

**Mo-N KAPLAMALARIN
ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. M. Kürşat KAZMANLI
(F.694.D.013)

100708

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Kasım 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Aralık 1999

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

ARALIK 1999

ÖNSÖZ

Hem tez çalışmam boyunca hem de diğer çalışmalarda eleştiri, öneri ve yardımlarını esirgemedi bana çokşey öğretmiş olan değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Dünya çapında sayılabilecek, malzeme ve yüzey karakterizasyonu yapabilmeye imkanı sunan, bir çok karakterizasyon cihazının bir arada bulunduğu, modern bir laboratuvarın kurulmasında etkin olan "NATO-TU Science for Stability" çerçevesinde yürütülen "İnce Film Kaplamalar" Projesi yürütücüsü değerli hocam Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a hem bu imkanları bizlere sunduğu hem de tezimin hazırlanması sırasında eleştiri ve önerileri için teşekkür ederim.

Gerek deneylerinin yapılışı gerekse tezin hazırlanışı aşamasında bana yardımlarıyla destek olan sevgili arkadaşım Met.Y.Müh. O. Levent ERYILMAZ'a, x-ışını çalışmalarında bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Met.Y.Müh. Uğur DEMİRLER'e, kimyasal analizlerde yardımlarını esirgemeyen Kim.Müh. Müberra ASLAN'a, Kim.Yük.Müh Kamerhan KIRLI'ya, Kim.Y.Müh Ayten GÖKGÖL'e ve Kim.Müh. Fatma TIRIŞ'a ve yardımını esirgemeyen diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın başında kısa bir süre de olsa beraber çalışma imkanı bulduğum, değerli bilgilerinden faydalandığım ve genç yaşta kaybettiğimiz kıymetli hocam Doç.Dr. Ahmet ALTMIŞOĞLU'nu saygıyla anmayı bir borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca gerek manevi gerekse maddi olarak yardım ve desteklerini esirgemeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

ARALIK, 1999

Met.Y.Müh. M. Kürşat KAZMANLI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
KISALTMALAR	V
TABLO LİSTESİ	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
SEMBOL LİSTESİ	XII
ÖZET	XIII
SUMMARY	XVIII
1. GİRİŞ	1
2. MO-N KAPLAMA SİSTEMİ	5
2.1 Mo-N Kaplama Sistemine Ait Fazlar	6
2.1.1 Tetragonal β ve Kübik γ -Mo ₂ N	8
2.1.2 Hegzagonal δ -MoN	11
2.1.3 B ₁ -kübik MoN	13
2.1.4 Tetragonal Mo ₁₆ N ₇	14
2.1.5 Mo-N fazlarının Genel Değerlendirilmesi	16
2.2 Kaplama Parametrelerinin Faz Oluşumuna Etkileri	17
2.2.1 N ₂ Gaz Basıncı	17
2.2.2 İyon Enerjileri	19
2.2.3 Sıcaklık	24
2.2.4 İyonların Yüzeye Geliş Açısı	27
2.2.5 Kaplama Parametrelerinin Bir Arada Değerlendirilmesi	28
3. MO-N KAPLAMALARIN POTANSİYEL UYGULAMA ALANLARI	29
3.1 Triboloji Uygulamaları	29
3.2 Elektrik-Elektronik Uygulamaları	32
3.3 Korozyon Uygulamaları	33
3.4 Katalitik Yüzey Olarak Kullanımı	35
4. İNCE FİLM BÜYÜME MORFOLOJİSİ	36
4.1 İnce Filmlerin Büyüme Morfoloji Modelleri	36
4.1.1 ZONE I	38
4.1.2 ZONE T	38
4.1.3 ZONE - II ve ZONE - III	40
5. ÇOK KATMANLI KAPLAMALAR	41
5.1 Süperlatis Malzemelerin Tanımı	42
5.2 Süperlatis Kaplamalar	42
5.2.1 Süperlatis Kaplama Oluşumunun Tayini	45
5.2.1.1 Yüksek Açılı X-Işınları Difraksiyonları	45
5.2.1.2 Düşük Açılı X-Işınları Difraksiyonları	46
5.2.1.3 Farklı Süperlatis Kaplamalar	47

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	50
6.1 Deneylerin Yapılışı	50
6.1.1 Kaplamaların Üretimi	50
6.1.1.1 Tek Katlı Kaplamalar	51
6.1.1.2 Çok Katlı Kaplamalar	53
6.1.2 Kaplamaların Karakterizasyonu	54
6.1.2.1 Mo-N Fazlarının Tayini	54
6.1.2.2 Kalınlık ve Sertlik Ölçümleri	57
6.1.2.3 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	58
6.1.2.4 Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini	59
6.1.2.5 Kaplama Porozite Tayini	59
6.1.2.6 Yapışma (Çizik Testi)	60
6.1.2.7 Aşınma Deneyleri	60
6.2 Deney Sonuçları ve İrdelemeler	62
6.2.1 Mo-N Fazlarının Tayini	62
6.2.1.1 Faz Kararlılık Bölgelerinin Belirlenmesi	67
6.2.1.2 Kaplama Koşullarının Kaplama Kristal Yapısına Etkileri	69
6.2.1.3 Kaplama Parametrelerinin Yönlenmeye Etkisi	73
6.2.1.4 Kaplama Morfolojisi ve Yönlenme İlişkisi	75
6.2.1.5 Kaplama Porozitesi Tayini	82
6.2.2 Karakterizasyon Çalışmaları	86
6.2.2.1 Kaplama Kalınlıkları	86
6.2.2.2 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri	87
6.2.2.3 Sertlik Deneyleri	88
6.2.2.4 Çizik Deneyleri	91
6.2.2.5 Aşınma Deneyleri	94
6.2.3 Hegzagonal δ -MoN / Kübik γ -Mo ₂ N Çok Katlı Kaplamasının Karakterizasyonu	97
6.3 Genel İrdelemeler	100
7. SONUÇLAR	105
KAYNAKLAR	108
EKLER	114
Ek - A : Şekiller	114
Ek - B : Tablolar	126
Ek - C : Formüller	131
Ek-C.1 Gauss Simülasyonunda Kullanılan Eğri ve Formüller	131
Ek-C.2 Ra, Aritmetik Ortalama Pürüzlülük Değeri (DIN 4768, ISO 4287/1)	132
Ek - D : Hesaplama Örnekleri	133
Ek-D.1 Cohen-Wagner Grafik Yöntemi	133
Ek-D.2 Cohen Prosedürü	135
ÖZGEÇMİŞ	136

KISALTMALAR

D.A.	: Doğru Akım
DKE	: Doymuş Kalomel Elektrot
DOS	: Density of State
DS	: Düşük Sıcaklık Kaplaması
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
FWHM	: Full Width at Half Maximum
HMT	: Hacim Merkezli Tetragonal
IBAD	: Ion Beam Assisted Deposition
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
R.F.	: Radyo Frekansı
RA-FBB	: Reaktif Ark-Fiziksel Buhar Biriktirme
SPH	: Sıkı Paket Hegzagonal
YHÇ	: Yüksek Hız Çelikleri
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
YS	: Yüksek Sıcaklık Kaplaması

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 MoN _x şeklinde verilen alt nitrürlerin azot stokiyometri (x) limitleri[22].	6
Tablo 2.2 Değişik kristal yapısına sahip molibden nitrür fazlarının farklı araştırmacılar tarafından bulunmuş latis parametreleri[22].	8
Tablo 2.3 Kübik γ -MoN bileşiğine ait Cu- α ışınlamıyla elde edilmiş standart x JCPDS-ICDD PDF-2 ışınlı paterni verileri.	10
Tablo 2.4 Tetragonal β -MoN bileşiğine ait Cu- α ışınlamıyla elde edilmiş standart JCPDS-ICDD PDF-2 x-ışınları paterni verileri.	11
Tablo 2.5 Hegzagonal δ -MoN bileşiğine ait Cu- α ışınlamıyla elde edilmiş standart JCPDS-ICDD PDF-2 x-ışını paterni verileri.	12
Tablo 2.6 Tetragonal Mo ₁₆ N ₇ bileşiğine ait Cu- α ışınlamıyla elde edilmiş standart JCPDS-ICDD PDF-2 x-ışını paterni verileri.	15
Tablo 2.7 Molibden nitrür film üzerine yapılmış olan azot iyon bombardımanının TRIM simülasyon sonuçları[2].	20
Tablo 5.1 Çeşitli nitrür ve metallere ait kayma modülleri[47].	48
Tablo 6.1 Hegzagonal, tetragonal ve kübik latisler için düzenlenmiş Eşitlik (6-2)'de kullanılan kristalografik sabitler[22].	56
Tablo 6.2 Kaplama sürecine ait N ₂ akışı (q) ve kaplama başlangıcı ve bitimindeki numune sıcaklık (T _{baş} -T _{son}) değerleri.	63
Tablo 6.3 Mo-N kaplamaların Cohen-Wagners yöntemi ve Cohen prosedürüne göre hesaplanan latis parametreleri.	65
Tablo 6.4 Ts>400°C kaplama sıcaklığında yapılan molibden nitrür kaplamaların kristal boyutları.	66
Tablo 6.5 Yüksek sıcaklık δ -MoN ve γ -Mo ₂ N kaplamalarıyla düşük sıcaklık δ -MoN ve γ -Mo ₂ N kaplamalarının "f" değerleri.	76
Tablo 6.6 Yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık kaplamalarının kaplama süresi ve kalınlıkları.	86
Tablo 6.7 Karakterizasyon numunelerine ait kaplama kalınlıkları.	86
Tablo 6.8 Karakterizasyon numunelerine ait yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri.	88
Tablo 6.9 Yüksek ve düşük sıcaklıklarda üretilen δ -MoN ve γ -Mo ₂ N kaplamaların kristal boyutları ve Ra yüzey pürüzlülük değerleri.	88
Tablo 6.10 Mo-N kaplamalara karşı 2 N, 7 N ve 15 N normal yüklerde sürtünen Al ₂ O ₃ toprakların aşınma oranı değerleri.	96
Tablo B.1 Yüksek sıcaklık kaplamalarına (Ts>400°C) ait x-ışınları paternlerinin Gauss simülasyonuna göre iterasyonla çözümlenmiş pik verileri.	126

Tablo B.2	Düşük sıcaklık kaplamalarına ($T_s < 400^\circ\text{C}$) ait x-ışınları paternlerinin Gauss simülasyonuna göre iterasyonla çözümlenmiş pik verileri.....	130
Tablo D.1	Kübik kristal yapılı yüksek sıcaklık $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ kaplamasının (0.4 Pa azot basıncı, -150 V bias voltajı) latis parametrelerinin hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu ($\lambda = 1.54056 \text{ Å}$).....	134
Tablo D.2	Hegzagonal kristal yapılı yüksek sıcaklık $\delta\text{-MoN}$ kaplamasının (1.9 Pa azot basıncı, -150 V bias voltajı) latis parametrelerinin hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu ($\lambda = 1.54056 \text{ Å}$).	135



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Mo-N sistemine ait ikili denge diyagramı[29]..... 7
Şekil 2.2	Mo ₂ N fazının oluşturan Mo ve N atomlarının (a) tetragonal ve (b) kübik kristal yapı içerisindeki yerleşme düzeni[29]. 9
Şekil 2.3	Hegzagonal δ-MoN'in kristal yapı içerisinde Mo ve N atomlarının yerleşme düzenleri[29]..... 12
Şekil 2.4	Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak civanın süperiletkenlik geçiş sıcaklığının gözlendiği direnç eğrisi[31]. 13
Şekil 2.5	IBAD tekniğiyle üretilmiş olan film yapısının faz haritası. (Faz denge diyagramı sol tarafta verilmiştir. Kesikli çizgi modelleme sonucunda oluşturulmuştur) [18]. 15
Şekil 2.6	IBAD tekniğinde iyon enerjilerinin film içerisindeki faz bileşimi üzerine olan etkisi[2]. 21
Şekil 2.7	Ark-FBB yöntemiyle (a) p=13.3 mPa, T= 150°C, (b) p=13.3 mPa, T= 250°C ve (c) p=267 mPa, T= 150°C koşullarında üretilmiş filmlerde azot konsantrasyonunun iyon enerjisi ile olan ilişkisi[24]. 22
Şekil 2.8	Ark plazmasında (a) p = 13.3 mPa ve (b) p = 267 mPa azot basınçlarında üretilmiş filmlerdeki azot oranının film yüzey sıcaklığına göre değişimi (iyon enerjileri $\epsilon_i = 200$ eV)[24]. 25
Şekil 2.9	Reaktif magnetron sıçratma yöntemiyle üretilmiş olan γ -Mo ₂ N film direncinin kaplama sıcaklığına göre değişimi[14]. 26
Şekil 3.1	Malzemelerin birbirleri içerisinde çözünme eğilimlerini veren Rabinowicz çözünürlülük diyagramı[1,7]. 30
Şekil 3.2	Çeşitli kaplamaların farklı dökme demirler üzerine kaplanması halinde H ₂ SO ₄ çözeltisindeki korozyondan koruma derecesi (β_c)[41]. 34
Şekil 4.1	Film büyüme kademesindeki modeller. (a) Frank-Van der Merwe (katman), (b) Volmer-Weber (ada) ve (c) Stranski-Krastanov (karışık)[42]. 38
Şekil 4.2	Thornton'un geliştirmiş olduğu kaplama sıcaklığı- azot basıncı değişiminin kaplama morfolojisine etkileri[38,40]. Ts: Altmalzeme sıcaklığı (°K), Tm: Kaplama metalinin ergime sıcaklığı (°K) 39
Şekil 5.1	Seramik çok katmanlı kaplamalarda tokluk artışı mekanizmalarının şematik gösterilişi[43]. 42
Şekil 5.2	Süperlatis kaplamalara ait hesaplamalarda kullanılan yaklaşık bileşim modülasyonlarının şematik gösterimi[46]. 44
Şekil 5.3	Düşük açılı x-ışını refleksiyon çalışmasında kullanılan sistemin şematik gösterilişi 47

Şekil 5.4	Düşük açılı x-ışınlarının arayüzeyden refleksiyonunun şematik gösterilişi	47
Şekil 5.5	Mo/NbN süperlatis kaplama sisteminde sertlik-süperlatis periyodu ilişkisi[52].	49
Şekil 6.1	Deneyisel çalışmalarda kullanılan sistematığe ait akış diyagramı	51
Şekil 6.2	Deneyisel çalışmalarda kullanılan işlem kademeleri	52
Şekil 6.3	Kristal boyutu hesaplamalarında kullanılan bir x-ışınları pikine ait B (FWHM) değerinin şematik gösterilişi.	57
Şekil 6.4	Mikrosertlik ölçümleri sırasında ucun kaplama içerisine girerken neden olduğu küresel enerji birikiminin şematik gösterilişi.	58
Şekil 6.5	Top aşınma hacmini hesaplamada kullanılan terimlerin şematik gösterilişi.	61
Şekil 6.6	Kaplı disk aşınma hacmini hesaplamada kullanılan terimlerin şematik gösterilişi.	62
Şekil 6.7	Düşük (0.4 Pa) ve yüksek (1.9 Pa) azot basınçlarında ve -150 V bias voltajında elde edilen kaplamalara ait x-ışınları paternleri.....	64
Şekil 6.8	1.2 Pa, -150V koşulunda yapılmış olan Mo-N kaplamasına ait x-ışını paterninin Gaussian simülasyonuna göre faz bileşenlerinin çözümü.....	64
Şekil 6.9	Karışık fazlar içerisindeki γ -Mo ₂ N ve δ -MoN fazlarının x- ışını difraksiyon paterni içindeki en şiddetli δ -(200) ve γ -(111) düzlem piklerinin oranlarına (I δ /I γ) bağlı olarak her bir faz bileşeninin kristal boyutları değişimi.....	67
Şekil 6.10	Karışık fazlar içerisindeki γ -Mo ₂ N ve δ -MoN fazlarının x- ışını difraksiyon paterni içindeki δ -(200) ve γ -(200) düzlem piklerinin oranlarına (I δ /I γ) bağlı olarak her bir faz bileşeninin kristal boyutları değişimi	67
Şekil 6.11	Reaktif ark FBB yönteminde üretilmiş molibden nitrid kaplamalarda oluşan fazların azot basıncı ve bias voltajına bağlı olarak değişen kararlılık haritası († İşareti olan veriler referans: [6] 'dan alınmıştır)	68
Şekil 6.12	1 Pa azot basıncı ve -150V bias voltajı koşullarında (a) düşük ve (b) yüksek sıcaklıkta yapılan Mo-N kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri	70
Şekil 6.13	Sabit azot basıncında (1.2 Pa) -150 V, -250 V ve -350 V gibi değişik bias voltajlarında üretilen kaplamalara ait x-ışınları paternleri.....	71
Şekil 6.14	Ts<400°C ve 1 Pa azot basıncında (a) -150 V ve (b) -350 V bias voltajında üretilmiş kaplamaların x-ışınları paterni.	72
Şekil 6.15	Karışık faz içeren 1.2 Pa ve 1.5 Pa azot basınçlarında yapılan kaplamalara ait x-ışınları paternleri.....	73
Şekil 6.16	0.4 Pa azot basıncında ve Ts>400°C 'de üretilmiş γ -Mo ₂ N fazlarının (a) -350 V, (b) -250 V ve (c) -150 V bias voltajında üretilmiş kaplamaların x-ışını difraksiyon paternleri.....	74
Şekil 6.17	Ts>400°C kaplama sıcaklığı ve -150V bias voltajı koşullarında üretilmiş (a) 0.4 Pa ve (b) 0.8 Pa'lık kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri.	75

Şekil 6.18	(a) Yüksek ve (b) düşük kaplama sıcaklıklarında üretilen δ -MoN fazlarının x-ışınları paternlerinin karşılaştırılması.....	76
Şekil 6.19	(a) 1.9 Pa, -150 V ve $T_s > 400^\circ\text{C}$ ($f=0.07$) (b) 1 Pa, -150V ve $T_s < 400^\circ\text{C}$ ($f=0.50$) koşullarında üretilmiş δ -MoN fazlarına ait kırık yüzey elektron mikroskobu görüntüleri.	77
Şekil 6.20	(a) 0.4 Pa, -150 V ve $T_s > 400^\circ\text{C}$ ($f=0.77$) ve (b) 1 Pa, -350V ve $T_s < 400^\circ\text{C}$ ($f=0.49$) koşullarında üretilmiş γ -Mo ₂ N fazlarına ait kırık yüzey elektron mikroskobu görüntüleri.....	78
Şekil 6.21	İnce film kaplamalarda film büyümesi sırasındaki büyüme morfolojilerine ait ZONE modelleri[40] (T_s : Alt malzeme sıcaklığı, T_m : Kaplamanın ergime sıcaklığı).	79
Şekil 6.22	(a) Yüksek sıcaklık 1.9 Pa, -150 V ($f=0.07$) ve (b) Düşük sıcaklık 1 Pa, -150V ($f=0.50$) koşullarında üretilmiş δ -MoN fazlarına ait kaplama yüzeyi elektron mikroskobu görüntüleri.....	80
Şekil 6.23	(a) Yüksek sıcaklık 0.4 Pa, -150 V ($f=0.77$) ve (b) Düşük sıcaklık 1 Pa, -350V ($f=0.49$) koşullarında üretilmiş γ -Mo ₂ N fazlarına ait kaplama yüzeyi elektron mikroskobu görüntüleri.....	81
Şekil 6.24	(a) Yüksek sıcaklık 1.9 Pa, -150 V ($f=0.07$) ve (b) Düşük sıcaklık 1 Pa, -150V ($f=0.50$) koşullarında üretilmiş δ -MoN fazlarına ait dekore edilmiş kaplama yüzeyi elektron mikroskobu görüntüleri.....	83
Şekil 6.25	Kaplamalarda kolonsal morfolojinin neden olduğu boşlukların ve bu kaplamaların dekorasyon deneyinde bakır çöktürmelerinin çöktükleri bölgelerin şematik gösterilişi.	84
Şekil 6.26	(a) Yüksek sıcaklık 0.4 Pa, -150 V ($f=0.77$) ve (b) Düşük sıcaklık 1 Pa, -350V ($f=0.49$) koşullarında üretilmiş γ -Mo ₂ N fazlarına ait dekore edilmiş kaplama yüzeyi elektron mikroskobu görüntüleri.....	85
Şekil 6.27	$T_s > 400^\circ\text{C}$ sıcaklığında üretilen Mo-N kaplamaların azot basıncına göre bias voltajlarına bağlı olarak sertlik değişimleri.	89
Şekil 6.28	Düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıkta üretilen molibden nitrür fazlarının sertlik değişimleri.....	90
Şekil 6.29	Yüksek sıcaklıkta üretilen kaplamaların elastisite modüllerinin azot basıncına göre değişimi.....	91
Şekil 6.30	(a) Düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına ait çizik izinin 70-80 N yükleme koşulundaki bölgesinin kırık yüzey görüntüsü, (b) çizik görüntüsündeki "A" bölgesinin detay görüntüsü, (c) çizik görüntüsündeki "B" bölgesinin detay görüntüsü.....	93
Şekil 6.31	Düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına ait 15N normal yük altında 1 km kayma mesafesi sonunda kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izi yüzey profili.	94
Şekil 6.32	Kaplama yüzeylerindeki düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına ait aşınma izinin (15 N) ortasında gözlenen oksit tabakasının büyütülmüş elektron mikroskobu fotoğrafı.....	95
Şekil 6.33	Mo-N kaplamalara karşı sürtünen Al ₂ O ₃ toparların aşınma oranı değişimleri $\uparrow$: Değerler 2N yükde yapılan deneyler içindir ve [7] nolu referansdan alınmıştır.....	96
Şekil 6.34	~20 nm δ -MoN / ~20 nm γ -Mo ₂ N katmanlarından oluşan çok katlı kaplamanın düşük açılı x-ışını refleksiyon eğrisi.....	99

