 kat artmaktadır; 500 eV enerjiye sahip Ar^+ iyonlarının titanyumdan sekme katsayısı 0,01 iken bu değer altın için 0,18 olarak bulunmuştur.

Biraz daha yüksek enerjiye sahip olan iyonlar hedef yüzeyinde nötr hale geçtikten sonra çarpışma yollarına bağlı olarak ya daha içerilere dalarak, enerjilerini yitirdikleri yerde hedef atomları arasında sıkışıp kalmakta ya da yüzeye doğru yönelip yüzeyden düşük enerjili nötr parçacık olarak ortama salınmaktadır. Hedef atomlarına çarpan iyonlar hedef atomlarının titreşim genliklerini arttırarak kafeslerini genişletmektedir. Eğer moment transferi yeterince yüksekse hedef atomu yerinden çıkararak ortama sıçramakta veya daha içlere itilerek ara kafesleri deforme etmekte ve buralara sıkışmaktadır. İyonların yüzeye çarpmasıyla yüzeydeki hedef atomlarının hareketliliği de artmakta ve bunlar yüzeyde yayılmaktadır. Hareketlendirilen yüzey atomlarının birbirine çarpmasıyla da yüzeyden ortama atom sıçratılması mümkündür. Bir iyonun hedef malzemeden atomları ortama sıçratabilmesi için sahip olması gereken minimum enerji seviyesi bir başka deyişle "eşik enerji seviyesi" 20-30 eV arasındadır. Daha evvel anlatılan buharlaştırma işleminde katı veya sıvıdan atomları buharlaştırmak için verilmesi gereken buharlaştırma enerjisinin 3-5 eV olduğu göz önüne alınacak olursa sıçratma için gerekli enerji transferi değerinin yüksek bir değer olduğu görülür.

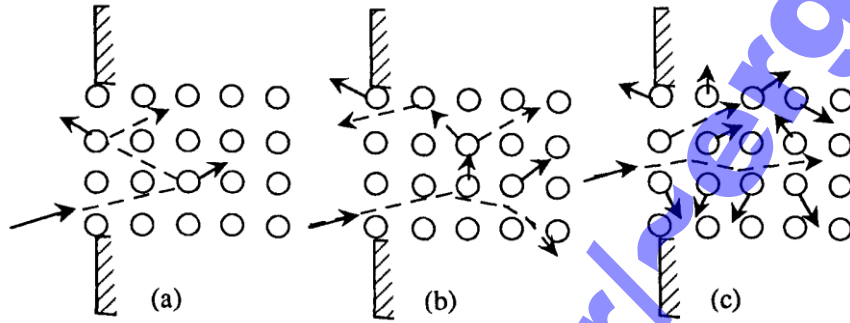
Hedef malzemesinin iyonlarla bombardımanı sadece atomların değil ikincil elektronların da ortama atılmasına sebep olmaktadır. Örneğin metal bir hedef malzemesi için ikincil iyon verimi yaklaşık 0,1 kadardır. Yüzeyden salınan ikincil elektronlar katodun negatif potansiyeli nedeniyle ivmelenerek katottan itilirler. İkincil elektronların bu şekilde ulaşacakları enerji seviyesi ortamdaki gaz moleküllerini iyonlaştıracak kadar yüksektir. İkincil elektronların varlığı oluşan ışıltılı boşalmanın kendi kendini devam ettirebilmesini yani kararlılığını sağlamaktadır.



Şekil 4.12 İyon-madde etkileşimi ve sıçratma mekanizması.

4.4.2. Sıçratma Verimi

Yüzeye çarpan iyonlar ile M atomları arasında yeterli moment aktarımı oluşabilmesi için iyon kütlesi M_i değerinin hedef atomlarının kütlesi M_t değerine yakın olması gerekmektedir. Sıçratma verimi değeri Sigmund tarafından önerilen model çerçevesinde sıçratma işlemi parametrelerine bağlı olarak hesaplanabilmektedir. Bu modelde Şekil 4.13'te verilen tarzda üç tür iyon-atom çarpışması ele alınmıştır.



Şekil 4.13 Üç tür iyon-atom çarpışması: (a) Tekli çarpışma, (b) Doğrusal zincirleme çarpışma, (c) Dalıcı çarpışma.

Tekli çarpışma rejiminde yüzeye çarpan iyon, enerjisini hedef atomuna aktarmakta ve daha sonra az sayıda bir kaç çarpışma daha yapmaktadır. İyonun ilk enerjisi atomlar arası bağ enerjisini bozacak kadar yüksekse hedef atomu yüzeyden sıçratılabilmektedir. Bir başka deyişle iyonun enerjisi ancak ilk çarptığı atomu sıçratacak kadardır fakat zincirleme çarpışmalara imkan verecek kadar yüksek değildir. Bu tür sıçratma mekanizması hafif iyonlarla yapılan düşük enerjili bombardımanda hakim olan durumdur. Diğer iki tür sıçratmada ise ilk çarpışmada enerji aktarılan hedef atomu zincirleme çarpışmalarla enerjisini diğer atomlara da aktarmaktadır. Zincirleme çarpışmaya maruz kalan hedef atomları yüzeye doğru itilebilmekte ve bazıları yüzey enerjisini yenerek yüzeyden ayrılabilir. Yüzeyi döven iyonların enerjilerinin keV ile MeV arasında yer aldığı çoğu durumda zincirleme çarpışma mekanizması ortaya çıkmaktadır. Dalıcı çarpışmada ise zincirleme çarpışmadan farklı olarak derinlemesine hareket eden atomların miktarı daha fazla olmaktadır. Bu durum özellikle ağır iyonlarla yapılan veya çok atomlu iyonlarla yapılan bombardımanda ortaya çıkmaktadır. Bu iyonlar aniden durdurulmakta ve enerji aktarımı sadece derinlemesine küçük bir hacimde meydana gelmektedir.

Sigmund tarafından geliştirilen model özellikle zincirleme çarpışmalara uymaktadır; diğer iki durum ise sınır koşullar olarak bu modele kısmen uymaktadır. Hedef yüzeyine dik bir iyon huzmesiyle elde edilecek sıçratma verimi Y , iyon başına sıçratılan atom sayısıyla verilmektedir:

$$Y = 3,56 \alpha \frac{Z_i Z_t}{\left(Z_i^{2/3} - Z_t^{2/3} \right)^{1/2}} \frac{M_t}{M_i + M_t} \frac{s_n(\epsilon)}{U} \quad (4.22)$$

Bu eşitlikte Z_i ve Z_t sırasıyla iyon ve hedef atomunun atom numaraları, U eV cinsinden hedef atomları arasındaki bağ enerjisidir. Bu bağ enerjisi metal bir hedef malzeme için süblimasyon

enerjisine, moleküler malzemeler için kovalent bağ enerjisine eşittir. Eşitlikteki α ise M_t / M_i oranıyla bağlantılı birimsiz bir sabittir. M_t / M_i oranının 1'den düşük olması durumunda α yaklaşık 0,2, 1-10 arasında ise α 0,2 ile 1,4 arasında bir değerdir. Eşitlikteki $S_n(\varepsilon)$ ifadesi ise ε değerine bağlı üniversal bir fonksiyondur.

$$\varepsilon = \frac{M_t}{M_i + M_t} \frac{a}{Z_i Z_t e^2} E \quad (4.23)$$

$$a = \frac{0,855 a_0}{\left(Z_i^{2/3} + Z_t^{2/3} \right)^{1/2}} \quad \text{ve} \quad a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

Yukarıdaki eşitlikte E ; eV cinsinden çarpan iyonun enerjisi, a ; cm olarak hedef atomunun çekim alanı yarı çapı ve e ; elektron yüküdür ($e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ esu cgs).

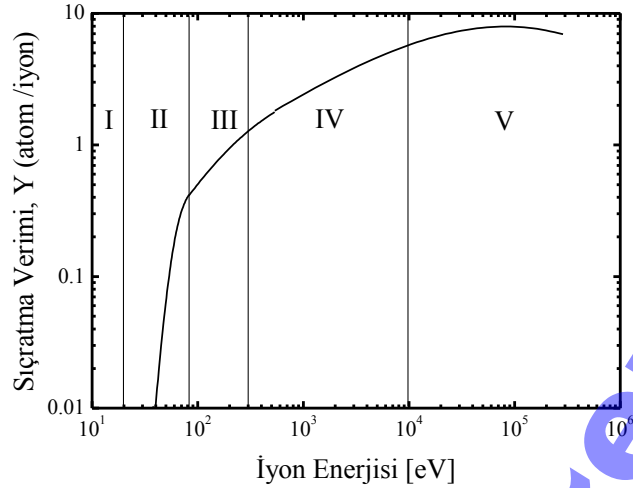
Sıçratma verimini deneysel olarak hesaplamak da olasıdır.

$$Y = \frac{N_t}{N_i} = F \frac{\Delta W}{I t M_t} \quad (4.24)$$

Burada N_t ve N_i sırasıyla sıçratılan atom sayısını ve yüzeyi döven iyon sayısını, I hedeften akan iyon akım şiddetini, t sıçratma süresini, ΔW hedefteki kütle azalmasını simgelemektedir. F ise Faraday Sabitidir ($F=96500$ C/mol).

Yukarıdaki eşitliklerden de görülebileceği gibi yüzeyi döven iyon enerjisi arttıkça sıçratma verimi de yükselmektedir. Genel olarak sıçratma veriminden söz edilirken iyon huzmesinin yüzeye dik olarak çarptığı konumdan bahsedilir, diğer durumlarda eşitliklere çarpma açısının da eklenmesi gerekmektedir.

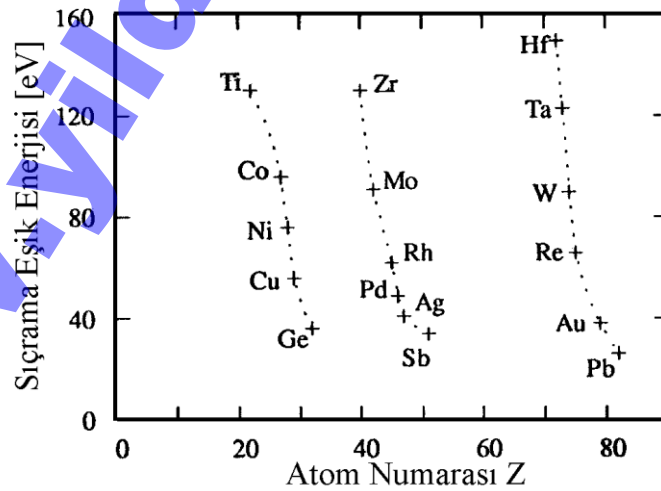
Şekil 4.14'te Ar^+ iyonlarıyla bakır hedef üzerinde yapılan bir sıçratma işleminde elektron enerjisiyle sıçratma veriminin değişimi gösterilmektedir. İyon enerjisine bağlı olarak sıçratma verimi karakteristiğini beş farklı bölgeye ayırmak olasıdır. I bölgesinde iyonların enerjileri 20 eV'dan düşük olup, bu enerji sıçratma işlemi için yetersiz kalmaktadır. Söz konusu bölgede herhangi bir sıçratma oluşumu gözlenmez. İyon enerjisinin 20 eV'a ulaşmasıyla ilk sıçratma meydana gelmeye başlar. Bu değere "eşik iyon enerjisi" adı verilmektedir. İyon enerjisinin 20-80 eV arasında yer aldığı II bölgesinde sıçratma veriminde iyon enerjisi ile yaklaşık doğrusal ve hızlı bir artış vardır. 80-300 eV enerji aralığındaki III bölgesinde yaklaşık doğrusal artış yine devam etmektedir ancak bu kez artış hızı II bölgesindeki kıyasla daha azdır. Sıçratmayla üretilmek istenen metal kaplamaların bu bölgede sıçratılması mümkündür. IV bölgesinde artan iyon enerjisiyle birlikte dalıcı çarpışma rejimi kendini belli etmekte ve sıçratma veriminin artışı gittikçe yavaşlamaktadır. V bölgesindeyse artık ağırlıklı olarak dalıcı çarpışma mekanizması hakimdir ve iyonlar yüzeyde fazla çarpışmaya maruz kalmadan hedefin derinliklerine doğru indiğinden sıçratma verimi düşmeye başlar.



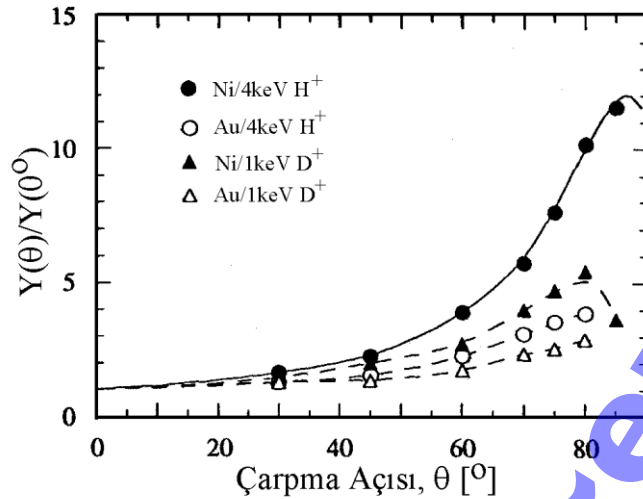
Şekil 4.14 Bakırın Ar^+ iyonlarıyla bombardımanında iyon enerjisine bağlı olarak sıçratma verimi.

Sıçratma işleminde argon yerine H^+ veya He^+ gibi hafif iyonların kullanılması halinde iyonların yüzeyden içeri dalması kolaylaştığından V bölgesi birkaç bin eV gibi daha düşük iyon enerjilerinde ortaya çıkar; bir başka anlatımla iyonlar hafifledikçe eğri sola ötelenir. Xe ve Hg gibi ağır iyonların kullanılması halinde ise V bölgesinin başlangıcı yaklaşık 50.000 eV değerlerine kadar yükselmektedir.

Tabiki karakteristik bölgelerin ortaya çıkış yerleri sadece iyon türüyle değil, aynı zamanda hedef malzemenin türüyle de bağlantılıdır. Şekil 4.15'te Hg^+ iyonlarıyla yapılan sıçratma işleminde hedef malzemenin türüne göre gerekli eşik enerji değerleri gösterilmektedir. Pek çok geçiş metali için eşik sıçratma enerjisi 40-130 eV arasında yer almaktadır. Periyodik cetvelin her bir sütunundaki geçiş metalleri için artan atom numarasıyla birlikte gerekli minimum enerji değeri düzenli olarak azalmaktadır.

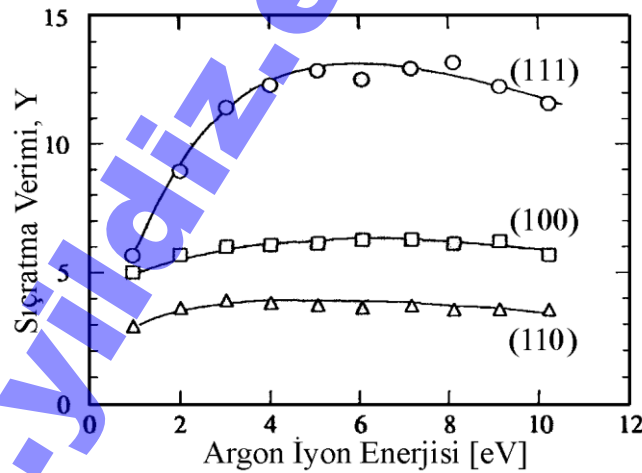


Şekil 4.15 Hg^+ iyonlarıyla dövülen farklı hedef malzemelerinde eşik iyon enerjileri.



Şekil 4.16 Ni ve Au için sıçratma veriminin çarpışma açısına bağlı olarak değişimi.

Yüzeye çarpan iyon huzmesinin yüzeye dik olmayıp yüzeye belirli bir açı ile çarpması durumunda da sıçratma veriminde önemli değişimler olmaktadır. Çarpışma doğrultusu yüzeye dik konuma geldikçe sıçratma veriminde artış olmakta doğrultu yüzeye açı yaptıkça sıçratma veriminde azalma ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.16). Maksimum sıçratma verimlerine 80° ve üzerindeki açılarda ulaşılmaktadır. Özellikle hafif iyonlar kullanıldığında ya da iyonların enerjisi arttıkça maksimum verimin alındığı açı 90°'ye yaklaşmaktadır.



Şekil 4.17 Ag hedef malzemesinde sıçratma veriminin kristal tanelerinin yerleşim düzlemlerine göre değişimi.

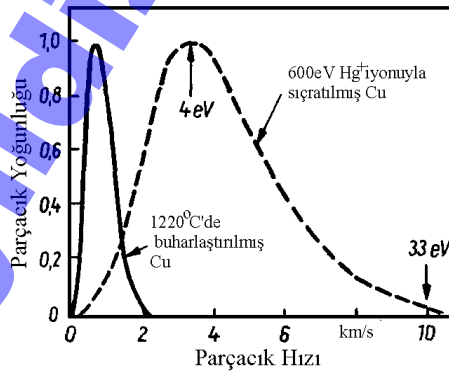
Sıçratma veriminin etkilendiği bir diğer parametre ise hedef malzemesi tanelerinin iyon huzmesine göre yerleşim düzlemleridir. Şekil 4.17'de Ag (KYM kafes yapısına sahip) hedef malzemesinde kristallerin iyon huzmesiyle dik konumda olan kafes düzlemlerinin sıçratma verimleri iyon enerjisine bağlı olarak verilmektedir. Bu şekilde de görüleceği üzere (111) kafes düzleminin sıçratma verimi diğer düzlemlere kıyasla daha yüksektir. Bunun temel

sebebi bu düzlemin atom yoğunluğunun diğerlerine göre yüksek olması ve iyonların dalıcı çarpma oranlarının düşük olmasıdır [4.6]. Düzlemsel atom yoğunluğu azaldıkça iyonların sıçratma olmaksızın kafes sisteminden içerilere dalması kolaylaşmakta ve sıçratma verimi azalmaktadır. Çok kristalli bir hedefin sıçratılmasında doğal olarak bazı kristaller yerleşimlerinden dolayı hızla aşınırken diğerleri daha yavaş aşınacak ve yüzeyde taneler arası bir kontrast oluşacak şekilde aşınma oluşacaktır.

4.4.3. Sıçratılan Parçacıkların Özellikleri

Hedef yüzeyinden sıçratılan parçacıklar büyük oranda atomardır ve nötr durumdadır. Yapılan ölçümlerde sıçratılan parçacıklarda metaller için iyonlaşmanın %1 kadar olduğu görülmüştür. Sıçratılmış malzeme akısının analizinde bu akının hedef maddesi dışında SiO, CO, CH₃ gibi artık gazlardan kaynaklanan bileşikler de içerdiği belirlenmiştir. Ancak bu safsızlıkların oranı oldukça düşüktür. Bakır hedef malzemesinin Ar⁺ iyonlarıyla yapılan sıçratma işleminde yüzeyden sıçrayan bakır atomlarının 27 eV kadar düşük enerjiye sahip olabildikleri görülmüştür. Ar⁺ iyonlarının enerjilerinin 50 eV değerinin üzerine çıkması halinde iki atomlu kümelerin de sıçradığı gözlenmiştir. Bu tür kümelerin oranı %5,5'e kadar yükselebilmektedir. Cu₃ türü üçlü atom kümeleri ise gözlenmemiştir.

Sıçratılan parçacıkların hızları oldukça geniş bir aralıkta dağılmaktadır. Şekil 4.18'de sıçratma ve buharlaştırma yollarıyla buhar faza geçirilen bakır parçacıklarının hız dağılımları gösterilmektedir. Parçacıkların kütleleri de göz önüne alınarak enerjilerinin hesaplanması halinde sıçratılan parçacıkların enerjilerinin buharlaştırılanlarınkinden 10 kat daha fazla olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç katot sıçratma işleminin iyonların çarpması sonucu bölgesel ısınma ve buharlaşma mekanizması olmadığını aksine bir moment transferi mekanizmasıyla gerçekleştiğini açık şekilde ortaya koymaktadır. Sıçratılan parçacıkların enerji dağılımları çarpan iyon enerjisiyle yakından bağlantılıdır.



Şekil 4.18 Sıçratılan ve buharlaştırılan parçacıkların hız dağılımları.

Sıçratmada elde edilen parçacıkların enerjilerinin buharlaştırmaya kıyasla yüksek olması, altlık yüzeyine yoğuşan parçacıkların enerjilerinin de yüksek olması anlamına gelmektedir ki, sıçratma işleminde yoğuşan kaplamalar, ilave iyon bombardımanı kullanılmayan buharlaştırma işlemleriyle üretilen kaplamalara göre çok daha üstün niteliklere sahip

olmaktadır. Bu dezavantaj buharlaştırma tekniklerinde iyon bombardımanı ile ortadan kaldırılmaktadır.

Doğrusal zincirleme çarpışma mekanizmasıyla sıçratmada hedef malzemesindeki atomların çarpan iyonlarla her yönde aynı şekilde genişlediği kabul edilmektedir; bir başka deyişle sıçratılan parçacık akısının eş yönlü (izotropik) olduğu düşünülmektedir. Ancak deneysel olarak yapılan ölçümlerde yüzeyden sıçratılan parçacık akısı şiddetinin yüzey normaliyle yaptığı açıya göre $\cos^2\theta$ bağıntısıyla değiştiği belirlenmiştir.

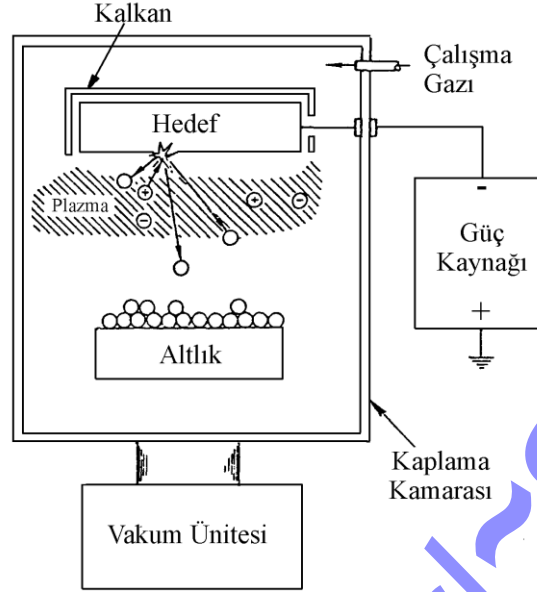
4.4.4. Sıçratma Teknikleri

4.4.4.1. DC Diyot Sıçratma Tekniği

Şekil 4.19'da bir doğru akım (DC, Direct Current) diyot sıçratma ünitesinin şematik resmi verilmektedir. Bu düzenek basit fakat çok yaygın olarak kullanılan bir düzendir. Kaplama odası birbirinden 10-30 cm uzaklıkta duran ve çapları 3-10 cm arasındaki iki elektrottan oluşmaktadır. Katot hem hedef malzemesinin sıçratılması için hedef taşıyıcı olarak hem de kararlı ve sürekli bir plazma eldesi için katot olarak iki işlev yerine getirmektedir. Genel olarak her iki elektrot da su ile soğutulur. Diğer elektrot altlık malzeme için tutucu görevini de görmektedir. Çoğu durumda bu elektrot toprağa (şase) bağlanmaktadır.

Vakum odasının havasının boşaltılmasının ve içeriye çalışma gazının verilmesinin ardından anot ile katot arasında ışıltılı boşalma olarak adlandırılan bir plazma ateşlenmektedir. İşlem sırasında katottaki hedef malzeme dışında hedef malzemeyi tutmakla görevli diğer parçaların da ortama sıçratılmasını önlemek amacıyla hedef malzemesinin çevresinde şase gerilimine sahip bir kalkan bulundurulmaktadır. Bu kalkan, hedef tutucu aksama o denli yakın yapılmalıdır ki aradaki boşluk plazma oluşması için gerekli olan karanlık bölge mesafesinden daha küçük olmalıdır. Böylelikle kalkan ile tutucu aksam arasında ışıltılı boşalma oluşumu önlenmiş olmaktadır. Ayrıca pek çok uygulamada hedef ile altlıklar arasında bir perde bulundurulmaktadır. Bu perde aracılığıyla sıçratma işlemi devam ederken altlık malzeme üzerine kaplama yoğunlaşmasına istenildiği zaman izin verilmektedir. Bu perde özellikle kaplama işlemi başlamadan evvel hedef malzemesinin yüzeyinin ön sıçratma ile temizlenmesi sırasında kullanılmaktadır. Böylelikle hedef malzemesinin yüzeyi temizlenirken bu esnada sıçrayan ve pislik içeren malzemenin altlık üzerine yoğunlaşması engellenmektedir.

ışıltılı boşalma esnasında katodun hemen önünde bir karanlık bölge oluşmaktadır. Plazma içerisindeki elektrik gerilimi düşüşünün büyük bir bölümü bu bölge üzerinde olmaktadır. Plazma içerisinde çarpışmalar sonucu oluşan iyonlar bu büyük potansiyel farkı nedeniyle hedefe doğru ivmelendirilmektedir. Bu iyonların enerjileri birkaç yüz ile bin elektronvolt arasında olabilmektedir ve iyonlar bu enerjiyle hedef yüzeyini bombardıman etmektedir. Bombardıman ile hedef malzemesinin atomları ortama sıçratılmaktadır. Sıçratılan bu parçacıklar belirli açısal dağılımlar ve enerjilerle hareket ederek karşı tarafta bulunan malzemelere çarpmakta ve burada yoğunlaşmaktadır. DC diyot sıçratma tekniği ile elektrik iletkenliği olan tüm malzemeler sıçratılabilmektedir. Yalıtkan malzemelerde ise bu yöntem kullanılamamaktadır.



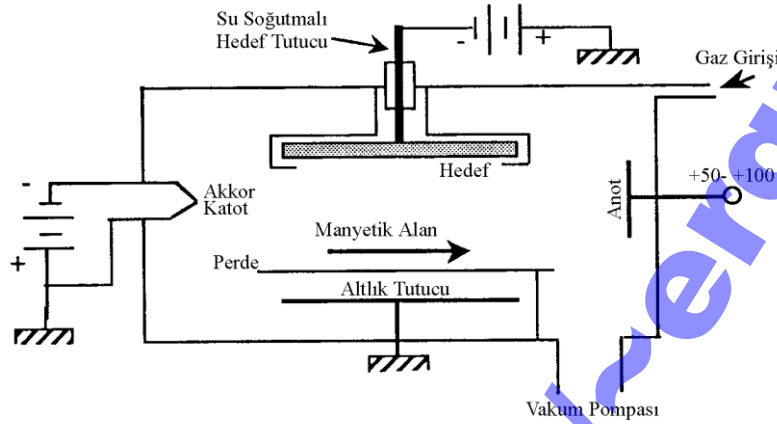
Şekil 4.19 DC Diyot sıçratma düzeneğinin şematik resmi.

Bu tarz ısıtılı boşalmalarda elde edilen akım değerleri uygulanan potansiyel yükseltilerek çok az arttırılabilmektedir. Bir başka deyişle hedeften malzeme sıçratma hızı dışarıdan uygulanan potansiyelle çok fazla kontrol edilememektedir. Bunun temel sebebi artan elektron enerjisiyle iyonizasyon olasılığının 100 eV değerinden sonra yeniden azalmasıdır. Dolayısıyla belirli bir potansiyel için akım değerinin ve dolayısıyla kaplama hızının yükseltilmesi çalışma gazı basıncının arttırılmasıyla sağlanabilir. Ancak maalesef artan çalışma gazı basıncı sıçratılan parçacıkların serbest yollarını kısalttığı için belirli bir değer üzerinde basınç artışı da kaplama hızında azalmaya sonuçlanmaktadır.

4.4.4.2. DC Triyot Sıçratma Tekniği

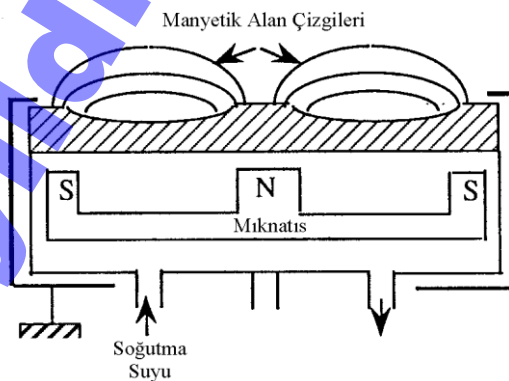
Bu sistemde diyot sıçratma düzeneğine bir elektron kaynağı ve bir yardımcı anot eklenmiştir. Elektron kaynağı olarak kullanılacak bir volfram akkor katot ısıtılarak termiyonik etki yardımıyla gaz basıncından bağımsız olarak iyonlaşma verimi yükseltilebilmektedir (Şekil 4.20). Isıtılan akkor katottan Joule etkisi sebebiyle yayılan elektronlar anot tarafından çekilmektedir. Yeterli bir anot gerilimi elektronları ivmelendirerek gaz molekülleriyle çarpışma sonucu iyonizasyona sebep olacaktır. Bu işlem için ortamdaki gaz basıncının 0,1-0,5 Pa arasında olması gerekmektedir. Sıçratılmak istenen hedef malzeme oluşan plazma içine yerleştirilir ve çoğu zaman iyonları çekmesi ve elektronları da itmesi için negatif gerilim uygulanır. İyonların hareketliliği elektronlara kıyasla daha az olduğundan potansiyel düşüşü hedef malzemesi yüzeyinin hemen önünde gerçekleşir. Genel olarak altlık tutucu elektrota negatif bir altlık gerilimi uygulanarak termiyonik olarak saçılan elektronların altlık tutucuya doğru çekilmesi engellenir. Böylelikle oluşan plazmanın geometrisinin bozulması önlenmiş olur. Çoğu triyot sıçratma tekniğinde sisteme dışarıdan bir manyetik alan da uygulanır. Böylece akkor katottan serbest bırakılan ve anoda doğru hareket eden elektronlar manyetik alanın etkisiyle spiral tarzı bir yörünge izlerler. Bu şekildeki hareket elektronların yolunu ve

dolayısıyla çarpışma olasılığını arttıracığından iyonlaşma verimini de yükseltmekte ve daha yüksek sıçratma hızlarına ulaşılabilir. Triyot sıçratma düzeneklerinde 0,1 Pa basınçta metallerin sıçratılmasında yaklaşık olarak 40 nm/d'lık sıçratma hızları ile çalışılabilir.



Şekil 4.20 DC Triyot sıçratma düzenekinin şematik resmi.

DC diyot sisteminden farklı olarak triyot sisteminde gaz basıncı değiştirilmeden ya da hedef malzemeye uygulanan potansiyel değiştirilmeden iyon akım değerleri akkor katot akımı veya anot potansiyeli değiştirilerek kontrol edilebilmektedir. Bu nedenle triyot sıçratma sisteminde plazma parametrelerinin kontrolü daha kolay yapılabilmektedir. Tüm bunlara karşılık bu sistemin de bazı dezavantajları mevcuttur. Örneğin 10-20 cm çaplı hedeflerin kullanılması halinde sistem içerisinde üniform bir plazma oluşumu elde edilememekte ve plazma akkor katoda yakın bölgelerde yoğunlaşmaktadır. Dolayısıyla sistem içinde homojen olmayan bir sıçratma hızı elde edilmektedir. Bunun önüne geçilmesi için hedefin elektron akımına açı yapacak şekilde yerleştirilmesi belirli bir düzelmeyi beraberinde getirmektedir.