Şekil A.1	Çizik testinde ortaya çıkan değişik standart çatlak paternleri[69].	114
Şekil A.2	Bias voltajının –150 V olduğu koşulda (a) 1.9 Pa, (b) 1.5 Pa, (c) 1.2 Pa, (d) 0.8 Pa ve (e) 0.4 Pa azot basınçlarında yapılan kaplamalara ait x-ışınları paternleri.	115
Şekil A.3	Bias voltajının –250 V olduğu koşulda (a) 1.9 Pa, (b) 1.5 Pa, (c) 1.2 Pa, (d) 0.8 Pa ve (e) 0.4 Pa azot basınçlarında yapılan kaplamalara ait x-ışınları paternleri.	116
Şekil A.4	Bias voltajının –350 V olduğu koşulda (a) 1.9 Pa, (b) 1.5 Pa, (c) 1.2 Pa, (d) 0.8 Pa ve (e) 0.4 Pa azot basınçlarında yapılan kaplamalara ait x-ışınları paternleri.	117
Şekil A.5	Yüksek sıcaklık (a) δ -MoN (b) δ -MoN + γ -Mo ₂ N ve (c) γ -Mo ₂ N kaplamalarına ait çizik test sonuçları.	118
Şekil A.6	Düşük sıcaklık (a) δ -MoN, (b) γ -Mo ₂ N ve (c) çok katlı δ -MoN / γ -Mo ₂ N kaplamalarına ait çizik test sonuçları.	119
Şekil A.7	Yüksek sıcaklık (a) δ -MoN (b) δ -MoN + γ -Mo ₂ N ve (c) γ -Mo ₂ N kaplamalarına ait çizik izlerinin çatlak paternine ait elektron mikroskobu görüntüleri.	120
Şekil A.8	Düşük sıcaklık (a) δ -MoN, (b) γ -Mo ₂ N ve (c) çok katlı δ -MoN / γ -Mo ₂ N kaplamalarına ait çizik izlerinin çatlak paternine ait elektron mikroskobu görüntüleri.	121
Şekil A.9	Yüksek sıcaklık (a) δ -MoN (b) δ -MoN + γ -Mo ₂ N ve (c) γ -Mo ₂ N kaplamalarına ait aşınma deneylerinden elde edilen kayma mesafesine göre sürtünme katsayısı değişimi.	122
Şekil A.10	Düşük sıcaklık (a) δ -MoN ve (b) γ -Mo ₂ N ve (c) çok katlı δ -MoN / γ -Mo ₂ N kaplamalara ait aşınma deneylerinden elde edilen kayma mesafesine göre sürtünme katsayısı değişimi.	123
Şekil A.11	Düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına ait (a) 2 N, (b) 7 N ve (c) 15 N yüklerinde yapılmış aşınma izlerinin elektron mikroskobu fotoğrafları.	124
Şekil A.12	Düşük sıcaklık çok katlı δ -MoN / γ -Mo ₂ N kaplamalara ait (a) 2 N, (b) 7 N ve (c) 15 N yüklerinde yapılmış aşınma izlerinin elektron mikroskobu fotoğrafları.	125
Şekil C.1	GAUSS Simülasyonunda kullanılan modele ait fonksiyonun grafiği	131
Şekil C.2	Örnek bir profil üzerinde Ra değerinin şematik olarak gösterilmesi.	132
Şekil D.1	Cohen-Wagners grafik yönteminde kullanılan " $f(\theta^{hkl}) = \cos\theta^{hkl} \cdot \sin\theta^{hkl} - a$ " grafiği	133

SEMBOL LİSTESİ

ν	: Poisson oranı
Λ	: Süperlatis periyodu
λ	: X-ışını dalga boyu
θ	: X-ışını difraksiyon açısı
a, c	: latis parametreleri
B	: X-ışını difraksiyon pikinin yarı yükseklikteki pik genişliği
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
f	: X-ışını difraksiyon paternindeki en şiddetli iki pikin oranları
$h, k, l,$	: Kristal düzlem indisleri
Lc_1, Lc_2	: Çizik testinde kullanılan kritik yük değerleri
P_{N_2}	: Azot Basıncı
q	: Kaplama sırasındaki gaz geçiş miktarı
Ra	: Aritmetik ortalama pürüzlülük değeri
$T_{baş}, T_{son}$	: Başlangıç ve son kaplama sıcaklığı
T_c	: Süperiletkenlik geçiş sıcaklığı
T_m	: Ergime sıcaklığı
T_s	: Altlık malzeme sıcaklığı
V_B, V_S	: Top ve disk numunesinin aşınma hacimleri
W_R	: Aşınma oranı

Mo-N KAPLAMALARIN ARK FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

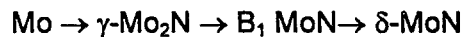
ÖZET

Geçiş metallerinin nitrür ve karbürleri metalik bağ içeren sert seramik kaplamalardır. İçerdikleri serbest elektronlar bu bileşiklere elektrik ve termal iletkenliklerini vermektedir. İyi yapışma özelliklerine ek olarak, optimize edilmiş sertlik, tokluk ve kimyasal reaksiyonlara olan ilgisizlikleri bu bileşikleri kaplama uygulamalarına oldukça uygun hale getirmektedir. Nitrür kaplamalar metal kesme ve şekillendirme, elektronik ve triboloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. TiN, CrN, Ti(Al,N) ve Ti(C,N) endüstriyel olarak kabul görmüş metal nitrür kaplamalardır.

Bu kaplamaların herbiri kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak farklı uygulama alanları bulmaktadır. Yüksek sertlik ve oksidasyon direncine sahip Ti(Al,N) kaplamalar demir esaslı malzemelerin yüksek hızlı kesme işlemlerinde gittikçe artan bir şekilde kullanım bulmaktadır. CrN kaplamalar düşük iç gerilimleri nedeniyle metal şekillendirme işlemleri için oldukça uygundur. Yüksek termal iletkenliğe ve tokluğa sahip Ti(C,N) kaplamalar ise darbeli kesme işlemlerine daha uygun kaplamalardır. Birbirleri üzerinde kayan metal çiftlerinde, performans sadece malzemelerin fiziksel özelliklerine değil aynı zamanda kimyasal uyumluluklarına da bağlıdır. Ti-Al ve Ti-Cu uyumlu metal çiftleri değildir. Bu nedenle, tribolojik uygulamalarda TiN kaplamaların alüminyum alaşımlarına karşı kullanımı kısıtlıdır. Bunun tersine, Cr ve Mo demir dışı metallerle uyumludur ve bu nedenle, CrN kaplamaları ve Mo-N kaplamaların bu metallerle tribolojik uygulamalarda kullanımının iyi sonuç vereceği düşünülmektedir.

Molibden nitrür yapabilen bir geçiş metali olmasına rağmen, endüstriyel olarak kabul görmüş bir kaplama değildir. Son yıllarda, bu kaplamaların katalitik, süperiletkenlik özellikleri, difüzyon bariyeri olarak kullanımı ve tribolojik uygulamaları üzerine araştırmalar artmaktadır. Bakır gibi demir dışı metaller içerisinde düşük çözünürlüğe sahip olması nedeniyle bu metallerin işlenmesi ve şekillendirilmesinde Mo-N kaplamalar iyi bir aday olarak görülmektedir. Mo-N kaplamalar, iyon demeti destekli kaplama, da.-, rf.- reaktif magnetron sıçratma azot iyon aşılama ve ark FBB teknikleriyle kaplanabilmektedirler. Bu teknikler arasında ark-FBB tekniği yüksek iyonizasyon derecesi ve iyi yapışma verebildiğinden Mo-N kaplama uygulamalarında en ilgi çekici kaplama tekniklerinden biridir. Ancak ark-FBB tekniğiyle üretilmiş Mo-N kaplamalar üzerine yapılmış limitli sayıda çalışmada, kaplama parametresi ve özellikleri arasındaki ilişki sistematik olarak incelenmemiştir.

Faz oluşumu kuvvetli bir şekilde kaplama parametrelerine bağlıdır. Azot basıncının aşağıda verilen fazların stokiometrisi üzerine önemli bir etkisi vardır. Azot basıncının artmasıyla aşağıdaki gibi, yüzeyde oluşan faz hacim merkezli kübik Mo'den hegzagonal δ -MoN fazına doğru değişmektedir.



Bunun yanında, Kaplama yüzeyeyine çarpan iyonların enerjileri iyonların yüzeye yapışmasını ve böylece faz stokiyometrisini etkilemektedir. Mo_{16}N_7 , NaCl tipi B_1 -MoN ve δ -MoN ikili denge diyagramında bulunmamasına rağmen FBB teknikleriyle üretilmiş kaplamalarda bu fazların varlığı belirlenmiştir.

Bu çalışmada, katodik ark FBB yönteminde üretilen Mo-N kaplamaların, azot basıncı ve bias voltajına bağlı olarak faz kararlılık bölgeleri incelenmiştir. Üç farklı bias voltajı grubu altında beş değişik azot basıncında Mo-N kaplamalar Yüksek Hız Çelikleri (YHÇ) üzerine kaplanmıştır. X-ışını difraksiyon yöntemi kullanılarak, bir "bias voltajı - azot basıncı" kararlılık haritası oluşturulmuştur. Kaplama parametrelerinin optimizasyonunun ardından, kararlılık diyagramında bulunan fazları içeren kaplamalar üzerinde mikrosertlik, yüzey pürüzlülüğü ve "disk-üzerinde-top" aşınma testleri yapılmıştır. Kaplama karakterizasyon çalışmalarına ek olarak yaklaşık 20 nm kalınlığa sahip hegzagonal δ -MoN ve kübik γ - Mo_2N katmanları içeren çok katlı bir kaplama üretilmiştir.

Kaplama Süreci:

Faz kararlılık haritasının oluşturulması amacıyla -150, -250, -350V bias voltajı ve 1.9, 1.5, 1.2, 0.8 ve 0.4 Pa azot basınçları kullanılarak katodik ark FBB yöntemiyle kaplamalar sertleştirilmiş YHÇ altlıklar kaplanmıştır. Altlıklar $\text{Ra}=0.09 \mu\text{m}$ yüzey pürüzlülüğü elde edilene kadar parlatılmıştır. Altlık malzemeler parlatmanın ardından sıcak alkali temizleme banyosunda ultrasonik olarak en az 5 dk. olacak şekilde temizlenmiş ve ardından trikloretilen içerisinde kurutulmuştur.

Kaplama öncesinde altlıklar -1000V bias voltajında Mo iyonları kullanılarak kaplama sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Numuneler hareketsiz numune tutucuya katodun karşısına gelecek şekilde sabitlenmiştir. Mo katodu buharlaştıran ark güç kaynağı akımı 130A'dır. Altlıklar yaklaşık 10 dk. süreyle kaplanmışlardır.

Kaplama özelliklerine kaplama sıcaklığı etkisini incelemek için 400°C 'nin üzerinde ve altında olacak şekilde iki farklı sıcaklıkta Mo-N kaplamalar (Tablo 1) üretilmiştir. Kaplama sürelerine bağlı olan kaplamaların kalınlıkları, top krater (calotest) yöntemiyle yaklaşık 1.08-3.47 μm aralığında ölçülmüştür.

Tablo 1. Sıcaklık etkisi çalışmaları için üretilen kaplama ların üretim parametreleri.

Numunelerin Üretim Parametreleri	Numune Kodu
Kaplanmamış Altlık	S
$P_{\text{N}_2} = 1.9 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s > 400^\circ\text{C}$	H14
$P_{\text{N}_2} = 1 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s > 400^\circ\text{C}$	H7
$P_{\text{N}_2} = 0.4 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s > 400^\circ\text{C}$	H3
$P_{\text{N}_2} = 1 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s < 400^\circ\text{C}$	L1
$P_{\text{N}_2} = 1 \text{ Pa}$, BIAS= -350 V, $T_s < 400^\circ\text{C}$	L3

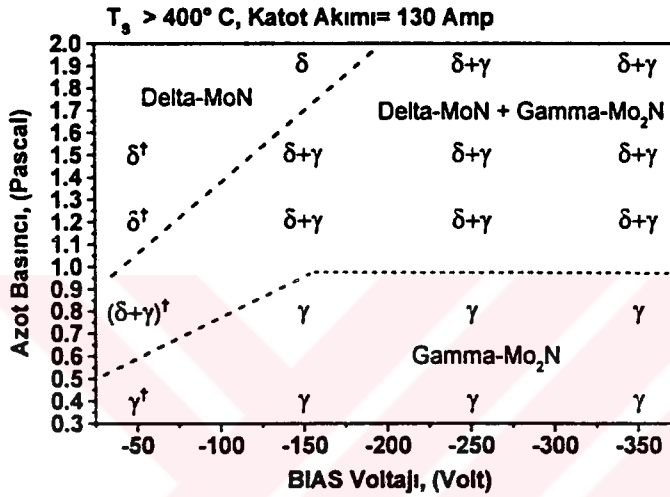
T_s = Altlık Sıcaklığı, P_{N_2} = Azot Basıncı

X-Işınları Analizi ve Kaplamaların Yapılarının:

Kaplamaların yapısal analizi $2\theta = 20$ - 120° aralığında ince film ataçmanlı "Glancing Angle" x-ışını difraktometresi (Philips Model PW3710 temelli) ve $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Sabit giriş açısı 0.5° olacak şekilde θ tarama metodu kullanılmıştır. Fazların tayini PC-PDF veritabanından elde edilen standart difraksiyon kartları kullanılarak yapılmıştır. Bunun haricinde, x-ışını difraksiyon piklerinden

hareketle, standart Cohen-Wagners grafiği yöntemi (kübik yapılar için) ve Cohen prosedürü (hegzagonal yapılar için) kullanılarak kaplamaların latis parametreleri hesaplanmıştır.

Numunelerin x-ışını ile analizi stokiyometrik hegzagonal δ -MoN ve yüzey merkezli kübik γ -Mo₂N fazlarının oluşumunu göstermiştir. Şekil 1'de 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda üretilen fazların "azot asıncı - bias voltajı" faz kararlılık haritası çizilmiştir. Yüksek azot basıncı ve düşük bias voltajlarında δ -MoN fazının oluşumu teşvik etmiştir. Bias voltajının artmasıyla bu fazın kararlılık alanı daralmaktadır. Bunun tersine γ -Mo₂N fazı düşük azot basınçlarında geniş bir alana sahiptir ve bias voltajının artmasıyla kararlılık alanı 1.2 Pa basınca kadar uzanmaktadır. δ -MoN ve γ -Mo₂N kararlılık alanlarının arasında bir karışık faz bölgesi bulunmaktadır. γ -Mo₂N fazının karışık faz içerisindeki oranı bias voltajıyla beraber artmaktadır.



Şekil 1. Azot basıncı ve bias voltajına göre Mo-N fazlarının kararlılık bölgeleri. († sembolüyle işaretli veriler [6] referansından alınmıştır)

δ -MoN ve γ -Mo₂N fazları (200) düzlemlerinde tercihi yönelme göstermiştir. Karışık faz yapıları kaplamalar δ -MoN ve γ -Mo₂N fazlarının bulunduğu karmaşık x-ışını difraksiyon paternine sahiptir. Karışık fazlara ait difraksiyon paternlerinde yaklaşık $2\theta=34.855^\circ$ 'de tanımlanmamış bir pik gözlenmiştir. Bu pikin şiddeti bias voltajının azalmasıyla artmaktadır. Teorik hesaplamalar bilinmeyen pikin hegzagonal δ -MoN fazının (111) düzlemlerine ait olabileceğini göstermiştir.

Altık sıcaklığı fazların oluşum sınırlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Altık sıcaklığının düşürülmesi δ -MoN fazının oluşumunu teşvik etmektedir. Diğer taraftan, kaplama sıcaklığının kaplama yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisi bulunmaktadır (Tablo 2). Aynı faz yapısına sahip düşük ve yüksek sıcaklıklarda üretilmiş kaplamalar (H14-L1 ya da H3-L3 numuneleri) farklı yüzey pürüzlülüklerine sahiptirler. Yüzey pürüzlülük ölçümleri düşen altık sıcaklığının yüzey pürüzlülüğünü düşürdüğünü göstermiştir.

Altık sıcaklığının diğer bir etkisi ise film büyüme morfolojisi üzerine olmuştur. Düşük sıcaklık δ -MoN ve γ -Mo₂N kaplamalarında ZONE-I ince kolonlu büyüme modeli etkinken, artan altık sıcaklığı morfolojiyi δ -MoN için ZONE-T'ye ve γ -Mo₂N için ZONE-II'ye değiştirmiştir. Porozite testleri (Cu dekorasyon testleri) ZONE-I modelindeki morfolojiye sahip düşük sıcaklık γ -Mo₂N kaplamalarının yüksek poroziteye sahip olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklık γ -Mo₂N kaplamalarında

morfoloji ZONE-II'ye deđiřtiđinde, ZONE-II modelinin daha yođun kaplama yapısı sergilemesi nedeniyle porozite yođunluđu dűřműřtű. Diđer taraftan, yűksek sıcaklık δ -MoN kaplamalarında morfoloji ZONE-I'den ZONE-T'ye deđiřtiđi iđin porozite yođunluđuunda artıř olmuřtur. Mo-N kaplamaların yűnlenmeleriyle bűyűme morfolojileri arasında bir iliřki bulunmaktadır. Kuvvetli bir yűnlenmenin olduđu kaplamalarda (yűksek sıcaklık δ -MoN), yapı kolonsal ZONE-T modeline sahiptir. Daha zayıf yűnlenmenin olduđu yűksek sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasında bűyűme modu ZONE-II olmuřtur. Kaplamaların yűnlenmelerinin hemen hemen aynı olduđu durumlarda (dűřűk sıcaklık δ -MoN ve γ -Mo₂N), bűyűme modu ZONE-I'dir. Bu bulgular kristal yűnlenmesiyle film bűyűme modeli arasında bir iliřkinin olduđunu gűstermektedir.

Tablo 2. Kaplamaların Faz bileřeni ve yűzey pűrűzlűlűkleri (Ra).

Numune Kodu	Faz Bileşeni	Yűzey Pűrűzlűlűđű Ra (μ m)
S	Kaplamasız numune	0.090
H14	δ -MoN	0.523
H7	γ -Mo ₂ N + δ -MoN	0.452
H3	γ -Mo ₂ N	0.350
L1	δ -MoN	0.116
L3	γ -Mo ₂ N	0.100

Kaplamaların Sertliği:

Sertlik ۆlđűmleri, 0.2 mN yűk hassasiyetine ve 0.01 nm derinlik hassasiyetine sahip Fischer Ultra Mikrosertlik cihazında yapılmıştır. Yűk, 0.2 mN'luk adımlar halinde sertlik ucunun kaplama kalınlığının onda biri olan yaklaşık 120 nm derinliğe girecek şekilde uygulanmıştır. Her bir ۆlđűm en az 12 defa tekrarlanmış ve ۆlđűmlerin ortalaması alınmıştır. En yűksek sertlik saf δ -MoN kaplamasında (L1 ve H14 numuneleri) yaklaşık 5085 ± 198 kg/mm² olarak bulunmuştur. Saf γ -Mo₂N kaplaması ise (H3 ve L3 numuneleri) en yumuşak sertliğe (yaklaşık 3372 ± 198 kg/mm²) sahiptir. Altlık sıcaklığı kaplama sertliğini etkilememiştir. Karışık fazlı kaplamalarda, δ -MoN kaplamaları sertleştirmiş ve kaplamaların sertliği δ -MoN oranının artmasıyla beraber yaklaşık 4750 kg/mm² değerine kadar ۆıkmıřtır.

Çizik (Yapışma) Testi:

Mo-N kaplamaların yapıřma ۆzelliklerini incelemek amacıyla elmas Rc uđlu "IPA Scratch Tester" cihazı kullanılmıřtır. Çizik iřlemi 80 N normal yűke kadar 10 mm/dk çizme hızı ve 100 N/dk yűkleme hızında gerçekteřtirilmiřtir. Tűm numuneler 8 N'luk Lc1 kritik yűkűne ve benzer ۆatlak paternine sahiptirler. Elektron mikroskobu incelemeleri ۆekme ve basma yűnlerindeki kırılma modlarının karıřımını gűstermektedir. Kaplamalar 8 N'un űzerindeki yűkleme kořullarında ۆatlamasına rađmen, 80 N yűkűnde dahi kaplama yűzeyinden atmalar olmamıřtır. ۆok yűksek sertliđe sahip seramik kaplamalar arasında, sadece Mo-N kaplamalar bu řekilde iyi bir yapıřma sergilemektedir.

"Disk űzerinde Top" Ařınma Testleri:

"Disk űzerinde Top" ařınma testleri yűksek ve dűřűk sıcaklık kaplamaları űzerinde 2N, 7N ve 15N normal yűkleri ve 0.2 m/sn. kayma hızı kullanılarak yapılmıřtır. Top

malzemesi olarak Al_2O_3 kullanılmıştır. Kayma mesafesi 1 km'ye ulaştıktan sonra, kaplama yüzeylerinde yüzey pürüzlülüğü düzelmesi haricinde bir aşınma derinliği ölçülememiştir. Ancak, top aşınma oranları değişiklikler göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda üretilen kaplamalarda top aşınma oranları düşük bulunmuştur (1×10^{-9} - 6×10^{-9} mm³/Nm). Yüksek sıcaklıkta üretilen kaplamalarda top aşınma oranları 1×10^{-8} - 4×10^{-8} mm³/Nm aralığında değişmiştir. TiN kaplamalara karşı sürtünen Al_2O_3 toplardaki aşınma oranları düşük sıcaklık Mo-N kaplamalara karşı olan topların aşınma oranlarından 14 kat daha fazladır.

Kaplama üzerindeki aşınma izlerini incelenmesi izlerin ortasında oksijen ve Mo içeren bir üçüncü katmanın varlığını göstermiştir. Sürtünme katsayıları, herbir numune için deney başında farklılıklar içermesine rağmen, test sonunda yaklaşık 0.4 civarlarında aynı değere yaklaşmıştır. Bu, kaplama yüzeyi ile top arasındaki molibden oksit tabakasının belirleyici rolünün bir belirtisi olabilir.

Çok Katlı Kaplamalar:

İnce hegzagonal δ -MoN / kübik γ -Mo₂N katmanlarını içeren çok katlı kaplamalar 5679 ± 364 kg/mm² sertliğine sahiptir. Herbir katman -150 ve -400 V arasında 10 sn sürelerle tekrarlanan bias voltajı değişimiyle kaplanmıştır. Bu nedenle, her bir katmanın kalınlığı yaklaşık olarak 20 nm'dir. Çok ince katmanlar nedeniyle, δ -MoN/ γ -Mo₂N çok katlı kaplamalar muhtemel bir süperlatis kaplama oluşumunu işaret eden bir sertlik artışı göstermiştir. Çok katlı kaplamaların sertliği karışımlar kuralına göre hesaplanan sertlik değerine nazaran 1.4 kat daha fazladır. Bias voltajının değiştirilmesi temeline dayanan bu çok katlı kaplama üretim tekniği, ilk defa bu çalışmada kullanılmıştır.

PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF Mo-N COATINGS BY ARC PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION TECHNIQUE

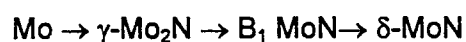
SUMMARY

Nitrides, carbides and carbonitrides of transition metals are metallic bonded ceramic materials. Their free electrons render them electrically and thermally conductive. Optimized hardness, toughness and chemical inertness of these materials as well as good adherence properties make them very suitable for coating applications. The nitride coatings are widely used in metal cutting and forming industry, electronic industry and tribological applications. The industrially well accepted transition metal nitride coatings for tribological applications are TiN, CrN, Ti(Al,N), ZrN and Ti(C,N).

Each of these nitride coatings finds different application areas depending on their chemical and physical properties. Ti(Al,N) coatings with their higher hardness and oxidation resistance are finding increasing use high speed machining of ferrous materials. CrN coatings with their low internal stress are more suitable for forming operations. Ti(C,N) are more suitable for interrupted cutting operations with their high thermal conductivity and toughness. The performance of materials pairs in sliding contact depends not only on their physical properties but also their chemical compatibility. Ti - Al and Ti-Cu are not compatible. Hence, tribological uses of the TiN coatings against Al and copper alloys are restricted. On the contrary, Cr and Mo are compatible with those non-ferrous metals and thus, CrN and Mo-N coatings are expected to perform better in tribological applications concerning these pairs.

Molybdenum is also one of the transition metals capable of forming nitrides however; molybdenum nitrides are not industrially accepted coating materials. In recent years researches on tribological and diffusion barrier applications, catalytic and superconductor properties of these coatings are increasing. Their low solubility in non-ferrous metals such as Cu makes them good candidates for forming and machining operations of such metals and alloys. Mo-N coatings can be deposited by ion beam assisted deposition (IBAD), dc -, rf- reactive and magnetron sputtering, nitrogen ion implantation and arc PVD techniques. Among these deposition techniques, arc pvd is one of the most versatile techniques for production of Mo-N coatings because of its high ionisation degrees and good adhesion properties. However, in the limited number of studies on arc-PVD produced Mo-N coatings the deposition parameter-property relations are not systematically investigated.

The phase formation in Mo-N coatings is strongly depending on parameters of coating process. Nitrogen pressure has major effect on stoichiometry of the forming phases. As the nitrogen pressure increases, the phases forming on the surface change from body centered cubic Mo towards hexagonal δ -MoN as follows,



Furthermore, energy of the ions impinging to the coating surface and substrate temperature affects the stickiness of the ions to the surface and thus stoichiometry of the phases. Although, Mo_{16}N_7 , NaCl type $\text{B}_1\text{-MoN}$ and $\delta\text{-MoN}$ do not exist in the Mo-N binary phase diagram, the presence of these phases are determined in coatings produced by PVD techniques.

In this study the phase stability regions of Mo-N coatings in a cathodic arc pvd system with respect to both nitrogen pressure and bias voltage is investigated. The Mo-N films were deposited by using 5 different nitrogen pressures under three bias voltage groups on hardened High Speed Steels (HSS). A "nitrogen pressure-bias voltage" map was constituted. The coatings were characterized with respect to their hardness and surface roughness, adherence and wear properties. A multilayer coating, which has the sequential layers of hexagonal $\delta\text{-MoN}$ and cubic $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, were deposited with layer thickness of ~ 20 nm for each individual layer and characterized.

Coating Procedure:

Hardened High Speed Steel (HSS) substrates were coated by cathodic arc PVD system using -150 V, -250 V and -350 V bias voltages and 1.9, 1.5, 1.2, 0.8 and 0.4 Pa nitrogen pressures for the constitution of "nitrogen pressure – bias voltage" map. The substrates were polished to surface roughness of $R_a = 0.09 \mu\text{m}$. After polishing process, surface of the samples were ultrasonically cleaned in hot alkaline cleaning baths at least for 5 minutes and then dried in trichlorethylene.

Before the coating, the substrates were heated up to deposition temperature by etching with molybdenum ions at -1000 V bias. Samples were fixed to a location on a stationary holder opposite the cathode. Arc power supply current evaporating the Mo cathode was 130 Amp. The deposition time was about 10 minutes.

In order to study the effect of the deposition temperature on the coating properties, coatings were produced at two different temperatures namely, below and above 400°C (Table 1). Thickness of the coatings determined by ball-cratering method varied between $1.08 - 3.47 \mu\text{m}$ depending on coating times.

Table 1. Coating parameters and the sample groups for the temperature effect studies.

Coating parameters of the samples	Sample Code
Uncoated Substrate	S
$P_{\text{N}_2} = 1.9 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s > 400^\circ\text{C}$	H14
$P_{\text{N}_2} = 1 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s > 400^\circ\text{C}$	H7
$P_{\text{N}_2} = 0.4 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s > 400^\circ\text{C}$	H3
$P_{\text{N}_2} = 1 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s < 400^\circ\text{C}$	L1
$P_{\text{N}_2} = 1 \text{ Pa}$, BIAS= -350 V, $T_s < 400^\circ\text{C}$	L3

T_s = Substrate temperature, P_{N_2} = Nitrogen pressure

X-Ray Diffraction Analysis and Structure of The Coatings:

The structure of the coatings was analysed by a glancing angle X-ray diffractometer with thin film attachment (Philips Model PW3710 based) using $\text{Cu K}\alpha$ radiation over the 2θ range of $20\text{-}120^\circ$. The θ scan method with the fixed incidence angle of 0.5° was used. Phases in the film were identified by matching the diffraction peaks with the peaks of standard cards from PC-PDF database. Furthermore, the lattice parameters were derived from the x-ray diffraction peaks using standard Cohen-

Wagners plot for cubic crystal structure and Cohen procedure for hexagonal crystal structure.

X-ray analysis of the samples showed the formation of stoichiometric hexagonal δ -MoN and face centered cubic γ -Mo₂N phases depending on coating parameters. Stability regions of the phases deposited at temperatures above 400°C were mapped with respect to nitrogen pressure and bias voltage in Figure 1. High nitrogen pressures and low bias voltages promoted the formation of δ -MoN phase. The stability region gets narrower by increasing bias voltage. On the contrary, γ -Mo₂N phase has a large stability region at lower nitrogen pressures and the stability region extends up to the pressure of 1.2 Pa with increasing bias voltage. There exists a mixed phase range between the δ -MoN and γ -Mo₂N stability regions. Ratio of γ -Mo₂N phase in the mixed phase increased with bias voltage.

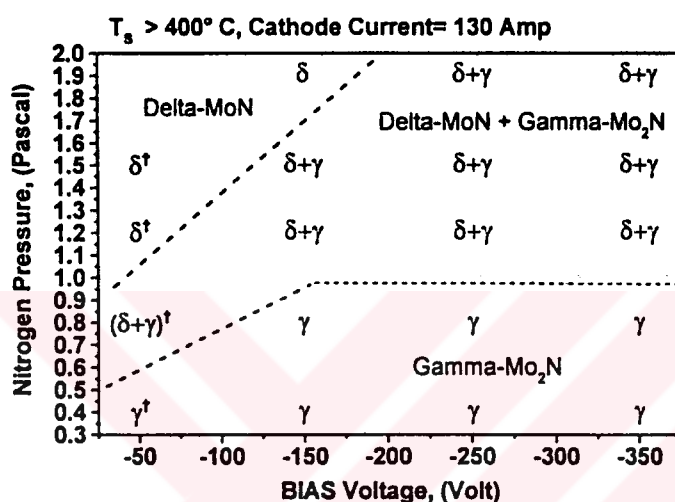


Figure 1. Stability regions of Mo-N phases with respect to nitrogen pressure and bias voltage. (marked data by symbol, †, taken from reference [6])

The preferred orientation was (200) for both δ -MoN and γ -Mo₂N phases. The coatings with mixed phase structure had a complicated x-ray diffraction pattern composed of δ -MoN and γ -Mo₂N phases. An undefined peak was observed at about $2\theta = 34.855$ in the diffraction patterns of the mixed phases. The intensity of the peak increased with increasing δ -MoN in the coatings. The theoretical calculation showed that the unknown peak could be of (111) planes of hexagonal δ -MoN phase.

Substrate temperature has a considerable influence on the formation range of the phases. Lowering the substrate temperature facilitated the formation of δ -MoN phase. On the other hand, coating temperature had a considerable effect on surface roughness of the coatings (Table 2). The films consisting of the same phases, which were deposited at low and high temperature (the samples H14 - L1 or H3 - L3) had different surface roughness. The surface roughness measurements showed that decreasing substrate temperature lowered the surface roughness of the coatings.

Another effect of the substrate temperature was on film growth morphology. While ZONE-I fine columnar growth model was effective at low temperatures for both γ -Mo₂N and δ -MoN phases, increasing substrate temperature changed the morphology to ZONE-T for δ -MoN and to ZONE-II for γ -Mo₂N. Porosity tests (Cu Decoration test) showed that low temperature γ -Mo₂N coatings having ZONE-I

model morphology had higher porosity. When the morphology changed to ZONE-II for high temperature γ -Mo₂N, porosity decreased. On the other hand, in high temperature δ -MoN coatings, because of morphological change from ZONE-I to ZONE-T at higher substrate temperatures, porosity increased. There was a relation between growth morphology and orientation of the Mo-N coatings. In strongly oriented coatings (high temperature δ -MoN), structure had columnar ZONE-T model. In the high temperature γ -Mo₂N coatings having weak orientation the growth mode was ZONE-II. When the orientations of the coatings were almost the same (low temperature δ -MoN and γ -Mo₂N), the growth model was ZONE-I. These indicated a relation between crystal orientation and film growth model.

Table 2. Phase components and Surface roughness of the coatings.

Sample Code	Phases	Roughness Ra (μ m)
S	Uncoated Substrate	0.090
H14	δ -MoN	0.523
H7	γ -Mo ₂ N + δ -MoN	0.452
H3	γ -Mo ₂ N	0.350
L1	δ -MoN	0.116
L3	γ -Mo ₂ N	0.100

Hardness of The Coatings:

Hardness measurements were carried out on Fischer Ultra Microhardness Tester with load sensitivity of 0.2 mN and depth sensitivity of 0.01 nm. Load was applied in steps of 0.2 mN so that the Vickers pyramide indenter penetrate to tenth part of coating thickness, which is about 120 nm. Each measurement was repeated at least 12 times for an average hardness value. The highest hardness was about 5085 ± 198 kg/mm², which was measured on the samples containing pure δ -MoN phase (samples L1 and H14). The samples with pure γ -Mo₂N phase had the lowest hardness values of about 3372 ± 100 kg/mm², (samples H3 and L3). Substrate temperature did not affect the coating hardness. In mixed phase coatings, δ -MoN made the coating harder and the hardness of the mixed phase increased up to approximately 4750 kg/mm² by increasing of δ -MoN ratio.

Scratch (Adhesion) Tests:

In order to investigate the adhesion properties of Mo-N coatings, IPA Scratch tester with diamond Rc indenter was used. The coatings were scratched up to 80 N normal load by using 10 mm/min scratching speed and 100 N/min loading speed. All the samples had the same critical load, L_{c1}, of about 8 N and the same crack pattern. Scanning electron microscopy observation of all the samples revealed a mixture of tensile and compressive cracking mode. Despite coatings cracked under the load above 8N, the coatings did not spall out even at load of 80 N. Among extremely hard ceramic coatings, only Mo-N coatings exhibit such a good adhesion property.

Ball on Disc Wear Tests:

Ball on disc wear tests were conducted on low and high temperature coating samples using 2 N, 7 N and 15 N normal loads and 0.2 m/sec sliding velocity conditions. The ball material for all tests was Al₂O₃. After 1 km sliding distance, there was not any measurable wear depth on the coating surface for each test except

surface smoothening. However, ball wear rates were showed differences. For coatings produced at low temperatures (lower surface roughness) the ball wear rates were lower (between 1×10^{-9} - 6×10^{-9} mm³/Nm). In the case of coatings produced at high temperatures the ball wear rates varied between 1×10^{-8} - 4×10^{-8} mm³/Nm. The ball wear rates sliding against TiN coatings were 14 fold greater than the balls against low temperature Mo-N coatings.

Observation of the wear traces on the coatings surface showed the existence of a third body containing oxygen and molybdenum in the middle of the trace. The friction coefficient of each sample had differences at the beginning of tests however, approached to the same value of about 0.4 at the end of the test. This might be an indication of the determining role of molybdenum oxide layer between coating surface and the ball.

Multilayer Coatings:

Multilayer coatings containing thin hexagonal δ -MoN / cubic γ -Mo₂N layers had hardness of 5679 ± 364 km/mm². Each layer was deposited by repeated bias voltage change between -150 V and -400 V for 10 second. Therefore, the thickness of each layer was approximately 20 nm. Because of very thin layer thickness, δ -MoN/ γ -Mo₂N multilayer coating showed hardness rise indicating a possible superlattice coating formation. Hardness of the multilayer coating was 1.4 fold greater than the calculated hardness according to rule-of- mixtures. The deposition technique, based on changing bias voltage for the production of multilayer coatings, was used for the first time in this study.

1. GİRİŞ

Geçiş elementlerinin nitrür ve karbürleri metalik bağlı sert seramik kaplamaları oluşturmaktadırlar. Bu tür bileşikler vakum teknikleri kullanılarak yapılan kaplamalar arasında önemli bir yer tutmaktadır. Metalik bağlı seramikler, kovalent ve iyonik bağlı seramiklerle karşılaştırıldıklarında serbest elektronları nedeniyle elektrik ve ısı iletkenlik özellikleri açısından üstünlüklere sahiptirler. Diğer yandan metalik malzemelerin üzerlerine kaplanması sırasında altlıkla benzer bağlı olmaları sebebiyle epitaksi oluşturarak iyi bir "film-altlık" yapışması verebilmektedirler. Bu nedenle, geçiş metallerinin nitrür esaslı sert seramik kaplamaların endüstriyel uygulamalarının artmasıyla beraber TiN, CrN, Ti-Al-N, Ti(C,N) ve Zr-N gibi kaplamalara ilgi artmıştır. Bu kaplamalar, kesici takım ve aşınma uygulamalarında kaplamasız takımlara nazaran 3-4 kat daha fazla ömür artışı nedeniyle bir çok uygulamada popüler olmuşlardır. Üzerinde en çok araştırma yapılan kaplamalar arasında bulunan TiN, Ti-Al-N kaplamaları yüksek sertlikleri nedeniyle demir çelik ürünlerinin talaşlı imalatı ve şekillendirilmesinde Yüksek Hız Çeliklerinin (YHÇ) üzerine yaygın olarak kaplanmaktadırlar. Fakat, TiN kaplı takımlar demir dışı metal ve alaşımları işlemede aynı başarılı sonucu vermemektedir. Halbuki, CrN kaplamalar Ti içeren nitrür kaplamalara nazaran, kromun titanyuma nazaran demir dışı metaller içerisinde daha az çözünürlük içermesi nedeniyle demir dışı metal ve alaşımlarının işlenmesinde daha iyi sonuçlar vermektedir. Rabinowicz tarafından geliştirilen ve bir çok metalin birbirleri içerisinde çözünürlüklerinin ile uyumluluklarının özetlendiği çözünürlük diyagramına[1] bakıldığında, molibdenin bakır içerisinde çözünmediği ve Al, Au, Ag, Zn, Pb ve Mg gibi demir dışı metallerde düşük çözünürlüklere sahip olduğu anlaşılmaktadır. İki metalin birbirleri içerisinde çözünürlükleri açısından bakıldığında, bakırla çözünürlük göstermeyen molibden ve krom, bakır ya da alaşımlarıyla sürtünme altında çalışacak takım ya da parçaların kaplanmasında titanyuma nazaran daha avantajlı görülmektedir. Ayrıca, Cr-N kaplamalar diğer nitrür kaplamalara nazaran daha az iç gerilim taşıdıklarından hem daha kalın üretilmekte hem de darbelerin etkin olduğu metal şekillendirme (delik zımbaları, derin çekme kalıpları gibi) uygulamalarında daha çok tercih edilmektedirler. Bunun yanında, Mo-N kaplamalar henüz uygulama alanı bulamamış olsa bile Cr-N kaplamalara nazaran daha yüksek sertliklere sahip olduklarından sertlik gerektiren durumlarda daha avantajlı olabilir.

Sert seramik kaplamaların uygulama alanlarının belirlenmesinde, sertlikleri, iç gerilimleri, etkileşim altında bulunacakları karşı malzemeyle aralarındaki kimyasal ilişki (birbirleri içerisinde çözünürlükleri) ve darbe ya da yüksek ısının söz konusu olduğu durumlarda mekanik ve termal kararlılıkları önemli olabilmektedir. Bir çok uygulama için uygun olan TiN kaplama, 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda nitrür yapısının bozularak oksitlenmesi nedeniyle özelliklerini yitirerek işlev dışı kalabilmektedir. Bu durumlarda Ti-Al-N kaplamasının yüzeyinde Al₂O₃ gibi refrakter karakterli kararlı oksitlerin oluşması nedeni ile TiN kaplamalara nazaran daha iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bu özelliklerine ek olarak, elektronik, korozyon ve optik özelliklerinin de öne çıktığı başka uygulama alanları da bulunmaktadır.

Görüldüğü üzere, nitrür kaplamaların herbiri farklı özellikler göstermesi nedeniyle farklı uygulamalarda farklı üstünlüklere sahip olabilmektedir. Özellikle geçiş metalleri, nitrür oluşturma eğilimlerinin yüksek olması nedeniyle kaplama metali olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İnce film kaplamaların avantajları anlaşıldıkça araştırmacılar çalışmalarını yeni tür kaplamaların üretilmesi ve özelliklerinin belirlenmesine doğru yönlendirmişlerdir. Nitrür oluşturabilen ve kolayca bulunan bir geçiş metali olması nedeniyle molibdenin de nitrür kaplamalarının üretilebilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Mo-N kaplamalar üzerine yapılan araştırmalar temel olarak süperiletkenlik özellikleri[2-5], tribolojik özellikleri[6,7], katalitik özellikleri[8-11], elektronik cihazlarda difüzyon bariyeri[12-15]. ve yüksek enerjili çift-tabaka kapasitörlerinde elektrot malzemesi[16] olarak kullanımı üzerine odaklanmıştır. Mo-N kaplamaların üzerine çeşitli çalışmalar olmasına rağmen üretim sürecinde oluşan değişimlerin kaplama özelliklerini ne yönde etkilediği üzerine sistematik olarak çalışılmamıştır.

Kaplama parametrelerinin değişimiyle kolayca değişik faz yapısına (hegzagonal δ-MoN ve kübik γ-Mo₂N veya bu fazların karışımı gibi) sahip olabilen nitrür kaplamaya rastlanmamaktadır. Değişik kristal yapısına sahip (hegzagonal ve kübik) fazların bir arada bulunduğu karışık fazlı kaplamaların gösterebileceği özellikler dikkate değer olabilir. Mo-N kaplamalar tüm bu çok yönlü özelliklerine rağmen endüstriyel olarak yaygın kullanım alanı bulamamıştır. Mo-N üzerine yapılan araştırmalar daha çok üretim prosesi üzerine olmuş ve elektronik, katalitik özellikleri haricinde gerek korozyon gerekse aşınma özellikleri gibi, Mo-N kaplamaların uygulama alanlarını geliştirecek yeterli çalışmalar yapılmamıştır.

Mo-N kaplamalar genel olarak, iyon kaplama[2,17], azot iyon implantasyonu[18], reaktif magnetron sıçratma[12,19-21] ve reaktif katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemleriyle[2,6,22,24] üretilebilmektedir. Mo-N fazlarının kütleli olarak (katot ya

da hedef malzemesi olarak) üretimi yüksek sıcaklık gerektirdiğinden ve bazı yarı kararlı fazlarının da klasik üretim yöntemleri ile üretilmemesi sebebiyle reaktif kaplama yöntemleri tercih edilmektedir. Diğer taraftan molibden nitrürlerin kimyasal buhar biriktirme yöntemleriyle de üretilmesi mümkün olmasına rağmen yüksek sıcaklık gerektirmeleri ve atık problemi olması nedeniyle bu yöntem tercih edilmemektedir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri arasında yüksek iyonizasyon ve iyi yapışma özelliği sağlayan kaplama yöntemi katodik ark FBB yöntemi olarak gözükmemektedir. Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemi yüksek enerjili bir iyon kaplama prosesidir. Her ne kadar bu metot 1970 li yılların başlarında ortaya çıkmış olsa da ticari kullanımları son yıllarda yaygınlaşmıştır. Kaplamaların kesici takım ve/veya aşınma uygulamalarında kullanılabilmesinde etken temel faktör kaplamanın taban malzemeye yapışmasının iyi olmasıdır.

İyon kaplama yöntemlerinin gelişimi Yüksek Hız Çeliklerinden (YHÇ) yapılmış kesici takım kullanımı ile hızlanmıştır. İyon kaplama yöntemlerinde temel esas, kaplamanın iyon ve mikro damlacıkların (droplet) bulundukları bir plazmadan yapılmasıdır. Kaplama sırasında plazmayı oluşturan metal iyonları kaplanacak malzeme üzerine, "Bias Voltajı" adı verilen negatif potansiyel farkıyla oluşturulan bir elektrik alanı yardımıyla hızlandırılır. Plazma içerisindeki metal iyonları, katı maddeden değişik yöntemlerle buharlaştırılmaktadırlar. Kaplama, iyonların altlık malzeme üzerine birikmesi ile oluştuğundan kaplamanın özellikleri, plazmadaki iyon enerjileri ve iyonizasyon verimi ile alakalıdır.

İyon kaplama yöntemlerinden biri olan ark FBB yönteminde, katot malzemesi üzerinde gelişen ark spotu sayesinde buharlaşan metallerin iyonizasyon oranları çok yüksek olabilmektedir (%30-100). Değişik değerlikli iyonların plazma içerisinde bulunabilmesi ve yüksek kinetik enerjiye sahip iyonlardan oluşmuş bir plazmaya sahip olması, bu yöntemin efektif olarak kullanılmasında önemli rol oynamıştır. Düşük sıcaklıklarda kaplama yapılmasının yanında filmin alt malzemeye yapışmasının ve yoğunluğunun yüksek olması önemli bir avantaj olmuştur. Yüksek kaplama hızları ve geniş kaplama proses koşullarında stokiyometrik kaplamalar yapılabilmesi kaplama kalitesinde önemli roller oynamaktadır.

Reaktif ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi (RA-FBB), yüksek enerjili iyonlara ihtiyaç duyulan Mo-N kaplamaların üretimine uygun bir proses gibi gözükmemektedir. Buna rağmen bu yöntemin kullanıldığı Mo-N kaplamaların özelliklerinin incelendiği çalışmaların sayısı kısıtlıdır. Yapılan çalışmalar da ise üretim süreci incelenmiş ve üretilen kaplamaların içerdikleri faz ve yapısal özelliklerinin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini inceleyen sistematik bir karakterizasyon çalışmasına

pürüzlülüğü değişimi ve aşınma) yapılmıştır.

Fazların belirlenmesi sırasında düşük açılı x-ışınları difraksiyon tekniği kullanılmıştır. Üretilen kaplamaların içerdikleri Mo-N fazların kristal boyutlarının, kaplama parametreleriyle nasıl bir ilişkide olduğu difraksiyon paternleri yardımıyla araştırılmıştır. Mo-N kaplamaların sahip oldukları poroziteler üzerine Ürgen'in yaptığı çalışma[6] haricinde başka bir çalışma bulunmaması nedeniyle, üretilen kaplamaların porozitelerinin kaplama parametrelerinden ne yönde etkilendiğinin araştırılmıştır. Kaplamaların porozite yoğunlukları, korozyona maruz kaldıkları uygulama alanlarında korozyon davranışlarını etkileyeceği için porozitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Porozite değişimiyle beraber büyüme morfolojileri de porozite oluşumuna ışık tutabileceği için incelenmiştir. Ayrıca, kaplamaların büyüme morfolojileriyle yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişki de araştırılmıştır.

Kaplamaların sertlikleri ve yapışma özelliklerinin kaplama sıcaklığı, bias voltajı ve azot basıncıyla ne yönde değiştiği belirlendikten sonra, üretilen her bir Mo-N fazının aşınma davranışları "disk üzerinde top" aşınma deneyi kullanılarak araştırılmıştır. Aşınma deneylerinde Al_2O_3 topraklar kullanılmış ve değişik yükleme koşullarında top ve kaplama aşınma oranları hesaplanarak her bir deney numunesinin davranışı karşılaştırılmıştır. Böylece, Mo-N fazlarının aşınma davranışlarının iyi bir şekilde anlaşılması amaçlanmıştır. Diğer taraftan, farklı kristal yapılarına sahip (hegzagonal δ -MoN ve kübik γ -Mo₂N) Mo-N fazlarının özelliklerinin bir araya getirilerek iyileştirilmesi amacıyla üst üste ince katmanlar halinde kaplanabilme imkanları da araştırılmıştır.