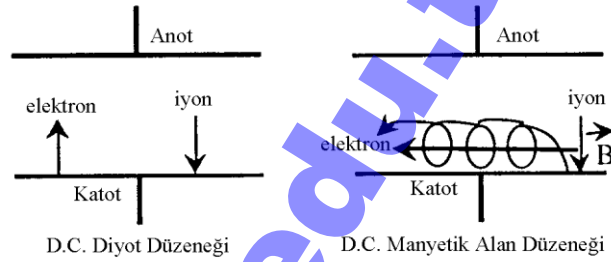
Şekil 4.21 Mıknatıslı Katot düzeneği.

4.4.4.3. Manyetik Alanda Sıçratma

Manyetik alanda sıçratma sistemi diyot sıçratma sisteminin bir benzeridir. Burada sisteme ilave olarak hedef malzemenin hemen arkasına bir mıknatis yerleştirilmiştir. Mıknatisin

manyetik alan çizgileri hedef malzemesi yüzeyine paraleldir. Bu tarz bir düzenleme “mıknatıslı hedef” olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 4.21).

DC diyot düzeneğinde hedef önünde oluşan ısıtılı boşalmanın sürekliliği iyon bombardımanı ile hedeften ikincil elektronların yayılması ve bunların anoda doğru ivmelenirken yeni iyonlaşmalara sebep olmasıdır (Şekil 4.22). Mıknatıslı katot düzeneğinde ise manyetik alan hedef yüzeyine paralel ve elektrik alan çizgilerine dik konumdadır. Yüzeyden yayılan ikincil elektronlar manyetik ve elektrik alanın etkisiyle katot yüzeyi önünde spiral tarzı bir yörüngede hareket ederler. Bu sayede elektronların yolları uzadığından ve çarpışma olasılıkları artacağından iyonlaşma verimi oldukça yükselir. Hedef yüzeyinin hemen önündeki bu yüksek iyonlaşma sıçratma hızını oldukça yükseltir. Plazmanın yoğunlaşması nedeniyle 200-800 V gibi nispeten düşük gerilimlerde de sürekli bir ısıtılı boşalma elde edilmesi mümkündür. Diyot sistemiyle karşılaştırıldığında manyetik alanda sıçratma düzeneğinde elde edilecek sıçratma hızları elli kat kadar daha yüksek olabilmektedir. Sıçratma işleminin teknik uygulamalarda çok yaygın olarak kullanılması manyetik alan düzeneğinin kullanılmasıyla mümkün olabilmektedir.

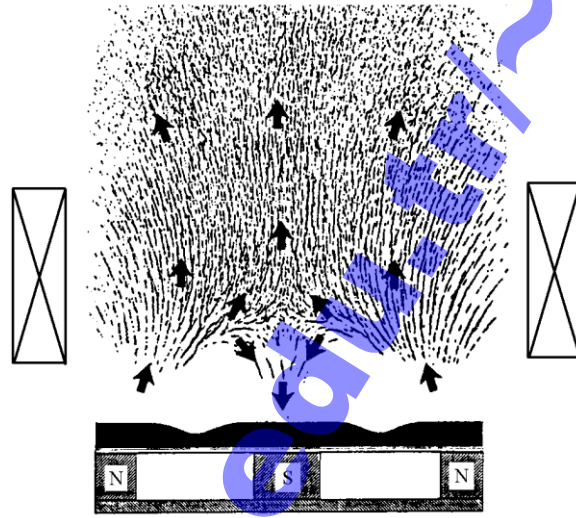


Şekil 4.22 Manyetik alanın elektron hareketine etkisi.

Bu teknikte kullanılan mıknatıslı malzemelerine göre (Al-Ni-Co alaşımları, Co-Sm alaşımları vb.) sürekli manyetik alan şiddeti 200-500 G arasında olabilmektedir. Genel olarak dairesel düz, düz dikdörtgen ya da silindirik şekilli mıknatıslar kullanılarak istenilen elektrik alan ve manyetik alan kesişme geometrileri elde edilebilmektedir. Manyetik alanda sıçratma tekniğinin en büyük dezavantajı ise hedef malzemesi önündeki iyonlaşmanın üniform olmaması ve hedef malzemesinin homojen olmayan bir şekilde erozyona uğraması ve hedef malzemesinin soğutulmak zorunda olunmasıdır. Hedef malzemesinde aşınmanın yoğun olduğu yerler Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Hedef malzeme erozyonu manyetik alan çizgilerinin yoğun ve kısa olduğu bölgelerde daha fazla olmaktadır. Örneğin düzlemsel mıknatıslı hedeflerde hedef malzemesi üzerindeki erozyon izleri arttıkça manyetik akı çizgilerinin yoğunlukları değişmekte ve sıçratma, dolayısıyla kaplama hızlarında zamanla değişimler gözlemlenebilmektedir.

Manyetik alanda sıçratma işlemlerinde plazmanın hedef malzeme önüne yoğunlaşması hedefin sıçratma hızını arttırmakla birlikte, altlık üzerine yoğunlaşmakta olan kaplamanın büyümesi esnasında plazmadan yararlanılmasını zorlaştırmaktadır. Bölüm 7’de anlatılacağı gibi büyümekte olan bir kaplama için plazma içinde oluşan iyonların bombardımanından

yararlanmak kaplamanın sonuç özellikleri açısından oldukça önemlidir. Bunun için yapılabilecek uygulamalardan biri kaplanacak olan altlık malzemeleri plazma içinde kalacak şekilde hedefe yakın bir konumda yerleştirmektir. Böylelikle plazma içinde üretilen iyonların bir kısmı altlığa yönlendirilerek kaplamanın bombardımanı sağlanabilir. Bu amaç için geliştirilen başka bir düzenek ise “dengesiz manyetik alanda sıçratma” olarak adlandırılan tekniktir. Bu düzende hedef malzemenin arkasındaki mıknatısın manyetik alan çizgileri dışarıdan uygulanacak bir başka manyetik alanla hedeften uzaklaşacak şekilde açılır (Şekil 4.23) [4.7]. Bu şekilde elde edilen dengesiz manyetik alan düzeneği iyonlaşmanın sadece hedefe yakın bölgelerde değil daha uzağında da oluşmasına imkan verir, bir başka anlatımla plazma hacminin altlık malzemeleri de içine alacak şekilde genişlemesine sebep olur.



Şekil 4.23 Mıknatıslı katot önünde dengesiz manyetik alanın oluşumu.

Dengesiz manyetik alanın oluşturulmasında genel olarak dışarıdan bir bobin sistemiyle elde edilen bir manyetik alanın mıknatısın manyetik alanının üzerine bindirilmesi yoluna gidilir.

4.4.4.4. Yüksek Frekanslı Sıçratma Tekniği

Bir doğru akım güç kaynağı ile yalıtkan bir hedef malzemesinin sıçratılması mümkün değildir. Böyle bir sistemde herhangi bir şekilde dışarıdan plazma ateşlenebilse dahi hedef yüzeyine ivmelenen artı iyonlar burada nötr hale geçebilecekleri elektron bulamayacaklar ve yüzeyde bir artı yük oluşturacaklardır. Oluşan bu artı yük yüzeye yeni iyonların ivmelenmesini engelleyecek ve sıçratma işlemi devam etmeyecektir. Diyot düzeneğine alternatif akım kaynağı bağlanarak hedef malzemesi yalıtkan olsa dahi sistemden akım geçirilmesi ve bir ışıltılı boşalma oluşturulması mümkündür. Ancak bu şekilde elde edilecek bir plazma sisteminde plazmanın elektrik direnci yalıtkan hedefteki elektrik direncinden çok düşüktür ve gerilim düşüşünün büyük bir kısmı plazma üzerinde değil aksine yalıtkan elektrotta meydana gelecektir. Bu şartlar altında plazma içinde elde edilecek iyonlaşmaya rağmen bu iyonların hedefe yeterince yüksek bir hızla ivmelendirilmesi mümkün olamamaktadır.

50-100 kHz'den daha yüksek frekanslı alternatif akım kaynaklarının kullanılmasında ise yeni bir durum ile karşılaşmaktadır; yüksek hareketliliğe sahip elektronlar bu frekanslarda periyodik değişimlere ayak uydurarak plazma içinde hızla hareket edebilmektedirler. Buna karşılık ağır olan iyonlar bu tür yüksek frekanslarda periyodik değişimlere ayak uydurabilecek kadar hızlı hareket edememektedirler. Böyle bir durumda, gerilimin her bir periyodunda elektronlar hızla hedef yüzeyine hareket edecek ancak hedef yalıtkan olduğundan orada birikecektir. Yüzeğe eşit sayıda iyon ulaşmadığından bu elektronların aynı çevrim içinde iyonlar tarafından nötrülenmesi de mümkün değildir. Bu durum hedefin hemen önünde tıpkı DC diyot sisteminde olduğu gibi bir şarj bölgesi oluşumuna sebep olur, hedef yüzeyi hızla negatif bir potansiyele sahip olur (kendiliğinden biaslanma) ve elektronları iter.

100 kHz'den daha yüksek frekanslar kullanılarak hem plazma hem de iyonların ısıtılı boşalmayı devam ettirebilmesi için yeterli enerji sisteme verilebilir ve yalıtkan malzemenin sıçratılması sağlanabilir. Ayrıca yüksek frekanslarda ışınma düşük basınçlarda bile kendi kendini sürdürme kararlılığına sahiptir. Bu şekilde elde edilen bir ısıtılı boşalma DC potansiyel kullanarak elde edile iyonlaşmaya kıyasla çok daha yüksek iyonlaşma verimine sahiptir. Bunun temel nedeni DC şarjda iyonlaşmanın sadece hedeften yayılan ikincil elektronlarla elde edilmesi iken yüksek frekanslı bir şarjda elektrik akımının akmasına sebep olan tüm elektronlarla iyonlaşma sağlanmasıdır. Bu teknikte plazma içindeki elektronlar yüksek frekanslı elektrik alanında ileri geri salınım yaparak her bir çevrimde enerji kazanırlar ve bir çarpışma anında gaz molekülünü iyonlaştıracak enerji seviyesine yükselebilirler.

Yüksek frekans sistemiyle sıçratma düzeneği elektrotların görevlerinin hızla değiştiği bir sistem olduğundan sadece hedefte değil, kaplanan altlık malzemeleri üzerinde de kaplanmış tabakanın sıçratılması ortaya çıkmaktadır. Ancak altlık malzemelerinde meydana gelen sıçratma seviyesi hedefteki kadar yüksek değildir. Yüksek frekanslı plazma her iki elektrottan da daha yüksek artı potansiyele sahiptir ve bu gerilim kapasitif eşleşme nedeniyle elektrot yüzeylerine yakın bölgelerde düşmektedir. Plazma ile altlık tutucu gibi topraklanmış bir yüzey arasındaki sığa, plazma ile hedef arasındaki sığadan çok çok yüksektir. Dolayısıyla gerilim düşüşünün büyük bir bölümü hedef malzeme bölgesindedir.

Yüksek frekanslı sıçratma sistemi, kaplama düzeneği olarak DC diyot sisteminin hemen hemen aynıdır ancak dış elektrik besleme ve bağlantı düzeneklerinde farklılıklar göstermektedir.

Yüksek frekanslı sıçratma sistemlerinde de manyetik alanda sıçratma düzeneği benzeri mıknatıslı hedef kullanılması yoluna gidilebilmektedir. Ancak elde edilecek sıçratma hızı artışı DC sistemlerdeki kadar olmamaktadır. Bunun temel sebebi elektrik alanının sürekli olarak yön değiştirmesidir. Ayrıca elektriksel yalıtkan malzemeler aynı zamanda ısı iletkenliği düşük malzemeler olduklarından sıçratma hızının artırılması hedefin aşırı ısınarak hasar görmesiyle de sonuçlanabilmektedir.

4.4.5. Sıçratma Yoluyla Reaktif Kaplama

Daha evvelki başlıklarda verilen konularda sıçratma yoluyla buhar faza geçirilen M maddesinin altlık üzerine aynı şekilde yoğuşturulması ele alınmıştı. Bu gibi durumlarda

sıçratma amaçlı olarak yüksek saflıkta Ar veya Xe gibi asal gazlar ortama verilerek iyonlaştırılır ve sıçratma gazı olarak kullanılır. Bu uygulamalarda proses gazının içinde empürite bulunması veya dışarıdan ortama başka maddelerin bulaşması ve bunların kaplama yoğunlaşma işlemine katılması kaplamada safsızlıklar oluşturacağından arzulanan bir durumdur. Sıçratma tekniğinde reaktif kaplama yoğunlaştırma işlemlerinde ise durum tam tersidir. Yoğuşan malzemenin gaz ortamla kimyasal reaksiyonlara girmesi arzulanır ve teşvik edilir. Bu teknik özellikle yüksek frekanslı sıçratma tekniklerinin geliştirilmesinden önceki dönemlerde yalıtkan fazların yüzeyde yoğunlaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Örneğin TaN kaplamaların üretilmesinde Ta hedef N_2 -Ar veya NH_3 -Ar karışımı gaz ortamları kullanılarak sıçratılmıştır. Bu tarz bir yoğunlaştırma işleminde meydana gelen reaksiyonların doğası oldukça karmaşıktır. Örneğin sözü edilen kaplamanın üretiminde TaN oluşum reaksiyonunun hedefin yüzeyinde gerçekleşmesi ve bu bileşiğin sıçratılması şeklinde olabileceği gibi, sıçratılan Ta'nın gaz faz içinde TaN oluşturarak yüzeyde yoğunlaşması ve / veya Ta'nın yüzeye yoğunlaşırken veya yoğunlaştıktan sonra TaN oluşturması gibi çok değişik reaksiyonlar oluşmaktadır. Reaksiyonların hedef yüzeyinde oluşması ve oluşan yeni fazın sıçratılması gibi durumlarda eğer elde edilen reaksiyon ürünü yalıtkan ise sıçratma hızında önemli bir azalma veya plazmanın sönmeye geçmesi gibi durumlarla karşılaşılabilir. Yüzeyden sıçratılan parçacıkların gaz faz içindeki yolculukları sırasında reaksiyona uğramaları ise yüzeyde toz şeklinde bir kaplama birikimine neden olmaktadır. Genel olarak karşılaşılan durum yüzeye yoğunlaşan bileşenin daha sonra reaksiyonla istenilen fazı oluşturması şeklindedir. Bu durum tercih edilen durumdur ve kaplama işleminde bu koşulların oluşmasını sağlayan işlem parametreleri tercih edilmelidir.

Saf maddeler yerine hedef olarak doğrudan bileşiklerin sıçratılması sonucu elde edilen kaplamalarda az ya da çok, hedef malzemeden farklı bir bileşim ortaya çıkabilmektedir. Bunun sebebi bileşik veya alaşımlarda bileşenlerin farklı sıçrama katsayısına sahip olmaları veya bileşenlerden birinin gaz ortamda daha çok saçılması olabilmektedir. Bu gibi durumlarda da sıçratma ortamına reaktif gazlar eklenerek kaplamanın kimyasal bileşimi istenilen doğrultuda değiştirilebilmektedir.

4.5. Plazmayla Parçalanma

PVD ve CVD teknikleri arasında bir yere sahip olan plazmayla parçalanma yönteminin diğer fiziksel yöntemlerden temel farkı yüzeye kaplanmak istenen bileşenlerin tıpkı kimyasal yöntemler gibi gaz halinde bulunması ve buhar kaynağı veya hedef olarak katı madde içermemesidir. Ancak yoğunlaşma mekanizmaları açısından yöntem bir PVD tekniği olarak görülmektedir. Yöntem, yüksek moleküler bir gaz atmosfer ortamında kararlı bir plazma oluşturulması ve plazma nedeniyle bu gazın bileşenlerine ve türevlerine parçalanarak altlık yüzeyine yoğunlaşması temeline dayanmaktadır. Yöntemin uygulanma basıncının belirlenmesinde ana kriter serbest gaz parçacıklarının altlık ve kaplama ile çarpışma prosesinin parçacıkların hacimsel çarpışma prosesinden daha etkin olmasıdır. Genel olarak uygun basınç değerleri 10^{-1} Pa ve daha düşük basınçlardır. Bu yöntem geliştirildiğinden bu güne kadar genel olarak “iyon destekli karbon kaplamaların (i-C)” üretilmesinde kullanılmıştır. Bu tür kaplamalara hidrojenli amorf karbon kaplamalar (a-C:H) adı da verilmektedir.

Karbon taşıyıcı gaz olarak genellikle metan, etilen veya benzen gibi C_xH_y hidrokarbon bileşikleri kullanılmaktadır. Bu gazlar tek başlarına ve karışım olarak kullanılabilirler gibi, argon gibi asal ve/veya hidrojen gibi kimyasal olarak aktif gazlarla karıştırılarak da kullanılabilirlerdir.

İşıltılı boşalma tarzı plazma içindeki inelastik elektron çarpmaları sonucunda hidrokarbon moleküllerinin bir kısmı parçalanarak değişik oranlarda çeşitli hidrokarbon molekülleri ortaya çıkmaktadır. Bu moleküllerden bazıları kısmen iyonlaşmış haldedir. Oluşan iyonlar plazmanın hemen yakınına yerleştirilen ve iyonlara bir kaç yüz eV enerji kazandırabilecek bir negatif potansiyele sahip altlıklara doğru çekilirler ve ivmelenirler. İyonların ve ayrıca aktive olmuş nötral parçacıkların gaz molekülleriyle birlikte yüzeye yoğuşmasıyla kaplama elde edilmektedir. İyonların ve aktive edilmiş parçacıkların yüzeye çarpmalarıyla altlığa aktarılan enerjinin bir bölümü kaplamanın yapısına etki ederken, bir kısmı da altlığın ısınmasına sebep olmaktadır; bu nedenle altlığın soğutulması sıcaklığının grafitleşme sıcaklığının (~ 200 °C) altında tutulması gerekmektedir. Yüzeye yoğuşan kaplamanın hidrojen içeriği, yoğuşmaya katılan hidrokarbon moleküllerindekinden daha azdır; bu durum hidrojenin kaplamadan dışarı atılmasıyla ortaya çıkar. Bu olay sonucunda serbest kalan karbon atomları ağ oluşturmaktadır.

Altlığa uygulanan negatif gerilim ne kadar büyükse, bir başka anlatımla iyon enerjisi ne kadar yükseltirse ortaya çıkan i-C kaplamanın özellikleri de ona bağlı olarak değişmektedir. Ancak kritik bir enerji seviyesinin aşılması halinde polimer türü bir oluşumla yüzeyde yumuşak bir kaplama meydana gelmektedir. İyon enerjisi ve ısı enerjisinin kritik değerine çıkmasıyla kaplama grafit benzeri bir yapıya sahip olmaktadır. Kaplama sırasında optimum enerji ve gaz miktarları ayarlanarak kısmen elmas benzer bir yapıya sahip sert ve aşınma dayanımı yüksek kaplamalar elde edilebilmektedir. Bu nedenle bu tür kaplamalara elmas benzeri karbon (DLC, **D**iamond **L**ike **C**arbon) kaplamalar adı verilmektedir. İşlem gazı türü ve bunların karışım oranları, altlık gerilimi, işlem basıncı, altlık sıcaklığı gibi proses parametrelerinin çokluğu nedeniyle altlık üzerine değişik bileşimlere sahip amorf karbon bileşiklerinin yoğuşması olasıdır. Bu nedenle literatürde DLC kaplamalar için birbirinden çok değişik veriler bulunmaktadır. Her ne kadar plazmayla parçalanma yöntemiyle üretilen i-C kaplamalar elmas benzeri kaplama olarak anılsa da bu benzerliğin kaplamanın özellikleri açısından (sertlik, özgül direnç vb.) olduğunu ve kaplamanın mikroyapısının elmas benzemediğini hatırlamak gerekmektedir.

i-C kaplamalar dışında plazma parçalanma yöntemiyle SiH_4 atmosferinde amorf silisyum (a-Si) kaplamaların üretimi ve $B_3N_3H_6$ türü gazların ayrışmasıyla kübik bornitrür (c-BN) kaplanması da gittikçe yaygınlaşan uygulamalar arasındadır.

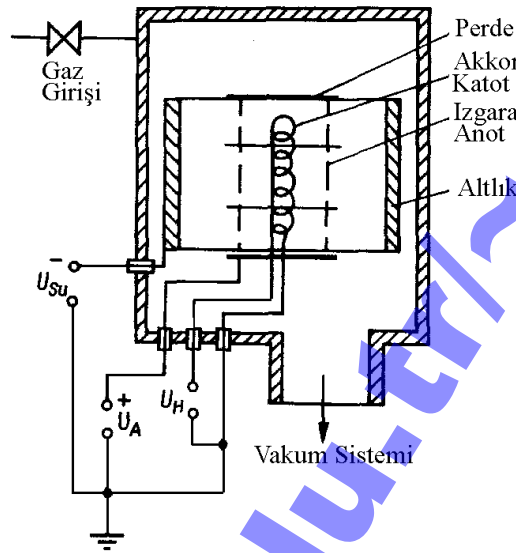
4.5.1. Plazmayla Parçalanma Teknikleri

4.5.1.1. DC Plazma Tekniği

Bu yöntemde etilen argon karışımı bir ortamda 2-5 kV bir gerilimle ışıltılı boşalma türü bir plazma ateşlenmekte ve bu şekilde, soğutulan katot üzerine karbon kaplama oluşturulmaktadır.

4.5.1.2. Akkor Katot Tekniği

Weissmantel tarafından geliştirilen bu yöntemde düşük basınçta benzer atmosferde akkor katotla kararsız bir plazma oluşturulmaktadır. Katodun hemen önüne yerleştirilen ızgara şeklindeki anot ile iyonlar ivmelendirilmekte ve negatif potansiyelle altlığa doğru çekilmektedir. Bu yöntemle nispeten küçük yüzeyli altlık malzemeler yüksek hızlarda kaplanabilmektedir.



Şekil 4.24 Plazmayla Parçalanma yöntemiyle i-C yoğuşturulmasında kullanılan donanımın şematik resmi.

Şekil 4.24'te akkor katotlu bir plazmayla parçalanma ünitesi gösterilmektedir. Sistem bir iyonlaştırma ünitesi ile donatılmıştır. Doğrudan ısıtılan ve topraklanmış tantal bir akkor katot ile ızgara şeklindeki anot arasında 100-250 V uygulanarak ışıltılı boşalma türü bir plazma ateşlenmektedir. Akkor katodun alt ve üstüne yerleştirilen yansıtıcı elektrotlarla yük taşıyıcıların sistemden kaçışı engellenmekte ve katot akımı bir kaç amperli değerlerde kararlılaştırılmaktadır. Plazma içinde oluşan iyonlar negatif potansiyele sahip altlık malzemelere doğru çekilerek burada i-C kaplama yoğuşturulmaktadır. Altlık tutucu sistem su ile soğutulmaktadır. Gaz akış hızı ve plazma akımı kaplama hızını belirleyen en önemli parametrelerdir. Altlık gerilimi ve sıcaklığı ise kaplama özelliklerini belirleyen parametrelerdir. Kaplama işlemi aşağıdaki aşamalarda gerçekleştirilmektedir:

- Altlıklar sisteme yüklenerek boşaltma basıncı 10^{-3} Pa oluncaya kadar sistem boşaltılır.
- Ar gibi asal bir gaz kullanılarak yaklaşık 10^{-1} Pa basınçta 2000 V altlık gerilimiyle 5-30 dakika arasında altlıklara iyon dağlama işlemi uygulanarak yüzeyleri kaplama işlemi için uygun hale getirilir.
- Asal gaz yerine yavaş yavaş hidrokarbon içerikli çalışma gazı (örneğin C_6H_6) sisteme beslenerek kaplama işlemi başlatılır. Kaplama işlemi sırasında çalışma basıncı $5 \cdot 10^{-2}$ ile $2 \cdot 10^{-1}$ Pa arasındadır. Altlık gerilimi ise -500 - -1000 V aralığında ayarlanabilir.

Bu koşullarda altlık akım yoğunluğu değeri $0,1-0,5 \text{ mA/cm}^2$ kadardır. Anılan koşullarda 10 dakikalık bir sürede $1 \mu\text{m}$ kaplama kalınlığına ulaşılabilir.

- İşlem sonrası sistem soğutulur ve altlıklar dışarı alınır.

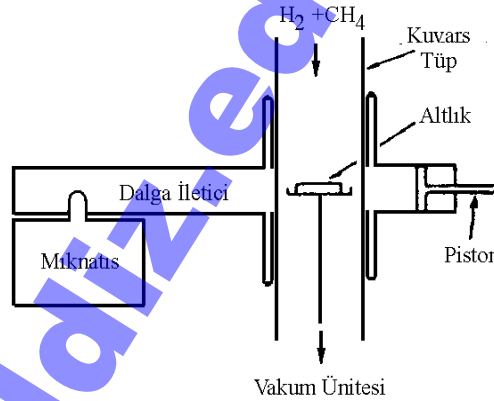
Kaplama işlemi öncesi altlık yüzeyine organik esaslı ince bir ara tabaka kaplanması kaplama altlık yapışma kalitesini yükseltir.

4.5.1.3. Yüksek Frekans Tekniği

Bu yöntemde iki adet paralel elektrotlardan biri topraklanıp diğerine yüksek frekans (çoğunlukla 13,56 MHz) uygulanmaktadır. Elektrotlar suyla soğutulmakta ve yüksek frekansa bağlı elektrot aynı zamanda altlık tutucu olarak görev yapmaktadır. Elektrotlar arasına uygulanan güce bağlı olarak altlıklar kendiliğinden negatif olarak yüklenmekte ve iyonları çekmektedir. Bu yöntemde genellikle çalışma gazı olarak metan kullanılmaktadır.

4.5.1.4. Mikrodalga Plazma Tekniği

Yöntemde bir mıknatıs tarafından oluşturulan yüksek frekanslı (2,45 GHz) elektromanyetik dalgalar özel bir dalga iletici ile vakum kamarasına iletilmektedir (Şekil 4.25). Bu yöntemle elde edilen mikrodalga plazmanın en büyük avantajı plazma bölgesinde elektrotların bulunmaması ve böylelikle safsızlıklara sebep olan kaynakların ortadan kaldırılmış olmasıdır. Yüksek iyonlaşma derecelerinde yüksek kaplama hızlarına ulaşılabilir.



Şekil 4.25 i-C kaplamasında kullanılan mikrodalga plazmalı parçalanma ünitesi.

4.5.2. Plazmayla Parçalanmanın Avantaj ve Dezavantajları

Avantajları:

- Bu yöntemle sıcaklığa karşı hassas malzemeler nispeten düşük sıcaklıklarda sert karbon kaplanabilmektedir.
- Sadece altlık sıcaklığı değiştirilerek kaplamanın özellikleri çok geniş bir aralıkta değiştirilebilmektedir.
- Plazmayla parçalanma sistemine buhar kaynağı veya sıçratma donanımı yerleştirilerek metal içerikli i-C kaplamalar üretmek mümkündür.
- Yapışmayı arttırmak amacıyla gaz fazında özel organik bileşikler kullanarak ara tabakalar kaplamak mümkündür.

Dezavantajları:

- Düşük çalışma basınçları nedeniyle kaplamayı oluşturacak parçacıkların atmosfer içinde saçılması azdır; bu durum özellikle derin deliklerin, girintilerin kaplanmasını zorlaştırmaktadır.
- Yoğuşma işleminin düşük sıcaklıklarda yapılma zorunluluğu nedeniyle altlık tutucu sistemlerin dışarıdan soğutulması gereği, ilave maliyet ve donanım karmaşıklık getirmektedir. Numuneleri döndürerek her yönünü kaplamak zorlaşmaktadır.
- i-C kaplamaları için kaplama hızları örneğin katodik ark PVD tekniği gibi yöntemlere kıyasla daha düşüktür.

5. Yoğuşma

5.1. Giriş

Daha evvelki bölümlerde kaplama üretiminde kullanılan teknikler üzerinde duruldu. Bu bölümde ise kaplamanın altlık yüzeyine yoğuşması ile ilgili oluşumları incelemeye çalışacağız. Buhar fazından katılaştırılan her tür ince kaplamanın mikroyapısı yoğuşma işlemi esnasındaki oluşumlara bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Yoğuşma işlemi çekirdeklenme ve tane büyümesi olarak iki evreye bölünebilir. Literatürde çekirdeklenme aşaması için söz konusu kaplama kalınlığı 2 nm olarak verilmektedir. Bir başka deyişle ortalama kaplama kalınlığı 2 nm'ye ulaştığında çekirdeklenme sona ermiş ve kaplamanın kristalografik özellikleri belirlenmiştir; kaplama bundan sonra bu ilk oluşuma uygun olarak büyümeye devam edecektir. Bu nedenle ince yüzey filmlerinin oluşumu ancak ilk andaki çekirdeklenme ve büyümenin iyi belirlenmesi ile anlaşılabilir.

Film çekirdeklenmesi ve büyüme kuramları olaya yaklaşım açılarına göre ikiye ayrılmaktadır:

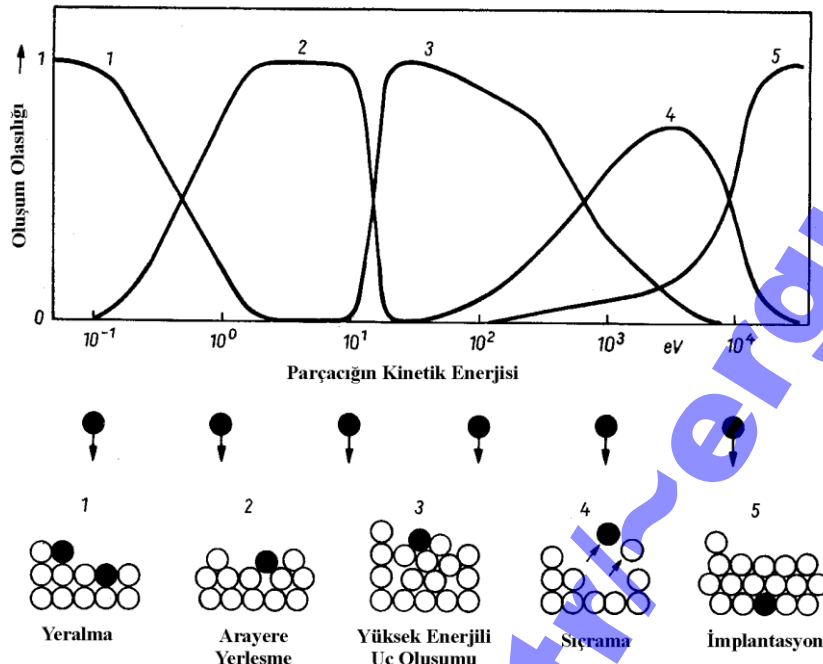
- Oluşumun termodinamik esaslara dayanarak açıklanması ve
- Atomik seviyede çekirdeklenme ve yoğuşmanın simülasyonuna dayalı kinetik çekirdeklenme teorileri.

Çekirdeklenme aşamasında sadece birkaç atomluk bir kütle ele alınması ve bu boyutlarda kütle malzemeler için geliştirilen termodinamik kuralların geçerliliğini yitirmesi, konunun daha çok kinetik yönden ele alınmasıyla açıklanması yoluna gidilmesini arttırmaktadır.

5.2. Parçacık-Yüzey Etkileşimi

Bir katı yüzeye doğru hareket eden buhar ve gaz akısı kütle ve enerji aktarımını kapsayan, kinetik ve potansiyel bileşenler olarak iki parçaya ayrılabilen bir oluşumdur. Kinetik bileşen, doğrudan parçacıkların hızıyla bağlantılıdır, potansiyel bileşen ise buharlaşma ısısı, ergime ısısı ve kimyasal enerji gibi enerjilerden oluşmaktadır.

Katı yüzeyinde yoğuşma işlemine geçmeden önce yüzeye çarpan tek bir parçacığın yüzeyle etkileşimini incelemekte yarar vardır. Yüzeye çarpma anında yüzeyle herhangi bir kimyasal etkileşimin olmadığı durumda, yüzey ile parçacık arasındaki etkileşim sonucu ortaya çıkacak oluşumlar parçacığın kinetik enerjisine bağlıdır. Yüzeye çarpan parçacığın enerjisi arttıkça ortaya çıkacak oluşumların sayısı artmakta ve aynı anda farklı mekanizmalar harekete geçebilmektedir. Şekil 5.1'de yüzeye çarpan parçacığın enerjisine bağlı olarak ortaya çıkabilecek durumlar ve bunların oluşma olasılıkları gösterilmiştir [5.1]. Doğal olarak ortaya çıkabilecek oluşumlarda parçacığın enerjisi dışında parçacığın kütlesi ve karakteri de farklı mekanizmaların olasılıklarını etkileyecektir.



Şekil 5.1 Yüzeye çarpan parçacığın enerjisine bağlı olarak ortaya çıkabilecek oluşumların olasılıkları.

Yüzeye çarpan parçacıkların enerjisinin 0,1 eV civarında olduğu durumda yüzeye tutunma ve yoğunlaşma mekanizmaları hakimdir (Şekil 5.1'de 1 numaralı mekanizma). Isıl aktivasyonla, bir başka deyişle buharlaştırma teknikleriyle buharlaştırılan parçacıkların enerjileri çoğu zaman bu aralıktadır. Yüzeye tutunma işlemi fiziksel ve kimyasal olarak ikiye bölünebilir; bu bölümde sadece fiziksel tutunma ele alınacaktır. Fiziksel tutunma parçacığın katı yüzeyde herhangi bir yere temas etmesi ve katı atomlarıyla van der Waals türü bağlar gibi zayıf bir bağ kurmasını kapsamaktadır. Bu oluşum özellikle gaz parçacıklarının yüzeye tutunmasını içine almaktadır. Ortamda dolaşan ve bir şekilde uygun açı altında yüzeye çarpan bir gaz parçacığı buraya çok kısa bir süre için tutunmakta ve bir süre sonra yüzeyden ayrılarak tekrar ortama geçmektedir. Katı yüzeyin sıcaklığının artmasıyla yüzeye fiziksel olarak tutunan parçacıkların sayısı düşmektedir. Yüzeye fiziksel tutunma sonucu katı yüzeyin atomik yapısı herhangi bir değişime uğramamaktadır.

Eğer katı yüzeyin sıcaklığı ortamdaki parçacıkların buharlaşma sıcaklığından daha az ise bu durumda yüzeyde yoğunlaşma işlemi meydana gelmektedir. Bu şekilde ortaya çıkan yoğunlaşma işleminde de katı yüzeydeki atom yapısı herhangi bir bozulmaya uğramamaktadır ancak parçacıkların ısıl enerjileri yoğunlaşan fazın yapısını etkilemektedir.

1-10 eV arasındaki parçacık enerjileri katı yüzeydeki atomların bağ enerjilerine yakın bir enerjidir. Parçacık katı yüzeyindeki atomların arasına rahatlıkla girerek yerleşebilir (Şekil 5.1'de 2 numaralı mekanizma). Bu durumda katı yüzeyinde sadece bir kaç atom kendi pozisyonunu değiştirmek zorunda kalacaktır. 1-10 eV aralığındaki enerji seviyesindeki parçacıkların yoğunlaşması sonucu bir kaplama oluşumu meydana geldiğinde kaplamanın atom yapısı sadece ısıl aktivasyonla yoğunlaşan kaplamanınkinden oldukça farklı olacaktır.

Parçacık enerjisinin daha da artması halinde parçacıkların katı yüzey atom yapısı içine oturmaları yerine yavaş yavaş enerjik çıkmışların oluşumu ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.1'de 3 numaralı mekanizma). Parçacık enerjisinin 10^{-10} eV arasındaki bir değere yükselmesiyle artık parçacık, enerjisini katı yüzeyindeki bir atom grubuna aktaracaktır. Çarpma noktasındaki bir kaç atomluk bölgede kısa süreli bir aşırı ısınma ve bir sıkışma meydana gelecektir. Bu çarpma sonucu oluşacak yeni atom düzeni oldukça fazla değişime uğrar. Çarpma noktasındaki çok küçük ve ani ısınmalar çevredeki atomlarca çok hızlı şekilde aniden soğutulduğundan ortaya denge dışı durumların çıkması olağandır.

Sert kaplamaların üretiminde kullanılan buharlaştırma tekniklerinde parçacık enerjilerinin yukarıda sözü edilen değerlere çıkartılması için harici bir iyon bombardımanı kullanılarak (iyon kaplama) yoğuşan atomların katı yüzeyle etkileşiminin artırılması zorunludur. Sıçratma işleminde ise sıçratılan parçacıkların enerjileri buharlaştırmaya kıyasla daha yüksektir ve iyon bombardımanı olmaksızın da katı yüzeye iyi yapışan kaplamalar elde etmek mümkündür.

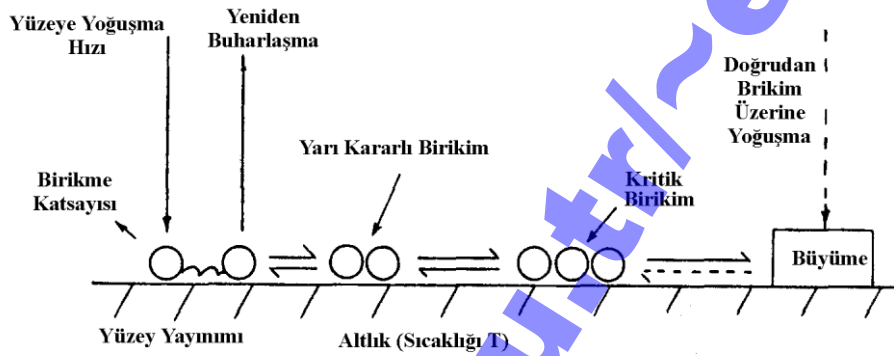
Parçacık enerjisinin daha fazla artması artık çarpışma ile katı atomlarına aktarılan enerjinin atomlar arasındaki bağ kuvvetlerini yenmesine ve bu enerjiyle katı atomunun yüzeyden ortama sıçratılmasına sebep olacaktır (Şekil 5.1'de 4 numaralı mekanizma). Sıçratma konusunda ayrıntılı olarak açıklanan bu oluşumun başlamasıyla artık yoğuşma mekanizmaları yerine sıçratma mekanizmaları hakim konuma gelir. Enerji seviyesinin aşırı şekilde yükselmesiyle ise artık parçacıklar katı yüzeyden zoraki olarak içlere kadar dalabilir ve oralara yerleşebilirler (Şekil 5.1'de 5 numaralı mekanizma).

5.3. Çekirdeklenme ve Çekirdek Büyümesi

Yukarıda açıklanan yoğuşma işlemi esnasında yüzeyde meydana gelen ana oluşumlar Şekil 5.2'de şematik olarak gösterilmektedir. Gaz fazdan katı yüzeye R akı yoğunluğuyla çarpmakta olan atomlar ya burada yüzeye adsorbe olmakta ya da yüzeyden geri sekerek tekrar gaz faza dönmektedirler. Yüzeye varan ve yüzey tarafından tutulan atomlar, buldukları pozisyon itibarıyla "ad-atom" (adsorbed atom) olarak adlandırılırlar. Yüzey üzerindeki bir ad-atom belirli bir mesafe yayıldıktan sonra yüzeyden ayrılarak tekrar gaz faza geçer. Atomun yüzeyde tutunma süresi ve bunun sonucunda yüzeyde yayıldığı mesafe atomun yüzeye tutunma aktivasyon enerjisine ve difüzyon aktivasyon enerjisine yakından bağlıdır. Gaz fazdan yüzeye yönelen atomların sayısının az olması durumunda yüzeye adsorbe olan ve yüzeyden ayrılarak gaz faza geri dönen ad-atomların sayıları arasında bir denge oluşabilir. Bu durumda yüzeyde bir çekirdeklenmeden ve film oluşumundan söz etmek mümkün değildir. Daha yüksek yoğuşma hızlarında yüzey üzerinde yarı kararlı veya kararlı atom birikintilerinin oluşması olasıdır. Bu birikintiler buhar fazdan yeni atomların bu birikintiye katılmasıyla ya da yüzeyde gezinen ad-atomların kendisine katılmasıyla büyüyebilirler. Çok yüksek aşırı doygunluk değerlerinde yüzeydeki yoğuşma hızları o denli büyük olmaktadır ki, kararlı bir çekirdek oluşumu için gerekli kritik çekirdek çapı iki ya da üç atom tarafından sağlanabilmektedir. Şekil 5.3'te sadece bir kaç atomdan oluşabilecek çekirdeklerde atomların dizilim olasılıkları gösterilmektedir [5.2]. Bu olasılıklardan, oluşacak ilk çekirdeklerin belirli bir dizilimi tercih edecekleri görülmektedir. İki atomun kararlı bir çekirdek oluşturduğu durumlarda tercihi bir yerleşim düzleminde söz edilemezken üç atomun kararlı bir çekirdek

oluşturduğu durumlarda kübik kafese sahip yapılarda (111) düzlemlerli çekirdek oluşumunun ortaya çıkacağı görülmektedir. Aynı durum hekzagonal kafes sistemine sahip malzemeler için (001) düzlemdir. Eğer kararlı bir çekirdek için dört atom gerekiyorsa bu durumda en uygun atom dizilimi kare şeklinde olup bu düzlem kübik esaslı malzemeler için tercihen (100) düzlemlerli çekirdeklerin oluşacağını işaret etmektedir.

Kararlı çekirdek oluşum hızı çekirdeklenme hızı olarak tanımlanmaktadır. Oluşan bir çekirdeğin sürekli büyümesi çekirdeklerin birbirine temas etmeye başlaması, bunların birbiriyle birleşmesine ve yüzeyde sürekli bir filmin oluşmasına imkan verir. Kimi durumlarda az da olsa oluşan çekirdeğin tamamının yüzeyde yayıldığı da gözlenmiştir.

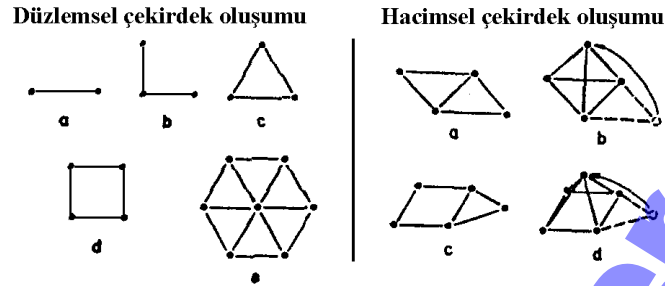


Şekil 5.2 Altlık yüzeyinde ortaya çıkan oluşumlar.

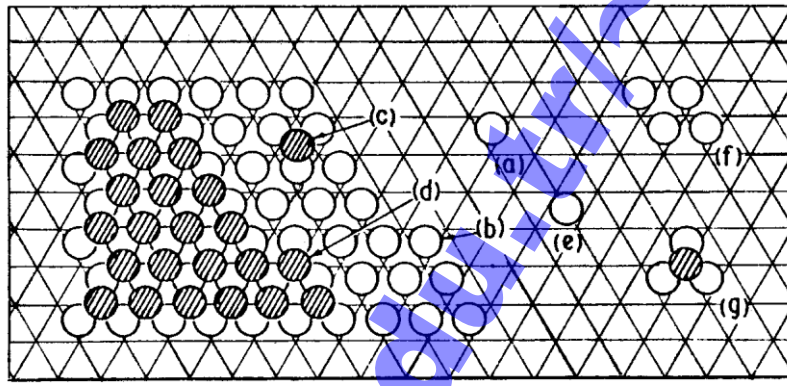
Atomistik çekirdeklenme kuramı açısından difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi, film atomları arasındaki bağ enerjisi ve film-altlık arasındaki bağ enerjisi oldukça büyük öneme sahiptir. Katı bir yüzeyde yoğuşan bir atom için bu üç bağ enerjisinin birbiriyle etkileşiminin iyi anlaşılması gerekmektedir [5.3]. Şekil 5.4'te bu enerjiler E_a , E_a' , E_2 sembollerleriyle simgelenmektedir. E_a altlık yüzeyine adsorbsiyon enerjisini, E_a' daha evvel yoğuşmuş kaplama yüzeyine adsorbsiyon enerjisini ve E_2 adsorbe olmuş iki atom arasındaki bağ enerjisini göstermektedir. Şekilde altlık yüzeyine üçgen simetrisi uyarınca yoğuşan atomlar arasındaki bağlantı enerjileri gösterilmektedir. Bu basitleştirilmiş çizimde değişik durumlardaki atomların toplam enerjileri için şunlar söylenebilir:

- İzole olmuş tek bir ad-atom; enerjisi E_a 'dır
- Oluşan bir yığının köşesine yerleşmiş bir ad-atom; enerjisi E_a+3E_2
- Yoğuşmuş film üzerindeki bir atom; enerjisi $E_a'=3E_2$
- Film yüzeyi üzerinde köşeye yerleşmiş bir ad-atom; enerjisi $E_a'+3E_2=6E_2$
- Yüzeyde yayınan bir atom; enerjisi E_a-E_d
- İki boyutlu bir birikinti; enerjisi $4E_a+5E_2$
- Üç Boyutlu bir birikinti; enerjisi $3E_a+6E_2$

Bu model ışığında değişik yoğuşma koşullarında aşağıda açıklanan değişik çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi modelleri ortaya çıkabilmektedir.



Şekil 5.3 İki ve üç boyutlu çekirdek oluşum modelleri.



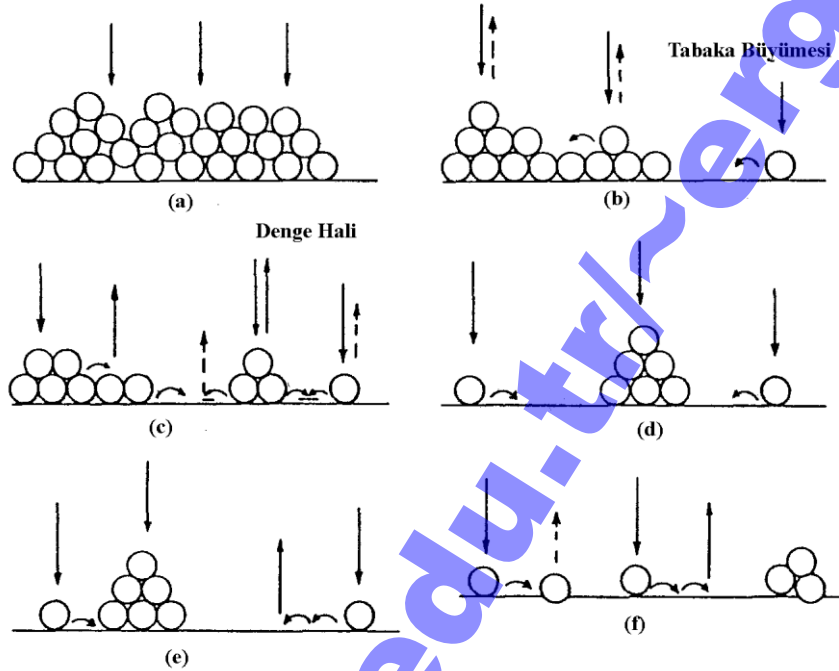
Şekil 5.4 Yüze biriken atomlar arasında ortaya çıkabilecek olası durumlar.

Altlık malzemesinin sıcaklığının düşük buna karşın madde akısının yüksek olduğu durumlarda ($R/N_0^2D \geq 1$; R: Akı yoğunluğu $1/\text{cm}^2\text{s}$, Çekirdek yoğunluğu $1/\text{cm}^2$, D: Difüzyon katsayısı $1/\text{cm}^2\text{s}$) yüzeye çarpan ve oraya tutunan bir atom o noktada kalarak yoğunlaşır. Bu şekildeki bir kaplama oluşumunda nispeten düzensiz bir durum söz konusudur (Şekil 5.5a) [5.4]. Yoğuşan atomlar arasında yüksek derecede yönlendirilmiş bir bağ oluşumu durumunda büyük oranda amorf bir film tabakası oluşur (örneğin C, Si, SiO_2 , ZrO_2 gibi). Yönlendirilmiş bağ olmadığı durumlarda ise çok ince taneli çok kristalli film oluşumu gözlemlenmektedir (örneğin metaller).

Biraz daha yüksek sıcaklıklarda ve düşük akı yoğunluklarında ($R/N_0^2D \ll 1$) ve aynı zamanda altlığa adsorpsiyon enerjisinin yüksek olması durumunda ($E_a \geq E_a'$) atomar bir tabaka oluşumu söz konusudur. Böyle bir durumda üst katmanlardaki atomların yüzeyden kolayca kopmaları nedeniyle atomların üst üste yığılması engellenir (Şekil 5.5b). Ayrıca artan atom katmanı sayısı ile birlikte E_a' değeri gittikçe azalır. Altlık ile ad-atom bağ enerjisinin yüksek olduğu böylesi durumlarda Frank van der Merwe tipi büyüme olarak bilinen tabaka büyümesi ortaya çıkar.

Eğer artan tabaka sayısı ile birlikte ad-atomlar arasındaki bağ enerjisi adsorpsiyon enerjisini aşarsa ($E_2 > E_a'$) bu koşulun sağlandığı tabakadan itibaren adacıkların oluşması mümkün

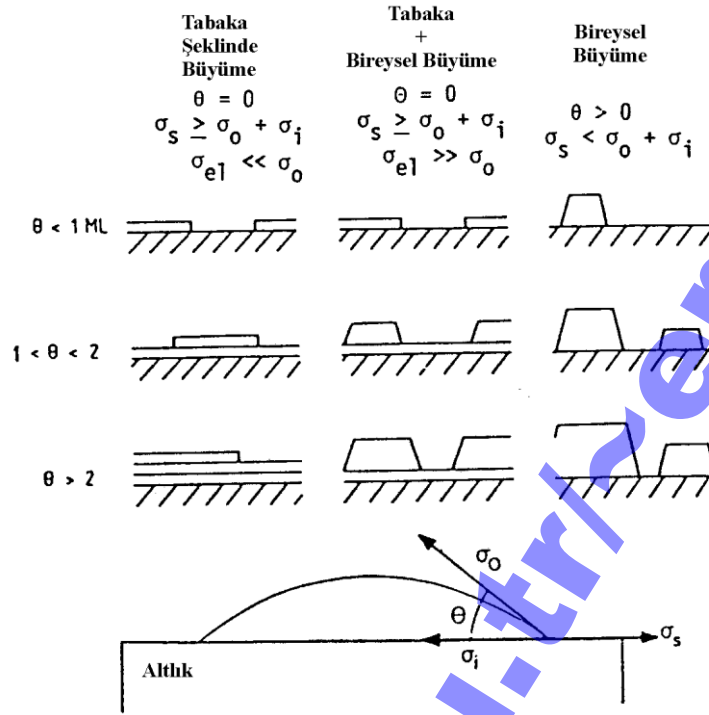
olabilir. Önce tabaka ardından da adacık büyümesi tarzındaki karma büyüme Stranski-Krastanov Modeli olarak tanınmaktadır. Çok düşük yoğunlaşma hızlarında ve yeterince yüksek sıcaklıklarda ad-atomlar ile yüzeyden yeniden ayrılan atomların sayıları arasında bir denge oluşması mümkündür. Bu gibi durumlarda yüzeydeki tabakayı daha fazla büyütmek mümkün değildir ve kalın bir kaplama oluşturulamaz; oluşan atom katmanı ise kararlı bir mikroyapıya sahip değildir (Şekil 5.5c).



Şekil 5.5 Yüzeye yoğuşan ad-atomların çekirdek oluşturması ve büyümesi evrelerindeki farklı oluşum mekanizmaları.

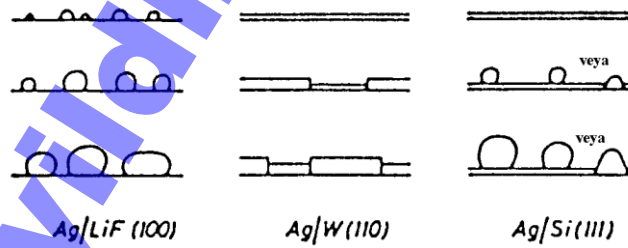
Eğer ad-atomlar arası bağ enerjisi altığa adsorpsiyon enerjisinden daha büyükse ($3E_2 > E_a$), ilk kararlı çekirdek iki boyutlu olsa dahi baskın olarak üç boyutlu bir çekirdek oluşumu ortaya çıkar. $E_2 > E_a$ durumu için çekirdek daha ilk oluşum anından itibaren üç boyutludur. Bu oluşum tam bir adacık ya da bireysel büyüme olarak adlandırılan Volmer-Weber Modeli büyüme olarak gerçekleşir. Yalıtkan malzemeler üzerinde metalik filmlerin büyümesi bu tarz bir büyümedir ve çok yaygın olarak ortaya çıkar. Bireysel atomların film yüzeyinden yeniden ortama ayrılması gibi bir durumun oluşup oluşmamasına bağlı olarak proses tam yoğunlaşma veya eksik yoğunlaşma olarak değerlendirilir (Şekil 5.5d ve e). Kritik çekirdek çapı başlıca E_2 bağ enerjisine bağlıdır. E_2 enerjisi ne kadar yüksekse kritik çekirdek çapı o kadar azdır ve bu değer tek bir atoma kadar düşebilir. E_2 ve E_a enerjilerinin ad-atomların ısı enerjilerine oranla az olduğu durumlarda uzun süreli bir adsorpsiyondan söz edilemez ve ideal bir yüzeyde çekirdeklenme meydana gelmez. Bu gibi durumlarda yüzey üzerindeki yüksek enerjili yüzey kusurları çekirdek merkezi olarak işlev görürler (Şekil 5.5f).

Şekil 5.6'da termodinamik modellerine göre değişik çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi modelleri şematik olarak gösterilmiştir. Burada gösterilen enerjiler yüzey enerjisi, ara yüzey enerjisi ve film içerisindeki elastik enerjidir [5.3].



Şekil 5.6 Çekirdeklenme ve çekirdek büyüme mekanizmaları.

Şekil 5.7’de değişik altlık malzemelerinin çekirdeklenme mekanizmasına etkileri, farklı enerji değerlerinin sonuçlarını gösterecek biçimde verilmiştir.

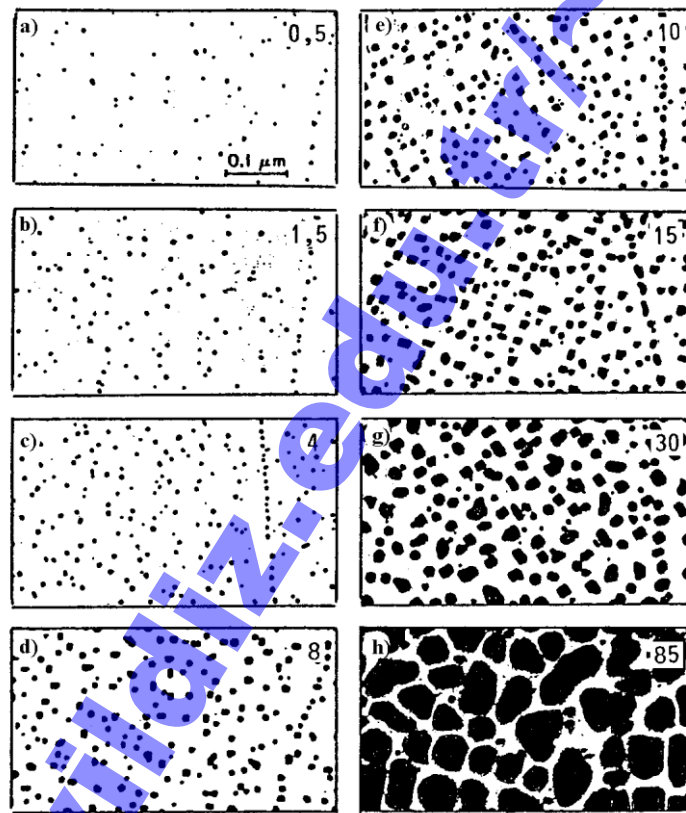


Şekil 5.7 Farklı altlık malzemeler üzerinde Ag kaplamanın büyüme modelleri.

5.3.1. Yoğuşma Parametrelerinin Çekirdeklenmeye Etkisi

Nispeten inert metallerin (Au, Ag vb) yalıtkan malzemeler üzerine yoğuşturulması ikincil oluşumların ortadan kaldırılması nedeniyle çekirdeklenme prosesinin incelenmesi için kullanışlı bir deney yöntemidir. Karbon ile buharlaştırılmış ve çöktürülmüş bir kaplamanın elektron mikroskobunda incelenmesi 1 nm büyüklüğünden itibaren bir çekirdeğin izlenmesine olanak vermektedir. Bu teknikle yoğuşma koşulları geniş bir çerçevede değiştirilebilmektedir.

Bu tür bir seri çalışmaya örnek olarak Şekil 5.8'deki buharlaştırılan ve yeni kırılmış NaCl kristal yüzeyine yoğunlaştırılan Au filmleri gösterilebilir [5.3]. İlk önce kristal yüzeyinde gelişigüzel bir çekirdek dağılımı görülmektedir. Aynı dağılımda çizgisel hataların doğru formlu bir çekirdeklenmeye sebep olmasına da dikkat çekmek gerekmektedir. Yoğuşma esnasında ilk olarak çekirdek sayısı artmakta ve bir maksimum (doyma) değere ulaşmakta ve bu noktadan sonra ilerleyen çekirdek büyümesiyle çekirdek sayısı yeniden azalmaya başlamaktadır. Her kaplama, altlık ve kaplama işlemi için çekirdek oluşum hızı ve çekirdek büyüme hızı yüzeye ulaşan madde akısı ve sıcaklığa bağlıdır. Yüzey difüzyonu ve yüzeyden yeniden buharlaşma hızları sıcaklıkla kuvvetli bir şekilde etkilendiğinden işlem sıcaklığı bu süreçte önemli bir role sahiptir.



Şekil 5.8 Yeni kırılmış bir NaCl yüzeyi üzerine Au filminin çekirdeklenmesi ve çekirdek büyümesi evreleri.

NaCl kristali üzerine Au yoğunlaştırma işlemi sırasında çekirdek oluşum hızı J , akı yoğunluğunun karesi ile doğrusal bir bağlantı sergilemektedir ($J \propto R^2$). Kinetik çekirdeklenme teorisine göre bu durum iki atomdan oluşan bir birikintinin dahi kararlı bir çekirdek oluşturduğunu göstermektedir. Sıcaklığın etkisi ısıl aktivasyona dayalı bir oluşuma işaret eder şekilde $\log J$ ve $1/T$ ile doğrusal bir şekilde artmaktadır. Artan sıcaklıkla birlikte çekirdeklenme azalmaktadır.

Çekirdek yoğunluğunun doyum değeri N_s artan akı yoğunluğuyla birlikte artmaktadır. Aynı zamanda düşük akı yoğunluklarında belirgin bir kaba çekirdek dağılımı ortaya çıkmakta, yüksek akı yoğunluklarında ise çekirdek boyutları küçülmektedir. Sıcaklık ise, çekirdek doyum yoğunluğunu azaltacak yönde etki etmektedir; bir başka deyişle artan sıcaklıkla birlikte çekirdek doyum yoğunluğu azalmaktadır. Buna göre örneğin NaCl veya KCl üzerine Au yoğuşmasındaki çekirdek oluşumu için iki farklı sıcaklık bölgesinden söz edilebilir: yaklaşık 220-270 °C sıcaklıklarının altında kalan değerlerde $\log N_s - 1/T$ diyagramında yavaş bir artış gözlemlenir, daha yüksek sıcaklıklarda ise hızlı bir artış söz konusudur. Bir çekirdeğe doğru atom katılımı sayısal olarak R/N_0^2D ile ifade edildiğinde, yukarıda bahsedilen çekirdek yoğunluğunun akı yoğunluğu ve sıcaklıkla olan bağlantısı daha belirginleşmektedir. Burada N_0 çekirdeğin boyutu, D ise difüzyon sabitidir.

Yüzeyi aktive edilmemiş altlık malzemelerde çekirdeklenme hızı başlangıç aşamasında yukarıda da bahsedildiği gibi akı yoğunluğu ile $J \propto R^2$ gibi bir bağlantı göstermekle birlikte yüzeyi aktive edilmiş ve yüzey kusurlarının çekirdek rolü oynadığı yüzeylerde $J \propto R$ bağıntısı deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bu bire bir ilişki yüzeye gelen bir atomun dahi bir yüzey hatası çevresinde kararlı bir çekirdek oluşturduğuna işaret etmektedir. Çekirdek oluşumunun aksine çekirdek büyümesi evresinde kafes hataları konsantrasyonunun bir etkisi gözlemlenmemektedir.

5.3.2. Çekirdek Büyümesi

Altlık yüzeyinde gelişi güzel oluşan kararlı çekirdekler yüzey difüzyonu ile kendisine eklenen atomlar aracılığıyla büyüebilirler. Bu tarz bir büyüme aşırı doymuşluk sonucu oluşan bir yoğuşma durumunda gözlenen bir büyüme tarzıdır. İkinci bir olasılık ise buhar fazındaki bir atomun bir çekirdek veya birikinti üzerine yoğuşarak ona katılmasıdır. Bu mekanizma aşırı doymuşluğun olmadığı durumlarda ortaya çıkan bir durumdur. Bir diğer olasılık küçük bir çekirdeğe katılan bir atomun yüzey difüzyonu ile daha büyük bir çekirdeğe geçmesi şeklindedir. Tüm bunların dışında kararlı bir birikintinin yüzey üzerinde hareketi ile başka çekirdeğe birleşmesi de deneysel olarak gözlemlenmiş bir durumdur.

Çekirdek büyümesi oluşumunu açıklamaya çalışan üç ana modelden en iyi sonuçlar vereni "adacık büyümesi" veya "bireysel büyüme" olarak tanımlanabilecek "Volmer-Weber" Modelidir. Bu model aracılığıyla yüzey kusurlarının çekirdeklenmeye etkisi, ikili bileşimlerin yoğuşması ve epitaktik büyüme (altlık oryantasyonuna bağlı büyüme) rahatlıkla açıklanabilmektedir. Tabaka tabaka büyüme modeli olan Frank van der Merwe Modeli ilk tabakanın oluşumunu benzer bir şekilde ele almakla birlikte kararlı çekirdek çapı oldukça büyüktür. Yeni tabakaların oluşumu, yeni çekirdeklenmeler ve oluşan bu çekirdeklerin büyümesiyle gerçekleşmekte ve bu oluşum tekrarlanarak devam etmektedir. Stranski-Krastanov modelinde ise başlangıçta epitaktik bir büyüme ile tabaka büyümesi ve ardından tabakadaki hata yoğunluğunun artmasıyla adacık büyümesinin ortaya çıktığı karma bir büyüme mekanizması öne sürülmektedir.