2. Mo-N KAPLAMA SİSTEMİ

Molibden nitrür fazlarını içeren kaplamaların üretimi klasik kütleli üretim yöntemlerinden farklı olarak "Fiziksel Buhar Biriktirme" (FBB) ve "Kimyasal Buhar Biriktirme" (KBB) yöntemleri kullanılmasıyla da mümkün olabilmektedir. Özellikle kararsız Mo-N fazlarının kaplanması buhar biriktirme yöntemleri avantaj sağlamaktadır. FBB yöntemlerinden, reaktif magnetron sıçratma[12,19-21], iyon demeti destekli kaplama[2,17], iyon aşılama[18] ve reaktif katodik ark FBB [2,6,22,24] yöntemleri kullanılarak Mo-N kaplamalar üzerine araştırmalar sürmektedir. Molibden nitrür fazlarının kaplanma sürecinde yüksek iyonizasyon derecelerine ve enerjili iyonlara ihtiyaç duyulması nedeniyle reaktif katodik ark FBB yönteminin kullanımı son zamanlarda önem kazanmıştır.

FBB yöntemlerine ek olarak KBB yöntemleriyle de, molibden pentaklorürün (MoCl_5) 400-800°C sıcaklık aralığında NH_3 ile reaksiyonu sonucunda Mo_xN kaplamaların yapılması mümkün olabilmektedir[25]. KBB yöntemiyle yapılan bir başka çalışmada[2] ise MoCl_5 yerine MoF_6 kullanılmış ve 500-850°C sıcaklık aralığında NH_3 gazı ya da $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ gaz karışımı ile molibden heksaflorürün reaksiyonu sonucunda argon taşıyıcı gazı kullanılarak molibden nitrür kaplamalar yapılmıştır. Ayrıca, Demczyk[27] ve Roberts[28] MoO_3 tozunu NH_3 ve N_2/H_2 gaz karışımı ile reaksiyona tabi tutarak büyük yüzey alanına sahip kütleli Mo_xN 'in özelliklerini incelemişlerdir. Roberson[16] benzer bir reaksiyonla MoO_3 filminin NH_3 kullanılarak Mo_xN 'e dönüştürülmesi sonucunda üretilen büyük yüzey alanına sahip iletken Mo_xN kaplamaların yüksek enerjili çift-tabaka kapasitörlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılma potansiyellerini araştırmıştır. Bu şekilde üretilen Mo-N fazlarının özelliklerini büyük ölçüde üretim sürecinden gelen MoO_3 'ün oranı etkilemektedir. FBB yöntemleri KBB yöntemleriyle kıyaslandığında düşük sıcaklıklarda kaplama imkanı sunması nedeniyle daha çok tercih edilmektedirler. Yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyonlar sırasında kaplanan malzemenin özelliklerinde bozulmalar ve açığa çıkan klorür ya da florür içeren asit atıklar nedeniyle KBB uygulamaları FBB yöntemlerine nazaran pek fazla yaygın olamamıştır.

Kaplama parametrelerine bağılı olarak üretilen Mo-N kaplamalar farklı faz stokiyometrilere sahip olabilmektedir. Faz stokiyometrisi değıştikce, Mo-N kaplamaların özellikleri farklılaşmakta ve dolayısıyla hizmet verebilecekleri kullanım alanları da değışebilmektedir. Bu bölümde, FBB yöntemleriyle üretilmiş Mo-N kaplamaların içerebilecekleri fazlar ve özellikleri incelenecektir.

2.1 Mo-N Kaplama Sistemine Ait Fazlar

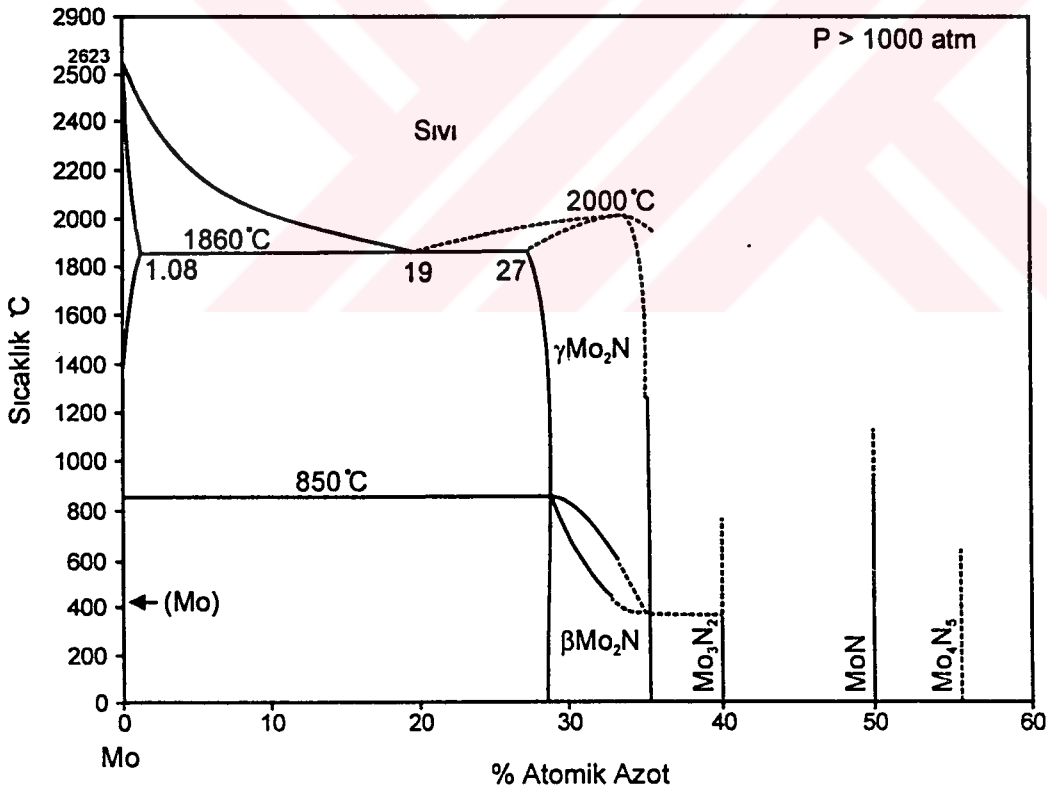
Molibden ve azotun ikili denge diyagramlarındaki tanımlı fazlarına ek olarak kararsız fazlarının kaplanması da fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin (FBB) kullanımı ile mümkün olabilmektedir. Mo-N ikili denge diyagramında α katı eriyiğı, β -Mo₂N, γ -Mo₂N fazları ve kararlılık alanı oldukça dar diğer nitrürler bulunmaktadır. Hacim merkezli molibden içerisinde azot çözünürlüğü 1000°C 'ye kadar çok düşüktür ve ancak 1860°C'de maksimum %1.08 civarında azot çözünebilmektedir. Mo-N sistemine ait ikili denge diyagramı[29] Şekil 2.1 'de görölmektedir. Stokiyometrik yapıya sahip olan δ -MoN fazı ikili denge diyagramında oldukça dar bir kararlılık alanına sahiptir ve iki Mo₂N alt-nitrür fazı bulunmaktadır. Alt nitrür fazları; düzenli (ordered) tetragonal yapıdadır ve düşük sıcaklıklarda kararlı olan β -Mo₂N fazı ve yüksek sıcaklıklarda kararlı yetersiz azot içeren γ -Mo₂N fazları olarak tanımlanmıştır. Her iki faz da MoN_x şeklinde Tablo 2.1'de verilen oldukça geniş bir stokiyometriye sahiptirler. Molibden nitrür kaplama sisteminde yarı kararlı fazların kolaylıkla oluşabildiğı görölmektedir. Bu fazlara ek olarak hegzagonal MoN_{0.38} fazı gözlenmiş ve ϵ fazı olarak isimlendirilmiştir[22].

Tablo 2.1 MoN_x şeklinde verilen alt nitrürlerin azot stokiyometri (x) limitleri[22].

Faz	Azot Alt Limiti	Azot Üst Limiti
β -Mo ₂ N	0.63 0.40	0.66 0.54
γ -Mo ₂ N	0.38 0.40 tanımsız 0.60	0.43 0.54 0.66 0.66
ζ -MoN	0.85 1.00	1.25 1.80

Mo-N sistemi üzerine FBB yöntemleriyle yapılmış çalışmalarda temel olarak beş farklı faza rastlanmaktadır. Bu fazlar tetragonal β -Mo₂N, kübik γ -Mo₂N, B₁-kübik MoN, hegzagonal δ -MoN ve tetragonal Mo₁₆N₇ olarak bilinmektedir. Bu fazların birbirlerinden ayırd edilmesinde x-ışınları yöntemi başarılı bir şekilde kullanılmasına rağmen, kübik Mo₂N fazlarının x-ışınları ile ayırd edilmesinde bir takım zorluklarla

karşılaşılmaktadır. γ - Mo_2N ve B_1 -kübik-MoN fazlarının benzer yapı ve x-ışınları difraksiyon paternine sahip olması nedeniyle ayırd edilmelerindeki faydalanılabilecek farklılığın latis parametrelerinde olduğu bilinmektedir[22]. Ihara[4] 50-140 Pa azot basınçlarında ve 400-800 °C aralığındaki sıcaklıklarda reaktif doğru akım magnetron sıçratma yöntemiyle kapladığı YMK Mo_2N filminin latis parametresinin 4.16-4.19 Å aralığında olduğunu bulmuştur. B_1 - MoN_x fazının latis parametresi ise x değerinin 1 'den 1.8 değerine artmasıyla beraber 4.20 Å 'dan 4.27 Å değerine kadar artmıştır. Perry[22] diğer araştırmacılar tarafından bulunan latis parametrelerini derlemiştir(Tablo 2.2). FBB metotları ile üretilen γ - Mo_2N fazının latis parametreleri kalıcı basma gerilimlerinden ötürü bilinen değerlerden daha büyük olmaktadır. Bunun tersine, FBB ile üretilmiş β - Mo_2N fazına ait latis parametreleri standart değerlere çok yakın ya da daha düşük olmaktadır. Kalıcı gerilimlere karşı olan bu tepkisizlik, fazın yüksek sünekliliği ya da yüksek elastisite modülü nedeniyle yüksek gerilimlerin sadece düşük oranlarda latis deformasyonlarına neden olabildiği şeklinde yorumlanmaktadır[22].



Şekil 2.1 Mo-N sistemine ait ikili denge diyagramı[29].

Tablo 2.2 Değişik kristal yapısına sahip molibden nitrür fazlarının farklı araştırmacılar tarafından bulunmuş latis parametreleri[22].

Faz	Kristal Yapısı	a (nm)	c (nm)	c/a
β -Mo ₂ N	Tetragonal	0.4200 0.4210	0.8010 0.8060	1.9070 1.9145
γ -Mo ₂ N	Kübik	0.4136-0.4168 0.4150-0.4230 0.4137-0.4157 0.4163 0.4162 0.4165 0.4160-0.4190		
δ -MoN	Hegzagonal	0.5720 0.5720	0.5608 0.5600	0.9796
δ' -MoN	Hegzagonal	0.5660 0.2860	0.5520 1.1200	
ζ -MoN	B ₁ Kübik	0.4212 0.4190-0.4253 0.4190-0.4200 0.4200-0.4270		

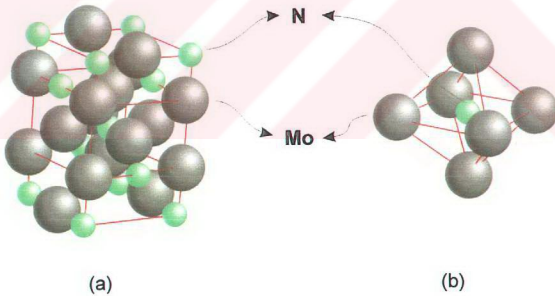
Mo-N kaplamaların potansiyel uygulama alanlarını belirleyebilmek için öncelikle herbir Mo-N fazının özelliklerini incelemekte fayda vardır. FBB yöntemiyle üretilebilecek Mo-N fazlarının diğer araştırmacılar tarafından rapor edilmiş özellikleri bu bölümün devamında tek tek ele alınmıştır.

2.1.1 Tetragonal β ve Kübik γ -Mo₂N

Düşük azot içeren molibden nitrür fazlarından Mo₂N, " γ " ve " β " olarak isimlendirilen iki farklı kristal yapısına sahip şekilde elde edilebilmektedir. β -Mo₂N fazı düzenli hacim merkezli tetragonal yapıya sahip olup düşük sıcaklıklarda kararlı bir fazdır. γ -Mo₂N fazı ise yetersiz azot içeren NaCl tipi kübik simetri latisine sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösterir[22]. β -Mo₂N fazında azot atomları belirli bir düzene sahiptir. Bunun tersine γ -Mo₂N fazında molibden atomları YMK latis noktalarında bulunurken azot atomları oktahedral boşlukların %50'lik bir kısmını doldurmaktadır[20]. γ -Mo₂N fazı, β -Mo₂N fazının belirli bir sıcaklıkta tetragonal yapıdan kübik yapıya dönüşmesiyle oluşmaktadır. Bu faz dönüşümü kısmi martenzitik olup bir miktar difüzyona ihtiyaç duymaktadır ve bu dönüşüm izotermal olarak gelişmemektedir. Birbirleri arasındaki geçiş, stokiyometriye bağlı olup 400-850 °C arasındaki sıcaklık alanına düşmektedir[22]. Mo₂N fazları yaklaşık olarak 0.26-0.34 oranlarında azot içermektedir.

Mo_2N fazının oluşturan Mo ve N atomlarının kristal yapı içerisindeki yerleşme düzeni[29] Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Diğer molibden fazlarından ayırdedebilmek için $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ve $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ bileşiklerine ait Cu- α ışınımıyla oluşturulmuş standart x-ışını difraksiyon paternleri sırasıyla Tablo 2.3'de ve Tablo 2.4'de verilmiştir. Bu x-ışını paternlerinde $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ve $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ fazlarının (111) düzleminde tercihli olarak yönlendiği görülmektedir. $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazı ile $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ fazının birbirlerinden ayırd edilmesi x-ışınları difraksiyon piklerinin birbirlerine yakın olması nedeniyle oldukça zordur. Bununla beraber, $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazının $111.659^\circ 2\theta$ difraksiyon açısındaki (420) düzlemine ait piki beta fazında bulunmaması nedeniyle iki fazın birbirinden ayırd etmesinde büyük bir önem taşımaktadır.

Kübik $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazı elektronik endüstrisinde silisyum bazlı mikroelektronik cihazlarında silisyum taban malzemeye kontak metalinin interdifüzyonunu ya da reaksiyonunu engellemek amacıyla difüzyon bariyeri olarak kullanım alanı bulabilecek bir potansiyele sahiptir[12,13]. Bunun yanı sıra, hidrodesülfirizasyon, hidrodennitrojenasyon, NH_3 sentezi, etan hidrojenolizi, CO hidrojenasyon ve hidroişlemleri (hydroreating) gibi reaksiyonlarında kataliz görevi gördüğünden katalitik yüzey olarak da kullanılabileceği düşünülmektedir[8-11].

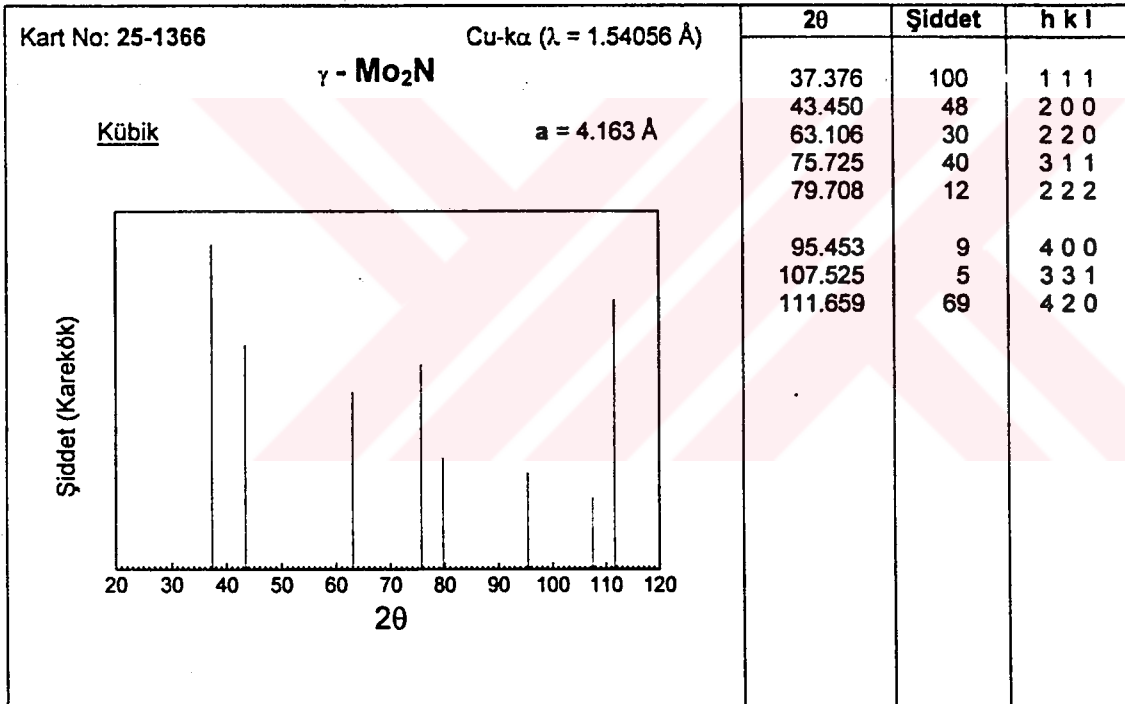


Şekil 2.2 Mo_2N fazının oluşturan Mo ve N atomlarının (a) tetragonal ve (b) kübik kristal yapı içerisindeki yerleşme düzeni[29].

Mo_2N fazların katalitik özelliklerinin yanında mekanik ve fiziksel özellikleri de araştırma konusu olmuştur. Jehn[30] yaptığı çalışmada reaktif d.a. magnetron sıçratma yöntemiyle üretilmiş %18 atomik azot içeren Mo_2N kaplamaların sertliğinin $1550\text{-}1900 \text{ kg/mm}^2$ arasında değiştiğini gözlemiştir. Rudnik ise yüksek kaplama hızına sahip reaktif sıçratma yöntemiyle 5kW güç ve -150V bias voltajı koşullarında

yaptığı kaplamalarda[21] 93-133 mPa azot basınçlarda oluşturduğu β -Mo₂N fazının sertliğini 3578-3561 kg/mm² ve 173-533 mPa azot basınçlarında oluşturduğu γ -Mo₂N fazının sertliğini 2852-2909 kg/mm² olarak ölçmüştür. Gücün 5 kW'dan 7.5 kW değere çıkarılmasıyla 133-167 mPa azot basıncında oluşturulan β -Mo₂N fazının sertliği 2536-2360 kg/mm² ve 200-400 mPa azot basıncında yapılan γ -Mo₂N fazının sertliği ise 2808-2474 kg/mm² arasında değişmiştir. Andreev[2] 93 mPa azot basıncında, -20 V bias voltajı ve 180 A katot akımında ark FBB yöntemiyle yaptığı YMK gamma fazının (a=4.204 Å) sertliğini 2900–3000 kg/mm² olarak ölçmüştür. Difraksiyon piklerindeki genişlemenin, kristal latisinin mikro distorsiyonu ve kristal boyutlarının küçülmesinden kaynaklanacağını, bunun da kaplamanın sertliğini artırdığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 2.3 Kübik γ -MoN bileşiğine ait Cu- α ışınımla elde edilmiş standart x JCPDS-ICDD PDF-2 ışını paterni verileri.

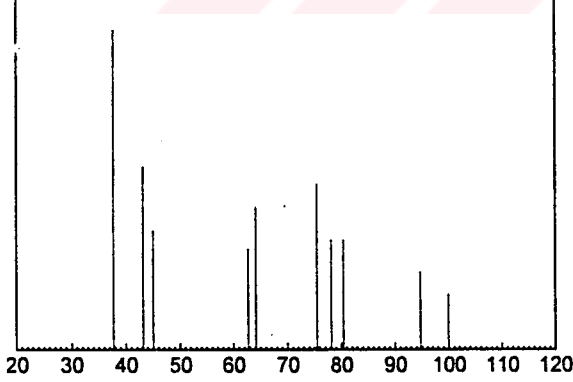


Valli[7] reaktif magnetron sıçratma tekniğiyle yaptığı Mo₂N kaplamaların bakır pinlere karşı aşınmasını incelemiş ve Mo₂N ile Mo karışımını içeren kaplamaların oldukça iyi bir tribolojik davranış gösterdiğini gözlemiştir. Bu sonuç, tribolojik uygulama alanlarında da, özellikle demir dışı alaşımlarda, Mo₂N fazlarının kullanımının mümkün olabileceğini göstermektedir.

2.1.2 Hegzagonal δ -MoN

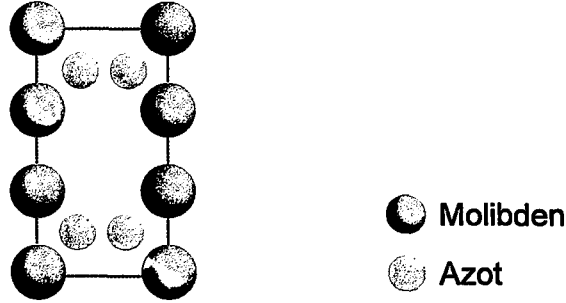
Hegzagonal δ -MoN fazı molibden – azot denge diyagramında oldukça dar bir alanda görülen stokiyometrik bir fazdır. Kütlesel δ -MoN fazı üretimi 300 atm N_2 basıncında dahi başarılı olamamış ancak 700-1000°C sıcaklıklar arasında molibden tozundan amonyak gazının geçirilmesiyle elde edilebilmiştir[29]. Kütlesel üretiminin zor olması nedeniyle Mo kaplanmış yüzeylerin azot iyonu bombardımanı ile nitrülenmesi yoluna gidilmiştir. FBB yöntemleri kullanılarak d.a. sıçratma[19] ve reaktif sıçratma yöntemiyle[4,22] 50-140 Pa gibi yüksek azot basınçlarında kolayca yapılabilmektedir. δ -MoN fazının oluşturulmasında yüksek azot kısmi basıncının yanında yüksek iyonizasyon derecelerine de ihtiyaç duyulmaktadır[29]. Son yıllarda yüksek iyonizasyon derecelerine imkan veren katodik ark FBB yöntemiyle 1.3-1.5 Pa gibi düşük azot basınçlarında dahi δ -MoN kaplamak mümkün olabilmektedir[6,22]. δ -MoN fazı kaplamada azot oranının 0.49'dan büyük olduğu koşullarda oluşmaktadır. Hegzagonal yapıda süper stokiyometrik δ - MoN_x ($1.17 \leq x \leq 1.22$) fazı molibden filminin nitrülenmesiyle üretilmiştir[22].