5.3.3. Kaplama Yönteminin Çekirdeklenme ve Çekirdek Büyümesine Etkileri

Sıçratma ve İyon Kaplama

Daha evvelki bölümlerde değinildiği üzere çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi oldukça karmaşık bir oluşumdur. Eğer yoğuşan malzeme bir sıçratma tekniği ile buhar fazına geçirilmişse ve yoğuşma esnasında yoğuşan kaplama ortamdan iyonlar ile bombardımana maruz kalıyorsa (iyon kaplama) ortaya çıkacak çekirdeklenme prosesi daha da karmaşık bir yapı almaktadır. Prensip olarak altlık yüzeyinde meydana gelen oluşumlar aynı olmakla birlikte, ortamda kullanılan çalışma gazının varlığı ve yüzeye yoğuşan atomların enerjilerinin yüksek olması gibi önemli farklar ortaya çıkmaktadır. Sıçratma tekniğinde hedef malzemeden sıçratılan parçacıkların enerjileri 1-10 eV aralığında yer almaktadır. Bu değer buharlaştırma yoluyla gaz faza geçirilen parçacıklarda 0,1-1 eV kadardır. İyon kaplama yönteminde iyonların enerjileri altlık malzemesine uygulanacak bir altlık gerilimi ile veya yüksek enerjili bir iyon kaynağı kullanılarak rahatlıkla arttırılabilir. Yüksek enerjili parçacıklar altlık malzeme yüzeyinde hata oluşumuna sebep olarak bu tür bölgelerin adsorpsiyon enerjilerini yükseltir ve bu bölgelere adsorbe olan tek atomun bile kararlı bir çekirdek olarak davranmasına yol açabilir. Bu nedenle sıçratma tekniğiyle yoğuşturulan filmler daha yüksek çekirdeklenme oranı gösterirler ve dolayısıyla daha yüksek çekirdek yoğunluğuna sahiptirler. Büyüme aşaması buharlaştırma tekniklerindeki eşdeğer olup asal gaz kullanımının olumsuz bir etkisi gözlemlenmez. İyon kaplama yöntemlerinde de oldukça yüksek çekirdek yoğunluğu ve dolayısıyla çok küçük çekirdek boyutları elde edilir.

Reaktif Yoğuşturma

Oksit, nitrür, karbür gibi bileşiklerin reaktif yoğuşturma teknikleriyle eldesinde temel olarak reaktif olmayan proseslerdeki oluşumlara benzer mekanizmalar ortaya çıkmaktadır. Ancak ad-atomların yüzey hareketliliği adsorbe olmuş gaz atomlarının (N, O, C) ve diğer yüzey kirliliklerinin varlığı nedeniyle azalmaktadır. Bu nedenle reaktif yoğuşturma yöntemlerinde çekirdek oluşumu için ortaya çıkan mekanizmalar reaktif olmayan tekniklerdeki daha düşük sıcaklıklardaki durumlara benzer. Diğer yandan bileşik oluşturma esnasında ortaya çıkan reaksiyon ısısı altlık sıcaklığının yükselmesine neden olabilir. Ayrıca plazma destekli reaktif yoğuşturmalarda altlık malzemelere altlık gerilimi uygulanması halinde yüksek enerjili parçacıkların (gaz, metal iyonları) yüzeye çarpması ve ad-atomlarla etkileşiminin de dikkate alınması gerekmektedir. Bu son durum kaplama büyümesi konusunda iyon bombardımanı başlığı altında daha ayrıntılı incelenecektir.

Kimyasal Buhar Yoğuşturma

Farklı gaz bileşiklerinin altlık yüzeye adsorbe olması ve birbirleriyle etkileşimleri nedeniyle kimyasal buhar yoğuşturma tekniklerinde ortaya çıkan yüzey oluşumları daha da karmaşık bir durum almaktadır. Prensip olarak bu reaksiyonlar gaz atmosferin kendi içinde de ortaya çıkabilir ancak böyle bir durumun oluşma olasılığı çok daha azdır. Oluşan kısmi reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Adsorbe olan atomlar ve moleküller yeniden gaz ortama geri geçebilir (desorbe olma), yüzeyde yayınabilir ve kararlı veya yarı kararlı çekirdekler oluşturabilir. Kaplamanın oluşum aşamaları PVD prosesleriyle aynı temel adımlarda gerçekleşse bile adsorbe olan radikaller ve ara ürünler hakkında kesin bilgiler olmadığından süreç çok daha karmaşık oluşumları kapsamaktadır. CVD işlemi sırasında yüzeyde yoğunlaştırılmak istenen maddenin yüksek dereceli bir aşırı doymuşluğu söz konusudur. Bunun anlamı çok hızlı bir şekilde küçük boyutlu ve yüksek yoğunluklu bir çekirdeklenme elde edilmesidir. Bu çok kısa sürecin ardından çekirdek yoğunluğu maksimum değerini alır ve daha sonra belirli bir süre kararlı büyüme süresince sabit kalır, bir başka anlatımla yeni bir çekirdeklenme meydana gelmeksizin yeni yoğuşan atomlar mevcut çekirdeklere katılırlar. Çekirdeklerin birbirine değecek kadar büyümesinden sonra ise çekirdeklerin birbirine kaynaşmasıyla çekirdek yoğunluğu azalmaya başlar.

5.4. Kaplama Büyümesi

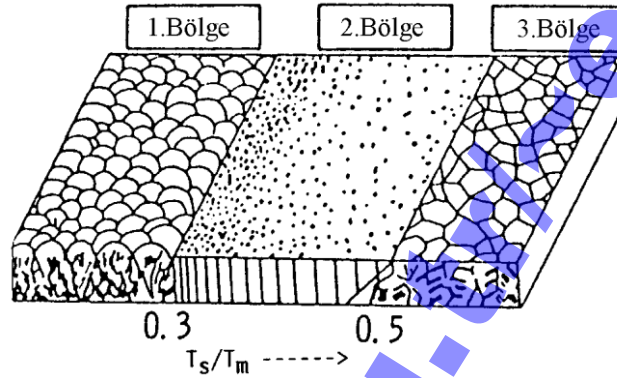
Çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi evrelerinden sonra kaplamanın büyümesi evresi gelmektedir ki, bu aşama kaplamaların pek çok özelliklerinin belirlendiği bir aşamadır. Yüzeye varan ve burada yoğuşan ad-atomların yaşadığı süreç kaplama büyümesi aşamasında da benzerdir. Kısacası yüzeye varan bir atom, enerjisini yüzeye vererek burada gevşek bir bağla tutunur. Bu atoma ad-atom dendiğini görmüştük. Ardından bu atom yüzey kafesleriyle ve yüzeye varan diğer parçacıklarla enerji alışverişinde bulunarak yüzeyde yayınma yoluyla hareket eder. Bu işlem ad-atomun tekrar yüzeyden ayrılarak buhar faza dönmesine veya çoğunlukla yüzeyde kararlı bir kafes noktası bulup buraya kalıcı yerleşmesine kadar devam eder. Bu şekilde yoğuşan bir atomun bu aşamadan sonra başına gelebilecek tek oluşum kütleli difüzyon yoluyla bulunduğu pozisyonu değiştirmesidir.

Kaplama büyümesi işlemi esnasında dört ana büyüme mekanizması ortaya çıkmaktadır. Bunlar: gölgelenme, yüzey difüzyonu, kütleli difüzyon ve yeniden yüzeyden kopma. Bu mekanizmaların büyüme işlemine katkılarını yüzey pürüzlülüğü, yüzey ve kütle difüzyonu için gerekli aktivasyon enerjileri ve süblimasyon enerjisi cinsinden sayısal olarak hesaplamak mümkündür. Pek çok saf metal için bu enerji değerleri ergime sıcaklığıyla (T_M) bağlantılı ve doğru orantılıdır. Dolayısıyla farklı kaplama sıcaklıklarında kaplama büyümesindeki baskın mekanizmaları ve bunlar sonucunda ortaya çıkacak kaplama yapılarını T / T_M değerine göre bölgelere ayırmak mümkün olabilmektedir. Bu şekilde yapılan kaplama morfolojisi diyagramları “Bölge (Zone) Modelleri” olarak bilinmektedir.

5.4.1. Movchan-Demchishin Bölge Modeli

Eski Sovyetler Birliğinde yaklaşık on yıl süreyle yürütülen ve bir sıcaklık gradyanına sahip numuneler üzerine kaplama yoğunlaştırma çalışmaları sonucu Movchan-Demchishin adıyla

anılan bölge diyagramı ortaya çıkmıştır. Bu araştırmacılar elektron huzmesiyle buharlaştırılan Ti, Ni, W ve Fe gibi metallerin 12000 ile 180000 Å/dk kaplama hızlarıyla ZrO_2 ve Al_2O_3 altlık malzemeleri üzerine 0,3-1 mm kalınlığa kadar yoğunlaştırmışlar ve oluşan yapıları araştırmışlardır. Araştırma sonunda kaplamaların morfolojilerinin T/T_M değerine bağlı olarak üç değişik bölgeye ayrılacağı sonucuna varılmıştır. Şekil 5.9'da bu çalışma sonunda ortaya çıkan bölge diyagramı verilmiştir; her bir bölgede ortaya çıkan yapı, özellikleri açısından kendine özgü bir karakter sergilemektedir [5.5].



Şekil 5.9 *Movchan-Demchishin Bölge Modeline göre ortaya çıkacak kaplama morfolojileri.*

1. Bölge ($T/T_M < 0,1$) tepeleri kubbe görünümünde ucuna doğru incelen kristallerden oluşmaktadır. Kristaller birbirlerinden boşluklarla ayrılmış çimensi bir morfolojiye sahiptir. Yüksek dislokasyon yoğunluğu nedeniyle kristallerin iç yapıları çok belirgin bir düzene sahip değildir. T/T_M değeri arttıkça kristallerin çapları artmaktadır. Bu ilişki çok düşük aktivasyon enerjisine, dolayısıyla oldukça düşük yüzey difüzyonuna işaret etmektedir. Bu yapıda büyüyen metalik kaplama taneleri kendi başlarına oldukça yüksek sertliğe sahip olmakla birlikte kaplamanın kendisinin çimensi morfolojisi nedeniyle bir bütün olarak dayançları oldukça düşüktür.

2. Bölge ($0,3 < T/T_M < 0,5$) yoğun ve dayanıcı yüksek tane sınırlarıyla birbirinden ayrılan kolonsu tanelerden oluşmaktadır. Kaplama yüzeyi pürüzsüz ve mat bir görünüme sahiptir. Dislokasyonlar başlıca tane sınırları bölgelerine yığılmışlardır. Tane boyutu T/T_M ile birlikte artmakta ve yüksek T/T_M değerlerinde bir tanenin boyu tüm kaplama kalınlığına olabilmektedir. Tane genişliği ile T/T_M arasındaki bağıntıdan hesaplanan aktivasyon enerjisi yaklaşık yüzey difüzyonu için gerekli enerjiye yakın bir değer vermektedir. Bu koşullarda üretilen metalik kaplamalar döküm metallere benzer özelliklere sahiptirler.

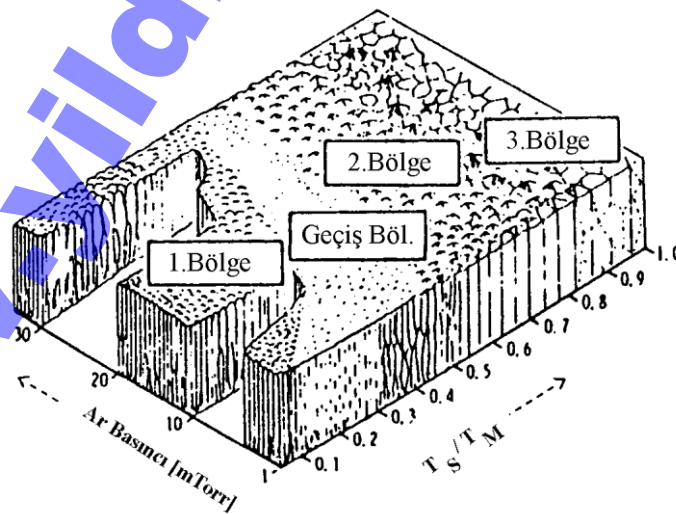
3. Bölge ($0,5 < T/T_M < 1$) parlak bir yüzeye ve eş eksenli tanelere sahip bir kaplamadan oluşur. Bu bölgede tane çapının T/T_M ile değişiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi kütleli kendi kendine difüzyon için gerekli enerjiye eşdeğer bir değer vermektedir. Oluşan kaplamanın yapısı ve özellikleri yumuşatma tavına uğramış metallerle aynıdır.

Nihai yapının temel kıstas olduğu Movchan-Demchishin Modelinin dışında örneğin Sanders temel fiziksel büyüme mekanizmalarına bağlı olarak beş ayrı bölgeden oluşan bir sınıflama önermiştir. Bu sınıflandırmada $T/T_M < 0,1$ koşulunun olduğu bölgede gölgelemenin etkisinin baskın olduğu bir büyüme söz konusudur. $0,1 < T/T_M < 0,3$ aralığında ise yüzey difüzyonunun ağırlıkla belirgin olduğu bir büyüme mekanizması geçerlidir; $0,3 < T/T_M < 0,5$ aralığında ise kütsel difüzyon, büyümede baş rolü oynamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise sıvı şeklinde bir yoğuşma ve ardından katılaşıma şeklinde ortaya çıkan bir yoğuşma söz konusudur.

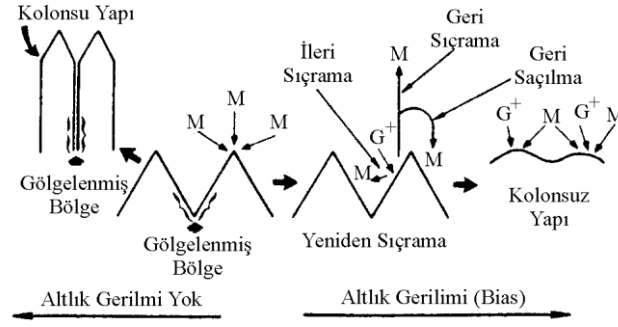
5.4.2. Sıçratma Tekniği için Bölge Modeli (Thornton Modeli)

Movchan-Demchishin Modeli argon gazıyla sıçratmanın yapıldığı sıçratma uygulamaları için Thornton tarafından Ar gaz basıncını ifade eden bir eksen daha eklenerek geliştirilmiştir (Şekil 5.10) [5.6]. Bu diyagram 25-250 μm kalınlığındaki Ti, Cr, Fe, Cu, Mo ve Al alaşımlarıyla metal ve cam altlıklar üzerine yapılan kaplama çalışmaları sonucunda geliştirilmiştir.

Altlık malzemesinin yüzeyinin pürüzlü olması, yüksek argon basıncı ve yoğuşan buharın altlık yüzeyine eğimli akışı 1.Bölge türü bir morfoloji oluşumuna eğilimi arttırmaktadır. Thornton Diyagramında Movchan-Demchishin Modelinde öngörülmeyen bir “Geçiş Bölgesi” tanımlanmıştır. Bu bölgede kaplama, kolonsal, sıkı dizilimli ve taneleri arasında boşluk bulunmayan bir morfolojiye sahiptir. Bu tür kaplamaların kristal yapısı zayıf ve zor tanımlanabilmektedir. 2.Bölgede elde edilen taneler yüksek derecede fasetalı bir yüzeye sahip olma eğilimindedirler. 2.Bölgede artan sıcaklıkla (T/T_M) birlikte oluşan kolonların genişlikleri artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda dahi eş eksenli taneler yerine genişleyen kolonsu taneler gözlemlenmektedir. Yüksek T/T_M değerleri için asal gaz basıncının belirgin bir etkisi görülmektedir. Farklı büyüme mekanizmalarının ağır bastığı bu değişik bölgeleri incelemeye çalışalım:



Şekil 5.10 Thornton tarafından önerilen Bölge Modeline göre ortaya çıkacak kaplama morfolojileri.



Şekil 5.11 Kaplama yüzeyinde gölgeleme ve pürüzlülük nedeniyle ortaya çıkan boşluklu doku ve bunun altlık gerilimi uygulamasıyla azaltılması.

1. Bölge ve Geçiş Bölgesi: Yetersiz Difüzyonla Büyüme

1. Bölge yapısı ad-atom difüzyonunun yüzey pürüzlerini aşmaya yetemeyecek kadar az olduğu durumlarda ortaya çıkmaktadır. Bu durum hem amorf hem de kristalin kaplamalarda kendini gösterebilir. Yüzeyde büyüyen noktasal çekirdeklerin tepe kısımları çekirdekler arasındaki vadilerden daha çok madde akışı almakta ve vadiler gölgelenmektedir. Şekil 5.11’de kolonsuz tanelerin tepe kısımlarının gölgeleme etkisi gösterilmektedir [5.7]. Gölgeleme etkisi özellikle madde akışının yüzeye eğimli geldiği durumlarda kendini belli etmekte ve yükseltiler çukur kısımları gölgeleyerek yeterli madde akışı alamamasına sebep olmaktadır. Ortaya çıkan yapı, taneleri arasında boşluklar bulunan, gözenekli bir kaplamadır. Gölgelemeye sebep olacak pürüzlülük, altlık yüzeyinin topografisinden, altlık yüzeyinde tercihli çekirdeklenme sonucu belirli noktalarda oluşan yoğun çekirdeklenmeden ve / veya tercihli olarak diğerlerinden hızlı büyüyen bir kaplama tanesinden kaynaklanabilmektedir.

Geçiş Bölgesi Thornton tarafından yüzey pürüzlülüğünün sonsuz küçük olduğu ideal altlık yüzeyinde T/T_M değerinin sıfır olduğu anda oluşan 1. Bölge türü yapının sınırı olarak tanımlanmaktadır. Bu geçiş yapısı aslında kristal boyutlarının tespitinin güç olduğu, tanelerin kolonsuz ve taneler arasında boşluk bulunmayan yeterince yoğun olduğu 1. Bölge yapısıdır. Bu yapı nedeniyle elde edilen mekanik özellikler çoğu zaman tatminkardır. Geçiş bölgesi 1. Bölge kristalleri arasında oluşan bir ara yapıdır. Yüzey pürüzlülüğünün az olduğu homojen altlık malzemeleri üzerinde ve yüzey difüzyonunun pürüzlerden kaynaklanan gölgelemeyi ortadan kaldıracak şekilde yüksek olduğu T/T_M değerlerinde geçiş yapısı oluşumu ortaya çıkmaktadır.

Yüzey Pürüzlülüğünün Etkisi

Endüstriyel kaplama uygulamalarında kullanılan altlık malzemelerin yüzey pürüzlülüğü değerleri çok geniş bir yelpazede dağılım göstermektedir. Oluşan 1. Bölge türü kaplama morfolojisi altlık malzemesinin yüzey pürüzlülüğü ile aynı mertebeden bir yüzey pürüzlülüğü göstermektedir. Kaba olarak altlık malzemesinin yüzey topografisinin kaplama yüzeyinde aynen görüldüğü söylenebilir. Taneler arasında yüzeye kadar uzanan boşluklar çoğunlukla altlık yüzeyindeki yüzey kusurlarının uzantıları sonucu oluşmaktadır. Artan yoğunlaşma sıcaklığı ad-atomların hareketliliğini arttırdığından yüzey pürüzlerinin gölgeleme etkisi atom göçü ile

azaltılmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün çok az olduğu pürüzsüz yüzeylerde ve tek fazlı kaplamalar için 1.Bölge türü kaplama yapısı $T / T_M = 0,3$ değerinde sona ermektedir. Pürüzlü yüzeylerde ise bu yapının bitiş sınırı daha yüksek sıcaklık oranlarına ötelenmektedir.

1.Bölge yapısı yüksek sıcaklıklarda da ortaya çıkabilmektedir; ancak bu yapı çoğu kez çevresinden yalıtılmış olarak gelişmekte ve bu lokal yapı kaplama içindeki kolonsal hatalar olarak değerlendirilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan yoğuşturmalarda yüzeydeki kusurlar tercihli çekirdeklenme bölgeleri oluşturarak bu tür kaplamaların içinde kaplamaya gevşek bir şekilde tutunmuş noktasal ya da yapraksı hatalar oluşumuna sebep olabilmektedir. Makroyüzey kusurları olarak isimlendirilen yüzey kusurları buharlaştırma tekniğinde ergiyik yüzeyinden sıçrayan veya sıçratma yönteminde hedefte oluşan arklar nedeniyle hedeften sıçratılan büyük kütleli parçacıklardan oluşabilmektedir. Bu parçacıkların altlık yüzeyine yapışması veya büyüyen kaplama içerisine gömülmesi sonucu oluşan yüzey kusurları ise droplet olarak adlandırılmaktadır.

Yüzey pürüzlülüğüyle birlikte altlık yüzeyine eğik bir madde akışı da gölgeleme etkisiyle oluşan 1.Bölge yapısının oluşumunu teşvik etmektedir. Bu nedenle düşük T / T_M değerlerinde ve özellikle karmaşık şekilli parçaların üniform bir şekilde kaplanması zorlaşmaktadır. 1.Bölge yapısı kaplamalarda kolonsu tanelerin madde akışı doğrultusunda geliştikleri ve bu doğrultuda sivrildikleri gözlemlenmiştir.

Asal Gazın Etkisi

Düşük T / T_M değerlerinde artan asal gaz basıncı hem sıçratma tekniğinde hem de buharlaştırma tekniğinde yoğuşturulan kaplamalar için taneler arasındaki boşlukların daha büyük olmasına ve tanelerin bitiş uçlarının daha açık olmasına sebep olmaktadır. Bunun temel nedeni buhar fazında yolculuk eden maddenin asal gaz atomları ve iyonlarıyla çarpışarak enerji yitirmeleri ve saçılmalarıdır. Saçılma sonucu madde akışı yüzeye yüksek eğimle çarpmaktadır. Bu nedenle artan asal gaz basıncıyla 1.Bölge yapısı daha yüksek T / T_M değerlerine kadar varlığını sürdürebilmektedir.

Asal gazın varlığının kaplamada boşluklu tane sınırına nasıl sebep olduğu tam açıklığıyla bilinmemekle birlikte yukarıda değinilen mekanizmalar sonucu ad-atom hareketliliğini azalttığı genel kabul gören bir görüştür. Ayrıca asal gaz içerisindeki kalıntıların da 1.Bölge türü bir yapıya eğilimi arttırdığı bilinmektedir.

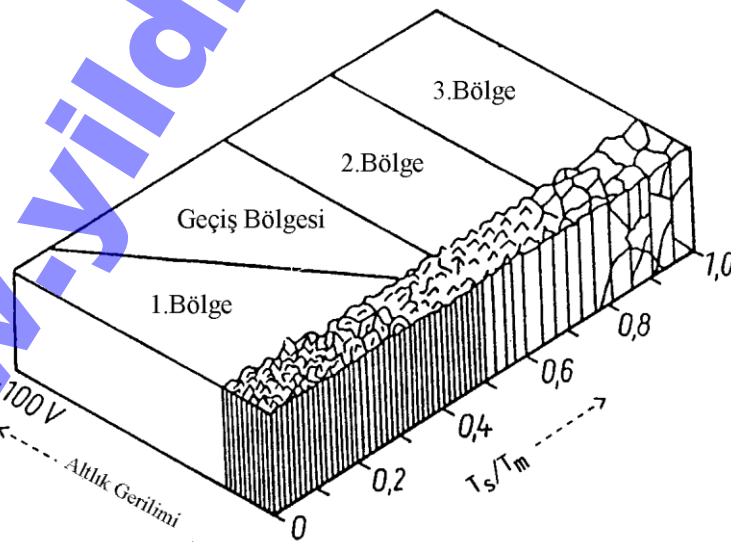
Yüksek T / T_M değerlerinde asal gazın kaplama yapısına etkisinin gittikçe ortadan kalktığı gözlenmiştir. Benzer şekilde asal gazın ısıtılması sonucu yüksek basınçlarda dahi Geçiş Bölgesi türü kaplamalar elde etmek mümkün olmuştur.

Yönlendirilmiş bir madde akışının söz konusu olduğu buharlaştırma tekniklerinde daha yüksek atom kütlelerine sahip asal gaz kullanılması halinde madde akışının daha belirgin bir şekilde saçılacağı ve bunun sonucunda karmaşık şekilli parçalarda daha üniform bir kaplama eldesi fikri bazı uygulamalarda olumlu sonuçlar vermiştir.

İyon Bombardımanının Etkisi

Kaplama yoğuşması esnasında yüzeyin bir asal gaz veya kaplama bileşenlerinden birinin iyonlarıyla bombardımana maruz bırakılması kaliteli kaplamalar elde etmek amacıyla sıkça başvurulan bir uygulamadır. Çoğu kez altlık malzemesine negatif bir altlık gerilimi (bias) uygulayarak elde edilen bombardıman sonucu 1.Bölge yapısının bastırıldığı ve Geçiş Bölgesi yapısının elde edildiği belirlenmiştir. Bu sayede gölgeleme etkisi artan yüzey difüzyonuyla azaltılmakta ve daha düşük T/T_M değerlerinde sıkı bir kaplama morfolojisi elde etmek mümkün olmaktadır (Şekil 5.11). Messier ve arkadaşları Thornton'un Bölge Modelini uygulanan iyon bombardımanının enerjisini simgeleyen altlık gerilimi için bir eksen ekleyerek, iyon bombardımanını yapısal modellere dahil etmiştir (Şekil 5.12) [5.8]. Messier modelinden görüleceği üzere artan altlık gerilimi ile, bir başka anlatımla bombardıman eden iyonların enerjilerinin artması ile Geçiş Bölgesi yapısı daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır.

Mattox iyon bombardımanı sonucu ad-atomlar için yeni çekirdeklenme yerleri oluştuğunu veya iyon bombardımanı ile yüzey pürüzlerinin azaltılarak vadilere yeniden yayılım sonucu 1.Bölge yapısının azaltıldığını öne sürmüştür. Thornton düşük T/T_M değerlerinde Cu ile yaptığı deneylerde boşluklu tane sınırı oluşumunu engellemek için gerekli iyon bombardımanının aynı zamanda yüzeye yoğuşan madde akısının %30-60 gibi yüksek bir oranını ortama geri sıçrattığını gözlemlemiştir. Bu oran altlık malzemenin yüzey pürüzlülüğü arttıkça yükselmektedir. Ortam basıncı düştükçe bu oluşumun etkisi azalmaktadır. Genel olarak iyon bombardımanı ile yüzeydeki atomlara çarpma enerjisi transferi ile ad-atomların hareket kabiliyetlerinin arttığı ve bu sayede yüzey difüzyonuyla atomların yeni düzenlemelere geçtiği düşüncesi hakimdir. Ayrıca iyon bombardımanı ile altlık malzemede sıcaklık yükselmesinin de önemli bir rol oynaması olasıdır.



Şekil 5.12 Kaplama yapısı modellerine iyon bombardımanı uygulaması için altlık gerilimini (bias) gösteren eksenin eklenmesi.

Özel önlemlerle soğutulmayan altlıklar üzerine yüksek enerjili iyon bombardımanı ile yapılan kaplamalarda, yüksek sıcaklıklarda elde edilen kaplama morfolojilerine benzer yapılar elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda uygulanan ve aşırı yüksek enerjili iyon bombardımanının en önemli dezavantajlarından bazıları iyonların malzeme içerisinde sıkışması ve yüksek iç gerilmelere sebep olması ya da kaplama işlemi sonrası meydana gelen ısınmalarda yüzeyde gaz habbesi şeklinde birikimlere sebep olabilmektedir.

Günümüzde düşük sıcaklıklarda kaliteli kaplama elde etmek için üzerinde en çok oynama yapılabilecek ve en esnek şekilde kontrol edilebilecek parametre iyon bombardımanı uygulaması olduğundan, sadece iyon enerjisi değil aynı zamanda bombardımandaki iyon sayısının artırılması gibi çalışmalar da mevcuttur. Endüstriyel anlamda gösterdiği önem nedeniyle iyon bombardımanının yüzeyde sebep olabileceği değişimler 7nci bölümde ayrıntılı olarak tekrar ele alınacaktır.

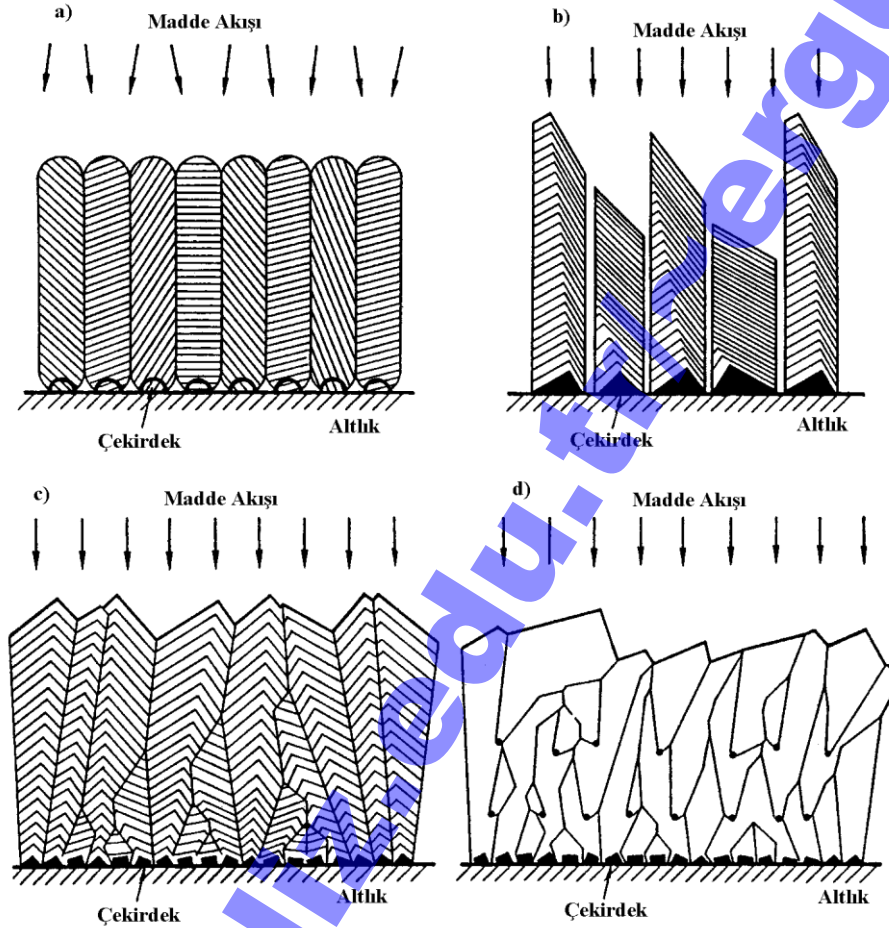
2.Bölge: Yüzey Difüzyonu Etkin Büyüme

Movchan ve Demchishin 2.Bölge yapısını $0,3 < T / T_M < 0,5$ sıcaklık oranı aralığında oluşan yoğun kolonsu taneli bir yapı olarak tanımlamışlar ve tanelerin yüzey rekristalizasyonu mekanizmasıyla büyüdüklerini öne sürmüşlerdir. 1.Bölge ile 2.Bölge yapıları arasındaki geçiş sıcaklık oranının yaklaşık 0,3 olduğu Be, Ti, Mo, TiC gibi farklı kaplama türleri için birbirinden bağımsız incelemelerde tespit edilmiştir. Benzer şekilde kaplama çalışmalarının başlangıç evrelerinde eski Sovyetler Birliğinde saf metallerle yapılan pek çok araştırmada da geçiş bölgesi sıcaklığı $1/3 T_M$ olarak ifade edilmiştir. Komnik T / T_M oranının nispeten yüksek olduğu yoğuşma işlemlerinde yüzeydeki ad-atom yoğunluğunun azaldığını dolayısıyla çekirdeklenme oluşumunun da azaldığını ve bu nedenle yüzeyde yoğuşan ad-atomların daha evvelki kristaller üzerinde bölgesel bir epitaktik büyümeyi tercih ettiklerini ve sonuç olarak kolonsu 2.Bölge yapısının ortaya çıktığını öne sürmüştür. Bu tarz modellerin hemen hemen hepsinde yapısal geçiş için gerekli sıcaklık oranına yoğuşma hızının etkisinin olacağı ön görülmekle birlikte bunu doğrular nitelikte çok sayıda deneysel veri elde edilememiştir. Daha sonraları yapılan çalışmalarda bu model, 2.Bölgede yüzey difüzyonunun hakim olduğu bir büyüme mekanizması ile açıklanacak şekilde değiştirilmiştir.

Yüzey difüzyonuyla büyüme mekanizmasına göre, çekirdeklenme evresi sona ermiş kristaller yüzey difüzyonu yoluyla içinde buldukları yoğuşma koşullarına ayak uyduracak manevralarla büyümeye devam etmektedirler. Bu bölgedeki büyümenin kristal kafes yüzeylerinin büyüme olasılıklarıyla, kafes absorpsiyonu olasılıklarıyla ve yüzey difüzyonu özellikleriyle bağlantılı olduğu bilinmektedir.

Şekil 5.13 van der Drift yaklaşımından yola çıkarak değişik uç koşullardaki kaplama yapılarını göstermektedir [5.9]. Şekil 5.13a'da yüzey difüzyonunun hiç olmadığı ve yoğuşma katsayısının bir olduğu durum için oluşacak kristal yapı gösterilmektedir. Bu durum bir başka deyişle yüzeye varan her atomun bulunduğu yere yapışıp kalması durumunu simgelemektedir. Herhangi bir kristal yüzeyinin tercihli oluşumu söz konusu olmadığından başlangıç çekirdek yapısı küreseldir. Kaplamaya doğru madde akışı büyük oranda dik doğrultuda ve saçılmalar sonucu bir miktar küçük sapmalarla olmaktadır; bu nedenle kristal büyümesi tek boyutlu değildir. Oluşan yapı başlangıç çekirdeklerin kristal oryantasyon dağılımına sahip

Geçiş Bölgesi yapısındadır. Bir başka anlatımla kristallerin oryantasyonları çekirdeklenme aşamasında ortaya çıkmaktadır. KHM, KYM ve HSP kafes yapılarına sahip malzemelerle yapılan kaplamalarda düşük T / T_M değerlerinde kristallerin, en yoğun kafes düzlemleri altlık yüzeyine paralel olacak şekilde büyüdükleri gözlemlenmiştir. Aynı kristal yapıları kalın 1.Bölge ve Geçiş Bölgesi yapıları için de gözlenmiştir.



Şekil 5.13 Çeşitli uç koşullar altında kaplama mikroyapısının oluşumu.

Şekil 5.13b'de yine yüzey difüzyonunun hiç olmadığı ancak yüzeye yoğunlaşan atomların enerjilerinin yüksek olması nedeniyle farklı yüzey enerjilerinin ortaya çıktığı ve yoğunlaşma katsayısının birim değerden farklı olduğu durumdaki büyüme gösterilmektedir. Madde akışının altlık yüzeyine dik olduğu ve oluşan ilk çekirdeklerin fasetalı bir yapıya sahip olduğu kabul edilmektedir. Yüksek oranda malzeme akışı alan tercihli büyümeye meyilli kristal yüzeyleri hızla büyüyerek ortadan kaybolmakta kristalin dış yüzeyini az madde akışı alan ve yavaş büyüyen kafes düzlemleri oluşturmaktadır. Böylesi bir durumda çevresindeki diğer kristallerden yalıtılmış, tek başına ve belirli kristal düzlemlerinin baskın olarak kendini gösterdiği 1.Bölge türü bir kristal yapısı ortaya çıkmaktadır.

Şekil 5.13c ise yüzey difüzyonunun sonsuz olduğu durumda oluşacak yapıyı göstermektedir. Yüzey difüzyonu sayesinde yüzeye yoğunlaşan atom çok rahatlıkla yüzeyde hareket ederek

kendisi için uygun yeri bulabilecek ve yoğuşma katsayısı ve madde akısının etkisini ortadan kaldıracaktır. Bu model için kristal yüzeylerinin hepsinin aynı büyüme hızına sahip olduğu kabulü yapılmaktadır. En hızlı büyüme doğrultusu kristalin taban orta noktasından çıkıp en yüksekteki uç noktadan geçmektedir. Üç boyutlu kristaller tüm hacmi dolduracak şekilde yoğun ve kolonsu bir 2.Bölge morfolojisi oluştururlar. Aynı koşullar için kaplama malzemesinin belirli doğrultularda tercihli büyüme göstermesi halinde başlangıç çekirdek yerleşimi nasıl olursa olsun daha sonraki büyümede sadece tercihli büyüme düzlemleri altlık yüzeyine paralel olan kristaller büyümelerine devam edebilecek, diğerleri ise bu öncelikli kristaller arasında sıkışıp kalacaklardır. Bu tür 2.Bölge morfolojisinde de belirli bir kalınlıktan sonra tekstura sahip bir kaplama mikroyapısı elde edilmektedir.

Şekil 5.13d'de yüzey difüzyonunun sınırsız olduğu ve tekrar tekrar çekirdeklenmenin meydana geldiği yapı gösterilmektedir. Bu yapıda ısrarla bir kolonsu yapının oluştuğu görülmektedir.

Bu kitap kapsamında incelenen sert kaplama türleri her ne kadar elektrolitik yolla elde edilemese de, hem vakum teknikleriyle hem de elektrolitik yolla yoğuşturulabilen kaplama türlerinde ortaya çıkan kaplama morfolojileri arasındaki benzerliklere kısaca bakmamız vakum tekniklerinde ortaya çıkan morfolojileri kıyaslamak açısından faydalı olacaktır. Elektrolitik çöktürme yoluyla üretilen kaplamalarda yüzeydeki yoğuşma nispeten düşük sıcaklıklarda meydana gelmekte ve hidrat haline geçen iyonlar kafes bölgelerine geçtikçe su molekülü sayısı git gide azalmaktadır. Su moleküllerinin oluşturduğu dış kabuk yoğuşan atomların yüzey hareketliliğinin işlemin yapıldığı sıcaklığa göre vakumdaki yoğuşturmadakinden çok daha yüksek olmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle örneğin vakumda 700 °C'de üretilmiş bakır kaplama ile elektrolitik olarak oda sıcaklığında yoğuşturulmuş bakırın mikroyapıları büyük benzerlik göstermektedir. Elektrolitik olarak yoğuşturulan kaplamalarda da Geçiş Bölgesi benzeri bir yapı ortaya çıkabilmekte ve yine elektrolite katılan katkılarla çekirdeklenmenin yükseltilmesi sonucu eş eksenli büyüme sağlanabilmektedir.

3.Bölge: Kütleli Difüzyonla Büyüme

3.Bölge yapısı kütleli difüzyonun hakim olduğu sıcaklık aralığında ortaya çıkan yapıdır ve nihai kaplama yapısı bu mekanizma tarafından belirlenmektedir. Kütleli malzemeler için $T / T_M = 0,33$ değerinin üzerinde toparlanma ve rekristalizasyon oluşumları gözlenmektedir. Movchan ve Demchishin saf metaller için eş eksenli 3.Bölge yapısının ortaya çıktığı sıcaklık oranını 0,5 değerinin üstündeki değerler olarak vermişlerdir. 3.Bölgede elde edilen tane büyüklüğünden hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri kütleli difüzyon için yeterli olacak oranda çıkmaktadır.

Rekristalizasyon işlemi bir çekirdeklenme prosesi içerdiğinden, böyle bir oluşum zaman gecikmesi gerektirecektir. Ayrıca Movchan ve Demchishin 2.Bölge ve 3.Bölge arasında eğimli bir sınır göstermişlerdir. Bu tür bir rekristalizasyon sınırı sıçratma tekniğiyle üretilen Cu tabakalarda gözlemlenmiştir. Soğutulan bir altlık üzerine yapılan çok hızlı bir yoğuşurma, altlık kaplama ara yüzeyi dışında da rekristalizasyon işlemini başlatmaya sebep olabilir. Rekristalizasyonun oluşacağı T / T_M sıcaklık oranı kaplama içerisindeki hata yoğunluğuna bir

başka deyişle kaplamanın gerinim enerjisine bağlı olarak değişecektir. İyon bombardmanı altında yoğunlaştırılan Cu kaplamalarda yüksek kafes hata yoğunluğu nedeniyle oda sıcaklığında dahi rekristalizasyon oluşabileceği belirlenmiştir.

3.Bölge yapısına sahip olan bir kaplamanın Movchan-Demchishin diyagramında gösterildiği gibi küresel ve eş eksenli tanelerden oluşmuş olduğunun kabul edilmesi yaygın bir durumdur. Ancak bu bölgede kolonsu yapıların ortaya çıkması da sık sık gözlemlenmiştir. 3.Bölgedeki eş eksenli ve kolonsu yapıların oluşum gerekçelerinin araştırılması günümüzde hâlâ devam etmektedir. Çekirdeklemenin sadece ara yüzeyde oluşmayıp kaplama büyümesi sırasında da sürekli eş eksenli rekristalizasyon çekirdeklerinin ortaya çıkması; tüm kaplama kalınlığınca yüksek kafes gerinmesine sahip bölgelerin oluştuğuna bir işarettir ve bu yapı Şekil 5.13d’de gösterilen tarzda büyümektedir. Buna karşın geniş taneli, kolonsal yapının ise, yoğunlaşan kaplamada yüksek hata yoğunluğunun tane sınırı hareketliliğini artırması nedeniyle oluştuğu ileri sürülmektedir.

5.4.3. Kaplama Morfolojisi ve Mekanik Özellikler Arasındaki İlişki

Bölüm 6’da bahsedileceği üzere kaplamanın nihai özellikleri sadece kaplama türüne değil aynı zamanda kaplama morfolojisine de yakından bağlıdır. Bu kısımda kaplama morfolojisinin ve ortaya çıkan değişik kaplama yapılarının malzemenin mekanik özelliklerine etkisine kısaca değinilecektir.

Geçiş Bölgesi türü yapılar genel olarak yüksek dislokasyon yoğunluğuna sahip tanelerden oluşmaktadır. Böylesi bir yapıya sahip metal veya metalik sert kaplama yüksek sertlik ve mukavemet değerlerine sahip olacak, ancak çok az bir süneklik gösterecektir. 1.Bölge yapısına sahip kaplamalarda da her bir tane tek başına benzeri yüksek sertliğe sahiptir, ancak taneler arası boşluk ve “çimen” morfolojisi nedeniyle kaplamanın geneli zayıf mekanik özellikler sergiler. Tanelerde elde edilen sertlik değeri normal tavlanmış kütleli malzemenin sertlik değerinin 2-3 katı kadar olabilmektedir. Seramik bileşiklerin yoğunlaştırılmasında ise düşük T/T_M değerlerinde düşük sertlikler elde edilmektedir; bunun sebebinin seramik malzemelerde yapısal düzensizliklerin metallerin aksine dayanç değerlerine olumsuz etki yapmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Saf metallerden yoğunlaştırılan kaplamalarda 1.Bölge ve Geçiş Bölgelerinde T/T_M değeri yükseldikçe dislokasyon yoğunluğu ve sertlik düşmektedir, ancak metalik karakterli sert kaplamalarda böyle bir düşüş gözlenmez. 2. ve 3.Bölgelerde kolonsal ve eş eksenli tanelerin boyutları T/T_M değeriyle arttığından Hall-Petch eşitliği uyarınca sertlikte ve dayanç değerlerinde düşüş gözlemlenir. Bu nedenle 2.Bölgenin alt kısımlarında yoğunlaştırılan metal kaplamalarda yüksek dayanç ve zayıf tokluk gözlemlenir. 3.Bölge yapısına sahip kaplamalar ise tamamen kütleli malzemelerdeki mekanik özellikleri verirler.

6. Sert Kaplamalar

6.1. Giriş

Sert kaplamalar hem CVD hem de PVD teknikleri yardımıyla gerek laboratuvar ölçekli gerekse endüstriyel ölçekli olarak yaygın bir şekilde üretilmektedir. Uygun bir kaplama yönteminin belirlenmesi fiziksel, kimyasal, teknolojik ve ekonomik çok sayıda parametreye bağlı olarak yapılmaktadır. Kullanılacak kaplama tekniğini, özellikle üretilecek kaplamanın türü ve kaplama / altlık özelliklerine bağlı beklentiler, altlık malzemesinin şekli ve boyutları, ayrıca kaplama işlemi esnasında oluşacak ısı yüklemeler gibi etkenler göz önüne alınarak belirlenir.

İşlem sıcaklığı açısından, CVD işlemlerinde gerekli reaksiyon oluşumları için 1000 °C gibi nispeten yüksek çalışma sıcaklıklarına çıkılma zorunluluğu vardır. Bu sıcaklıklar kimyasal oluşumların plazma yardımıyla desteklediği plazma destekli CVD (PACVD) yöntemlerinde bir miktar aşağılara çekilmiştir. PVD tekniklerinde ise oda sıcaklığı ile 500 °C arasındaki sıcaklıklarda kaplama işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Bu sayede yüksek sıcaklığa karşı hassas malzemeler PVD teknikleri yardımıyla kolayca kaplanabilmektedir. Ayrıca istenildiği durumlarda dışarıdan ısıtma ile daha yüksek çalışma sıcaklıklarının kullanılması da mümkündür. İşlem parametreleri aracılığıyla üretilecek kaplamaların kimyasal bileşimlerini kontrol altında tutmak açısından PVD teknikleri CVD tekniklerine oranla oldukça esnek yöntemlerdir. Metal veya metal alaşımlarını buharlaştırma ya da sıçratma esasına dayalı yöntemlerde PVD işlemleri sert malzemelerin reaktif olarak kaplanmasına oldukça uygundur. Geçiş metallerinin nitrür, borür ve karbürlerinden elde edilen en yaygın kaplama malzemeleri olarak TiN, TiC, TiB₂, CrN vb. (Ti,Al)N, (Ti,Zr)N, (Ti,Al)(N,C) sayılabilir. Bir diğer sert malzeme grubu olarak karbon esaslı, örneğin elmas, elmas benzeri karbon, amorf karbon ve metal-karbon türü kaplamalardan söz edilebilir.

Çizelge 6.1 Sert malzemelerin gruplandırılması.

Bağ Türü	Malzeme Grubu	Sertlik
Metalik Sert Malzemeler	Geçiş Metallerinin Nitrür, Karbür ve Borürleri	Orta
İyonik Sert Malzemeler	Al, Ti, Zr ve Y Oksitleri	↓
Kovalent Sert Malzemeler	Al, Si ve B Nitrür, Karbür ve Borürleri, Elmas	Yüksek

Sert kaplamaların şimdiye kadar ve günümüzdeki en yaygın kullanım alanını sürtünmenin ve aşınmanın azaltılması çalışmalarıyla tribolojik uygulamalar oluşturmaktadır. Aşınma

dirençlerine ilaveten çekici görüntüleri nedeniyle dekoratif uygulamalarda da geniş kullanım bulmuşlardır. Sert kaplamaların diğer olası kullanım alanları bu malzemelerin olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Yüksek korozyon, erozyon ve kavitasyon dirençleri nedeniyle bu oluşumları azaltmaları, difüzyonu engelleyici set oluşturmaları ve yapışmayı artırıcı ara tabaka olarak kullanılmaları diğer uygulama amaçlarına örnek olarak verilebilir.

6.2. Sert Malzemelerin Temel Özellikleri

Sertlik, malzemenin plastik deformasyona uğrama direncini gösteren bir özellik olup, teknikte malzemelerin yüzeyinden bastırılan, kendisinden daha sert bir cisme birim alanda karşı koydukları kuvvetle ölçülmektedir. Bir malzemenin sertlik değeri, o malzemenin katı hal fiziğinde incelenen üç ana ölçekteki özelliklerinin bileşkesi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu üç ana kavram:

- (i) Atomik bağ kuvvetleri ve kristal kafes yapısı, bunların konsantrasyonları ve dağılımları
- (ii) Kristal kafes hataları, bunların konsantrasyonları ve dağılımları
- (iii) Malzemenin morfolojisi ve teksturu.

Çizelge 6.2 Sert kaplama malzemelerinde özelliklerdeki genel eğilimler.

	Sertlik	Gevreklik	Ergime Sıcaklığı	Kararlılık	Isıl Genleşme	Metallere Yapışma
Yüksek	k	i	m	i	i	m
↓	m	k	k	m	m	i
Düşük	i	m	i	k	k	k

m : metalik, *i* : iyonik, *k* : kovalent

Bu kavramlardan atomlar arası bağ kuvvetlerine göre malzemeleri gruplandırmak en yaygın sınıflandırmadır (Çizelge 6.1) [6.1]; zira bu ölçekteki karakteristikler atomların doğasından kaynaklanmaktadır ve dışarıdan değiştirilmesi diğerlerine kıyasla zordur .

Yüksek bağ enerjisine, kısa bağ mesafesine ve yüksek derecede kovalent bağa sahip malzemeler genel olarak yüksek sertlik değerlerine sahiptirler. Bağ mesafesi ve ayrıca bağ türü de sertlik değerini etkilemektedir. Karma bir bağ karakteri gösteren bir atomik bağda metalik ya da iyonik bağlantı oranının yüksek olması halinde nispeten düşük sertlik değerleri elde edilmektedir. Sertliğin yanında elektrik iletkenliği, ısıl iletkenlik, optik özellikler ve elastiklik modülü gibi diğer özellikler de atomik bağ özellikleriyle yakından bağlantılıdır. Elektrik iletkenliği ve ısıl iletkenlik malzeme yapısındaki serbest elektronların varlığıyla sağlandığından metalik bağ oranı yükseldikçe bu tür malzemelerde saf metallerinkine yakın değerler elde edilmektedir. İyonik bağlantının ağırlıkta olduğu bağ türlerinde ise metalik bağlantının aksine malzeme düşük elektrik ve ısıl iletkenlik gösterir.

Çizelge 6.3 Metalik sert malzemelerin fiziksel özellikleri.

Malzeme	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Ergime Sıcaklığı (°C)	Sertlik (HV)	Elastiklik Modülü (GPa)	Özgül Elk. Direnci (μΩ cm)	Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Isıl İletkenlik (W m ⁻¹ K ⁻¹)
TiB ₂	4,50	3225	3000	560	7	7,8	26 - 39
TiC	4,93	3067	2800	470	52	8 - 8,6	21
TiN	5,40	2950	2100	590	25	9,4	30
ZrB ₂	6,11	3245	2300	540	6	5,9	23
ZrC	6,63	3445	2560	400	42	7,0 - 7,4	42
ZrN	7,32	2982	1600	510	21	7,2	28
VB ₂	5,05	2747	2150	510	13	7,6	-
VC	5,41	2648	2900	430	59	7,3	39
VN	6,11	2177	1560	460	85	9,2	11,3
NbB ₂	6,98	3036	2600	630	12	8,0	-
NbC	7,78	3613	1800	580	19	7,2	18
NbN	8,43	2204	1400	480	58	10,1	3,8
TaB ₂	12,58	3037	2100	680	14	8,2	10,9
TaC	14,48	3985	1550	560	15	7,1	22
CrB ₂	5,58	2188	2250	540	18	10,5	-
Cr ₃ C ₂	6,68	1810	2150	400	75	11,7	19
CrN	6,12	1050	1100	400	640	2,3	11,7
Mo ₂ B ₅	7,45	2140	2350	670	18	8,6	-
Mo ₂ C	9,18	2517	1660	540	57	7,8 - 9,3	-
W ₂ B ₅	13,03	2365	2700	770	19	7,8	-
WC	15,72	2776	2350	720	17	3,8 - 3,9	120
LaB ₆	4,73	2770	2530	400	15	6,4	-

Sert malzemelerin sert yüzey kaplaması olarak kullanımında, kırılma tokluğu ve altlığa göre ısıl genleşme katsayısı gibi özellikler de önem kazanmaktadır. Bağ türüne göre bazı sert malzemelerin özelliklerindeki genel değişim Çizelge 6.2’de özetlenmektedir.

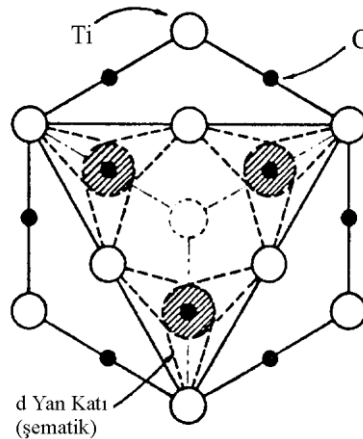
6.2.1. Metalik Sert Malzemeler

Bu gruptaki sert malzemeler metallere özgü yüksek elektrik ve ısıl iletkenlikleri, ısıl direnç katsayılarının pozitif olması, mevcut fazların geniş aralıklarda homojenlik göstermesi gibi nedenlerden dolayı intermetalik fazlar olarak değerlendirilmektedir. Metal ve metal dışı bileşenlerinin atom çapları arasındaki oranın Hagg kuralı olarak bilinen $0,41 < r_x/r_{me} < 0,59$ sınırları arasında kaldığı bağlantılar NaCl türü olarak bilinen yığılmalı bir kafes yapısı oluştururlar. Bu şekilde oluşan kafes yapısında kübik yüzey merkezli bir dizilime sahip metal atomlarının arasına aynı dizilime sahip metal dışı atomların yerleşmesiyle oluşmuş bir kafes

yapısı ortaya çıkar (bkz. Şekil 6.7). Bu yapı IVa ve Va grubu metallerin nitür ve karbürlerinde görülen bir durumdur. Bu tür fazların homojen olarak bulunabildiği geniş bir karışma aralığı mevcuttur; buna örnek titanyumkarbür $TiC_{0,5}$ verilebilir. Düşük stokiometriye sahip bağlantılarda kafes yapısı içinde metal dışı atom tarafından doldurulması gereken yerler boş kalmaktadır. Buna karşılık tam bir doluluk da sağlanması mümkün olmayabilir; örneğin titanyum karbürün faz sınırı $TiC_{0,98}$ bileşimidir. Çizelge 6.3'te önemli metalik sert malzemelerin genel özellikleri listelenmiştir [6.2]. Çizelge 6.4'te metaller ve bunların oluşturdukları sert metallerin kristal yapıları özetlenmektedir [6.3].

NaCl türü kafes yapısına sahip olan karbür ve nitürlerin yüksek mekanik özelliklere sahip olmasındaki en önemli unsur kafes yapılarındaki atom dizilimidir. Bu gruptaki malzemeleri temsilen TiC 'ü ele alarak inceleyecek olursak diğer malzemeler için de benzeri sonuçlara ulaşmak mümkün olacaktır. NaCl türü KYM kafes yapısına sahip TiC kafesi yukarıda da söz edildiği gibi iç içe geçmiş yüzey merkezli ayrı ayrı Ti ve C kafesleri görünümüne sahiptir. Oluşan TiC kafesinin kayma sistemi $\{111\}\langle 110\rangle$ kombinasyonudur. Buradan iki temel sonuç çıkartılabilir: 1) Normal koşullarda Ti HSP kafes yapısına sahipken karbonla birlikteyken farklı bir kafes yapısına sahip olması TiC kafesi içinde karbonun pasif bir şekilde bulunmadığını aksine Ti atomlarını KYM kafes dizilimine zorladığını işaret etmektedir. 2) TiC içinde çok fazla iyonik bağ bulunmamaktadır; çünkü böyle olsaydı kayma işlemi sırasında eş işaretli iyonların bir araya gelmemesi koşulunu sağlamak için kayma sisteminin $\{110\}\langle 110\rangle$ kombinasyonu olması gerekcekti, oysa deneysel araştırmalarda kayma sisteminin $\{111\}\langle 110\rangle$ kombinasyonu olduğu izlenmiştir [6.4].

KYM TiC yapısı incelendiğinde titanyum atomlarının d yan katlarının KYM titanyum kafesi içindeki oktaedrik boşluklara geldiği görülecektir ki, TiC kafesi içinde bu boşluklarda karbon atomları yer almaktadır (Şekil 6.1). Her bir C atomunun üzerinde altı adet Ti komşu atomunun d yan katı çakışmaktadır. Bu çakışma nedeniyle her bir C atomunun bir ya da iki elektronu rahatlıkla söz konusu Ti atomlarının d yan katlarında hareket ederek kinetik enerjilerini azaltabilirler. Bu durum iki atom arasında kuvvetli bir bağ oluşturarak KYM kafes yapısının kararlılığını yükseltir. Bu yüksek bağ enerjisi aynı zamanda atomlar arasında kuvvetli bir çekime sebep olduğundan malzemenin elastiklik modülünün yüksek olmasına ve kayma hareketlerini zorlaştırması nedeniyle sertliğinin yüksek olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 6.1 KYM TiC kafesinde atomların yerleri.

Çizelge 6.4 Çeşitli metal ve sert metallerin kafes yapıları ve atom dizilimleri.

Metal ya da Sert Metal	Kafes Yapısı	Atom Dizilimi
Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W	Kübik Hacim Merkezli	W Türü
V ₂ C, Nb ₂ C, TaC, Nb ₂ N, Ta ₂ N, Mo ₂ C, W ₂ C	Basit Hekzagonal	W ₂ C Türü
TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, TiN, ZrN, VN, Mo ₂ N, W ₂ N, HfN	Kübik Yüzey Merkezli	NaCl Türü
WC, NbN	Basit Hekzagonal	WC Türü
TiB ₂ , ZrB ₂	Basit Hekzagonal	AlB ₂ Türü
MoSi ₂ , WSi ₂	Hacim Merkezli Tetagonal	MoSi ₂ Türü
TiSi ₂	Ortorombik	TiSi ₂ Türü
LaB ₆	Basit Küp	CaB ₆ Türü

Aynı yaklaşım pek çok diğer karbür, nitrür ve borür için de geçerli olup, metallerin karbür, nitrür ve borürlerinin neden kendini oluşturan metalin saf halinden daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğunu da açıklamaktadır.

Bir diğer önemli bir metalik sert malzeme olan volfram karbür WC basit hekzagonal kafes yapısında bir atomik dizilim göstermektedir ve oldukça yüksek elastiklik modülüne sahiptir (bkz. Çizelge 6.3). Bu karbürün kübik karbürlerle olan yakınlığı yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlarda WC_{1-x} kübik yapıya sahip olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı kübik karbürler önemli derecede WC çözebilmektedir; örneğin TiC 1400 °C'de yaklaşık %50 WC çözebilmektedir.

Borür ve silizit grupları demir dışı atomlarının çaplarının nispeten büyük olması nedeniyle yığılmalı kafes yapısına uygun değildir. Bu tür malzemeler çoğunlukla metal dışı atomun zincir formundaki dizilimiyle oluşan karmaşık bir yapıya sahiptir. Zincir formundaki dizilim nedeniyle atomlar arası bağ kuvvetleri içinde kovalent bağlantı oranı artmaktadır.

6.2.2. Metalik Olmayan Sert Malzemeler

Metalik olmayan sert malzemelerde karma bir atomlar arası bağ kuvveti hüküm sürmektedir. Bu gruptaki malzemeler saf kovalent bağa sahip elmas ile giderek artan iyonik bağ oranı ile tam iyonik bağ karakterine sahip Al₂O₃'e kadar uzanan bir yelpazede yer almaktadır. Bunlarda metalik bağ karakteri oldukça az olduğundan elektrik iletkenlikleri yoktur. Ancak bu gruptaki sert malzemelerden bazıları (örneğin SiC) negatif özgül elektrik direnci katsayısı gibi yarı iletkenlere özgü davranışlar göstermektedir. Aynı özellikler elmas için III. ve V. grup elementlerle dotonlama sonucu elde edilebilmektedir. Bunlar dışında kalan diğerlerinin

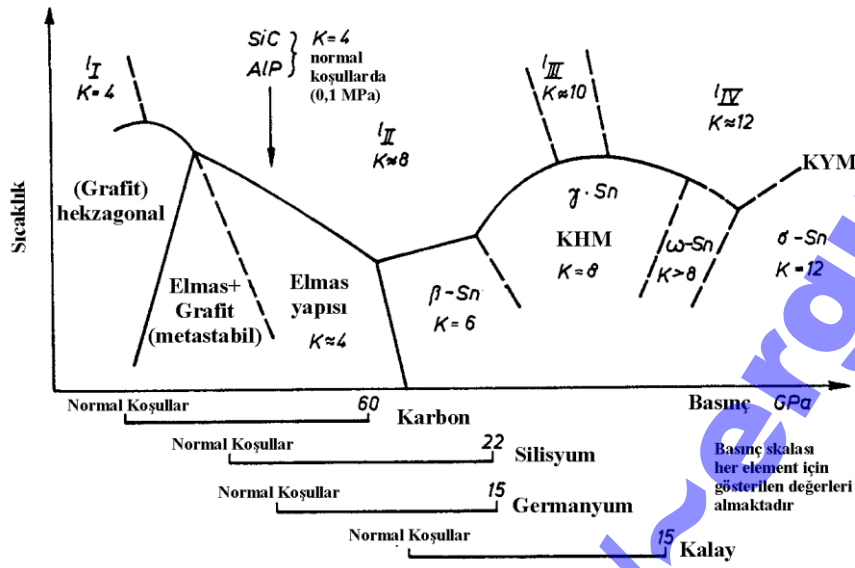
tamamı yalıtkan malzemelerdir. Bu gruptaki sert malzemelerin bazı özellikleri Çizelge 6.5'te ve Çizelge 6.6'da özetlenmektedir. Bu malzemeler için dikkat çekici bir özellik yükselen sıcaklıkla birlikte sertlik değerlerinde metalik sert malzemelerinkinin (özellikle de kübik malzemelerinkinin) aksine yavaş bir azalma görülmesidir.

Çizelge 6.5 Kovalent sert malzemelerin fiziksel özellikleri.

Malzeme	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Ergime Sıcaklığı (°C)	Sertlik (HV)	Elastiklik Modülü (GPa)	Özgül Elk. Direnci (μΩ cm)	Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Isıl İletkenlik (W m ⁻¹ K ⁻¹)
B ₄ C	2,52	2450	3000-4000	441	0,5.10 ⁶	4,5 (5,6)	28
Küb. BN	3,48	2730	~5000	660	10 ¹⁸	2,5-4,7	42
Elmas	3,52	3800	~8000	910	10 ²⁰	1,0	1500
B	2,34	2100	2700	490	10 ¹²	8,3	-
AlB ₁₂	2,58	2150	2600	430	2.10 ¹²	-	-
SiC	3,22	2760	2600	480	10 ⁵	5,3	155
SiB ₆	2,43	1900	2300	330	10 ⁷	5,4	-
Si ₃ N ₄	3,19	1900	1720	210	10 ¹⁸	2,5	20
AlN	3,26	2250	1230	350	10 ¹⁵	5,7	165

Metalik olmayan sert malzemelerin kristal yapıları oldukça farklı olmaktadır. Sadece IVA grubu elementlerin sert malzemeleri için belirli bir kristal modeli bilinmektedir (Şekil 6.2). Bu grup içerisinde en dikkat çekici olan karbon, basınç artışıyla birlikte normalde kararlı, tabakalı grafit yapısından tetraedrik atom dizilimine sahip elmas yapısına dönüşüm göstermektedir (koordinasyon sayısı $k = 4$). Basınçtaki artışın devam etmesiyle koordinasyon sayısı artmakta ve kısmi metalik bağlantı ortaya çıkmaktadır. Bir sonraki periyottaki elementler için yüksek koordinasyon sayısına sahip yapılara geçiş basıncı oldukça düşük değerlerdedir. Bu nedenle SiC normal basınçta tetraedrik elmas benzeri bir yapıya sahiptir (koordinasyon sayısı $k = 4$). Tetraedrik yapının farklı şekillerde yan yana dizilmesiyle çok sayıda değişik kristal yapıları (kübik, hekzagonal, romboedrik) oluşmaktadır. Silisyum ve daha sonraki elementler (Ge, Sn) sert malzemeler olarak kabul edilmemektedir. Bu elementler yüksek koordinasyon sayılarında kristalleştiklerinden metalik karaktere sahiptirler ve dolayısıyla sertlik değerleri düşüktür.