Tablo 2.4 Tetragonal β -MoN bileşiğine ait Cu- α ışınımıyla elde edilmiş standart JCPDS-ICDD PDF-2 x-ışınları paterni verileri.

Kart No: 25-1368		Cu- α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)		2 θ	Şiddet	h k l
β - Mo₂N						
Tetragonal		$a = 4.188 \text{ \AA}$, $c = 8.048 \text{ \AA}$, $c/a = 1.9217$				
				37.685	100	1 1 2
				43.166	33	2 0 0
				45.020	14	0 0 4
				62.679	10	2 2 0
				64.127	20	2 0 4
				75.513	27	3 1 2
				78.151	12	1 1 6
				80.431	12	2 2 4
				94.733	6	4 0 0
				99.936	3	0 0 8

Hegzagonal yapıya sahip δ -MoN'in kristal yapısı içerisinde molibden ve azot atomlarının yerleşme düzeni Şekil 2.3'de şematik olarak gösterilmiştir. Küçük çaplı azot atomları daha geniş çaplı molibden atomlarının arasındaki boşluklara yerleşmektedir. δ -MoN bileşiğine ait Cu- α ışınımıyla elde edilmiş standart x-ışınları

paterni Tablo 2.5'de verilmiştir. Bu x-ışınları paterninde δ -MoN fazının (200) düzleminde tercihli olarak yönlendiği görülmektedir.



Şekil 2.3 Hegzagonal δ -MoN'in kristal yapı içerisinde Mo ve N atomlarının yerleşme düzenleri[29].

Mo-N fazları arasında δ -MoN fazı en yüksek sertliğe sahip olan fazdır ve Ürgen[6] tarafından yaklaşık 3800 kg/mm² olarak ölçülmüştür. Yüksek sertliği nedeniyle aşınma ve kesici takım uygulamaları için uygun bir kaplama gibi gözükmemektedir. Ayrıca Al₂O₃ topa karşı yapılan aşınma deneylerinde[6] TiN kaplamalara göre daha iyi sonuç vermiştir. δ -MoN, tribolojik özelliklerinin yanında 13.2 K 'lık bir T_c geçiş sıcaklığıyla süperiletkenlik özelliği de göstermektedir[4].

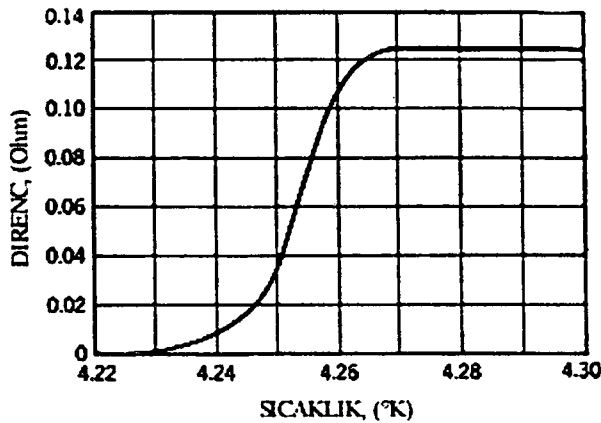
Tablo 2.5 Hegzagonal δ -MoN bileşiğine ait Cu- α ışıınımla elde edilmiş standart JCPDS-ICDD PDF-2 x-ışını paterni verileri.

Kart No: 25-1367		Cu- α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)	2 θ	Şiddet	h k l
δ - MoN			23.940	3	1 0 1
			31.889	49	0 0 2
			36.206	100	2 0 0
			49.013	80	2 0 2
			51.376	2	2 1 1
			52.260	<1	1 0 3
			58.154	2	3 0 1
			65.133	16	2 2 0
			66.654	5	0 0 4
			70.417	<1	3 1 1
			71.214	1	2 1 3
			74.334	23	2 2 2
			76.807	11	4 0 0
			76.954	1	3 0 3
			77.175	<1	3 1 2
			78.304	23	2 0 4
			85.572	19	4 0 2
			87.392	3	3 2 1
			88.086	<1	3 1 3
			89.513	<1	1 0 5
			92.989	1	4 1 1
			100.482	24	2 2 4

2.1.3 B₁-kübik MoN

Mo-N denge diyagramında NaCl B₁ kübik fazına rastlanmazken, bazı araştırmacılar[3-5,17,18,22] bu fazın varlığından bahsetmişlerdir. B₁ kübik fazı hegzagonal δ -MoN fazı gibi süper iletken geçişi göstermektedir ve tek başına, ayrı bir faz olmayıp γ -Mo₂N fazının azota aşırı doyduğu yarı kararlı bir fazdır. NaCl B₁ kübik MoN fazı 50-140 Pa kısmi azot basınçlarında Mo-N filmini d.a. ve r.f. sıçratma yöntemleriyle[4], ya da 6.67-20 Pa kısmi azot basıncı değerlerinde molibden filmine azot iyon implantasyon yöntemiyle[17] yapılabilir. Yüksek dereceli iyonizasyonuna (enerji) ve/veya yüksek azot kısmi basıncına ihtiyaç duymaktadır. Perry[22] tarafından ζ -MoN olarak isimlendirilmiş B₁ fazının yüksek enerjili iyonlara ve yüksek iyonizasyon derecelerine sahip reaktif ark FBB yöntemiyle, 0.13 Pa gibi düşük azot basınçlarında bile kaplanması mümkün olabilmektedir. B₁ fazı alternatif olarak iyon destekli kaplama yöntemiyle de üretilmektedir[3,18].

B₁ fazının birçok araştırmacı tarafından ayrı bir faz şeklinde ayırıldılmasının nedeni latis parametreleri ölçümleri olmuştur. Kalıcı iç gerilimlerin latis parametrelerini artırması bu fazın ayrı bir faz olarak düşünülmesine neden olmuştur. B₁-MoN fazını γ -Mo₂N fazından ayıran en önemli özellik süperiletkenlik özelliğidir. Süperiletkenlik "Kamerling Onnes" tarafından 1911'de cıvanın direncinin 4.2°K sıcaklığının altında tamamen yok olduğunun gözlenmesiyle keşfedilmiştir. Bir malzemenin süperiletkenliği Şekil 2.4'de görüldüğü gibi direncin ani olarak sıfır değerine düştüğü T_c geçiş sıcaklığıyla karakterize edilebilmektedir[31]. Süperiletken metaller oda sıcaklığında normal metaller gibi iyi bir iletken olmamakla beraber ferromanyetik ve antiferromanyetik karakterlidirler. Bununla beraber, tekdeğerlikli (monovalent) metaller süperiletkenlik özelliğine sahip değildir[31].



Şekil 2.4 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak cıvanın süperiletkenlik geçiş sıcaklığının gözlemlendiği direnç eğrisi[31].

Süperiletken özellik gösteren hegzagonal δ -MoN fazıyla beraber B_1 -kübik fazı bir arada kaplanabilmektedir[4,19]. Maoujoud[19] d.a. sıçratma yöntemiyle yaptığı Mo-N kaplamasında δ -MoN fazıyla beraber B_1 kübik fazının birarada bulunmasını, B_1 fazının kararlı bir faz olmayışından ötürü kaplandıktan sonra yeniden düzenlenerek daha kararlı olan δ -MoN fazına dönüşmesi şeklinde yorumlamıştır. B_1 -MoN_x filminin latis parametresi değişen azot konsantrasyonuna bağlı olarak ($x=0.9-1.8$) 4.20-4.26 Å gibi bir aralıkta bulunmuştur[4]. Fazlar arasındaki dönüşümün aşağıdaki sırada olduğu düşünülmektedir.



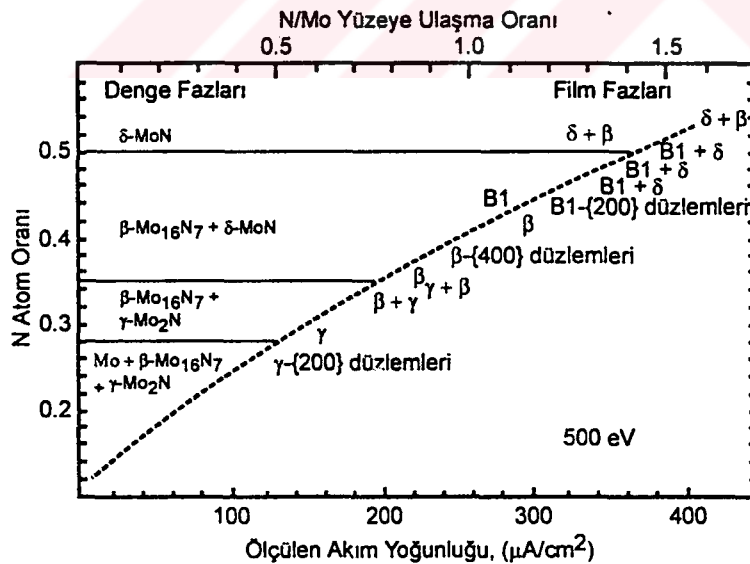
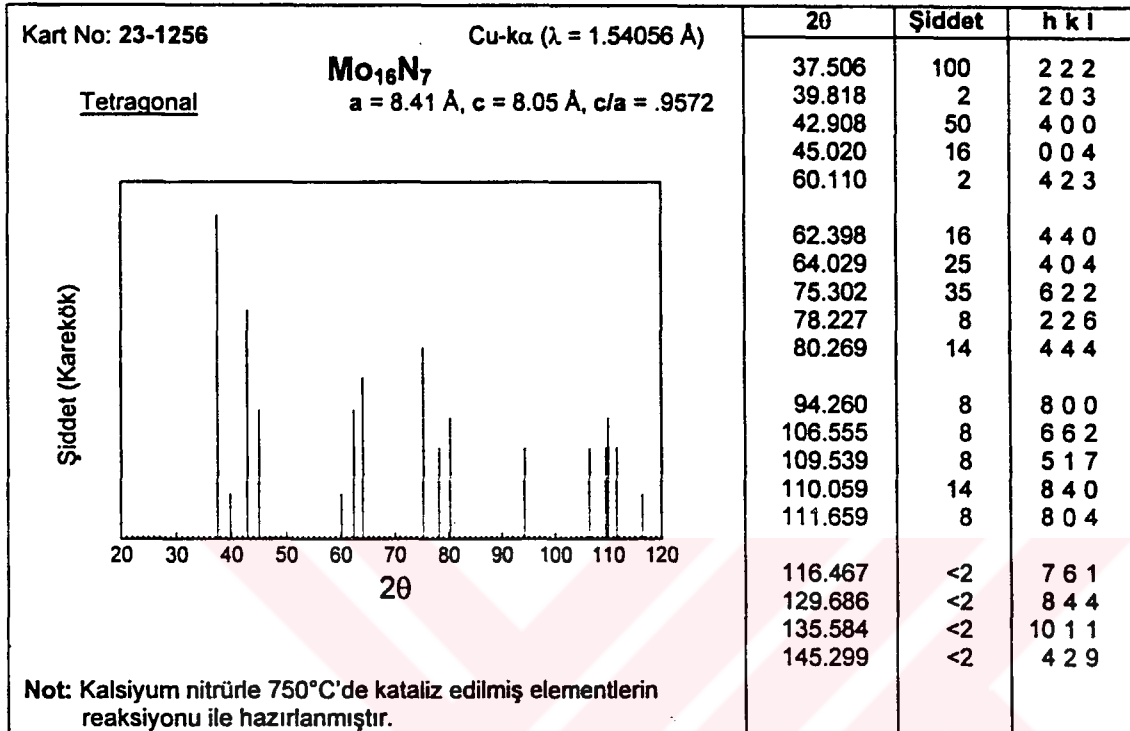
B_1 -MoN fazına ait T_c sıcaklığı teorik olarak 29.3 K bulunurken, ampirik hesaplamaları 20-25 K arasında değerler vermiştir[4]. Fujimoto[3] ürettiği 4.19-4.24 Å latis parametresine sahip B_1 -kübik MoN kaplamasının süper iletkenlik geçiş sıcaklıklarını 4.5 ile 5.8 K olarak bulunmuş ve geçiş sıcaklıklarının bu kadar düşük olmasını, fazın mükemmel kristal yapısından kaynaklanabileceği yorumuna varmıştır. Mükemmel kristal yapıya sahip olmayan B_1 -MoN kaplamalarında azot atomları kısmı arayer (interstitial) ve hatalı bölgelere gitmektedir. Geçiş sıcaklığı T_c azot/metal oranına duyarlı olduğu için azotun girebileceği boşlukların ve hatalı bölgelerin varlığı T_c değerini düşürmektedir[4,5]. Bu nedenle deneysel T_c değerleri teorik değerlerden daha düşük bulunmaktadır.

2.1.4 Tetragonal Mo₁₆N₇

Kararsız bir faz olan hacim merkezli tetragonal kristal yapısına sahip Mo₁₆N₇, denge diyagramında bulunmamasına rağmen iyon demeti destekli kaplama (IBAD) tekniğiyle[2,18] ince film olarak kaplanabilmekte ve 0.33-0.46 oranlarında azot içermektedir. Kaplanan film içerisinde azot oranlarına bağlı olarak γ -Mo₂N ve δ -MoN fazlarıyla beraber oluşmaktadır. Şekil 2.5'de Mo₁₆N₇ bileşiğinin diğer molibden nitrür fazlarıyla beraber olduğu koşullar görülmektedir. Kaplama içerisindeki fazların stokiometrisi yüzeye ulaşan azot atom oranı ile numune üzerindeki akım yoğunluğunun bir fonksiyonudur(Şekil 2.5). İyon demeti destekli kaplama tekniğiyle (2.93 mPa basıncında) üretilmiş kaplamalarda[2] azot iyon enerjilerinin kaplama bileşimi üzerinde etkisi olmamasına rağmen faz bileşenlerinin üzerinde önemli bir etkisi görülmüştür. Düşük iyon enerjilerinde Mo₁₆N₇ tercihli olarak kaplanırken, yüksek iyon enerjilerine gidildiğinde δ -MoN fazıyla beraber kaplanmaktadır. İyon enerjisi artırıldıkça δ -MoN faz bileşenine doğru bir zenginleşme gözlenmektedir. Mo₁₆N₇ bileşiğine ait Cu-K α ışınımıyla elde edilmiş standart x-ışınları paterni Tablo

2.6'de verilmiştir. Bu x ışınları paterninde Mo_{16}N_7 fazının (400) düzleminde tercihli olarak yönlendiği görülmektedir.

Tablo 2.6 Tetragonal Mo₁₆N₇ bileşiğine ait Cu- α ışınlımla elde edilmiş standart JCPDS-ICDD PDF-2 x-ışını paterni verileri.



Şekil 2.5 IBAD tekniğiyle üretilmiş olan film yapısının faz haritası. (Faz denge diyagramı sol tarafta verilmiştir. Kesikli çizgi modelleme sonucunda oluşturulmuştur) [18].

2.1.5 Mo-N fazlarının Genel Değerlendirilmesi

Molibden nitrür fazların kütsel olarak üreilmeleri oldukça zahmetli olmasından ötürü, Mo-N kaplamalar genel olarak molibden katot veya hedefin kullanıldığı reaktif kaplama yöntemleriyle ya da molibden kaplama içersine azot aşılmasıyla üretilmektedir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden reaktif magnetron sıçratma, iyon demeti destekli kaplama ve reaktif ark-FBB yöntemleri kullanılarak Mo-N fazları kaplanabilmektedir. Mo-N kaplamalar üzerinde çalışan araştırmacıların sonuçlarının derlenmesi sonucunda, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ile yapılan Mo-N kaplamalar içersinde δ -MoN, γ -Mo₂N, β -Mo₂N ve Mo₁₈N₇ olmak üzere dört temel faza rastlanmıştır. Bu fazlar azot basıncının artmasıyla molibden başlayarak, Mo $\rightarrow$ β -Mo₂N, γ -Mo₂N $\rightarrow$ B₁-MoN $\rightarrow$ δ -MoN şeklinde bir faz geçişi göstermektedir. Kaplamaların üretilmesi sırasında yüksek iyonizasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle, γ -Mo₂N fazının aşırı azota doymasıyla beraber oluşan NaCl tipi B₁-Mo₂N fazı yüksek iyonizasyon ve γ -Mo₂N fazına göre daha yüksek azot basınçlarında üretilmektedir[4,17].

Mo-N fazlarının birbirlerinden ayırdedilmesinde temelde standart x-ışınları paternlerinden yararlanılmaktadır. Herbir fazın difraksiyon paterninde elde edilen pikler birbirlerine oldukça yakın olduğundan birbirlerinden ayırd edilmeleri oldukça zor olmaktadır. Temel olarak γ -Mo₂N ve β -Mo₂N fazlarının ayırd edilmesinde β -Mo₂N 'un 45.020° açısındaki (004) düzlemine ait olup γ -Mo₂N fazında bulunmayan ve sadece γ -Mo₂N fazında bulunan 107.525° (331) ile 111.659° (420) pikleri kullanılmaktadır. Hegzagonal δ -MoN fazının Mo₂N fazlarından ayırd edilmesinde ise δ -MoN fazında bulunmayan 43.166° (β -Mo₂N - 200) ve 43.450° (γ -Mo₂N - 200) difraksiyon pikleri kullanılmaktadır.

Molibden nitrür fazlarının birbirlerine göre farklı özellikleri bulunmaktadır. NaCl tipi kübik yapıya sahip B₁-MoN ile δ -MoN fazları süper iletken özelliklere sahipken[3,4], γ -Mo₂N fazı katalitik[8-11] ve difüzyon bariyeri[12-15] özellikleri ile anılmaktadır. Bu fazları içeren kaplamaların özellikleri üzerine bir çok çalışma bulunmasına rağmen henüz endüstriyel uygulamasına rastlanmamaktadır. Oldukça yüksek sertliğe sahip olmasına rağmen aşınma özellikleri üzerinde fazla bir çalışma bulunmaması nedeniyle tribolojik uygulama alanlarında ne gibi bir performans sergileyeceği çok net değildir. Bununla beraber, bakır bilya malzemeye karşı yapılan aşınma deneylerinde iyi sonuçlar verdiğini belirten bir çalışma[7] bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulamalarında, kaplama-sürtünen malzeme ara yüzeyinde oluşabilecek MoO₃ şeklindeki bir oksit tabakasının, sürtünme özelliklerini iyileştirdiği düşünülmektedir[29,32].

Yüksek iyonizasyona sahip olması ve kaplamaların alt malzemeye diğer yöntemlerle üretilmiş kaplamalara nazaran daha iyi yapışması nedeniyle, Mo-N kaplamalarda reaktif ark-fiziksel buhar biriktirme yöntemi oldukça iyi bir kaplama yöntemi gibi gözükmektedir. Ark-FBB yöntemiyle Mo-N kaplamalar üzerine yapılmış az sayıda çalışma[6,22,24] bulunmaktadır. Perry[22] ve Aksenov[24] ark-FBB yöntemiyle yaptıkları Mo-N kaplamaların üretim prosesini araştırmalarına rağmen, üretilen kaplamaların fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine çalışmamışlardır. Bununla beraber Ürgen[6] ark-FBB yöntemiyle ürettiği Mo-N kaplamaların tribolojik ve korozyon özellikleri üzerine bir çalışma yapmıştır. Mo-N kaplamaların endüstriyel uygulama alanlarının artması için biraz daha detaylı karakterizasyon çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır.

2.2 Kaplama Parametrelerinin Faz Oluşumuna Etkileri

2.2.1 N₂ Gaz Basıncı

Kaplama sistemine ait değişkenler Mo-N fazlarının oluşumunda önemli etkilere sahiptir. Oluşan fazların stokiometrisi üzerine en önemli etki sistem içerisindeki azot kısmi basıncı olarak bilinmektedir[6,19,22]. Azot basıncının artmasıyla kaplama içerisindeki azot oranı da artmakta ve kaplama içerisindeki faz bileşenleri saf molibdenden stokiometrik hegzagonal δ -MoN fazına doğru değişim göstermektedir. Azot basıncının artmasıyla aşağıdaki gibi bir dönüşüm söz konusudur:



Donovan yaptığı çalışma sonucunda[18] γ -Mo₂N (YMK) fazının 0.26-0.34 ve β -Mo₁₆N₇ (HMT) fazının ise 0.33-0.43 oranlarında azot ihtiva ettiğini bulmuştur. B₁-MoN (YMK) yarı kararlı fazı ise 0.43-0.46 azot oranlarında kaplanabilmektedir. Azot oranının 0.46-0.5 civarında olduğu kaplamalarda B₁-MoN ve δ -MoN (SPH) fazlarının karışımı elde edilmiştir. δ -MoN filmlerde 0.49 ve üzerinde azot bulunmaktadır. Aksenov ark FBB yöntemiyle yaptığı kaplamalarda[24] azot oranının azot basıncıyla değişmesinin yüksek ve düşük basınçlarda nitrür oluşma mekanizmasının değişmesiyle olduğunu belirtmiştir. Yaptığı çalışmada 67 mPa 'dan daha yüksek basınçlarda metalik olmayan maddelerin reaksiyon zonuna girmesini aktive olmuş moleküllerin tayin ettiğini ve bu nedenle kaplamaya giren azot miktarının etkilendiğini düşünmektedir.

Azot basıncının artması, oluşan fazın stokiometrisini etkilemesinin yanında kaplamanın morfolojisini de etkilemektedir. Valli[7] 400 °C nin altındaki sıcaklıklarda

reaktif magnetron sıçratma yöntemi ile yaptığı saf molibden ve düşük konsantrasyonlarda azot içeren kaplamalarda kolonsal bir morfoloji gözlerken, 0.3 Pa ve 0.46 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda (% 15-18 at. Ve % 35 at. azot konsantrasyonlarında) daha yoğun bir morfoloji gözlemiştir. Azot kısmi basıncı 0.3 Pa 'dan daha az olan kaplamalarda Mo fazı gözlenirken 0.3 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda Mo fazının yanında Mo_2N fazı da gözlenmiş ve basınç 0.46 Pa 'a çıkarıldığında büyük oranlarda Mo_2N fazı içeren kaplama elde edilmiştir. Azot kısmi basıncının artmasıyla kaplamanın sertliği de beraberinde artmıştır. Saf molibden filmin 10 gr yükü ölçülen Vickers mikrosertliği 568 kg/mm^2 iken bu değer 0.09 Pa azot kısmi basıncında yapılan filmlerde 720 kg/mm^2 'e kadar çıkmıştır. Kısmi basınç 0.19 Pa, 0.3 Pa ve 0.46 Pa olan kaplamalarda sertlik sırasıyla 1417 kg/mm^2 , 2033 kg/mm^2 ve 2567 kg/mm^2 (25gr yükü) olarak bulunmuştur.