Gelişen basınç ve vakum teknikleriyle normalde doğada mevcut olmayan bor nitrür (BN) türü bağlantıları da oluşturmak mümkün olmaktadır. BN yapısında karbonun elektronik bağlantı yapısına çok yakın bir oluşum elde edilebilmektedir. Basınç altında, normalde grafit yapısındaki atomlar önce bir hekzagonal yapı (Wurzit yapısı) ve basıncın yükselmesiyle yüzey merkezli küp yapısına (Sfalerit yapısı) dönüşmektedir. BN elmasa kıyasla daha yüksek oksidasyon direnci ve demir grubu metallere karşı daha yüksek kararlılık göstermektedir; bu nedenle metal malzemelerde talaş kaldırma işlemleri için uygun olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 6.2 IVa grubu elementlerin Basınç-Sıcaklık diyagramı.

Çizelge 6.6 İyonik sert malzemelerin fiziksel özellikleri.

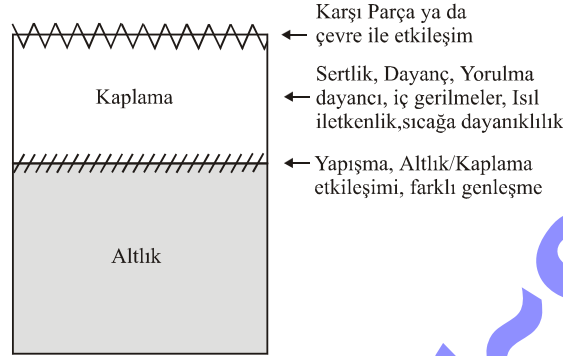
Malzeme	Yoğunluk (g cm ⁻³)	Ergime Sıcaklığı (°C)	Sertlik (HV)	Elastiklik Modülü (GPa)	Özgül Elk. Direnci (μΩ cm)	Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Isıl İletkenlik (W m ⁻¹ K ⁻¹)
Al ₂ O ₃	3,58	2047	2100	400	10 ²⁰	7,2 - 8,6	27 - 36
Al ₂ TiO ₅	3,68	1894	-	13	10 ¹⁶	0,8	-
TiO ₂	4,25	1867	1100	205	-	9,0	8,8
ZrO ₂	5,76	2677	1200	190	10 ¹⁴	11	7,5
HfO ₂	10,2	2900	780	-	-	6,5	-
ThO ₂	10,0	3300	950	240	10 ¹⁶	9,3	-
BeO	3,03	2550	1500	390	10 ²³	9,0	220
MgO	3,77	2827	750	320	10 ¹²	13,0	36

Yukarıda anıldığı üzere atomik bağ karakterinden öte diğer bazı özellikler de malzemelerin sertliğine etki etmektedir. Bu özellikler, tane boyutu, tane sınırı dayancı, yapıda yarı kararlı fazların bulunması ve kalıntıların dağılımı gibi mikroyapı bağlantılı özellikler olarak genelleştirilebilir. Sertliği belirleyici bu etmenlerin malzemenin genel sertliğindeki katkı payı malzeme türüne ve ilgili sıcaklığa bağlıdır.

6.3. Sert Kaplamaların Tasarımı

Yukarıda belirtildiği üzere çok sayıdaki ve değişik özelliklere sahip sert malzemelerden verimli bir şekilde yararlanılması, yapılacak uygulamada malzemenin arzulanan özelliklerin iyi belirlenmesine bağlıdır. Bu durum çoğu zaman karmaşık bir değerlendirme felsefesini

ortaya çıkartmakta ve farklı özellikleri aynı anda taşıyan sistemler tasarlamak oldukça zor olmaktadır. Bu durum Şekil 6.3'ün incelenmesiyle daha açık bir şekilde anlaşılacaktır. Şekilde Altlık / Kaplama kompoziti için bazı önemli kıstaslar şematik olarak verilmektedir [6.5]. Sistem farklı özelliklerin sağlandığı üç farklı bölgeye ayrılabilir:



Şekil 6.3 Altlık / Kaplama kompozitinin seçimi için önemli kıstaslar.

- Altlık / Kaplama Ara Yüzeyi: Bu bölgede ağırlıklı olarak yapışma, farklı ısıl genişleme sonucu ortaya çıkan gerilmeler ve etkileşimler kendini göstermektedir.
- Kaplama Malzemesi: Kaplamanın sertliği, dayanıcı, yorulma dayanıcı ve tokluğu, ısıl kararlılığı, iletkenlikle ilgili karakteristik özellikleri bu bölgeyle bağlantılıdır.
- Kaplama Yüzeyi: Sürtünme katsayısı gibi karşı parçayla etkileşim, yüzey pürüzlülüğü, çevre koşullarına dayanıklılık gibi özellikler bu bölgeyle bağlantılı özelliklerdir.

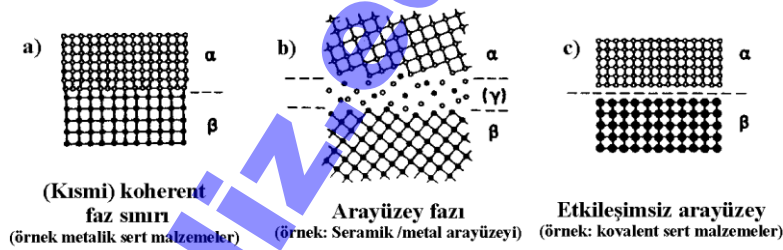


Şekil 6.4 Kaplanmış malzemenin özelliklerini belirleyen temel etmenler.

Herhangi bir kaplama malzemesinin seçiminde karşılaşılabilecek temel sorun kaplamadan beklenen tüm özelliklerin tek bir malzeme tarafından sağlanamayacak olmasıdır. Zaten çoğu zaman kaplamadan beklenen özellikler birbiriyle zıt olan özellikler olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin altlığa iyi yapışma özelliği gösteren bir sert malzeme aynı zamanda çevreye karşı zayıf bir kimyasal kararlılık gösterme eğilimindedir. Ya da yüksek sertliğe sahip olan kaplama aynı derecede daha kırılabilir olmaktadır. Kütleli malzemelerde malzeme dokusunun değiştirilmesiyle malzemenin özelliklerinde değişiklikler ortaya çıktığı bilinmekte

olup, bu alan malzeme bilimcilerin temel uğraşı alanı olmaktadır. Aynı durum kaplama malzemeleri için de geçerlidir. Şekil 6.4'te şematik olarak gösterildiği üzere kaplanmış bir sistemin özellikleri üzerinde üç ana etmen önemli rol oynamaktadır. Bunlar sistemi oluşturan malzeme bileşenleri, üretim parametreleri ve mikroyapıdır. Sistemin bileşenleri ve üretim parametreleri sisteme hem doğrudan hem de oluşan ürünün mikroyapısı üzerinden etki etmektedir. Bu bölümde bileşen malzemelerin, kaplanmış sistemin özelliklerine ait ayrıntılı bilgi verilmektedir; ancak her üç etmen de bir birleriyle etkileşim içerisinde olup, genel bir kaplama sistemi için bileşenlerin diğer etmenlerle etkileşimleri göz önünde bulundurularak bir sonuca varılması gerektiği unutulmamalıdır.

Sert malzemelerin özelliklerinin değerlendirmesi sonucunda kaplama malzemesi olarak kullanıldığında her malzeme grubunun avantaj ve dezavantajları olduğu görülecektir. Örneğin aşırı sert kovalent bağlı malzemeler kaplama malzemesi olarak düşük kararlılık göstermekte ve metalik altlık malzemelerine yapışma özellikleri zayıf olmaktadır. Buna karşılık iyonik bağlı malzemeler kimyasal olarak oldukça kararlı olmakla birlikte düşük sertliğe sahiptirler ve daha da önemlisi ince yüzey tabakası halindeki uygulamalarda oldukça gevrek ve kırılabilir özellikler sergilerler. Metalik sert malzemeler bu grup içerisinde arzulanan özellikleri en iyi şekilde bir arada bulduran grubu oluşturmaktadır. Her uygulamaya özgü optimum kaplama malzemesi ise uygun kaplama malzemesi kombinasyonlarından oluşan çok katlı kaplama yapılarının kullanımıyla sağlanabilir.



Şekil 6.5 Kaplamalarda ortaya çıkan üç ana ara yüzey türü.

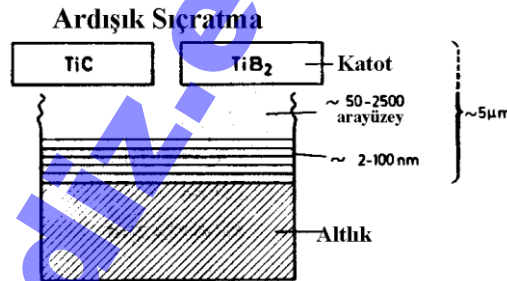
6.3.1. Çok Katlı Kaplamalar

Yüksek sertlik ve aynı zamanda yüksek tokluk gibi, altlığa çok iyi yapışma ama yüzeye sürtünen diğer cisimlere karşı düşük yapışma eğilimi gibi birbirine zıt ve çok yönlü beklentilerin aynı anda karşılanması ancak çok katlı kaplama sistemleri ile mümkün olabilmektedir. Sert metal esaslı kesici takımlarda performans arttırmak amacıyla yapılan on katlı TiB₂ / TiN kaplama uygulaması çok katlı kaplama sistemlerine örnek verilebilir. Böyle bir tabakalı kaplama sistemi, altlık malzemesinin sırayla iki değişik katot malzemesi önünden on kez döndürülmesiyle elde edilebilmektedir. Böylesi bir uygulamada altlık ile iyi bir yapışma gösteren kaplama ilk tabaka olarak seçilip, metallere yapışma eğilimi zayıf olan kaplamamınsa son tabaka olarak uygulanması yoluna gidilmelidir. Ara tabakaların türleri, sıklığı ve ara yüzey özellikleri ayarlanarak malzemenin sertlik ve tokluk özellikleri optimize edilebilmektedir. Bu tür uygulamalar sonucu elde edilen ara yüzeylerin özellikleri

hakkında çok fazla bir bilgi mevcut değildir. Ancak üç ana ara yüzey oluşumundan söz etmek mümkündür.

Bu üç ana ara yüzey tipi Şekil 6.5'te şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 6.5a'da benzer bir mikroyapıya sahip iki faz arasındaki koharent ya da kısmi koharent ara yüzey yapısı verilmektedir. Bu tür bir ara yüzey yapısı metalik bağ türüne sahip sert metal kaplama katmanları arasında ya da metal altlık ile metalik sert kaplama arasında ortaya çıkan bir yapıdır. Şekil 6.5b'de bir ara yüzey fazının ortaya çıkışı gösterilmektedir. Bu faz bir kaç atom katmanı genişliğinde olup, denge halindeki iki faz arasında bir geçiş bölgesi oluşturmaktadır. Bu tür ara yüzeylere tipik örnek iyonik ve metalik karakterdeki kaplamalar arasında oluşan ara yüzeylerdir (örneğin Al_2O_3 / TiC ara yüzeyi). Şekil 6.5c'de fazlar arasında hiç bir etkileşimin oluşmadığı faz sınırı gösterilmektedir. Bu tür bir ara yüzey kovalent bağlı kaplamalar arasında karşılaşılan bir ara yüzey türüdür. Çok katlı kaplamalarda sıklıkla karşılaşılan ara yüzey tipi koharent ya da yarı koharent ara yüzey tipi olmaktadır.

Ardışık sıçratma olarak anılan, altlık malzemesinin değişik katotlar karşısından geçirilmesiyle oluşturulan çok katlı kaplamalarda uygun kaplama türleri seçilerek yüksek koharente sahip ara yüzeyli çok katlı kaplamalar üretmek mümkün olabilmektedir. Buna örnek olarak TiC / TiB_2 kaplamalar verilebilir (Şekil 6.6). Bu kaplamalar aynı sertliğe sahip olan tek tür kaplamalara kıyasla daha yüksek tokluk değerleri sergilemekte ve altlığa daha iyi yapışma özellikleri göstermektedir. Yüksek koharent olasılıkları nedeniyle metalik sert malzemeler çok katlı kaplamalar için en uygun sert malzeme grubunu oluşturmaktadır.



Şekil 6.6 Ardışık sıçratma ile $TiC-TiB_2$ kaplamaların üretimi.

Metalik sert malzemelerin kaplama malzemesi olarak kullanılması halinde elde edilecek özellikler Çizelge 6.7'de özetlenmiştir. Borür ve karbürler nitrürlere kıyasla daha yüksek sertliğe sahip olup gevreklikleri daha düşüktür. Bu malzemeler daha yüksek ergime sıcaklığına sahip olmakla birlikte kimyasal kararlılıkları daha zayıftır. Isıl genleşme katsayıları düşüktür ve metalik altlık malzemelerine yapışmaları oldukça iyidir. Ancak bu durum karşı karşıya çalıştıkları parçalara da iyi yapışma ile sonuçlanmaktadır ki, çoğu zaman arzulanmayan bir durumdur. Nitrürlerin çevreyle düşük etkileşim eğilimleri ile birlikte TiN 'ün altın sarısı rengi ve aynı zamanda ekonomik üretim koşulları bu malzemeyi en yaygın kullanılan sert kaplama durumuna getirmiştir. Çok katlı kaplama üretiminde genel yaklaşım ilk tabakanın altlığa iyi yapışan bir malzemedan son tabakanın ise çevre ile etkileşimi zayıf bir malzemedan seçimi yönündedir. Bu yaklaşım doğrultusunda konunun başında verilen

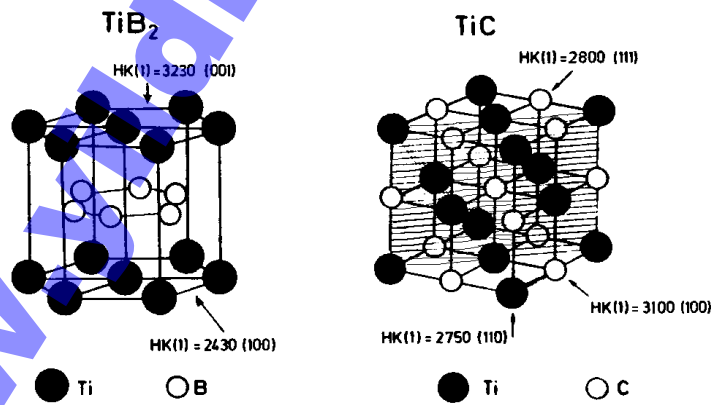
TiN/TiB₂ çok katlı kaplamasında ilk tabakanın TiB₂ ve son tabakanın TiN olarak ayarlanması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 6.7 Geçiş metallere nitrür, karbür ve borürlerinin özelliklerinin değişimi.

	Sertlik	Gevreklik	Ergime Sıcaklığı	Kararlılık	Isıl Genleşme	Metallere Yapışma
Yüksek	B	N	K	N	N	B
↓	K	K	B	K	K	K
Düşük	N	B	N	B	B	N

N : Nitrür, B : Borür, K : Karbür

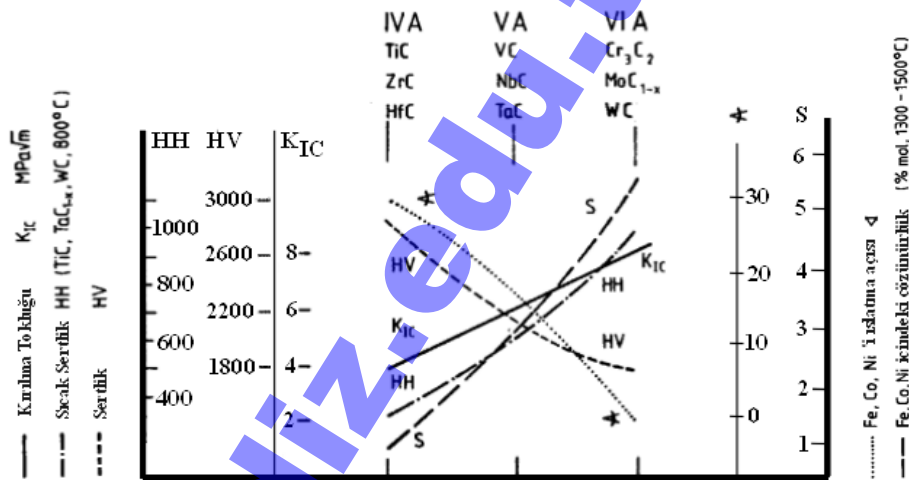
Çok katlı sert metal kaplamalar için sert malzeme seçiminde bir taraftan koherent ara yüzey oluşturan malzeme seçimine özen göstermek gerekirken, diğer taraftan uygun üretim yönteminin seçilmesiyle optimum koşulların bir araya toplanması sağlanmalıdır. Bu bağlamda üretim parametreleri ile kaplamayı oluşturan sert malzeme kristallerinin oryantasyonlarının, dolayısıyla özelliklerinin de etkilenebileceğinin önemi göz önünde tutulmalıdır. Bu durum kısmen oldukça farklı sertlik değerlerinin elde edilmesi ile sonuçlanabilmektedir. Şekil 6.7'de TiB₂ ve TiC kafes yapıları için buna örnek verilmiştir. Örneğin TiB₂ için (100) düzlemine dik doğrultuda yapılan ölçümlerde sertlik değeri 2430 HV bulunurken, (001) düzlemine dik ölçümlerde 3230 HV sertlik değeri elde edilmiştir. Aynı durum TiC için (110) düzleminde 2750 HV ve (100) düzleminde 3100 HV değerleri olarak ortaya çıkmaktadır. Kaplama yöntemi ve proses parametrelerinin uygun seçimiyle tercihli kristal oryantasyonlarının teşviki sonucu bu anizotropiden yararlanılması mümkün olabilmektedir.



Şekil 6.7 TiB₂ ve TiC birim kafeslerinde sertlik değerlerinin yöne bağlı olarak değişimi.

6.3.2. Gradyanlı Kaplamalar

Altlık yüzeyine yakın bölgelerde yapışma özellikleri iyi, üst yüzeyde ise ortamla etkileşimi zayıf bir kaplama elde etme düşüncesi "Gradyanlı Kaplama" olarak adlandırılan, bileşimi kaplama kalınlığınca değişen kaplamaların üretilmesi fikrini doğurmuştur. Metalik sert malzemelerin katı halde oldukça iyi bir karışabilirlik eğiliminde olması bu fikrin hayata geçirilmesine olanak vermektedir. Özellikle kimyasal buhar yoğunlaştırma tekniklerinde gaz bileşenlerin miktarlarının sürekli olarak değiştirilmesiyle kaplama içerisinde ani geçiş bölgelerinden kaçınılarak gradyanlı kaplamalar üretmek mümkündür. Bu tür kaplamalarda ortaya çıkabilecek sorunlar ve bu tür kaplamalarla yapılabilecekler, örnek olarak geçiş metallere karbürlerinin özelliklerinin nasıl değiştiğinin incelenmesiyle görülebilir. Şekil 6.8’de periyodik sistemin 4ncü, 5nci, ve 6ncı yan gruplarındaki metallere karbürlerinin bazı önemli karakteristiklerinin değişimi gösterilmektedir. Şekilde metalik bağlantı oranı soldan sağa doğru (4ncü yan gruptan 6ncı yan gruba doğru) artmakta, buna karşın yönelmiş ve bölgesel bağlar gittikçe azalmaktadır. Bu şekildeki özellik değişimlerinin değerlendirilmesi ve kaba yaklaşımlarla aşağıdaki sonuçların çıkarılması mümkündür:



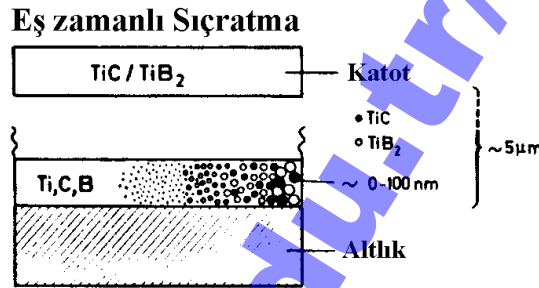
Şekil 6.8 Farklı yan gruplardaki karbürlerin özelliklerindeki değişimler.

- Oda sıcaklığında elde edilen sertlik 4ncü gruptan 6ncı gruba doğru azalmaktadır.
- Yüksek sıcaklıktaki sertlik 4ncü gruptan 6ncı gruba doğru artmaktadır.
- Kırılma tokluğu 4ncü gruptan 6ncı gruba doğru artmaktadır.
- Fe, Co ve Ni’i ıslatma özellikleri 4ncü gruptan 6ncı gruba doğru azalmaktadır
- Fe, Co ve Ni içerisinde katı haldeki çözünürlük 4ncü gruptan 6ncı gruba doğru artmaktadır.

İlk üç özellik doğrudan doğruya kaplama malzemesinin özelliklerini göstermektedir. Buna karşılık son iki özellik Fe, Co ve Ni alaşımlarıyla birlikte kullanıldıklarında gösterecekleri karakteristiklerdir. Sol kenardaki malzemelerin avantajları diğer malzemelere özellikle çeliğe karşı fiziksel ve kimyasal ilgilerinin az olmasıdır. Sağ kenardaki malzemelerin (özellikle

WC'ün) avantajları yüksek tokluk ve sıcak sertlik değerleri, dezavantajları ise diğer malzemelerle yüksek reaksiyon eğilimleridir. Sağ kenardaki sert malzemelerin metalik karakterleri daha fazla olduğundan bu gruptaki malzemeler metal altlıklarla ara yüzey oluşturmada daha avantajlıdır. Buna karşın daha düşük grup numaralı karbürler kaplama yüzeyi bileşeni olarak iyi sonuç verirler.

Gradyan kaplamalarla bir malzemenin tüm iyi özelliklerinden yararlanmak tam olarak mümkün olmamakla birlikte altlık malzemedeki kaplamaya geçişte uygun geçiş bileşiminin seçimi ve yukarıda anlatılan kıstasların göz önünde tutulması başarılı uygulamalar için gereklidir. WC veya VC türü sert kesici takımların yüzeylerinin TiC'den TiN'e doğru değişim gösteren gradyan kaplamalarla kaplanması ticari olarak yaygın kullanılan bir uygulama türüdür.



Şekil 6.9 Eş zamanlı sıçratma tekniği ile çok fazlı bir kaplamanın oluşumu.

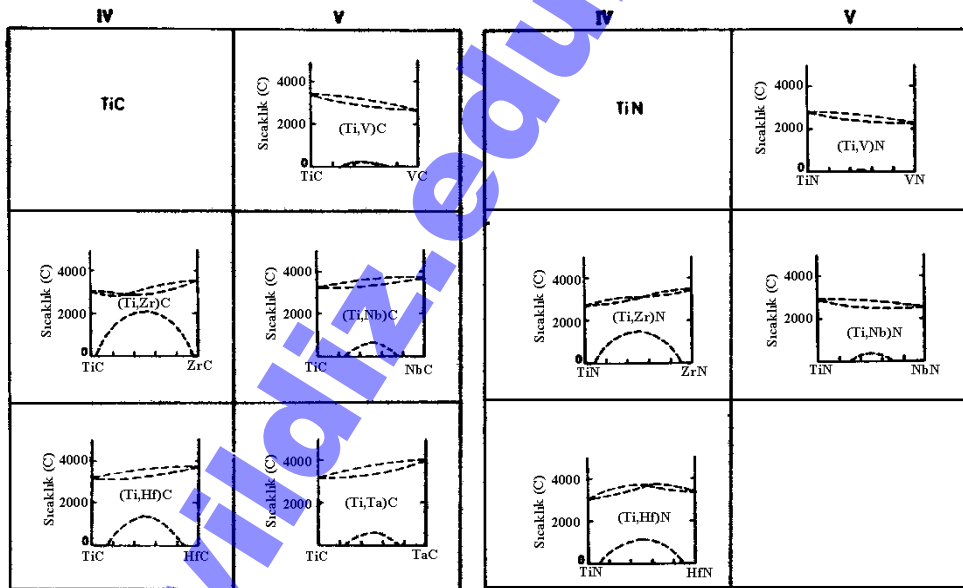
6.3.3. Çok Fazlı Kaplamalar

Kütleli malzemelerde ara yüzeylerde özellikle de uygun bileşimdeki faz sınırlarında gerilmeler dağıtılabilmektedir. Buna tipik örnekler yüksek aşınma dayanıklı malzemeler alanında Al_2O_3 / TiC , Si_3N_4 / TiN ya da TiC / TiB_2 kombinasyonları sayılabilir. Böylesi bir yaklaşım hem CVD hem de PVD tekniklerinde sert kaplamalara da uygulanabilmektedir. Şekil 6.9'da sıçratma tekniğiyle kompozit bir hedef malzemesinden TiC / TiB₂ kaplamaların üretimi şematik olarak gösterilmektedir. Bu tür nano-kompozit kaplamaların mikroyapıları ısı ile işlemle etkilenebilmektedir. Bu tür kaplamalarda elde edilen yapışma özellikleri ve kırılma toklukları tek katlı kaplamalara kıyasla daha yüksektir. Burada dikkat edilmesi gerekli konu tıpkı çok katlı kaplamalarda olduğu gibi uygun bir ara yüzey oluşumunun sağlanabilmesidir. Koherent yapı oluşum olasılıkları yüksek fazlar bu tür uygulamalar için ideal gruplardır. En uygun Sertlik / Tokluk sonucunu verecek iyi bir ara yüzey, sert malzeme içerisindeki dönüşümlerle de elde edilebilir. Örneğin kütleli malzemelerde dayanç artışına sebep olan MC tipi karbürler içinde koherent M₂C tipi karbür çökmesi kaplamalar içinde de benzeri bir oluşuma yol açacaktır. Bu konuda TiN kaplamalar içerisinde Ti₂N çökeltilerinin oluşmasıyla özelliklerde olumlu gelişmeler rapor edilmiştir.

6.3.4. Çok Bileşenli Sert Malzemelerin Kaplamaları

Geçiş metallerinin ikili karbürlerinin çoğu yüksek sıcaklıklarda birbirleri içerisinde katı hal çözünürlüğü göstermektedir. Aynı durum nitrürler için de geçerli olmaktadır. Düşen sıcaklıkla

birlikte karışma boşlukları da ortaya çıkmaktadır. Şekil 6.10'da TiC ve TiN içeren sistemlerin diğer geçiş metallerinin karbür ve nitürleriyle denge diyagramları gösterilmektedir. Çoğu zaman karbür ve nitürler birbirleri ile de tam bir çözünürlüğe sahiptir. Şekil 6.11'de farklı nitür ve karbürlerin birbiri ile olan tam çözünürlükleri gösterilmektedir. Belirli özellikler açısından sert malzeme karışık kristalleri oldukça iyi değerlere sahip olabilmektedir. Bu durumun sebebi, böylesi karışık kristallerde optimum valans elektronu konsantrasyonunun ayarlanabilmesi ve karışık kristal sertleşmesinin ortaya çıkmasıdır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda karışabilirliğin ortadan kalkmasından da kısmen yararlanılabilmektedir. Yüksek sertlik verecek şekilde valans elektronu konsantrasyonunun ayarlanabilmesine bir örnek Şekil 6.12'de verilmektedir. Burada valans elektronu konsantrasyonu, bir birim karbür ya da nitür başına düşen tam dolu olmayan kattaki elektron sayısını gösteren bir değerdir. Şekilden de görülebileceği gibi sertlik değerleri ikili karbür, üçlü karışık karbür ve karbonitürlerle doğru artış göstermektedir. Yine bu diyagramdan maksimum sertlik değerlerine 8,4 valans elektronu konsantrasyonu değeri civarında ulaşıldığı görülebilmektedir. Bu valans elektronu konsantrasyonu değerine ikili karışımın bileşiminin tam olarak ayarlanabilmesi ile ve hem metal kafesinde hem de metal dışı kafeste karışık kristal oluşumunun sağlanması ile ulaşılması mümkündür.

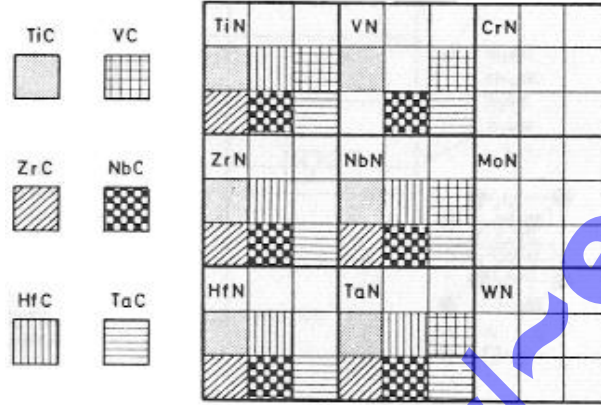


Şekil 6.10 TiC ve TiN'in diğer metal karbürleri ve nitürleriyle karışım durumları.

Karışık kristal sertleşmesi veya karışabilirliğin ortadan kalkmasıyla bileşenlerine ayrışma sonucu karışık kristallerde kendini oluşturan bileşenlerden daha yüksek sertliğin ortaya çıkışı Şekil 6.13'te aynı valans elektronu konsantrasyonuna sahip malzemeler için gösterilmektedir.

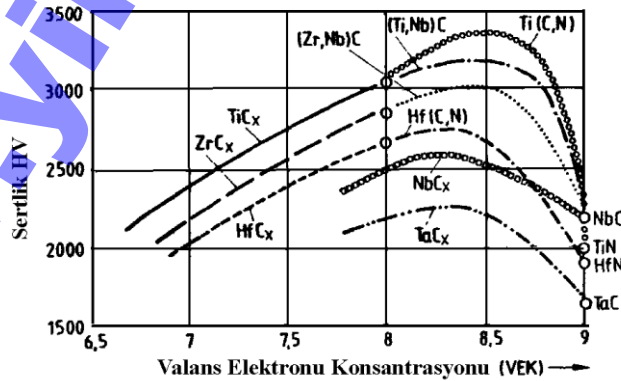
Maalesef günümüze kadar literatürde çok bileşenli karbür ve nitürlerin kaplama malzemesi olarak kullanıldığında elde edilecek özelliklere ait yeterli veri bulunmamaktadır. (Ti,Hf)N, (Ti,Zr)N ve (Ti,V)N esaslı PVD kaplamalarda karışık kristal oluşumuyla birlikte sertlik artışı

gözlemlenmiştir. CVD yöntemleriyle üretilen Ti(C,N) kaplamalar da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

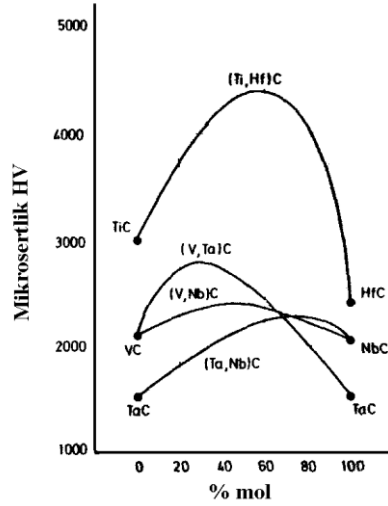


Şekil 6.11 Karbürlerin Metalnitürler içerisindeki katı hal çözünürlükleri.

Geçiş metallerinin üçlü karbürlerinin yanında 600 civarında karmaşık yapıya sahip karbür ve nitürleri mevcuttur. Şekil 6.14'te bu karbür ve nitürlerden en yaygın karşılaşılanlarının kafes türleri ve bileşimleri verilmektedir. Bu tür fazlardan pek çoğunun aşırı gevrek olmasından dolayı kaplama malzemesi olarak çoğunlukla nispeten basit kafes yapıya sahip karbürlerin kullanımı söz konusu olmaktadır. Bunlar arasında Ti_2AlC gibi Cr_2AlC türü kafese sahip olanlar veya Ti_3AlN gibi $CaTiO_3$ türü kafese sahip olanlar örnek olarak verilebilir. Bu örneklerdeki her iki faz da uygulamada kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır ve bu fazların kullanıldığı kaplamalarda son derece iyi abrazyon dirençleri gözlemlenmiştir. Ancak günümüze kadar bu tür fazların tek başına bulunduğu bir kaplama üretimi yapılamamıştır. Bu tür karmaşık fazların kaplama olarak üretilmesine yönelik çalışmalar çoğunlukla $(Ti,Al)N$ gibi normalde mevcut olmayan denge dışı fazların ortaya çıkmasıyla sonuçlanmıştır.



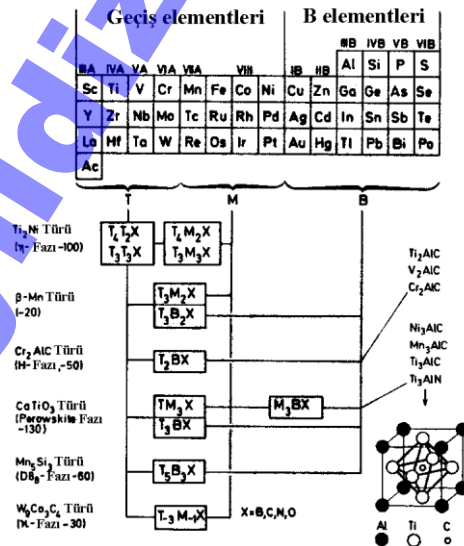
Şekil 6.12 Valans elektronu konsantrasyon değerine göre çeşitli karbür ve karbonitürlerin sertlik değerleri.



Şekil 6.13 Aynı VEK değerine sahip karbürlerde sertliğin karışık kristal oluşumuyla değişimi.

6.3.5. Denge Dışı Fazlar

Düşük sıcaklıklarda yüzey kaplamaları üretiminde kullanılan yöntemlerde, çoğu zaman denge dışı fazlar ya da sadece yüksek sıcaklıklarda oluşması beklenen fazlar da ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle bu fazların oda sıcaklığındaki bileşimi, mikroyapıları ve dolayısıyla gösterecekleri özellikleri bilinmemektedir. Bu tür fazlara güncel bir örnek reaktif sıçratma tekniğinde Ti-Al karışımı hedef malzemenin argon ve azot atmosferinde yoğunlaştırılmasıyla elde edilen, (Ti,Al)N karışık kristali verilebilir.

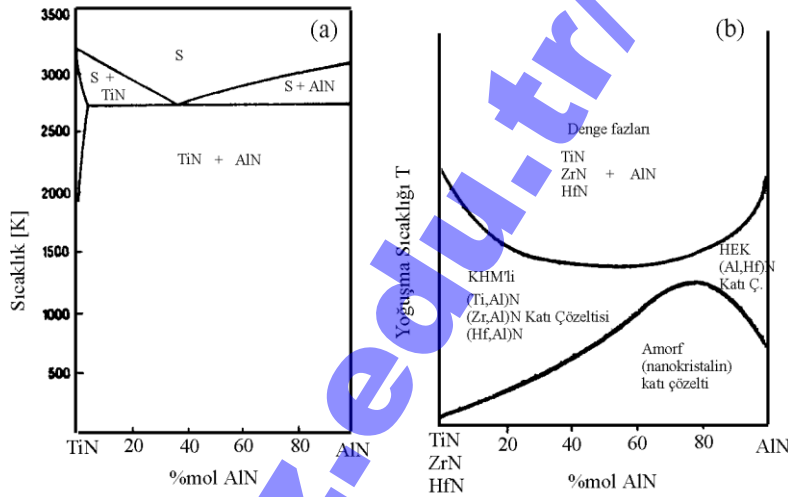


Şekil 6.14 Karmaşık kafes yapılı üçlü sert malzemeler

Şekil 6.15a'da TiN-AlN denge diyagramı verilmektedir [6.1]. Bu diyagrama göre TiN alüminyum çözmektedir. Şekil 6.15b'de ise yoğunlaştırma sıcaklığına göre oda sıcaklığında

elde edilen fazlar gösterilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yoğunlaştırılan kaplamalarda denge fazlarıyla karşılaşmaktadır. Ancak nispeten düşük sıcaklıklarda yapılan yoğunlaştırma işlemlerinde (Ti,Al)N türü normalde oluşmayan katı çözelti yapısı ortaya çıkmaktadır. Bu denge dışı faz sadece yoğunlaşturma ile elde edilebilir, kendine özgü özellikler göstermektedir. Al, KYM'li TiN kafesi içinde Ti atomlarının yerine yerleşmekte çapı küçük olduğundan kafesi daraltmaktadır.

Benzer tekniklerle kaplanan Cr-Cu, Mo-Cu ve W-Cu gibi metal sistemlerinde de normalde denge diyagramlarında mevcut olmayan fazların varlıkları tespit edilmiştir. Bu tür denge dışı fazların 1000 °C gibi yüksek kullanım sıcaklıklarına kadar bozunmadan kalabildikleri gözlemlenmiştir. Böylelikle kütsel olarak oda sıcaklığında mevcut olmayan fazların yoğunlaştırma işlemleriyle ortaya çıkartılması ve bunlardan 1000 °C ye kadar yararlanılabilmesi malzeme bilimciler için yeni ufuklar açmıştır.



Şekil 6.15 (a) TiN-AlN denge diyagramı, (b) Yoğuşma sıcaklığına göre oluşacak fazlar.

6.4. Uygulama Bağlantılı Özellikler

Sert kaplamaların uygulamaları genel olarak çok sayıda zorlu çalışma koşullarını içermekte ve bu koşulların birbirleriyle karşılıklı etkileşimleri karmaşık yüklenme durumları ortaya çıkartmaktadır. Kaplanmış takım malzemeleri için sürtünme ve aşınmanın meydana gelmesiyle birlikte ısıl ve kimyasal etkilerin de bu oluşumları kolaylaştırması ve mekanizmaları karmaşıklaştırması bu bağlamda örnek olarak verilebilir. Kaplanmış sistemlerin temel özellikleri yanında uygulamayla bağlantılı özelliklerinin bilinmesi ve kaplanmış sistemin bir bütün olarak performansının değerlendirilmesi önemlidir. Bu nedenle, belirli uygulamalar için uygun kaplama malzemesi ve kaplama tekniği gibi pek çok kriterin seçimi altlık malzemesinin özellikleri, ara yüzey özellikleri ve yüklenme koşullarının analizi gibi konuları kapsamaktadır.

6.4.1. Sert Kaplamaların Uygulamaları

Sert kaplamalar yüksek sertlikleri nedeniyle yaklaşık otuz yıldan bu yana tribolojik uygulamalarda sürtünme, aşınma, erozyon ve kavitasyonu azaltmak amacıyla kullanılmaktadır. Bunun yanında sertliklerine ilaveten çok geniş bir aralıkta değişen renk kobinasyonları nedeniyle dekoratif amaçlı uygulamalarda da önemli bir yer tutmaktadırlar. Kimyasal kararlılıklarının yüksek olması korozyon direncinin arzulandığı uygulamalar ve biyomedikal uygulamalar için bu kaplamaları çekici kılmakta ve ayrıca kararlı kafes yapıları nedeniyle de pek çok alanda difüzyona karşı bir bariyer olarak kullanılmaktadırlar. Bunların dışında süper iletkenlik uygulamalarında ve fizyon reaktörlerinde ilk duvar malzemesi olarak kullanıldıkları uygulamalar mevcuttur. Aşağıda bazı uygulama koşullarındaki kaplamaların performansları ayrıntılı olarak değerlendirilecektir.

6.4.1.1. Kesici Takımlar

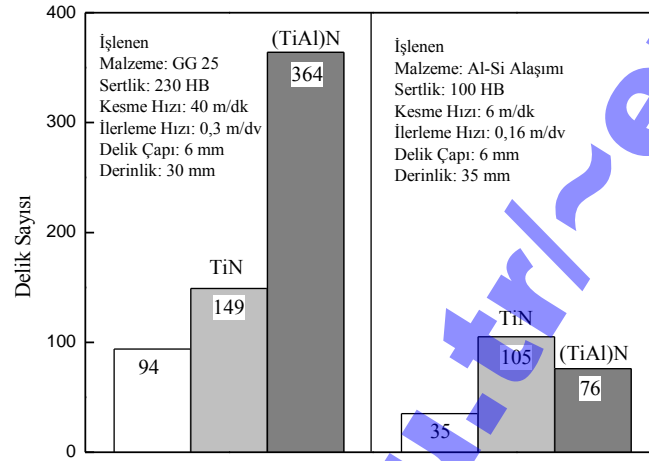
Kesici takımların sert yüzey kaplamalarıyla ömürlerinin uzatılması en yaygın sert kaplama uygulama alanıdır. Bu amaçla sert kaplamalar torna kalemleri, freze çakıları, matkaplar ve karbür kesici uçlar gibi çok değişik parçalar için kullanılmaktadır. Altlık malzemesi çoğu kez sert karbür uçlar ve yüksek hız çelikleridir. Sert karbür uçların kaplanması genel olarak CVD yöntemleriyle, yüksek hız çeliklerinin kaplanması ise PVD teknikleriyle yapılmaktadır. Bu alanlarda kaplanmış takımların aşınmalarını inceleyen çok sayıda bilimsel araştırma, model testleri ve alan testleri mevcuttur. Kesici takımların kaplanmasının altında yatan temel düşünce kaplamaların yüksek sertlikleri nedeniyle abrazif aşınmayı, inertlikleri nedeniyle adhesiv aşınmayı azaltacağı, takım ile iş parçası arasındaki sürtünmelerin düşmesi nedeniyle enerji kayıplarının azaltılacağı ve takım üzerinde daha az bir ısı yükünün oluşacağıdır [6.6].

Aşınma direncindeki iyileşmeler aşınma miktarı ve aşınma hızındaki düşüşlerle, örneğin delinen delik sayısı, toplam kesme yolu, üretilen parça sayısı, takım bileme süresi gibi malzeme ve işleme koşullarını kapsamayan kavramlarla ölçülmektedir. Ancak aşınmanın Parça / Takım malzemelerine ve işleme koşullarına bağlı (kesme hızı, paso, soğutma yağlama vb.) bir sistem özelliği olduğunu da unutmamak gerekmektedir. Şekil 6.16'da TiN ve (Ti,Al)N kaplanmış matkapların farklı koşullarda çalışma başarıları gösterilmektedir [6.7]. Bu şekilde dikkat edilmesi gerekli önemli bir konu takım ömründeki artışı etkileyen etmenlerin farklı parça malzemeleri için çok farklı olabildiği ve kesme işlemi koşullarıyla sıkı bağlantılı olduğudur.

6.4.1.2. Diğer Takımlar

Sert kaplamaların yüksek sertlik değerlerine sahip olması ve pek çok parçaya karşı düşük sürtünme katsayısından dolayı kesici takımlar dışındaki diğer takımların da kaplanmasında avantajlar elde edilmektedir. Örneğin dövme kalıplarının, derin çekme ıstampalarının kaplanması, ekstrüzyon matrislerinin ve basınçlı döküm kalıp ve kalıp parçalarının kaplanması, plastik malzemelerin şekillendirilmesinde kullanılan kalıpların ve üretim tezgahlarının parçalarının kaplanması yaygınlaşmakta olan uygulamalar arasında sayılabilir. Takım malzemeleri çoğunlukla kayma sürtünmesi koşullarına maruz kalmakta ve adhesiv, abrasiv ve erozyon tarzı aşınma mekanizmaları ortaya çıkmaktadır. Kaplamaların türlerinin başarısı uygulama koşulları ve malzeme türlerine bağlı olmakla birlikte kesme zımbalarında

ve alüminyumun darbeli ekstrüzyonunda genel olarak TiN ve Ti(CN) türü kaplamalar kullanılmakta, alüminyumun basınçlı döküm kalıplarında ise CrN ve yine TiN türü kaplamalar tercih edilmektedir. Şekil 6.17’de basınçlı alüminyum dökümünde kullanılan H13 sıcak iş takım çeliğinden maçaların farklı tür kaplamalarla ömürlerinde meydana gelen artışlar gösterilmiştir [6.8].

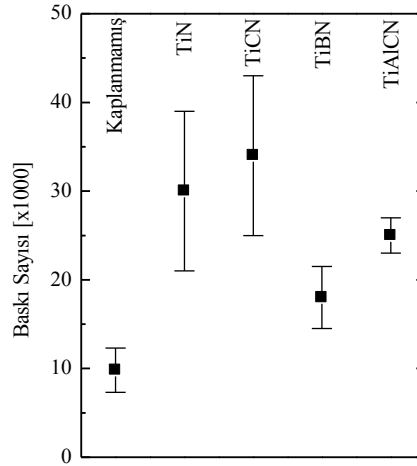


Şekil 6.16 Dökme demir ve Al-Si alaşımlarının delinmesinde kullanılan takımlarda kaplamayla ömür artışı .

6.4.1.3. Makine Elemanları

Makine elemanlarının aşınmasında da tüm sistem, karşılıklı çalışan elemanlar ve çalışma ortamı, aşınma ile malzeme kaybında önemli rollere sahiptir. Makine elemanlarının aşınmasında koşullara bağlı olarak her dört ana aşınma mekanizması (adhezyon, abrazyon, tribooksidasyon ve yüzey yorulması) ile karşılaşmak mümkündür. Ayrıca korozyon, erozyon ve kavitasyon da bu oluşumlara eşlik edebilmekte ve malzeme mekanik ve kimyasal etkilerin karşılıklı etkileşimde bulunduğu koşullarda kalabilmektedir. Bunlara ilaveten parçaların yüzey nitelikleri de aşınma hızını önemli derecede etkilemektedir. Makine elemanlarının kaplanmasına bazı örnekler kaymalı yataklar, sürtünmesiz yataklar, salmastralar, dişliler, piston ve silindirler, kamlar, vidalar ve dokuma sanayiinde kullanılan iplik kılavuzları gösterilebilir.

Kaplanan makine elemanlarına en yaygın örnek rulmanlı yataklardır. TiC veya M-C:H kaplamalarla başarılı sonuçlar alınmıştır. Kaymalı yataklarda da sinterlenmiş yatak içinde kaplanmış milin çalıştırılması durumunda düşük sürtünme katsayıları nedeniyle harekete karşı daha düşük bir direnç oluşmaktadır.



Şekil 6.17 Alüminyumun basınçlı döküm maçalarında kaplama kullanılmasıyla elde edilen ömür artışı.

6.4.1.4. Erozyon ve Korozyon

Erozyon malzeme yüzeyine çarpan katı parçacıkların oluşturduğu aşınmadır. Aşınma hızı parçacıkların hızına, çarpma açısına, büyüklük ve şekillerine ve tabii parçacıkların ve malzeme yüzeyinin özelliklerine bağlıdır. Deniz suyuna maruz kalan makine elemanları ve çöl ortamında çalışan araçların parçalarının sert kaplamalarla erozyona karşı korunması olası uygulamalara örneklerdir.

Çizelge 6.8 Dekoratif sert kaplamaların renkleri.

Sert Kaplama Türü	Renk
TiN _x	Parlak sarı – altın - kahverengimsi sarı
ZrN, VN, V(C,N)	Parlak sarı
Zr(C,N)	Kırmızımsı mor
(Ti,Zr)N	Altın tonları
TaC	Kahverengimsi altın
CrN _x	Metalik
TiC _x	Gri-koyu gri
(Ti,Al)N _x	Sarımsı kahverengi-grimsi mor- grimsi mavi - koyu mavi
i-C	Siyah

Sert kaplamalar çoğu zaman uygulandıkları altlık malzemesine kıyasla çok daha iyi korozyon direncine sahip malzemelerdir. Ancak fiziksel buhar yoğunlaşmasıyla elde edilen kaplamalar yoğun kaplama morfolojilerine sahip olsalar dahi kılcal boşluklar içermektedir ve bu durum sert kaplamaların korozyondan korunma amacıyla kullanımını azaltmaktadır [6.9]. Buna karşılık elektrolitik yolla elde edilen ara tabakaların kullanımı, çok katlı kaplamalar ve yüksek kaplama kalınlıklarıyla korozyon oluşumu azaltılabilmektedir.

6.4.1.5. Dekoratif Kaplamalar

Sert kaplamaların dekoratif amaçlı kullanımında bu malzemelerin çekici renkleri ve renk kombinasyonlarının yanında çok iyi olan aşınma dirençleri ve korozyon dirençlerinden yararlanılmaktadır. Başlıca uygulamalara örnekler takılar, gözlük çerçeveleri, kol saati kayışları ve gövdeleridir. Çizelge 6.8’de bazı yaygın sert malzemelerin renkleri kullanılan metal dışı bileşene göre ve diğer katkılara bağlı olarak verilmiştir [6.1]. Bu tür uygulamalar için genel olarak kullanılan altlık malzemeleri paslanmaz çelikler, seramikler, pirinç ve diğer bakır alaşımlarıdır. Bakır alaşımlarının kullanılması halinde Ni ve Ni-Pd gibi elektrolitik ara kaplamalar kullanılarak korozyon dirençleri yükseltilmektedir.

7. İyon Bombardımanı

7.1. Giriş

İnorganik film tabakalarının vakum veya düşük basınçlı ortamlarda atomar seviyede yoğunlaştırılmasının altlık yüzeyine kontrollü olarak atomların (ad-atom) biriktirilmesiyle gerçekleşmekte olduğu, ad-atom kaynağı olarak ısıl buharlaştırma, fiziksel sıçratma, gaz molekülleri ya da vakum veya ark plazma gibi diğer buharlaştırma kaynaklarından yararlanıldığından önceki bölümlerde bahsedilmiştir.

Bu işlemlerde ana işlem parametreleri kontrol edilerek atomistik film yoğunlaşma işlemi değiştirilebilmektedir. Bu parametrelerin başında (a) altlık malzemenin sıcaklığı, (b) yoğunlaşma hızı, (c) madde akısının yüzeye akış açısı ve (d) yüzeyin enerjik parçacıklarla bombardımanı gelmektedir. Enerjik parçacıklarla bombardıman sonucunda altlık malzemenin yüzeyi ya da tabakanın yoğunlaşma aşamasında çekirdeklenme ve büyüme prosesleri iyileştirilebilmektedir. Genel olarak bu tür enerjik parçacıklar ya bir gazın iyonları ya da plazma içinde iyonlaşan kaplama bileşenleri olabilir. Aynı zamanda enerjik nötr parçacıklar ya da atom kümeleri de bombardıman amacıyla kullanılabilirler. Ucuzluğu nedeniyle plazma oluşturmak amacıyla kullanılan en yaygın asal gaz argondur. Ancak kripton ve civa gibi daha ağır gaz parçacıklarının bombardıman amacıyla kullanılması daha iyi çarpma enerjisi transferine sebep olması ve kaplama içerisine gaz nüfuziyetinin azalması gibi avantajlara sahiptir. Reaktif kaplama işlemlerinde ise reaktif gazların iyonları reaktif dağlama veya yüzey iyileştirme amaçlarıyla kullanılabilirler.

Atomar yoğunlaştırma prosesleriyle elde edilen kaplamaların özellikleri proses parametrelerine çok bağlı bir değişim gösterebilmektedir. Bu nedenle proses değişkenlerinin kaplama özellikleri üzerinde oynadığı rolü anlamak amacıyla film oluşma işlemini değerlendirmek gerekmektedir.

Kaplama oluşma aşamaları (a) yüzeyin hazırlanması, (b) ad-atomların yoğunlaşması ve çekirdeklenmesi, (c) ara yüzey oluşumu, (d) kaplama büyümesi ve kimi durumlarda, (e) kaplama sonrası işlemlerden oluşmaktadır.

Yüzeyin hazırlanması aşaması yeterli işlenme, kararlılık ve etkinlik elde etmek amacıyla yüzeyde yapılan işlemler olarak tanımlanabilmektedir. Yüzey hazırlama işlemleri (a) yüzeyin temizlenmesi, (b) yüzey kimyasının iyileştirilmesi, (c) yüzeyin morfolojisinin ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi, (d) çekirdek bölgelerinin yaratılması, (e) çekirdeklenmeyi arttırıcı maddelerin eklenmesi ya da (f) yüzeyi daha reaktif yapmak amacıyla yüzeyin aktive edilmesi şeklinde yapılabilmektedir.

Yüzeyin temizlenmesi yüzeyde yoğunlaşmaya başlayan tabakanın altlık malzemenin atomlarıyla temas etmesine imkan verir. Plazma parçacıkları veya plazmadan ivmelendirilen iyonlar altlık yüzeyinde sıçratmaya sebep olarak veya uçucu parçacıklar oluşturarak (O, Cl, F) yüzeyin temizlenmesine sebep olabilirler. Plazma oluşumu ya da yüzeyin bombardımanı yüzeyde belirli bir kristal yönelmesi oluşturmak ve yüzeyi aktive etmek amacıyla da kullanılabilir. Yüzey bileşimini değiştirmek amacıyla bombardıman kullanılmasına, karbür yüzeylerinin hidrojen iyonu ile bombardımanı sonucu karbür yüzeyinde kabul edilebilecek bir derinlikte karbon azalmasının oluşması bir örnek olarak verilebilir.

Yüzeye yönelen ve buraya yapışan bir ad-atom çekirdek oluşumuna katılmadan veya daha evvel oluşmuş bir taneye katılmadan evvel belirli bir miktar yüzeyde yayınabilir. Altlık yüzeyinde ad-atomların çekirdek oluşturma yoğunluğu ve ara yüzey temas alanı ara yüzey boşluk oluşumunda belirleyici bir role sahiptir. Genel olarak arzulanan, nitelikli bir film tabakası oluşması için yüksek çekirdeklenme yoğunluğunun oluşmasıdır. Çekirdeklenme yoğunluğu ad-atomların kinetik enerjisine ve yüzeydeki hareketliliğine, yüzey malzemesi ile kimyasal reaksiyonuna, difüzyonuna ve mevcut çekirdeklenme bölgeleriyle etkileşimine bağlıdır. Plazma ve yüksek enerjili bir bombardıman (a) ad-atomların yüzey hareketliliklerini arttırabilir, (b) yüzeyde ısınmaya sebep olarak, yüzey kusurları oluşturarak ya da yüzey kimyasını değiştirerek kimyasal reaksiyon oluşumunu veya difüzyonu teşvik edebilir, veya (c) kafes kusurları oluşturarak, aktive olmuş parçacıkların yüzeyden ayrılmasını sağlayarak, enerjik parçacıkların altlık yapısına girmesine sebep olarak, elektrik yüklü bölgelerin oluşumuna sebep olarak çekirdeklenme bölgeleri oluşturabilir.

Reaktif film kaplama işlemlerinde yoğunlaşma esnasında iyon bombardımanının olmaması durumunda reaksiyonların oluşma hızı reaktif gaz parçacıklarının kimyasal aktifliklerine, sıcaklığa, reaksiyonun oluşum kademelerine ayrıca sistem geometrisine, proses parametrelerine ve nispi yüzey alanına bağlıdır. Yoğunlaşma esnasında plazmanın ve dolayısıyla bir bombardımanın varlığının olması durumunda reaktif parçacıkların aktive edilmesi ve enerjilerinin yükseltilmesiyle yüzeydeki kimyasal reaksiyonların hızı arttırılabilmektedir.

Altlık malzeme yüzeyine ve büyümekte olan kaplamaya iyon bombardımanı uygulayabilmek için çeşitli yollar mevcuttur. Bunlardan en yaygın olanı plazma içerisinde daldırılmış olan altlık malzemelere DC veya yüksek frekanslı bir gerilim uygulamaktır. Bu şekilde plazmadaki enerjik parçacıklar altlığa doğru çekilmekte ve ivmelendirilmektedir. Bunun dışında, ayrı bir kaynaktan (iyon tabancası) iyonlaşma sağlayıp bu iyonların vakum ortamında altlığa doğru gönderilmesi de bir yoldur. Örneğin bu ikinci yol IBAD tekniğinde kullanılmaktadır. Bir başka yol sıçratma işleminde hedefe kısa süreli negatif potansiyel uygulayarak iyonların altlığa doğru itilerek ivmelendirilmesidir. Bu yöntemlerin dışında az da olsa kullanılan bir kaç teknik daha vardır. Sayılan yöntemlerin tümünde iyon bombardımanının elde edilmesine bağlı olmaksızın kaplama özellikleri açısından aynı etkiler elde edilmektedir.

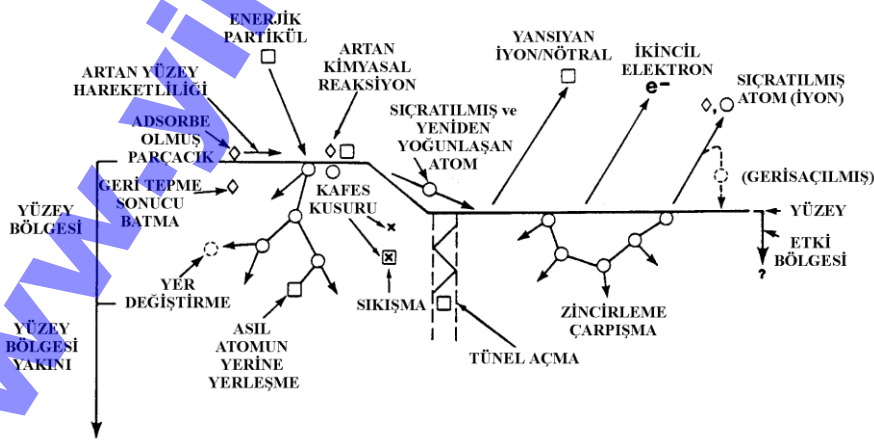
İyon bombardımanı eldesinin en kolay yollarından birisi kolaylıkla iyonlaşabilen argon gibi asal bir çalışma gazının plazma içinde iyonlaştırılarak yüzey bombardımanında kullanılmasıdır. Kimi buharlaştırma tekniklerinde yoğunlaşmakta olan kaplamanın bombardımanı için buhar faza geçirilen film malzemesinin iyonlarından da

yararlanılmaktadır. Bu yöntemlerde yoğunlaşmakta olan film yabancı bir iyon yerine kaplamayı oluşturan bileşenlerin iyonlarıyla bombardıman edildiğinden büyümekte olan kaplama içine yabancı parçacıkların sıkışması önlenmiş olur. Bu tarz iyon bombardımanları özellikle ark yoluyla buharlaştırmanın yapıldığı uygulamalar için geçerlidir, çünkü bu yöntemlerde oluşan buhar faz yüksek derecede iyonize olmaktadır. Kaplamanın yoğunlaşan bileşeni yerine reaktif gaz bileşeninin iyonlarından da iyon bombardımanında yararlanması mümkündür. Örneğin azotun iyonlaştırılmasıyla bu reaktif gazın iyonundan bombardımanda yararlanılabilmektedir. Reaktif gazın iyonlaştırılması için konvansiyonel yöntemlerdeki plazmalardan yararlanması en yaygın yoldur.

7.2. Bombardımanın Yüze ve Kaplama Büyümesine Etkileri

Altlık yüzeyinin ve büyüyen kaplamanın bombardımanında yararlanan enerjik parçacıkların fiziksel etkileri parçacık kütlesi, akısı ve enerjisi ile bağlantılıdır. Ayrıca yüze ye yoğunlaşan parçacıklar ve yüze ye yapışmış olan parçacıklar gibi enerjik olmayan parçacıkların da önemli bir rolü vardır. Çoğu durumda yukarıda sözü geçen parçacıkların akımlarının dışarıdan güdümü ve ayarlanması yoğunlaştırma işlem parametreleri ile sağlanabilmektedir.

Şekil 7.1'de yüze yi döven enerjik parçacıkların yüze yde ve yüze y altı bölgelerde meydana getirebileceği durumlar toplu olarak gösterilmektedir. Bombardıman sonucu malzemenin yüze yinde meydana gelebilecek bu oluşumlar aşağıdaki gibi özetlenebilir: (a) yüze ye zayıf bağlı parçacıkların yüze yden kopartılarak yeniden ortama geçmesi, (b) yüze yden ikincil elektron saçılması, (c) yüksek enerjili parçacıkların enerjik nötraller olarak geri sekmesi, (d) yüze ye çarpan parçacıkların sıçratma yoluyla yüze yden madde kopartması (fiziksel sıçratma), (e) yüze yden sıçrayan parçacıkların gaz fazda enerjik parçacıklarla çarpışarak yeniden yüze ye geri dönmesi ve yüze ye tutunması, (f) ad-atomların yüze ydeki hareketliliklerinin artırılması, (g) ad-atomların yüze ydeki diğer atomlarla kimyasal tepkime yeteneğinin yükseltilmesi (reaktif kaplama yöntemleri).



Şekil 7.1 Yüze yin enerjik parçacıklarla bombardımanı sırasında ortaya çıkabilecek oluşumların şematik tanımları.

Yüzeyin hemen alt bölgesinde ortaya çıkabilecek olan oluşumlara: (a) Bombardıman parçacığının ana kütlede bir atomun yerini alması (implantasyon), (b) Zincirleme çarpışmaların malzemenin kafeslerinde boyutsal bozulmaya sebep olması (distorsiyon) ve kafes hatalarına yol açması, (c) Yüzey parçacıklarının çarpışma enerjisiyle yüzey altı bölgelere girerek yerleşmeleri, (d) Hareketli parçacıkların kafes hatalarınca yakalanması ve buralara yerleşmesi ve (e) Parçacıkların kinetik enerjilerinin büyük bir bölümünün ısı enerjisine dönüşmesi, olarak özetlenebilir. Bu oluşumların hepsi enerjik parçacıkların tünel açma etkisiyle yüzeyden derinlere dalması sonucu yüzeyden derindeki bölgelerde de oluşabilmektedir.

Yüzeye zayıf bağlı parçacıkların yeniden kopartılması işlemi özellikle plazma ile dağlama işlemleri için önemli olan ve yoğunlaşan kaplamaya bulaşan kalıntıları azaltmak amacıyla kullanılabilir. Bu oluşum aynı zamanda reaktif yoğunlaşmalarda tepkimeye girmemiş parçacıkların yüzeyden uzaklaştırılmasına da yarayabilir ve stokiometrik kaplamaların elde edilmesine yardımcı olabilir.

Enerjik parçacıklarla bombardıman edilen yüzeylerden ortama ikincil elektron salımı da gerçekleşmektedir. Bu ikincil elektronlar negatif gerilim nedeniyle katottan uzaklaşacak şekilde ivmelenirler. DC Diyot Plazma düzeneklerinde plazmanın sürekliliği açısından bu elektronların üretilmesi önemlidir. Bu elektronlar altlık yüzeyinde ortaya çıkacak kimyasal reaksiyonlarda da önemli bir rol oynayabilmektedir.

Bir yüzeyden fiziksel olarak madde sıçratılması yüzeyde bir tekstür oluşumuna ve pürüzlü bir yüzey oluşumuna sebep olabilmektedir. Bazı kristalografik düzlemlerin tercihli olarak yüksek sıçratma verimine sahip olması bu tür kristallerin diğerlerine kıyasla hızlı olarak azalmasına sebep olmaktadır. Bu yolla ortaya çıkan farklı aşınma Sıçratma yoluyla dağlama işleminin temelini oluşturmaktadır. Tercihli sıçratma aynı zamanda alaşım ve bileşim şeklindeki yüzeylerde kimyasal bileşimin de değişimine sebep olabilmektedir.