Kaplamaların çizik testi sonuçlarında 0.46 Pa azot kısmi basıncında üretilen kaplama hariç tüm kaplamalarda plastik deformasyon gözlenmiş ve makroskopik olarak herhangi bir pul pul kalkma izine rastlanmamıştır[7]. Yüksek basınçta üretilen kaplamada ise küçük kalkma izlerine rastlanmıştır. Tüm kaplamalarda elmas uç ile kaplama arasında saf molibdende 0.12 ve diğer kaplamalarda ise 0.10 değerlerinde sürtünme katsayıları saptanmıştır. Kritik yük değeri sertlikle orantılı olarak artmakta ve bu değer 1400 kg/mm^2 sertliğe sahip kaplamalarda maksimum olmaktadır. Kaplama içerisinde saf molibden fazının yanında sert Mo_2N fazının oranının artmasıyla (azot kısmi basıncının artmasıyla) kaplama daha gevrek davranış göstermektedir.

Reaktif sıçratma yöntemiyle 10kW ve -150V bias voltajı koşullarında üretilmiş kaplamalarda[21] azot kısmi basıncının artmasıyla önce (0.133 Pa azot basıncı civarlarında) $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$, ardından (0.2-0.267 Pa azot basıncı aralığında) $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazı oluşumu belirlenmiş ve saf molibdenden başlayarak $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazına kadar (0 – 0.267 Pa azot basıncı aralığında) sertliğin $900 - 3018 \text{ kg/mm}^2$ aralığında değiştiği gözlenmiştir. Ark FBB yöntemiyle yapılan bir çalışmada[2], azot basıncının 93 mPa değerinden 33 mPa değerine düşürülmesiyle kaplamada $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazıyla beraber α molibden fazının oluşması sertliği 2400 kg/mm^2 değerinden 1330 kg/mm^2 sertlik değerine kadar düşürmüştür. Bir diğer çalışmada[6] ise benzer şekilde ark FBB yönteminde, azot basıncının 0.4 Pa değerinden 1.5 Pa değerine çıkarılması, kaplama içerisinde $\delta\text{-MoN}$ fazının belirmesiyle beraber, sertliği 3304 kg/mm^2 değerinden 3926 kg/mm^2 değerine kadar çıkmasına neden olmuştur.

2.2.2 İyon Enerjileri

Kaplama sürecinde oluşan film üzerinde etkili olan faktörlerden bir diğeri de kaplamayı oluşturan iyonların enerjisidir. Bu nedenle, iyonların enerjileri üzerinde etkili olan parametrelerin incelenmesi yararlı olacaktır. Mudholkar[2] yaptığı teorik yaklaşımda büyüyen filmdeki enerji flaksının basitçe, iyon enerjisi, E ve iyon flaksı J 'nin çarpımına eşit olduğu yaklaşımından hareketle bir takım bağıntılar geliştirmiştir. Böylece atom başına düşen enerji aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\frac{\text{Enerji}}{\text{Atom}} = \frac{J}{a} \times E \quad (2-1)$$

Burada; a atomik kaplama hızıdır. İyonların enerjilerini yitirdikleri derinlik yaklaşık olarak iyon mesafesi değerine, λ , eşit olarak alınırsa atom başına düşen efektif enerji yoğunluğu (2-2) eşitliği ile hesaplanabilir.

$$E_s = \frac{J}{a} \left\{ \frac{E}{\lambda} \right\} \quad (2-2)$$

Etki altında kalan mesafe iyonların enerjilerinden, kütlelerinden ve yüzeye geliş açılarından etkilenmektedir. Ağır iyonlar kısa iyon mesafelerine sahiptirler ve bu nedenle kaplanan atom başına düşen enerji yoğunluğu iyon kütlesinin artmasıyla artacaktır. Birden fazla madde içeren iyon demeti için (2-2) eşitliği aşağıdaki hali alır;

$$E_s = \sum_i \frac{J_i}{a} \left\{ \frac{E_i}{\lambda_i} \right\} \quad (2-3)$$

Burada i iyon demetindeki herbir iyonik maddeyi temsil etmektedir. İyon mesafeleri Tablo 2.7'deki "TRIM" simülasyonuna[2] göre tayin edilmiştir.

Mudholkar'ın IBAD tekniğiyle yaptığı kaplamalarda[2], düşük N/Mo oranlarını ve E_s değerlerinde sadece $\beta\text{-Mo}_{16}\text{N}_7$ oluşurken, N/Mo oranının ve/veya E_s 'nin artmasıyla $\beta\text{-Mo}_{16}\text{N}_7 + \delta\text{-MoN}$ fazlarının karışımının oluşumunu gözlenmiştir. N/Mo ≈ 1 ve yüksek E_s koşullarında sadece $\delta\text{-MoN}$ fazı oluşmuştur.

Tablo 2.7 Molibden nitrür film üzerine yapılmış olan azot iyon bombardımanının TRIM simülasyon sonuçları[2].

Yüzeye Gelen İyon Açısı	İyon Enerjisi (eV)	Sıçratma Katsayısı, S_{Mo}	Sıçratma Katsayısı, S_N	Saçılma Katsayısı (r)	İyon Mesafesi (nm)
45	1000	0.654	0.307	0.294	2.3
45	500	0.405	0.226	0.308	1.5
45	250	0.290	0.212	0.324	1.1
45	125	0.118	0.061	0.363	0.6
10	1000	0.541	0.255	0.188	2.7
10	500	0.420	0.186	0.202	1.7
10	250	0.262	0.140	0.211	1.3
10	125	0.139	0.048	0.251	0.7

Bir çok çalışmada[2,33-36] IBAD yönteminde faz oluşumu büyüyen filmdeki atom başına düşen momentum transferi ile kontrol edildiği iddia edilmektedir. Örneğin, Kester'in bulgularına göre[33] kübik bor nitrür oluşumu ancak kritik bir atom başına düşen momentum eşik değerinin aşılması ile mümkün olabilmektedir. Buradaki atom başına düşen iyon momentumu, P/a , (2-4) eşitliği ile tanımlanmıştır.

$$\frac{P}{a} = \sum \frac{J_i}{a} \sqrt{2m_i \gamma_i E_i}, \quad \gamma_i = \frac{4m_i M}{(m_i + M)^2} \quad (2-4)$$

Bağıntıda kullanılan m_i iyonik maddelerin kütlesini, M atomik maddelerin kütlesini ve γ_i iyonlardan film atomlarına geçen maksimum enerji transferini simgelemektedir. Sabit bileşimli bir iyon demeti için ifade, (2-5) eşitliğinde olduğu gibi kısaltılabilir.

$$\frac{P}{a} = K_1 \left\{ \frac{J}{a} \right\} E^{1/2} \quad (2-5)$$

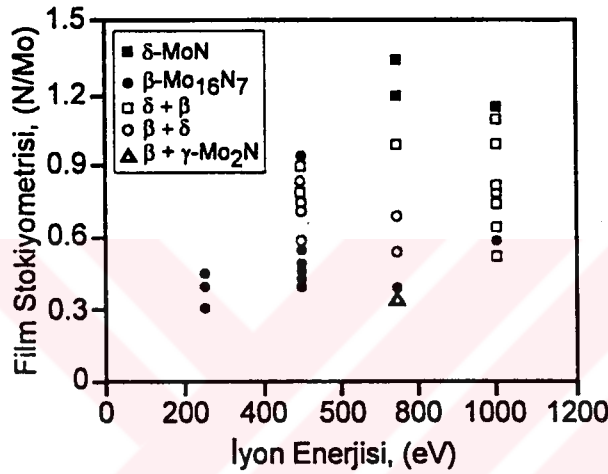
K_1 iyon demeti bileşiminin bir fonksiyonudur. IBAD için tipik olan düşük enerji değerlerinde mesafe $E^{1/2}$ ile orantılıdır ve böylece atom başına düşen efektif enerji yoğunluğu (2-6) eşitliği ile tanımlanabilir.

$$E_s = K_2 \left\{ \frac{J}{a} \right\} E^{1/2} \quad (2-6)$$

Burada; K_2 iyon demeti bileşiminin bir fonksiyonudur.

Enerji birikimi, faz oluşumunda belirleyici olan "Aktif Büyüme" zonundaki sıcaklık üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Film yüzeyine kaplanan her bir atom başına düşen efektif enerji yoğunluğu faz oluşumunu kontrol edici bir faktördür.

Mudholkar[2] yaptığı çalışma sonucunda, IBAD tekniğiyle yapılan Mo-N kaplamalarda kaplama bileşimi iyon enerjisinden etkilenmezken kaplamadaki faz bileşenlerinin iyon enerjisine bağlı olarak değişim göstermekte olduğunu bulmuştur. Düşük iyon enerji değerlerinde $\beta\text{-Mo}_{16}\text{N}_7$ tercihli olarak oluşmuştur. Enerjinin artmasıyla $\beta\text{-Mo}_{16}\text{N}_7 + \delta\text{-MoN}$ karışım fazına kademeli bir geçiş görülmüştür. Bu faz karışımında, film içerisindeki düşük azot bileşimlerinde $\beta\text{-Mo}_{16}\text{N}_7$ fazı baskın faz iken yüksek bileşimlerde $\delta\text{-MoN}$ fazı daha baskın olmaktadır. Yüksek iyon enerjileri ve yüksek N/Mo oranlarında sadece $\delta\text{-MoN}$ fazı oluşmaktadır. İyon enerjisinin faz bileşeni üzerindeki etkisi Şekil 2.6'de görülmektedir.

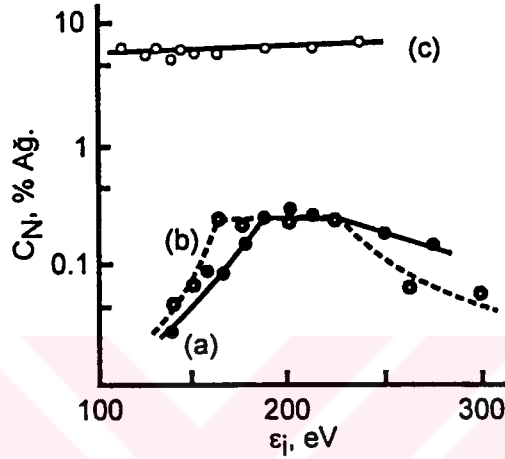


Şekil 2.6 IBAD tekniğinde iyon enerjilerinin film içerisindeki faz bileşimi üzerine olan etkisi[2].

İyon enerjilerinin film içerisindeki azot oranı üzerine etkisi düşük ve yüksek basınçlarda farklılıklar içerebilmektedir. Aksenov ark FBB yöntemiyle yapmış olduğu çalışmasında[24] 13.3 mPa ve 267 mPa azot basınçlarında iyon enerjilerinin film içerisine giren azot oranı üzerindeki etkilerini karşılaştırmıştır. Azot konsantrasyonunun iyon enerjisi ile olan ilişkisi Şekil 2.7'de görülmektedir. Şekilde düşük ve yüksek azot basıncında yapılmış olan kaplamaların farklı karakterlere sahip olduğu görülmektedir. Aksenov bu farklılığı açıklayabilmek için reaktif gaz ve metal iyonlarının bir arada olduğu plazma içerisinde filmin oluştuğu yüzeydeki termal denge eşitliğini incelemiştir. Sabit bir reaktif gaz basıncında oluşturulmuş olan plazmada gerçekleştirilen kaplama prosesi için, metalik olmayan maddelerin film içerisindeki konsantrasyonu (C_x) aşağıdaki bağıntıda verilmektedir[24];

$$C_x \approx \left[\frac{\varepsilon_i j_i}{Z_e} - W(T) - W_q \right] \cdot \frac{1}{Q} \quad (2-7)$$

Bağıntıda kullanılan, J_i kaplanan malzeme üzerindeki akım yoğunluğunu, Z_0 ortalama iyon şarjı, $W(T)$ ısı iletim ve radyasyon nedeniyle oluşan enerji kaybını, W_q harici bir enerji kaynağından reaksiyon bölgesine verilen enerjiyi ve Q bariyer potansiyelini simgelemektedir. Bariyer potansiyeli Q 'nun değeri, moleküllerin bozulma enerjileri (ΔH_x) ile gaz atomlarının metal kristal latisindeki arayerlere girebilmesi için gerekli olan enerjinin ($\bar{E}$) toplamına eşittir. Deneysel şartlar altında $\bar{E} = 0$ olarak kabul edildiğinde $Q = \Delta H_x$ olacaktır[24].



Şekil 2.7 Ark-FBB yöntemiyle (a) $p=13.3$ mPa, $T=150^\circ\text{C}$, (b) $p=13.3$ mPa, $T=250^\circ\text{C}$ ve (c) $p=267$ mPa, $T=150^\circ\text{C}$ koşullarında üretilmiş filmlerde azot konsantrasyonunun iyon enerjisi ile olan ilişkisi[24].

Düşük azot basıncında ($P=13.3$ mPa) plazma içerisindeki iyonlarla elektronların ortamdaki gaz ile etkileşimi önemli olmadığından azot yapı içerisinde hakim olarak moleküler durumda girebilmektedir[24]. Bu durumda eşitlik (2-7)'ye göre, moleküler azotun kondensasyon katsayısı dikkate alındığında yüzeyde kondanse olan tüm azotun bir bileşik oluşturması koşuluna kadar enerjinin artmasıyla film içerisindeki azot oranı da beraber artacaktır. Reaksiyon bölgesindeki film yüzey sıcaklığının artması (eşitlik (2-7)'deki W_q değeri) film içerisindeki azot konsantrasyonunun doyuma ulaştığı bölgenin başlangıç noktasını düşük enerjilere kaydırarak daha geniş bir enerji aralığında azot konsantrasyonunun değişmemesine neden olmaktadır. Enerjinin ($\bar{E}_i$) yaklaşık 250 eV değerinin üzerine çıkmasıyla yüksek enerjili molibden iyonları tarafından gerçekleşen atomizasyon ve reaksiyon ürünlerinin bozulması sonucunda, film içerisindeki azot konsantrasyonunda düşme görülmektedir.

Aksenov basıncın 67 mPa değerinden daha yüksek olduğu koşullarda ($P=267$ mPa), kaplamadaki azot oranının düşük basınçlardakine nazaran ani olarak

artmasının (Şekil 2.7) vakum ark plazması bileşenleriyle gaz moleküllerinin elastik olmayan çarpışma olasılıklarının artması sonucunda moleküllerin iyonizasyonu, bozulmaları ve uyarılmaları şeklindeki aktivasyonlara bağlı olabileceği yorumunu yapmıştır. Bununla beraber iyon enerjileriyle film içerisindeki azot konsantrasyonu arasında zayıf bir ilişki gözlenmiştir. Reaksiyon bölgesine giren moleküllerin aktive edilmiş olmaları nedeniyle eşitlik (2-7)'deki payda (Q) değeri büyük oranlarda azalmakta ve C_x film azot konsantrasyonunun iyon enerjisi ile olan ilişkisi azalmaktadır. Ayrıca, film azot oranının düşük basınçlara nazaran yüksek basınçlarda büyük oranlarda artmasının nedeni azot atomunun yüzeye kondensasyon katsayısının azot molekülüne nazaran daha kayda değer bir biçimde büyük olmasından olabilir[24].

Reaktif sıçratma ve aşılama yöntemiyle üretilmiş stokiometrik δ -MoN filmlerde azot konsantrasyonunu % 64.3 at. bulmuş ve stokiometrik azot değerinin % 14.3 kadar aşılması, azot moleküllerinin metalik alt-latis hatalarına yerleşmesiyle açıklanmıştır[19]. Bu hataların muhtemelen yüksek enerjili elektron bombardımanı (yüksek bombardıman akımı) sırasında oluşmuş olabileceği düşünülmüştür. Rudnik[21] reaktif sıçratma yöntemiyle yaptığı kaplamalarda bias voltajını -150 V'dan 0 V değerine düşürdüğünde β -Mo₂N latisinin %3 oranında değiştiğini ve sertliğinin 3500 kg/mm² değerinden 2100 kg/mm² değerine düştüğünü gözlemiştir. Bu değişim kaplama içerisinde kalıcı çekme gerilimlerinin oluşmasına bağlanmıştır. Daha yüksek negatif bias voltaj değerlerinde latisdeki genişleme bir miktar basma gerilimleri oluştururken biasın artması belirgin bir şekilde kaplama bileşimini etkilemiştir. Bias voltajının -175 ve 200 V değerlerine artırılmasıyla yapı içerisinde beta fazına ek olarak molibden fazının da oluşmasıyla sertlik 2200 kg/mm² değerine düşmüştür.

IBAD yöntemiyle üretilmiş Mo-N filmlerde, azot iyon enerjileri dolaylı olarak kaplama yapısını etkilemektedir. Kaplama içerisindeki azot oranları azot iyonları enerjisinin artmasıyla artmaktadır. Donovan[18] IBAD yöntemiyle yaptığı kaplamalarda 500 eV 'luk enerjiye sahip azot iyonları ile β -Mo₁₆N₇ ve B₁-MoN fazlarını oluştururken 1000 eV 'luk enerjiye sahip azot iyonları ile δ -MoN filmi oluşturabilmiştir. Bu kaplamalarda, γ -Mo₂N ve B₁-MoN kristalleri (200) düzlemlerinde ve β -Mo₁₆N₇ kristalleri ise (400) düzlemlerinde tercihli olarak yönlenmiştir. Azot kullanılmadan yapılan Mo kaplamalarda (110) gibi yüksek yoğunluktaki düzlemler yüzeye paralel olarak yönlenmiştir. Buhar biriktirme yöntemiyle yapılmış kaplamalarda karakteristik olan bu tekstür yapısı IBAD ile üretilmiş molibden nitrür kaplamalarda gözlenmemektedir.

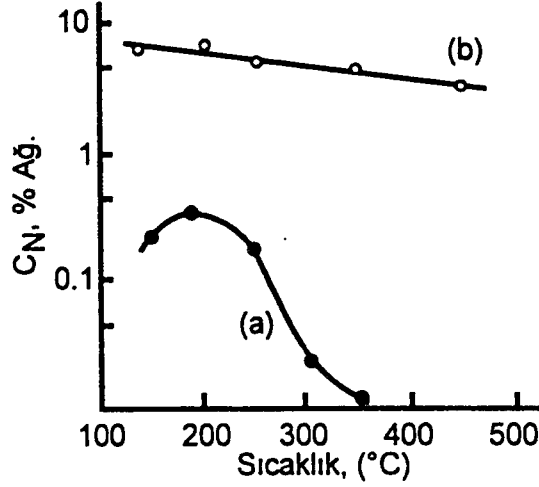
2.2.3 Sıcaklık

İyon enerjisinin, sıcaklığın ve reaktif gaz karışımı bileşiminin film içerisindeki faz bileşenleri üzerine önemli bir etkisi bulunmaktadır. McKenzie'ye[37] göre, kaplama sırasında, alt malzeme ve kaplanmış film tarafından desteklenen, film içerisinde yüzeye yakın bir "Aktif Büyüme Zonu" bulunmaktadır. Kaplama sırasında bu büyüme zonunun sıcaklığını ölçmek oldukça zor olmasına rağmen, sıcaklığı tanımlamada önemli rol oynayan bazı yaklaşımlar bulunmaktadır[2].

Bombardıman edilen iyonların neden olduğu enerji birikimi numune sıcaklığı üzerinde önemli bir kontrol faktörüdür. Büyüme zonundaki sıcaklık; iyon ve atomların neden olduğu enerji miktarlarına, iyon ve atomlar arasındaki reaksiyonların ısısına, kaplama ortamının ve alt malzemenin neden olduğu enerji kayıplarına ve büyüme zonunun hacmine bağlıdır. Büyüme zonunun derinliğini deneysel olarak ölçmek mümkün olmamasına rağmen iyon mesafelerinin (ion range) bu bölgenin kalınlığını tahmin etmede kabuledilebilir bir ölçüt olduğuna inanılmaktadır. Büyüme zonunun kaplama kalınlığına göre oldukça düşük olması ve film yüzeyindeki ısı akı sınırlarının ihmal edilebilir olması ($<0.01 \text{ W/cm}^2$) nedeniyle büyüme zonundaki sıcaklık hemen hemen uniformdur.

Nitrür oluşturma reaksiyonu üzerinde kaplama yüzey sıcaklığının önemli etkisi olmaktadır. Yüzey sıcaklığındaki herhangi bir değişim hem nitrür oluşturma reaksiyonunda enerji dengesine (Eşitlik (2-7)'deki W_q değeri) hem de plazma içindeki maddelerin yüzeye kondanse olma katsayısında değişmeye neden olmaktadır[24]. Diğer yandan, kaplama yüzeyinin yüksek sıcaklıklara çıkmasıyla molibden nitrürlerin bozulması ve/veya diğer farklı stokiometrideki fazlara dönüşümü söz konusu olabilmektedir. Aksenov[24] ark plazmasında üretmiş olduğu kaplamaların yüzeylerindeki sıcaklığa bağlı olarak kaplamaya giren azot oranının değişimini gözlemiş ve sonuç olarak ortaya çıkan, sıcaklık - azot oranı ilişkisi Şekil 2.8'de verilmiştir. Aksenov'a göre, basıncın 67 mPa değerinden düşük olduğu koşullar için ($P=13.3 \text{ mPa}$ olduğu koşul) reaksiyon bölgesinde yüzey sıcaklığının yaklaşık 200°C değerine kadar artması reaksiyonlar için ek bir enerji sağlamaktadır. Bu nedenle, oluşan film içerisine giren azot oranında belirgin bir artma olmaktadır. Sıcaklığın 200°C 'nin üzerine çıkması durumunda film yüzeyine azotun kondanse olma katsayısının düşmesiyle nitrürasyon reaksiyonu etkilenmekte ve film içerisine giren azot miktarında düşme görülmektedir. Azot basıncının 67 mPa değerinin üzerinde olduğu durumda ($P=267 \text{ mPa}$) ise metalik olmayan maddelerin reaksiyon bölgesine girmesinin aktive edilmiş moleküller tarafından kontrol edilmesi nedeniyle filmin yüzey sıcaklığı sadece kondensasyon katsayısını etkilemekte ve

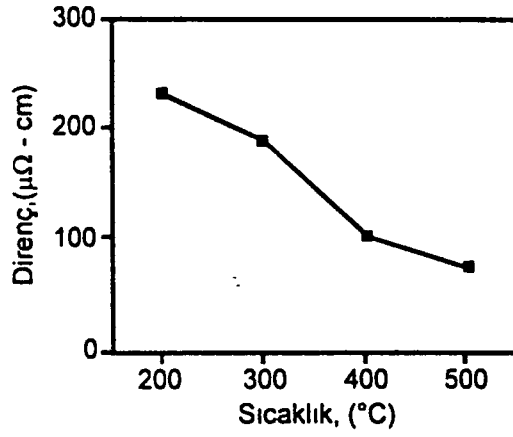
reaksiyon bölgesindeki azot konsantrasyonunun düşmesine neden olmaktadır. Bu da doğrudan film içerisindeki azot konsantrasyonunun düşmesi anlamına gelmektedir.



Şekil 2.8 Ark plazmasında (a) $p = 13.3$ mPa ve (b) $p = 267$ mPa azot basınçlarında üretilmiş filmlerdeki azot oranının film yüzey sıcaklığına göre değişimi (iyon enerjileri $\epsilon_i = 200$ eV)[24].

Kaplama yüzeyinde gerçekleşen filmin büyümesi sırasında, sıcaklığın nitrür oluşturma mekanizmasına etkisi oldukça önemlidir. Sıcaklıkla beraber film içerisindeki azot konsantrasyonunun düşmesi, film oluşumu sırasında düşük sıcaklıklarda azotun yüzeye yapışma katsayısının (sticking coefficient) molibdenin katsayısından daha düşük olmasına bağlanmaktadır[19]. Sıcaklığın MoN_x kaplamalarındaki azot konsantrasyonuna olan etkisinin yanısıra morfoloji üzerinde de önemli bir etkisi bulunmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık ve yüksek azot basınçlarında kaplamalarda daha çok kolonsal büyüme gözlenmektedir. Bu durumda kaplamalar Thornton modelinde T ve T-II[30,38] bölgesine karşılık gelen bir morfolojiye sahip olmaktadır[30] (Bakınız Bölüm 4). Morfolojideki değişime benzer şekilde kaplama parametrelerinin değişmesiyle tane boyutları değişmektedir. Küçük tane boyutlarına hatta amorf yapılara düşük kaplama sıcaklıklarında rastlanmaktadır[30].

Molibden nitrür kaplamaların kristalizasyon dereceleri filmin direncini önemli oranda etkilemektedir. Özellikle belirgin bir şekilde yüksek kaplama sıcaklıklarında kristalizasyon derecesinin artması, elektronların tane sınırlarında saçılması nedeniyle, film direncini düşürmektedir[14]. Kaplama sıcaklığının $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazının direncine olan etkisi Şekil 2.9'de verilmiştir. Kaplama sıcaklığı $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ kaplamalarda özellikle elektronik özellikleri açısından büyük bir öneme sahiptir.



Şekil 2.9 Reaktif magnetron sıçratma yöntemiyle üretilmiş olan γ -Mo₂N film direncinin kaplama sıcaklığına göre değişimi[14].

Maoujoud MgO ve SiO₂ alt malzemeleri üzerine d.a. reaktif magnetron sıçratma yöntemi ile yaptığı kaplamalarda[19] sıcaklığın etkisini incelemiştir. Kaplama sıcaklığı olarak 200-850°C aralığındaki sıcaklıklar kullanılmış ve 400°C 'den daha düşük sıcaklıklarda (45 W güç için) hegzagonal δ -MoN fazının[19] yanında (202) yönlenmesine sahip Mo₂N (YMK) fazının oluşumu gözlenmiştir. Auger elektron spektroskopisi (AES) analizleri sonucunda kaplamadaki toplam azot oranının % 48.5 olduğu ölçülmüştür. Bu değer YMK fazının % 50 stokiyometrik bir bileşime sahip olduğunu göstermektedir. Gaz basıncından bağımsız olarak a_0 (YMK) latis parametresinin 0.4235 nm civarında sabit görülmesi nedeniyle, molibden içerisindeki azot çözünürlüğü limitine ulaşılmış olduğu düşünülmektedir. Mo₂N (YMK) fazına ek olarak film içerisinde hegzagonal δ -MoN fazının varlığı, B₁-MoN fazının kararlı bir faz olmamasından ötürü oluştuktan sonra yeniden düzenlenerek hegzagonal faza dönüşmesi ile açıklanmaktadır. Alt malzeme sıcaklığının film içerisindeki azot konsantrasyonunu düşürmesi yönündeki etkisi benzer şekilde giriş gücünün (input power) artırılması ile de gözlenmiştir. Maoujoud yaptığı kaplamalarda gücü 90 W 'a çıkartarak HMK molibden fazını 340°C sıcaklıklarda daha yüksek sıcaklıklara gereksinim duymadan elde edebilmiştir. Halbuki 45 W güç kullanıldığında HMK molibden yapısı ancak 810°C'in üzerindeki sıcaklıklarda elde edilebilmiştir. Gücün değişmesiyle ortaya çıkan bu durumun, 90 W ve 45 W 'daki kaplama hızı farklılığından: $v_d(90W)/v_d(45W) \approx 2.3$ doğabileceği sonucuna varılmıştır. Bu bulgulardan, azotun film içerisine girmesinde etkili olan parametrelerin alt malzeme sıcaklığı ve kaplama hızı olduğu açıktır. Diğer bir deyişle, temel olarak nitrürün alt malzeme yüzeyinde oluştuğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, B₁-MoN fazının oluşumu alt malzemenin cinsinden etkilenmemektedir. Delta fazı düşük sıcaklıklarda oluşabilirken B₁-kübik fazının oluşması için yüksek sıcaklıklara gereksinim duyulmaktadır[17].

Alt malzemenin sıcaklığının, kaplama sırasında oluşan kristal yapısı ve azot konsantrasyonu üzerine önemli bir etkisi vardır. Maoujoud[19] 6.65-20 Pa arasında herhangi bir basınçta ve 45 W güç altında dört sıcaklık bölgesi gözlemiştir;

1. **400°C'in altındaki sıcaklıklar:** δ -MoN + B₁-MoN karışım fazının etkin olduğu bölge (burada B₁ 0.4235 nm latis parametresine sahip YMK kristal yapısını göstermektedir).
2. **400-700°C arasındaki sıcaklıklar:** Sadece YMK yapısındaki faz gözlenmiştir. Ancak bu bölgede elde edilen kristal yapısının latis parametresi sıcaklığın artmasıyla düşmektedir. Latisdeki bu büzülme esasen kalıntı gerilimlere bağlanamazken azot miktarının azalmasının bir sonucu olabilir.
3. **725-800°C arasındaki sıcaklıklar:** Tetragonal β -Mo₂N fazı gözlenmiştir. Ancak, aynı latis parametresine sahip γ -Mo₂N fazının varlığı da göz ardı edilmemektedir.
4. **810°C'in üzerindeki sıcaklıklar:** Metalik HMK molibden oluşumu gözlenmiştir.

KBB yönteminde sıcaklığın faz bileşimi üzerine olan etkisi FBB yöntemlerdekinden daha farklı olmaktadır. Roberson KBB yöntemiyle yapmış olduğu molibden nitrür kaplamalarda[25], sıcaklığın etkisiyle kaplama içerisindeki faz bileşenlerinin değiştiğini gözlemiş ve kaplama sıcaklığı 400°C olduğu durumlarda γ -Mo₂N fazı kaplanırken 700°C sıcaklıklarında kaplamanın ana faz bileşeni δ -MoN olduğundan bahsetmiştir. Bu iki sıcaklık aralığında kaplama sıcaklığın artmasıyla γ -Mo₂N fazından δ -MoN fazına doğru bir değişim olacak şekilde her iki fazın da karışımı kaplanmaktadır. Benzer şekilde Nakajima KBB yöntemiyle yapmış olduğu molibden nitrür kaplamalarda[2] sıcaklığın faz bileşenleri üzerinde önemli bir rolünün olduğunu gözlemiştir. 500-700°C sıcaklıkları aralığında kübik MoN filmi kaplanırken 800°C sıcaklığında hegzagonal δ -MoN ve kübik MoN fazlarının karışımını kaplamak mümkün olmuştur. 850°C sıcaklığında ise hegzagonal MoN ile beraber metalik molibden içeren bir film elde edilmiştir.

2.2.4 İyonların Yüzeye Geliş Açısı

İyonların yüzeye geliş açısına bağlı olarak film içerisindeki kristallerin yönelmelerinde önemli değişimler olmaktadır. Mudholkar[2] IBAD tekniğiyle 2.93 mPa basınçta yaptığı kaplamalarda (500 eV iyon demet enerjisinde, ≈ 2.3 yüzeye gelme oranı ve N/Mo ≈ 0.9) iyonların yüzeye geliş açısını 45°'den 10°'ye değiştirmiş

ve filmin kristal yapısındaki değişimi incelemiştir. İyon açısı 45° olan kaplamalarda δ -MoN fazı (002) düzleminde tercihli yönlenirken, β -Mo₁₆N₇ fazının (203) düzleminde yönlenmiştir. İyon açısının 10° düşmesiyle beraber β -Mo₁₆N₇ fazının (400) düzleminde baskın olarak yönlendiği gözlenmiştir. Bu tercihli yönlenme, iyonların neden olduğu kanallara (ion channeling)[2] ve/veya farklı atom düzlemlerinde farklı sıçratma (sputtering) veriminin olmasına[2,39] bağlanmıştır. Termal sıçramalar sırasında iyon demetine göre hizalanmış “iyon kanalları” doğrultuları soğuk kalmakta ve yeniden kristalleşme sırasında çekirdek görevi görmektedir[2]. Bradley[39]'e göre ise yüksek sıçratma veriminin bulunduğu yönlerdeki düzlemler hızlı bir şekilde yüzeyden uzaklaştırılması nedeniyle film daha düşük sıçratma verimine sahip düzlemlerde büyüyerek tercihli yönlenme olmaktadır. Mudholkar[2]'in yaptığı çalışma her iki açıklamaya da uyan bulgular içermektedir. Bu bulgulara göre filmdeki yönlenme iyon enerjisine, iyon flaksına (termal sıçramaları ve sıçratma sürecini kontrol eden faktörler) ve iyonun yüzeye geliş açısına bağlı olarak değişmektedir.

2.2.5 Kaplama Parametrelerinin Bir Arada Değerlendirilmesi

Kaplama içerisindeki fazların stokiyometresi kaplama gaz basıncıyla doğrudan ilişkilidir. Azot basıncının artmasıyla kaplama içerisine giren azot oranı artacağından stokiyometri δ -MoN fazına doğru geçiş olmaktadır[6,22]. Bununla beraber azot basıncının düşürülmesiyle kaplama içerisine metalik Mo girdiğinden fazların sertliğinde düşme gözlenmektedir[2].

Plazma içerisindeki iyon enerjilerinin artışı kaplama yüzeyinde çarpışma sırasında aktif büyüme zonundaki sıcaklığın artmasına da neden olacaktır[2,37]. Sıcaklığın artışı ile kaplanmakta olan film yüzeyinde molibdenin yüzeye yapışma katsayısı azotunkine nazaran daha fazla artmakta ve bu nedenle kaplama içerisinde molibden oranında artma gözlenmektedir[2,24]. Aksenov[24] bu olayı özellikle 200°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda nitrürasyon reaksiyonlarının etkilenmesi nedeniyle azot oranının düşmesi şeklinde yorumlamıştır. Diğer yandan, belirli bir iyon enerjisinden sonra (çalışmasında 250 eV olarak belirlemiştir) kaplama reaksiyon yüzeyinde atomizasyonun olmasıyla reaksiyon ürünlerinin bozulması azot oranının düşmesine neden olabilmektedir[24]. İyonların enerjilerinin yanında yüzeye geliş açıları da yüzeyde oluşan filmin değişik düzlemlerinde farklı sıçratma verimleri oluşturacağından kaplamanın belirli düzlemlerde yönlenmesine neden olmaktadır[2]. Kaplama sıcaklığının oluşan fazların stokiyometrisi (içerdiği azot oranı) üzerindeki etkisine ek olarak büyüme morfolojisi üzerine de etkisi bulunmaktadır. Yüksek kaplama sıcaklığı ve azot basınçlarında kaplamada kolonsal büyüme gözlenirken (Thornton T ve TII) tane boyutları sıcaklığın etkisiyle artmaktadır[30,40].

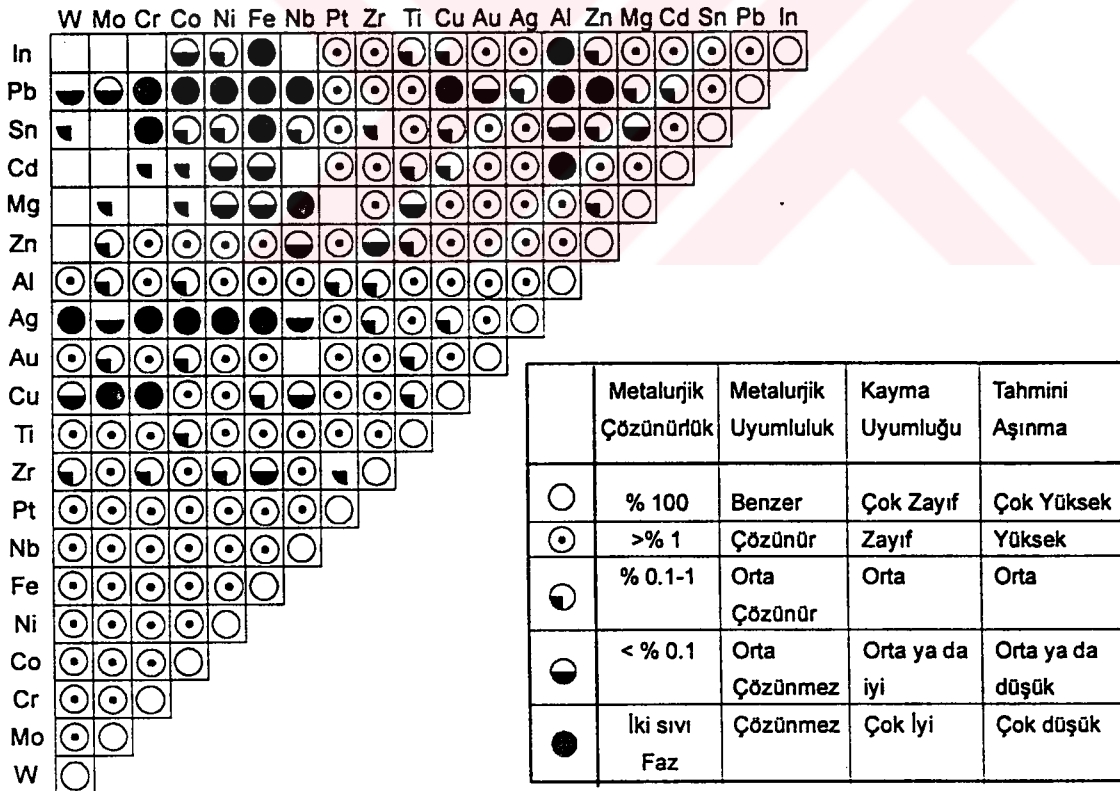
3. Mo-N KAPLAMALARIN POTANSİYEL UYGULAMA ALANLARI

3.1 Triboloji Uygulamaları

Sert seramik kaplamalar gerek aşınma uygulamalarında gerekse metal şekillendirme ve talaşlı imalat sektöründe kaplamasız malzemelere göre oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Düşük aşınma oranları nedeniyle aşınmaya maruz kalan malzemelerin ömürlerinde artma göstermektedir. Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemiyle üretilen sert karbür ve nitrür kaplamalar arasında endüstriyel olarak en yaygın kabul görmüş kaplamaların başında TiN gelmesine rağmen bakır şekillendirme işlemlerinde kötü sürtünme davranışı göstermektedir. Düşük sürtünme katsayısı istenmesi halinde TiN kaplamalar elektrolitik sert krom kaplamalara göre daha kötü sonuçlar vermektedir[7]. Alternatif olarak kullanılan sert krom kaplamaların dezavantajı ise nisbeten daha düşük aşınma direnci vermesidir. Aşınmanın etkin olduğu uygulamalarda sürtünen parçaların adhesif aşınmaları her iki malzemenin de karşılıklı birbirleri içerisinde çözünbilme eğilimlerinden etkilenmektedir. Malzemelerin birbirleri içerisinde çözünme eğilimleri Şekil 3.1'de verilen Rabinowicz çözünürlük diyagramından[1,7] tayin edilmektedir. Bu diyagrama göre titanyum bakır içerisinde bir miktar çözünürlüğe sahipken molibden ve krom düşük bir çözünürlük göstermektedir. Aşınma çalışmalarının sonucunda Mo-N kaplamanın çelik üzerindeki aşınma direncinin elektrolitik sert krom kaplamaya göre daha iyi olduğu bulunmuştur[7].

Valli[7], saf molibden ve molibden nitrür kaplamaların bakır pin numuneye karşı yaptığı aşınma deneyleri sonunda (5N normal yük ve 0.2 m/sn çizgisel hız koşullarında $\phi 50$ mm saf bakır pin kullanarak) saf molibden kaplamalarda başlangıçta sürtünme katsayısının 0.25 civarlarındayken kayma mesafesinin artmasıyla arttığını ve 0.75 civarında sabit bir değere ulaştığını gözlemiştir. Bu değişim malzeme transferine bağlanmıştır. Aşınma izi incelendiğinde siyah bir katmanla tamamen kaplandığı görülmüştür. Bakır pinin aşınması 4.1×10^{-14} m³/m gibi düşük bir değer olarak hesaplanmıştır. Mo kaplamada ise, alınan profile göre aşınma gözlenmemiştir. Azot kısmi basıncının artırılmasıyla elde edilen filmlerde sertliğin de artmasının etkisiyle aşınma ürünleri daha çok abrasif karakterde olmuş ve bakır pin üzerindeki aşınma izinin sadece bir tarafını kaplamıştır. Aşınma eğrileri

kararlılığını yitirmiş ve yapışmalı-kayma (stick slip) mekanizması etkin olmuştur. Molibden nitrür kaplamaların maksimum aşınma değeri 0.09 Pa N₂ kısmi basıncında üretilen kaplamalarda görülmüştür. Bakır pinde aşınma, pürüzlülüğü oluşturan piklerin düzelmesi şeklinde olmuştur. Kaplama azot basıncın daha fazla artırılmasıyla, 0.19 Pa N₂ kısmi basıncında pindeki aşınma daha fazla olurken kaplamadaki aşınma düşmüştür. Bakır pinin maksimum aşınması 0.19 Pa kısmi azot basıncında üretilen kaplamalarda olmuştur. Basıncın 0.3 Pa 'a artırılmasıyla en düşük sürtünme katsayısı (0.4) ve aşınma hızı elde edilmiştir. Sürtünme eğrilerinde oldukça belirgin bir düzelme görülmüş ve yapışmalı-kayma mekanizması ortadan kalkmıştır. Pinin aşınma değeri 2.7×10^{-14} m³/m gibi oldukça düşük bir değere ulaşmıştır. Bakır pinin aşınma izi oldukça parlak bir görünümde olmuştur. Azot kısmi basıncı 0.46 Pa değerine artırıldığında bakır pinin aşınma değerleri 11.6×10^{-14} m³/m değerlerine çıkmış ve sürtünme katsayısı 0.55 olarak ölçülmüştür. Sürtünme eğrisi 0.3 Pa basınçta üretilen kaplamanınkine benzemektedir. İki kaplama arasındaki fark 0.46 Pa kaplamanın bir miktar yapışmalı-kayma gösterdiği ilk 50 m 'de gözlenmektedir. Kayma mesafesinin artmasıyla sürtünme eğrisi daha kararlı olmuştur.



Şekil 3.1 Malzemelerin birbirleri içerisinde çözünme eğilimlerini veren Rabinowicz çözünürlük diyagramı[1,7].

Elde edilen düşük sürtünme katsayısı (0.4) ve yağlayıcısız ortamlardaki sürtünme koşullarında düşük aşınma oranları vermesi bakır ve Mo-N kaplamaların aşınma uygulamalarında uyum içerisinde olduklarını göstermektedir[7]. En iyi tribolojik özelliklere 0.3 Pa azot kısmi basıncı koşulunda yapılan kaplamalarda ulaşılmıştır. yeralan azot içeren Mo ve Mo₂N fazlarının karışımı en düşük sürtünme katsayısını ve aşınma hızını vermiştir.

Ürgen[6] reaktif katodik ark FBB yöntemiyle ürettiği Mo-N kaplamaların 0.2m/sn çizgisel hız ve 7N normal yük koşullarında Al₂O₃ toplara karşı yaptığı aşınma testlerinde Valli'nin sonuçlarına[7] benzer şekilde 0.25-0.4 civarında sürtünme katsayısı bulmuştur. Bu değerler yaygın olarak kullanılan TiN kaplamaların aynı koşullarda yapılan aşınma testlerinde elde edilen 0.6 - 0.7 civarlarındaki sürtünme katsayısı ile karşılaştırılınca Mo-N kaplamaların tribolojik özelliklerinin üstünlüğü görülebilmektedir.

Bir çok nitrür kaplamada olduğu gibi molibden nitrür kaplamalarında da sürtünme özelliklerini kaplama yüzeyinde oluşan oksit tabakası kontrol etmektedir. Sürtünme arayüzeyinde yumuşak oksitlerin bulunması malzemelerin sürtünme katsayısını düşürmektedir. MoO₃ bileşiği abrasif özelliğe sahip olmayıp yüzeye iyi yapışmaktadır ve oldukça düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Bununla beraber 795°C'nin üzerinde bozularak uçmaktadır[32]. Sürtünme arayüzeyinde oluşan oksidin türüne bağlı olarak sürtünme katsayısında artma veya azalma görülmektedir. Molibden nitrür kaplamalarda kaplama yüzeyinde MoO₂ ve MoO₃ oksit filmi oluşabilmektedir. Bu oksitlerden MoO₃ bileşiği MoO₂ ye nazaran daha kararlı olmasına rağmen[29]. sıcaklığın etkisiyle MoO₃ 600°C'nin üzerinde kolayca sublime olarak uçmaktadır. Bununla birlikte MoO₂ bileşiği 600-700°C sıcaklıklarında uçucu olmaması nedeniyle 600°C sıcaklığının üzerinde sürtünme sisteminde kararlı olabilmekte ve sürtünme koşullarını etkilemektedir.

Molibden nitrür film yüzeyinde oksit filmi oluşurken öncelikle film içerisindeki azot konsantrasyonunda düşme olarak filmin Mo₂N fazına dönüşümü gerçekleşmekte ve ardından MoO₂ ve MoO₃ oksitleri oluşmaktadır[29]. Oksit oluşumu 400-725°C sıcaklıklarında gözlenirken, MoO₂ oluşumu MoO₃ 'in oluşumunda ara kademe olmaktadır. Molibden oksitler arasında MoO₃ bileşiği kararlı bir oksittir. Tribolojik özellikleri açısından değerlendirildiklerinde MoO₃ bileşiğinin yumuşak ve düşük sürtünme katsayılarına sahip olduğu görülmektedir. Hong[32] molibden pinin safir diske 4 m/sn noktasal hızla 400°C sıcaklıkta sürtünmesi sırasında 0.25-0.4 aralığında düşük sürtünme katsayısı okumuştur. Bu koşullarda yükün 25N değerine çıkarılmasıyla aşınma hızında ani bir artış gözlenmiştir. Bu sürtünme sırasında artan

sıcaklığın etkisiyle MoO_3 oksidinin uçması sonucuna bağlanmıştır. Oksit bileşikleri arasında MoO_2 ise MoO_3 le karşılaştırıldığında daha kötü sürtünme özellikleri vermektedir.

3.2 Elektrik-Elektronik Uygulamaları

NaCl tipi bir yapıya sahip B_1 - MoN oldukça iyi süper iletkenlik özelliği sunmaktadır. Geçiş sıcaklığı (T_c) bazı ampirik hesaplamalar kullanılarak 20-30 K aralığında bulunmuştur[3]. B_1 - MoN fazı Mo-N denge diyagramında bulunmamasına rağmen FBB yöntemleriyle üretilmesi mümkündür. B_1 geçiş metal nitrürlerin T_c değerleri azot/metal oranına oldukça duyarlıdır. Boşluk ve yeralan bölgelerin varlığı B_1 - MoN filimlerinin T_c sıcaklığını düşürmektedir[4]. Bu nedenle, deneysel sonuçlarla teorik değerler arasında farklılıklar olmaktadır. Mükemmel bir B_1 - MoN kristali içeren filimlerin üretilmesiyle daha yüksek T_c değeri elde edilebilmektedir.