Yüzeyin bombardımanında reaktif parçacıkların kullanılmasıyla yüzeyin dağlanması da söz konusu olabilmektedir (reaktif iyon dağlaması, kimyasal sıçratma). Bunun için ortaya çıkan kimyasal parçacıkların uçucu olması gerekmektedir. Eğer yüzeyde oluşan kimyasal parçacık uçucu değilse yüzey bir başka kimyasal bileşime dönüştürülmüş olmaktadır. Bu duruma plazma nitrasyon ve plazma anotlama işlemleri örnek olarak verilebilir. Bir kimyasal oluşumla birlikte eş zamanlı olarak gerçekleştirilen bombardıman işlemi yüzeydeki kimyasal reaksiyonların verimini yükseltebilmektedir. Ancak bu iyileşmenin sebepleri tam olarak anlaşılamamıştır.

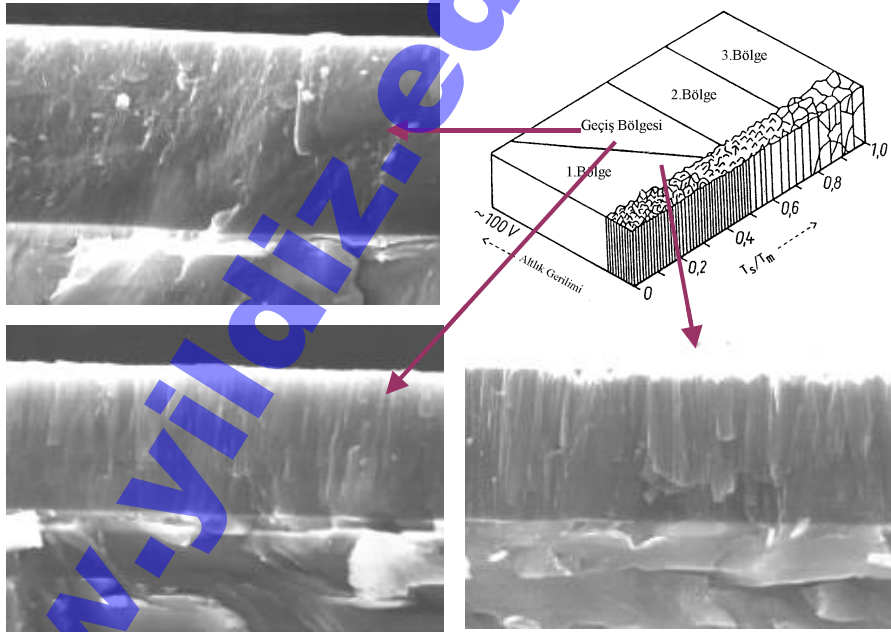
Enerjik bombardıman sonucunda yüzeyde kafes hatalarının ortaya çıkması da olağan bir sonuçtur. Yarı iletken yüzeylerinde bu tür hatalı bölgelerden bir ara yüzey oluşturulduğunda elektron kapanı rolü üstlenebilirler. Bu nedenle yarı iletken üretiminde yüzey hazırlama ve kaplama işlemlerinde bu tür hataların oluşumundan kaçınılması gereklidir.

Bombardıman sonucunda bombardımanda kullanılan parçacıkların yüzeye implantasyonu yüzey ile iç kısımlar arasındaki konsantrasyon farkını artırarak hareketli parçacıkların iç kısımlara difüzyonunu artırabilmektedir.

7.3. Bombardımanın Kaplama Özelliklerine Etkileri

7.3.1. Kaplama Morfolojisi

Yüzeyde yoğunlaşan tabakaların bombardıman ile geri sıçratılması ve bunların yeniden yüzeye yoğunlaşması, çekirdeklenme yoğunluğunun artması, ad-atomların yüzey hareketliliklerinin artması düşük sıcaklıklarda yapılan yoğunlaştırma işlemlerinde karşılaşılan kolonsu kaplama morfolojisinin bozulması ve yoğunlaştırılması için önemli olabilmektedir. Şekil 7.2’de 300 °C’de yoğunlaştırulan TiN kaplamalarda altlık gerilimi uygulanarak elde edilen iyon bombardımanı sonucu kaplama morfolojisinin nasıl değiştiği görülmektedir [7.1]. Dışarıdan destekli bir bombardıman söz konusu olmadığında kaba bir kolonsu yapı gösteren kaplama Thornton diyagramında 1Bölge morfolojisinde yoğunlaşırken iyon bombardımanı ile kolonsu yapı sıklaşmakta ve kolon boyutları azalmaktadır. Elde edilen bu morfoloji söz konusu diyagramda Geçiş Bölgesi yapısına uygun bir yapıdır. Bombardıman kaplama içindeki kılcal boşlukların ve kaplama porozitesinin azalmasına yardımcı olarak, yüzeyin kaplama tarafından daha iyi bir şekilde örtülmesini sağlamaktadır. Morfolojideki tüm bu iyileşmeler kaplama özelliklerinde daha iyi korozyondan korunma, yüksek sertlik, yüksek iletkenlik, düşük yüzey pürüzlülüğü gibi iyileşmelerle kendini göstermektedir. Buna karşın bombardımanda kullanılan asal gaz iyonlarının enerjilerinin aşırı yüksek olması halinde düşük sıcaklıklardaki kaplama işlemlerinde bu gazlar kaplama içerisine sıkışıp kalmakta ve kaplama özelliklerini olumsuz etkilemektedir.



Şekil 7.2 Altlık gerilimi sonucu elde edilen iyon bombardımanı ile TiN kaplama morfolojisinin değişimi ve bu morfolojilerin Messier diyagramındaki konumu.

7.3.2. Kafes Kusurları

Büyümekte olan kaplamaların veya yüzey filmlerinin enerjik parçacıklarla bombardımana maruz bırakılması yüksek oranda kafes kusurlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Bu oran

atomik olarak %1-20 arasında yer almaktadır. Yüzey ve yüzeye yakın bölgede artan kafes kusuru miktarı ad-atomlar için yeni çekirdeklenme bölgeleri oluşturarak, çekirdeklenme yoğunluğunu arttırabilmektedir. Kafes kusuru miktarının aşırı derecede artması kimi durumlarda çok ince taneli nanokristalin veya amorf bir yüzey tabakası ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.

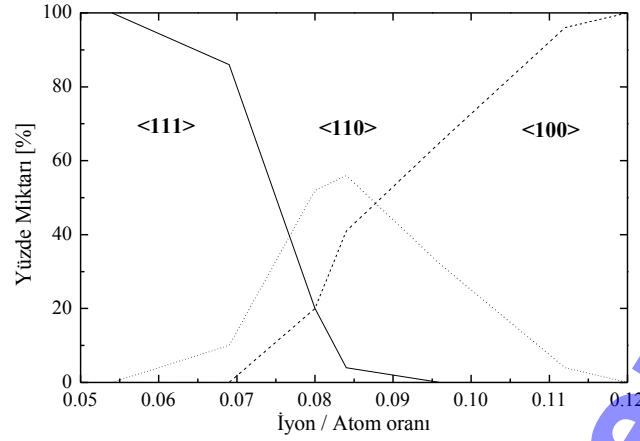
Yüksek kafes hatası yoğunluğu bu kaplamaların sertliklerinin normalin üzerinde olmasına sebep olmaktadır. Ancak bu şekilde elde edilen yüksek sertlik değerleri kaplamanın yüksek sıcaklıklarda çalışması halinde toparlanma ve rekristalizasyon etkileriyle düşüş göstermektedir.

7.3.3. Kristalografik Yönlenme

Enerjik iyon bombardımanı, yoğunlaşmakta olan malzemenin belirli kristalografik doğrultularda yönlenmesine de etki edebilmektedir. Genel olarak düşük sıcaklıklarda yapılan yoğunlaştırma işlemlerinde kaplama kristalleri atom yoğunluğu en yüksek düzlemleri altlık yüzeyine paralel olarak büyümeyi tercih etmektedir [7.2]. Buna en yaygın örnek NaCl tipi KYM kafes yapısına sahip TiC, TiN, ZrN vb sert kaplamalarda ortaya çıkan (111) teksturu gösterilebilir. Bu yapının oluşumuna gerekçe olarak termodinamik sebepler gösterilebildiği gibi kinetik esaslara dayanan açıklamalar da yapılmaktadır. Genel olarak benimsenen sebep, söz konusu kafes düzlemlerinin en düşük yüzey enerjili düzlem olması nedeniyle bu düzlemin yüzey olması halinde kristallerin serbest enerjilerinin minimum olmasıdır. Bu kabule göre düşük yüzey enerjisi nedeniyle (111) düzleminin altlığa paralel olduğu çekirdekler tercihli büyümekte diğerleri ise serbest enerjilerinin yüksek olması nedeniyle zamanla yok olmakta veya gelişimleri durmaktadır.

Enerjik iyon bombardımanının uygulandığı yoğunlaştırma işlemlerinde yukarıda bahsedilen tercihli büyüme mekanizmalarının değiştiği gözlemlenmiştir. Örneğin KYM sert kaplamalarda artan iyon bombardımanı ile (111) teksturundan kademeli olarak (100) tercihli yönlenmesine doğru bir geçiş vardır (Şekil 7.3). Bu yapı yüksek sıcaklıklarda da ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla oluşan yapının gelişiminde iyon bombardımanı ile artan difüzyon mekanizmalarının hakim olduğu söylenebilir. Ancak iyon bombardımanı ile ortaya çıkan tekstür yüksek sıcaklıkta ortaya çıkandan farklı özellikler göstermektedir [7.3]. Bu tür tekstür değişimlerini kinetik olarak açıklamaya çalışan kabuller de mevcuttur. Bunlara göre yüksek enerjili iyon bombardımanı ile birlikte en yoğun kafes düzlemleri bombardıman doğrultusuna paralel olarak yerleşim göstermektedir. Bu durum bombardımanda kullanılan parçacıkların bu tür tanelerde tünel açma etkisinin kolay olması nedeniyle söz konusu kristalografik yerleşimdeki tanelerde geri sıçrama etkisinin azalmasıyla açıklanabilmektedir. Aşırı enerjik parçacıklarla yapılan bombardımanda ise bu durum aşırı sayıda kusur ortaya çıkması ve bunların birleşmesi nedeniyle tanımlı zor bir kristal yapı oluşumuna doğru gitmektedir.

Benzeri tercihli büyüme oluşumları ve bunların iyon bombardımanı ile değişimleri HEX kafes yapısına sahip sert kaplamalarda da bilinmektedir. Her ne kadar iyon bombardımanının tercihli büyümeyi değiştirdiği bilinse de günümüze kadar sebepleri tam olarak ortaya konamamıştır.



Şekil 7.3 İyon bombardımanı şiddetine bağlı olarak kaplama içinde tercihli kristal oluşumu [7.4].

7.3.4. Kaplama Bünyesine Gaz Sıkışması

Yoğuşmakta olan bir yüzey filminin enerjik gaz parçacıklarıyla bombardımana tabi tutulması, enerjik gaz parçacıklarının kaplama içerisine sıkışıp kalması ile sonuçlanabilmektedir. Kaplama içinde sıkışabilecek gaz miktarı parçacıkların enerjilerine, altlık malzemenin sıcaklığına, kaplama malzemesine ve bombardımanda kullanılan parçacıkların türüne göre değişmektedir. Genel olarak düşük atom kütleli parçacıklarla yapılan bombardıman büyük atom kütleli parçacıklarla bombardımana kıyasla daha fazla gaz sıkışmasına sebep olmaktadır. Bombardımanda kullanılan gaz parçacıklarının kaplama içinde sıkışması artan enerjiyle artmakla birlikte, bombardımanın parçayı ısıtma etkisinin kendini gösterdiği durumlarda tekrar azalmaya başlamaktadır. Kimi durumlarda bombardıman yoluyla normalde katı halde çözülebilecek miktardan çok daha fazla gaz miktarı kaplama içinde sıkışıp kalabilmektedir. Buna ilginç bir örnek normalde altın içinde çözünürlüğü olmayan helyum ve hidrojenin %20 ile %40 arasında çözünebilmesi gösterilebilir. Bombardımana maruz kalan parçalardaki bu tür zoraki çözünürlüğün sebebinin yüksek orandaki kafes kusurlarının varlığı olabileceği öne sürülmektedir. Kafes kusurları hareketli gaz atomlarını kaparak enerjilerini düşürebilmektedir. Gaz sıkışmasının çok yüksek oranlarda olduğu durumlarda gaz kaplama içindeki boşluklarda açığa çıkacaktır. Kaplama içindeki gaz sıkışması, bombardımanda kullanılan parçacıkların enerjileri azaltılarak (ör. <math><100\text{eV}</math>), altlık malzemesinin sıcaklığı yükseltilerek ya da atom ağırlığı fazla olan parçacıklarla (Kr, Xe, Hg) yüzeyi bombardımana maruz bırakarak azaltılabilir.

7.3.5. İç Gerilmeler

Yoğuşurma yoluyla yüzeye biriktirilen tüm kaplamalarda kaçınılmaz olarak iç gerilmeler mevcuttur. Bu iç gerilmeler altlıkta oluşan zıt işaretli gerilmelerle dengelenmektedir. Kaplama üzerine etkiyen iç gerilmelerin çeki veya bası şeklinde olması kaplama türü, yoğuşurma parametreleri, altlık malzemesi gibi çok sayıda parametreye bağlıdır. Kimi durumlarda bu iç gerilmelerin büyüklükleri malzemenin dayanım sınırlarını aşarak kaplamada hasarlara yol açabilecek noktaya gelebilmektedir. Oluşan iç gerilmelerin sebeplerinden biri altlık ve

kaplamanın farklı genleşme katsayılarıdır. Kaplamanın yoğuşması sırasında meydana gelen büyüme gerilmelerinin sebepleri ise tam olarak anlaşılamamıştır.

Genel olarak vakumda yoğuşturulan ve sıçratma teknikleriyle nispeten yüksek basınçlarda yoğuşturulan kaplamalarda çeki gerilmeleri oluşumu gözlenmiştir. Buna karşın düşük basınçlardaki sıçratma işlemlerinde ve iyon kaplama proseslerinde iyon bombardımanı yüksek derecede bası iç gerilmelerine sebep olmaktadır. Buharlaştırma yoluyla elde edilen kaplamalarda yoğuşmayla eş zamanlı yapılan bombardıman işlemleri çeki gerilmelerinin bası gerilmelerine dönüşümünün yüzeye yoğuşan kaplama atomları ile yüzeyi bombardıman eden parçacıkların oranına yakından bağlı olduğunu göstermiştir.

7.3.6. Yapışma

Yoğuşturulan bir kaplamanın altlık yüzeyi üzerindeki performansı kaplama sisteminin maruz kaldığı yükleme koşullarına bağlıdır. Kaplama işlemi öncesi ve yoğuşturmanın başlangıç aşamasında yapılan enerjik parçacıklarla bombardıman işlemi kaplamanın altlığa yapışmasını değişik mekanizmaları etkin hale getirerek arttırabilmektedir. Bu mekanizmalardan bazıları aşağıdaki gibidir: (a) yüzey üzerindeki istenmeyen tabakaların uzaklaştırılması; (b) yüzey kimyasının değiştirilmesi; (c) mikroskobik yüzey pürüzlülüğünün arttırılması; (d) çekirdeklenme bölgeleri oluşumuna sebep olarak çekirdeklenme yoğunluğunun arttırılması; (e) ad-atomların hareketliliğinin arttırılması; (f) ara yüzey boşluklarının azaltılması; (g) yüzey bölgesinde ısınmaya sebep olarak reaksiyon ve difüzyonların teşvik edilmesi. Kaplamanın yapışma özelliği gaz parçacıklarının yüzeye difüzyonu ve çökme nedeniyle olumsuz etkilenmektedir. Kaplama iç gerilmeleri de yapışma özelliklerini olumsuz olarak etkileyebilen bir başka faktördür. Bu iç gerilmelerin sebepleri altlık ve kaplamanın farklı ısıl genleşme katsayıları olabileceği gibi, kaplama yoğuşmasında ortaya çıkan büyüme gerilmeleri de olabilmektedir.

7.3.7. Sertlik

İyon bombardımanı sonucu kaplamaların sertliklerindeki artış iyon bombardımanının bilinen en önemli etkilerindedir. Genel olarak düşük sıcaklıklarda yapılan kaplama işlemlerinde kaplama morfolojisinin 1.Bölge yapısından geçiş bölgesi yapısına ya da 2.Bölge yapısına geçişle birlikte kaplamanın yanal dayancı arttığından sertliğinde artış gözlenmektedir. Ayrıca iyon bombardımanı ile birlikte (a) Tane boyutunun küçülmesi, (b) Bası iç gerilmelerinin yükselmesi ve (c) Kaplama içindeki kafes kusurlarının artması gibi sebeplerden dolayı da kaplamaların sertliklerinde artışlar olduğu bilinmektedir.

Kaynakça

- [2.1] D.V. Rigney, "Surface Cleaning, Finishing and Coating" ASM Handbook, W.G. Wood (ed), p. 387.
- [2.2] R.J. Goldston, P.H. Rutherford, "Introduction to Plasma Physics", IOP Publishing Ltd. Bristol 1995 p. 10.
- [2.3] K.-U. Riemann, "Hartstoffsichten zur Verschleissminderung" H.Fishmeister, H.Jehn (ed), DGM Oberursel 1987 p. 113.
- [2.4] B. Rother, J. Vetter, "Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoff-sichten", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992 p. 22.
- [3.1] A. Hara, "Surface Modification Technologies VII", T.S. Sudarshan, K. Ishizaki, M. Takata, K. Kamata (ed), 1994 p. 266.
- [3.2] H. Van den Berg, U. König, "Moderne Beschichtungsverfahren", H.-D. Steffens, W. Brandl (ed), Informationsgesellschaft Verlag, Dortmund, 1992 p. 229.
- [3.3] R.F. Bunshah, "Friction, Lubrication and Wear Technology", ASM Handbook V18, P.J. Blau (ed), p. 840.
- [4.1] Y. Pauleau, "Advanced Techniques for Surface Engineering", W. Gissler, H. Jehn (ed.), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1992 p. 135.
- [4.2] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Thin Solid Films 226 (1993) 196.
- [4.3] D.V. Rigney, "Surface Cleaning, Finishing and Coating" ASM Handbook, W.G. Wood (ed) p. 387.
- [4.4] E. Moll, "Advanced Techniques for Surface Engineering", W. Gissler, H. Jehn (ed.), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1992 p. 181.
- [4.5] K. Reichel, "Moderne Beschichtungsverfahren", H.-D. Steffens, W. Brandl (ed), Informationsgesellschaft Verlag, Dortmund, 1992 p. 271.
- [4.6] G.D. Magnuson, C.E. Carlston, J. Appl. Phys. 34 (1963) 3267.
- [4.7] I. Ivanov, P. Kazansky, L. Hultman, I. Petrov, J.E. Sundgren, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 314.
- [5.1] B. Rother, J. Vetter, "Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoff-sichten", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992, p. 22-30.
- [5.2] D. Walton, J. Chem. Phys. 37 (10) (1962) 2182.
- [5.3] H. Jehn, "Hartstoffsichten zur Verschleißminderung", H. Fischmeister, H. Jehn (ed), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1987, p. 45-70.

- [5.4] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Handbücken, Rep. Prog. Phys. 47 (1984) 399.
- [5.5] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Phys. Met. Metallogr. 28 (4) (1969) 83.
- [5.6] J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 11 (4) (1974) 666.
- [5.7] R.D. Bland, G.J. Kominiak, D.M. Mattox, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 671.
- [5.8] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, J. Vac. Sci. Technol. A2 (2) (1984) 500.
- [5.9] A. van der Drift, Philips Res. Rep. 22 (1967) 267.
- [6.1] H. Jehn, B. Rother, "Diagnostics and Applications of Thin Films" IOP Publishing Ltd., Chlum u Trebone, 1992 p. 207.
- [6.2] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger, Mat-wiss. u. Werkstofftech. 28 (1997) 59.
- [6.3] W. Schatt, "Pulvermetallurgie Sinter und Verbundwerkstoffe", Dt.Verl. für Grundstoffind., Leipzig 1988 p. 485.
- [6.4] J.J. Gilman, J. Appl. Phys. 41 (1970) 1664.
- [6.5] H. Holleck, "Hartstoffschichten zur Verschleißminderung", H. Fischmeister, H. Jehn (ed), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1987 p. 25-43.
- [6.6] O. Knotek, F. Löffler, Le Vide, les Couches Minces-Supplement, 259 (1991) 211.
- [6.7] H. Jehn, S. Hofmann, W.-D. Münz, Metall 7 (1988) 658.
- [6.8] S. Gulizia, M.Z. Jahedi, E.D. Doyle, Surf. Coat. Technol. 140 (2001) 200.
- [6.9] E. Keleşoğlu, C. Mitterer, M. Ürgen, Surf. Coat. Technol. 160 (2002) 82.
- [7.1] E. Keleşoğlu, Doktora Tezi, Montanuniversitaet Leoben Avusturya, 1998.
- [7.2] J.-E. Sundgren, Thin Solid Films, 128 (1985) 21.
- [7.3] E. Keleşoğlu, C. Mitterer, Berg- und Hüttenmaennische Monatshefte, 147 (2002) 159.
- [7.4] L. Alberts, R. Leutenecker, G.K. Wolf, Surf. Coat. Technol., 84 (1996) 443.

Kitaptaki Terimlerin İngilizce ve Almancaları

Akış hızı	Flow rate	Flußrate
Akkor katot	Hot filament	Glühkathode
Altlık	Substrate	Substrat
Altlık gerilimi	Bias	Bias
Altlık tutucu	Substrate holder	Substrathalter
Ara yüzey	Interface	Grenzfläche
Ark	Arc	Lichtbogen
Aşınmaya dayanıklı kaplama	Wear resistive coating	verschleißmindernde Schicht
Borür	Boride	Borid
Boşaltma basıncı	Base pressure	Vorpumpendruck
Bölge Modeli	Zone model	Zonenmodell
Buhar doyma basıncı	Saturation vapor pressure	Sättigungsdampfdruck
Buhar kaynağı	Vapor source	Verdampfungsquelle
Buhar kaynağı	Evaporant	Verdampfer
Buharlaşma hızı	Evaporation rate	Verdampfungsrate
Buharlaştırma	Evaporation	Bedampfung
Büyüme düzlemi	Habit plane	Habitusebene
Büyüme hızı	Growth rate	Wachstumsrate
Çalışma basıncı	Process pressure	Arbeitsdruck
Çalışma gazı	Working gas	Arbeitsgas
Çekirdek	Nuclei	Keim
Çekirdeklenme	Nucleation	Keimbildung
Çok katlı kaplama	Multilayer coating	Mehrlagenschicht
Dengesiz Manyetik alanda sıçratma	Unbalanced magnetron sputtering	unbalancierte Kathodenzerstäubung
Difüzyon pompası	Diffusion pump	Diffusionspumpe
Diyot	Diode	Diode
Elektriksel boşalma	Discharge	elektrische Entladung
Elmas benzeri karbon	Diamond like carbon (DLC)	Diamantähnlicher Kohlenstoff
Fiziksel buhar yoğunlaştırma	Physical vapor deposition	physikalische Dampfabscheidung
Geçiş bölgesi yapısı	Transition zone structure	Übergangszonenstruktur
Gradyanlı kaplama	Gradient coating	Gradientschicht
Güdümlü ark	Steered arc	gesteuerter Lichtbogen
Hedef	Target	Target
İşıltılı boşalma	Glow discharge	Glimmentladung
Izgara anot	Grid anode	Gitteranode
İyon bombardmanı	Ion Bombardment	Ionenbombardement
İyon huzmesi	Ion Beam	Ionenstrahlung
İyon kaplama	Ion plating	Ionenplattieren
İyon tabancası	Ion gun	Ionenkanone
İyonlaşma	Ionization	Ionisation
Kalkan	Shield	Schild
Kamara	Recipient (chamber)	Rezipient (Kammer)
Kaplama	Coating	Schicht
Kaplama hızı	Deposition rate	Abscheidungsrate

Karanlık boşalma	Dark discharge	Dunkelentladung
Kararlı Plazma	Stabile (Self-sustaining) Plasma	stabiles (Selbständiges) Plasma
Karbür	Carbide	Karbid
Karma yöntem	Hybrid process	Hybridverfahren
Katodik noktasal ark	Cathodic spot arc	Katodenbrennfleckbogen
Katot düşüşü	Cathodic fall	Katodenfall
Kimyasal buhar yoğuşturma	Chemical vapor deposition	chemische Dampfabscheidung
Kolonsu yapı	Columnar structure	stengeliges Gefüge
Kristal	Crystal	Kristall
Madde akışı	Flux	Materialfluß
Manyetik alanda sıçratma	Magnetron sputtering	Kathodenzerstäubung
Mıknatıslı katot	Magnetron cathode	Magnetkathode
Mikrodalga plazma	Microwave plasma	Mikrowellenplasma
Mikroyapı	Microstructure	Mikrostruktur
Morfoloji	Morphology	Morphologie
Namlu katot	Hollow cathode	Hohlkathode
Nitrür	Nitride	Nitrid
Ön vakum	Pre vacuum	Vorvakuum
Özgül direnç	Resistivity	spezifischer elektrischer Widerstand
Paletli pompa	Rotary pump	Drehschieberpumpe
Perde (kepenk)	Shutter	Deckung
Perdeleme	Screening	Abschirmung
Plazma dağlama	Plasma etching	Plasmaätzung
Plazma destekli	Plasma assisted	plasmagestützt
Plazma destekli CVD	Plasma assisted CVD	Plasmagestützte CVD
Plazmayla parçalanma	Plasma decomposition	Plasmadecomposition
Pota	Crucible	Tiegel
Reaktif kaplama	Reactive deposition	Reaktivabscheidung
Sert kaplama	Hard coating	Hartstoffschicht
Sıçratma	Sputtering	Zerstäubung (Sputtern)
Sıçratma gazı	Sputtering gas	Sputterngas
Sıçratma verimi	Sputtering yield	Zerstäubungsertrag
Sıvı halkalı pompa	Fluid ring pump	Flüssigkeitsringpumpe
Tane	Grain	Korn
Tane kaynaşması	Coalescence	Kornvereinigung
Taşıyıcı gaz	Carrier Gas	Fördergas
Tercihli büyüme	Preferential growth	bevorzugtes Wachstum
Termiyonik (Isıl iyonlaşma)	Thermionic	thermionisch
Toprak, şase	Ground	Masse
Turbomoleküler pompa	Turbomolecular pump	Turbomolekularpumpe
Yapışma	Adhesion	Haftung
Yoğuşan bileşen	Condensing component	kondensierender Teil
Yoğuşma hızı	Deposition rate	Abscheidungsrate
Yoğuşturma	Deposition	Abscheidung
Yüksek frekans	High frequency	Hochfrequenz
Yüzey	Surface	Oberfläche

Dizin

A

- Adacık büyümesi 76
- Ad-atom 73,112
- Adsorpsiyon enerjisi 36,75
- Akkor katot 17,40,44,61,68
- Ara yüzey fazı 100
- ARE 43
 - , biaslı 44
- Ark 18
 - , düşük gerilim 45
 - , güdümlü 50,51
 - , katodik 48
 - , termiyonik 45

B

- Buhar doyma basıncı 34
- Buharlaşma 8,28,33
- Buharlaşma entropisi 34
- Buharlaşma hızı 34,37
- Buharlaşma ısısı 34,71
- Buharlaşma katsayısı 35
- Buharlaşma kinetiği 35
- Buharlaşma termodinamiği 33
- Buharlaştırma, aktive edilmiş 43
 - , elektron huzmesiyle 31
 - , ısıtarak 40,41
 - , reaktif 42
 - , reaktif olmayan 41
- Buharlaştırma donanımları 39
- Buharlaştırma kaynağı 42

C

- Clapeyron Eşitliği 33
- Clasius-Clapeyron Eşitliği 34
- CVD 21
 - , plazma destekli 28

Ç

- Çarpma sıklığı 34,36
- Çekirdek büyümesi 73,79
- Çekirdek yoğunluğu 75,79
- Çekirdeklenme 71,73,77,80

D

- Dağlama 45,68,112,115
- Dalıcı çarpışma 55
- Difüzyon katsayısı 75
- Droplet 51,85

E

- Elektriksel boşalma 14
 - , ışıltılı 15
 - , karanlık 15
 - , kararlı 16
 - , kararsız 16
- Elektron huzmesi 31,40
- Elektron tabancası 40
- Eşik enerji seviyesi 54

F

- Frank van der Merwe Modeli 75,79

G

- Geçiş Bölgesi 83,116
- Gölgeleme 28,83
- Grafitleşme 67

H

- Hedef 32,45,48,53,59
 - , mıknatıslı 63

I

- IBAD 51,52,113
- İşıltılı boşalma 17,43,53

İ

- i-C 67
- İç gerilmeler 118
- İyon akım şiddeti 56
- İyon bombardımanı 73,86,112
- İyon huzmesi 51
- İyon kaplama 32,44,80
- İyon tabancası 52,113
- İyonlaşma 14
- İyonlaşma kesiti 15

J

- Joule etkisi 41,61

K

- Kaplama
 - , çok bileşenli 103
 - , çok fazlı 103
 - , çok katlı 29,99,110
 - , gradyanlı 102
- Kaplama büyümesi 80,81,90,112,114
- Kaplama kamarası 9,13,23,27,29,40,43
- Kaplama morfolojisi 44,81,84,90,116
- Klorürler 22,28
- Koherent arayüzey 100

Kristalografik yönlenme 117
Kritik çekirdek çapı 73,76
Kuasinötr 19

L

Laminer akış 86,26

M

Messier Modeli 86,116
Mikrodalga plazma 69
Mikrodroplet 51
Moleküler akış 9
Movchan-Demchishin Modeli 81,90

N

Namlu katot 47,51

P

Plazma 6,14
-, darbeli 28
-, DC 20,67
-, izotermik 19
Plazma optik separatör 51
Plazmayla parçalanma 33,66,67,69
Pompa, ana 13
-, difüzyon 11,31
-, paletli 10
-, ön 10
-, roots 10
-, sıvı halkalı 10,28
-, turbomoleküler 12,13

PVD 31

R

Reaktif gaz 9,42,66,112
Reaktör, sıcak çeperli 27
-, soğuk çeperli 27

S

Serbest yol 7,10,35,61
Sert malzemeler 92
-, iyonik 92
-, kovalent 93
-, metalik 4,91,93

Sertlik 91,119

Sıçratma 53

- , ardışık 100
- , diyot 60
- , eş zamanlı 103
- , manyetik alanda 62
- , reaktif 65,106
- , triyot 61
- , yüksek frekanslı 64

Sıçratma gazı 66

Sıçratma mekanizması 53,55,73

Sıçratma verimi 55

Stranski-Krastanov Modeli 76,79

T

Tabaka büyümesi 75,79

Taşıyıcı gaz 11,67

Tekli çarpışma 55

Thornton Modeli 83

V

Vakum 6

- , çok yüksek 10
- , kaba 10
- , orta 10
- , yüksek, 10

Vakum pompası 9,13,36

Valans elektron konsantrasyonu 104

Volmer Weber Modeli 76,79

Y

Yapışma 119

Yoğuşma 25,71

Yoğuşturma, fiziksel buhar 31

- , kimyasal buhar 21

Yüksek frekans 20,64,69

Yüze difüzyonu 78,81

Yüzey pürüzlülüğü 81,84,85,98,116,118

Z

Zincirleme çarpışma 55,115