İhara yaptığı B_1 - MoN fazı üzerine yaptığı çalışmada[4], XPS analizleri sonucunda $1.3 \leq x$ oranlarında azot içeren Mo-N filimlerinin teorik DOS (density of state) diyagramlarına uyum içinde olduğunu görmüştür. Fakat, $x=1.0$ oranında azot içeren Mo-N filmi teorik DOS'a uyum göstermemiştir. Bu uyumsuzluk B_1 - $\text{MoN}_{1.0}$ filminin konsantrasyonu stokiyometrik gözükmesine rağmen mükemmel B_1 tipi kristal yapısına sahip olmamasından kaynaklanmaktadır. Film içerisindeki bir kısım azot atomları tane sınırları ve yeralan bölgeleri gibi düzensiz bölgelere yerleşebilmektedir. Stokiyometrik B_1 - $\text{MoN}_{1.0}$ filminde B_1 tipi elektronik yapıdan bahsederken $1.3 \leq x$ oranlarına sahip B_1 - MoN_x filimlerinde gerçek bir B_1 tipi kristal yapısının varlığına dikkat çekmiştir. Kristal yapısındaki boşluklar ve yeralan bölgeleri B_1 - MoN kristallerinin süper iletkenlik özelliğini etkilemektedir.

B_1 - MoN içeren filimlerle hegzagonal MoN içeren filimlerin valans bandı spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda gerçek B_1 - MoN kristalinde $N(E_f)$ hegzagonal δ - MoN 'e göre daha geniş olduğu bulunmuştur. Bu, mükemmel B_1 - MoN kristalinin T_c sıcaklığının δ - MoN 'ninkine nazaran daha yüksek olduğunu göstermektedir. İhara'nın sonuçları[4], YMK Mo_2N filminde T_c değerinin 6-7 K olduğunu göstermiştir (geniş bir geçiş genişliği, 1-2K, ile). Sadece B_1 - MoN_x fazını içeren filmin T_∞ sıcaklığı (T_c 'nin başlangıç sıcaklığı) x değerinin 1.1 den 1.8 'e kadar artmasıyla 12.5 K'den 4.2 K değerinin altına düşmüştür. Hegzagonal δ - MoN kaplamalarda T_c sıcaklığı 0.4 K geçiş genişliğiyle beraber 13.2 K 'dir. Hegzagonal δ - MoN ile B_1 kübik MoN fazlarının bir arada olduğu karışık fazlı kaplamalarda[4] T_c geçiş sıcaklığı 12.9 K ve bu geçiş sıcaklığı bölgesinin genişliği de 1.4 K olmaktadır.

B₁-Kübik MoN ve hegzagonal δ -MoN fazlarının süperiletkenlik özelliklerinin yanında, büyük yüzey alanına sahip iletken Mo_xN kaplamaların yüksek enerjili çift-tabaka kapasitörlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılma potansiyelleri bulunmaktadır[16]. Diğer yandan, kübik γ -Mo₂N fazı silisyum bazlı elektronik cihazlarda alüminyum difüzyon bariyeri olarak kullanılabileceği düşünülmektedir[12-15]. Silisyum taban malzeme üzerine konan kontak halindeki metalle silisyumun arasında interdifüzyon ve/veya reaksiyon olmasını engellemek amacıyla kübik γ -Mo₂N fazı kullanılabilir. Ayrıca, molibden nitür kaplamalar DRAM kapasitör elektrodu ve bakır difüzyon bariyeri olarak kullanım potansiyeli bulunmaktadır[14,15]. γ -Mo₂N fazı silisyum alt malzemesi üzerinde 650°C'ye kadar ve Cu/ γ -Mo₂N/Si çok katlı filmi ise 600°C'ye kadar kararlılığını devam ettirebilmektedir[15]. Bu sıcaklıkların üzerinde kaplama sistemi kararlılığını sürdürememekte ve molibden silisit oluşumu gözlenmektedir. Cu/ γ -Mo₂N/Si kaplamasında 605°C sıcaklıkta molibden silisit ve bakır silisit oluşmasıyla difüzyon bariyeri özelliği bozulmaktadır. Ayrıca ısınma sırasında Cu/ γ -Mo₂N/Si filmi bakır ve molibden nitür katmanı arasındaki termal genleşme farklarından da etkilenmektedir.

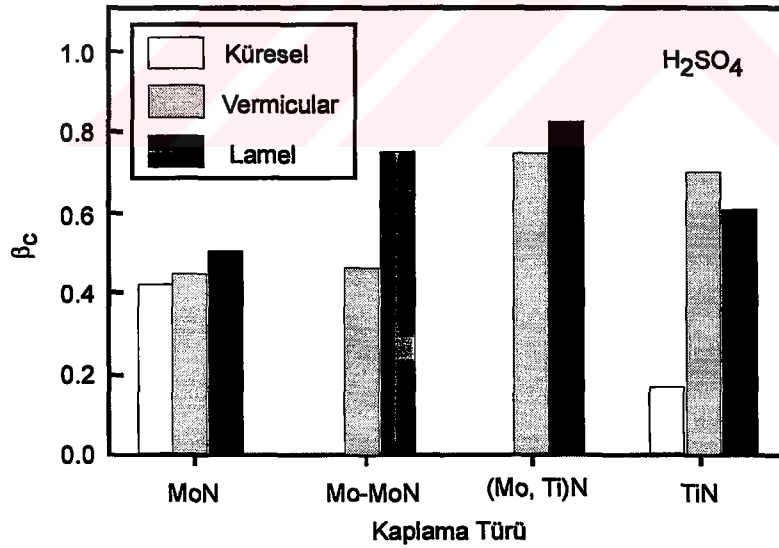
3.3 Korozyon Uygulamaları

Nitrür kaplamaların korozyondan korunma amaçlı uygulama alanları bulunmamaktadır. Bununla beraber bu tür kaplamalar korozyon akımı ile pasivasyon için gerekli pasif akım yoğunluğunu düşürerek ve minimum pasif akım yoğunluğu değerleri sağlayarak alt malzemenin korozyon davranışını iyileştirmektedir[6]. Temelde FBB yöntemleriyle yapılmış olan nitrür kaplamaların kolonsal yapıda olmasıyla tabana kadar ulaşabilen mikroyapısal boşlukların oluşması bu tür kaplamaların korozyon açısından kullanımını sınırlamaktadır. Sert nitrür kaplamalarda korozyon özelliği ikincil planda olmasına rağmen kullanıldığı ortamlar nedeniyle korozyona uğrayarak birincil amaçlara hizmet eden fonksiyonlarını kaybedebilmektedir. Titanyum nitrür ve molibden nitrürle kaplanmış dökme demir motor bloklarında korozyonun fazla bir önemi yokmuş gibi gözükmesine rağmen motor yağı ve yağlayıcıların bozulması ve oksidasyonu sonucunda mümkün bir asitleşme ile gerçekleşecek korozyon, parçaların bozulmasına ve fonksiyonlarını yitirmelerine neden olabilmektedir[41].

Her ne kadar kaplamanın kendisi ortama karşı dirençli olsa da kaplama boyunca kaplama yüzeyinden alt malzemeye kadar uzanan hatalar, kaplama sisteminin korozyon özelliklerinin kötü yönde etkilemektedir. Alümina üzerine yapılan γ -Mo₂N kaplamada 1N sülfürik asit çözeltisinde 50 mV(DKE)'luk bir korozyon potansiyeli ve

son derece düşük pasif akım ve kritik akım yoğunluğu değerleri okunurken, Yüksek hız çeliği (YHÇ) üzerine yapılan kaplamalarda korozyon potansiyeli -374 mV(DKE) değerine kaymakta ve akım yoğunluğu değerleri de YHÇ'nin davranışına benzer bir davranış göstererek artmaktadır[6]. En düşük akım yoğunluğu değerleri düşük azot konsantrasyonlarında yapılan kaplamalarda elde edilmiştir. Bu sonuçlar kaplama içerisindeki makro ve mikro hatalara ya da boşluklara bağlanmıştır[6,41]. Kaplama yüzeyinden başlayarak alt metale kadar ulaşan hatalar alt metale kaplama arayüzünde galvanik korozyona neden olabilecektir[41].

Motor bloklarında kullanılan dökme demirlerde molibden nitrür kaplamaların korozyon davranışlarını incelemek amacıyla Lunarska'nın yaptığı çalışmada[41] çeşitli kaplamaların farklı dökme demirler üzerine kaplandığında korozyondan koruma derecelerini karşılaştırmıştır (Şekil 3.2). Buna göre molibden nitrür kaplamaların korozyon davranışları dökme demirlerin cinslerinden etkilenmektedir. En yüksek korozyondan koruma derecesi lamel grafitli dökme demir üzerine kaplanan (Mo,Ti)N kaplamalarında gözlenmektedir. Mo-N kaplamaların korozyondan koruma derecesi TiN kaplamalara göre daha düşükken, arakatman olarak molibden atıldığı durumda lamel grafitli dökme demirlerde korozyondan koruma derecesi artmıştır.



Şekil 3.2 Çeşitli kaplamaların farklı dökme demirler üzerine kaplanması halinde H_2SO_4 çözeltisindeki korozyondan koruma derecesi (β_c)[41].

3.4 Katalitik Yüzey Olarak Kullanımı

Mo-N kaplamalar mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanında kimyasal reaksiyonlarda sergilediği katalitik özellikleri nedeniyle bir çok araştırmacı tarafından ilgi görmüştür. γ -Mo₂N, hidrodeshülfirizasyon, hidrodenitrojenasyon, NH₃ sentezi, etan hidrojenolizi, CO hidrojenasyon ve hidroişlemleri (hydroreating) gibi reaksiyonlarında kataliz görevi gördüğünden katalitik yüzey olarak da kullanılabileceği düşünülmektedir [8-11].

Poröz yapıları nedeniyle nitrür ve karbürler katalitik özelliklere sahiptirler. Özellikle molibden nitrür ve oksitler yanmada kataliz görevi görür ve NO_x emisyonunu düşürürler[10]. Molibden nitrürler hidrodenitrogenation ve hidrodeshülfurization reaksiyonlarında oldukça büyük avantajlara sahiptirler ve ticari olarak hydrotreatment katalizlerinde kullanılmaktadırlar. Nitrürlerin ve karbürlerin katalitik özellikleri çeşitli reaksiyonlar için yüzey özellikleri ve bileşiminin fonksiyonudur[2]. Bu davranışın yapı hassasiyetinden ötürü ortaya çıktığına inanılmaktadır.

4. İNCE FİLM BÜYÜME MORFOLOJİSİ

4.1 İnce Filmlerin Büyüme Morfoloji Modelleri

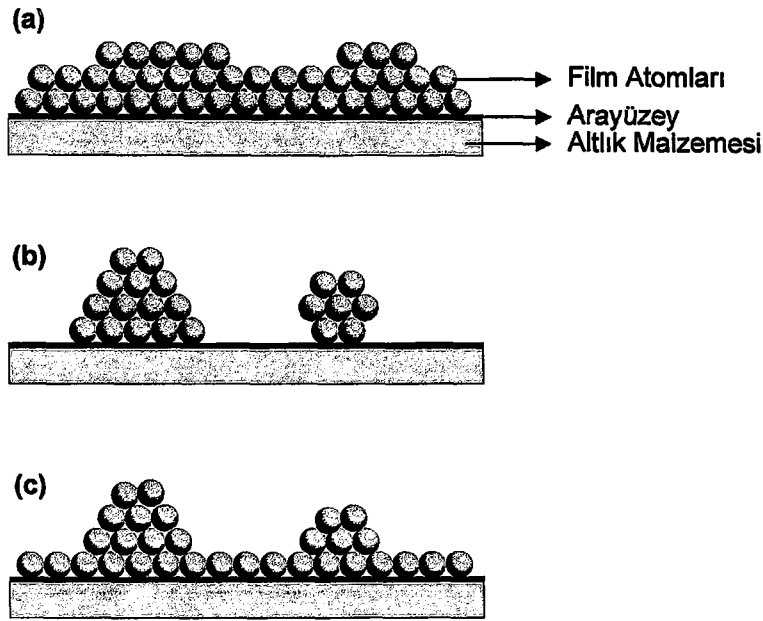
Kaplamaların bir çok özelliği, kaplama sırasında gelişen ve proses parametrelerinden etkilenen kaplama büyüme morfolojisine bağlıdır. İnce filmlerde kaplama prosesi beş kademedeyi içerebilir.

1. Plazma içerisinde gelen atom ve moleküllerin yüzeye yapışması: Bu kademedeyi uygun açıdan gelen atom veya moleküller yüzeye adsorblanmaktadır. Yüksek enerjili partiküller bu kademedeyi uygun açıyla gelmiyorlarsa yüzeyden sekerek adsorbsiyon gerçekleşemez ve bu sırada yüzeyden adsorbe olmuş diğer atom veya molekülleri de koparabilirler.
2. Yüzeye adsorbe olan atomların sahip oldukları enerjilerine bağlı olarak belirli bir mesafede uğradıkları difüzyon: Difüzyona uğrayan atomlar diğer atomlarla etkileşme mesafesine bu kademedeyi gelirler.
3. Filme adsorbe olan ve difüzyona uğrayarak birbirleriyle etkileşme mesafesine gelen atomların reaksiyonları: Film içerisindeki fazlar ve bu fazları oluşturan atomların bağları oluşur.
4. Çekirdeklenme kademesi: Çekirdeklenmenin başlaması film büyümesinin başlangıcıdır. Bu andan itibaren bu çekirdekler etrafında büyüme sergilenir.
5. Yapısal ve morfolojik gelişme: Kristal yapısı, yönelme, yüzey topografyası ve büyüme morfolojisi bu kademedeyi gelişir. Film büyümesi sırasında ilk oluşan katmanlar "Epitaksi" olarak adlandırılan alt malzemenin kristal yapısının bir kopyası şeklinde olur. Film belirli bir kalınlığa geldikten sonra artık içerisinde oluşan fazlara bağlı olarak farklı bir kristal büyümesi gerçekleşir.

Plazma içerisinde gelen atomlar film yüzeyine adsorbe olduğunda, sahip olduğu enerji ve sıcaklığa bağlı olarak diğer atom ve moleküllere doğru difüzyona uğrar. Bir atomun adsorbsiyonu film yüzeyinin sıcaklığından etkilenmektedir. Molibden ve azot içeren bir plazmadan gelen atomların adsorbsiyon katsayısı film yüzeyinin sıcaklığının artmasıyla değişmektedir ve molibden azota nazaran daha yüksek adsorbsiyon katsayısına sahip olmaktadır[2,24]. Bu durumda sıcaklığın artışıyla beraber film içerisinde bulunan molibden oranı artacaktır.

Adsorbsiyon kademesinden sonra yüzey difüzyonu söz konusudur. Difüze olan atomlar birbirleriyle buluştuklarında etkileşime uğrayarak aralarında film katmanlarını oluşturmak üzere bağ oluştururlar. Bu kademeden sonra film büyümesinde merkez teşkil edecek olan çekirdeklenme olur. Çekirdeklenme yoğunluğunun artması, bu çekirdeklerden büyüyen kolonların kalınlıklarını etkilemektedir. Iyon enerjilerinin (dolayısıyla yüzeye adsorbe olan atomların) ve reaksiyon yüzeyinin sıcaklığının artması yüzey difüzyonunu arttıracak için atomların hareket mesafeleri artacaktır. Bu nedenle çekirdeklenme yoğunluğu da beraberinde artacaktır. Film yüzeyinin sıcaklığının düşmesi halinde difüzyon zorlanacak ve her atom yüzeye adsorbe olduğu bölge çevresinde çekirdekler oluşturacak için çekirdek yoğunluğu da beraberinde artacaktır[40]. Çekirdeklenmenin ardından film büyümesi kademesi gelmektedir. Film bir önceki kademede oluşan çekirdekler üzerine olacağından çekirdek yoğunluğu bu kademede büyüyen filmdeki tane ve kolon boyutlarını etkilemektedir. Çekirdeklenme kademesinde film içerisindeki safsızlıklar çekirdek yoğunluğunu etkilediğinden, büyüme morfolojisi ve kaplama mikro yapısı üzerinde bir etkiye sahiptir[40].

Film büyümesi sırasında, (a) Frank-Van der Merwe, (b) Volmer-Weber ve (c) Stranski-Krastanov olmak üzere Şekil 4.1'de şematize edilmiş olan üç farklı büyüme modelleri bulunmaktadır. Film büyümesi sırasında toplam yüzey enerjisi kaplanmamış alt malzemenin yüzey enerjisinden düşükse Şekil 4.1(a)'daki düzgün, katmanlı Frank-Van der Merwe büyüme modeli etkindir. Bu modelin gerçekleşebilmesi için film ile altlık malzemesi arasında kuvvetli bir bağın olması gerekmektedir[42]. Bu şekilde arayüzey enerjisi düşerek toplam yüzey enerjisini de düşürecektir. Film alt malzeme bağının zayıflaması halinde arayüzey enerjisi ile birlikte toplam yüzey enerjisi de artacaktır. Bu durumda, Şekil 4.1(b)'deki Volmer-Weber büyüme modeli söz konusu olur. Bu modelde katmanlı büyümenin yerine üç boyutlu adacıklar halinde büyüme söz konusudur. Şekil 4.1(c)'de verilmiş olan Stranski-Krastanov modelinde ise alt malzeme üzerinde epitaksi şeklinde bir ya da iki tekkatmanın oluşumunun ardından yüzey enerjilerinin değişimi nedeniyle büyüme katmanlı yapıdan adacık haline dönmektedir.



Şekil 4.1 Film büyüme kademesindeki modeller. (a) Frank-Van der Merwe (katman), (b) Volmer-Weber (ada) ve (c) Stranski-Krastanov (karışık)[42].

İnce filmlerin büyüme morfolojileri kaplama parametrelerinden etkilenmektedir. Büyüme morfolojileri çeşitli yapısal ZONE modelleriyle tanımlanmaktadır. Bu modeller Şekil 4.2'de verilmiş olan ZONE I, ZONE T, ZONE II ve ZONE III olarak isimlendirilmiştir.

4.1.1 ZONE I

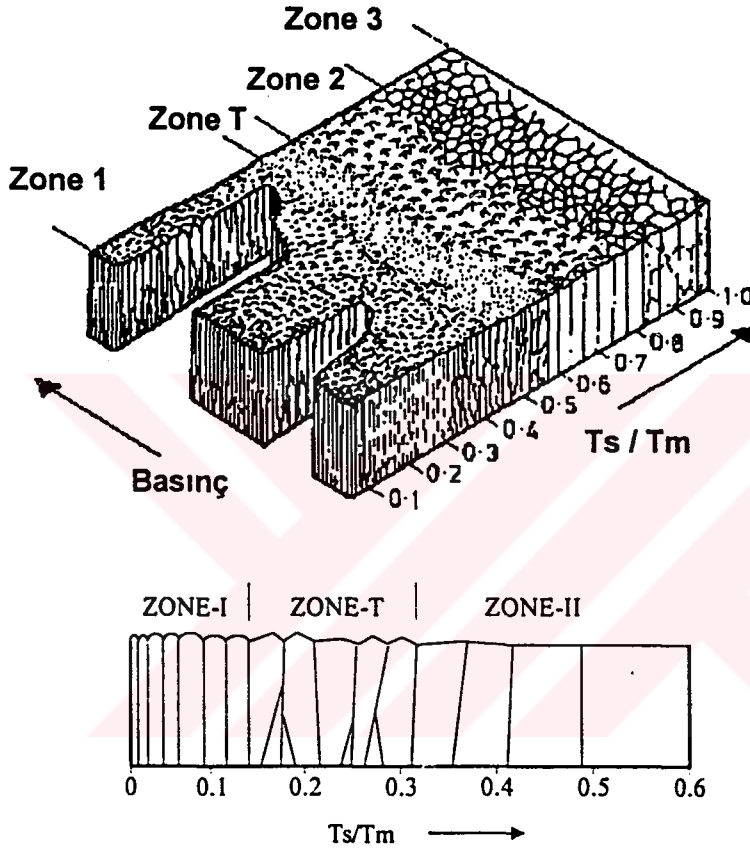
Yüksek soğutmanın olduğu düşük kaplama sıcaklıklarında ($0.1T_m$ 'nin altında - T_m : Kelvin olarak kaplama metali ergime sıcaklığı) yüksek çekirdeklenme yoğunluklarının neden olduğu ince kolonlu bir yapıdır. Düşük sıcaklık nedeniyle yüzeye gelen atomların enerjilerinin düşük olması hareket kabiliyetlerini etkileyerek atomların çarptıkları noktalara yakın bölgelerde çekirdeklenecelerdir. Bu şekilde çekirdeklenme yoğunluklarını artıracaktır. Yüksek çekirdeklenme yoğunluğu, filmin ince kolonlu ZONE I modelinde büyümesine neden olacaktır.

ZONE-I modelinde, film içerisindeki büyüme yüzeye dikey konumda, kesintisiz bir şekilde gelişmektedir. Bu şekilde fiber şekilli poröz bir yapı ortaya çıkmaktadır[40].

4.1.2 ZONE T

Yüzey difüzyonunun söz konusu olduğu sıcaklıklarda yapısal büyüme üzerinde önemli etkisi olan temel büyüme mekanizması kristal büyümesi şeklinde olmaktadır. Film oluşumu hareketsiz ve küçük tane sınırlarının gelişimi ile başlamaktadır. Bu tanelerin boyutları çekirdeklenme yoğunluğuna ve dolayısıyla sıcaklığına bağlıdır.

Filmin büyümesinin devam etmesiyle beraber filmi oluşturan atomların yüzey difüzyonu etkisiyle kristalin yüzey enerjisini düşürerek daha yüksek yüzey enerjisine sahip komşu tanelere taşınırlar. Bu şekilde birbiri üzerinde büyüyen kristallere sahip bir morfoloji ortaya çıkar. Kristaller birbirleri üzerinde büyürken konik şekilli kolonlara sahip olurlar. Bu sırada büyüyen kristallerden daha baskın olan (daha hızlı büyüyen) tekstür yapısını etkileyecektir[40].



Şekil 4.2 Thornton'un geliştirmiş olduğu kaplama sıcaklığı- azot basıncı değişiminin kaplama morfolojisine etkileri[38,40].
Ts: Altmalzeme sıcaklığı (°K), Tm: Kaplama metalinin ergime sıcaklığı (°K)

ZONE-T'nin üst limit sıcaklığını tane sınırının taşınmasının engellenmesi tayin etmektedir. Empürite atomları içeren filmlerde ZONE-T'nin alt sıcaklık limiti üst sıcaklıklara ötelenmektedir. Tane sınırı taşınımını limitlemesi nedeniyle safsızlıklar ZONE-T'nin üst sıcaklık limitini de daha yüksek sıcaklıklara ötelemektedir. Bununla beraber, film içerisinde az sayıda bulunan empürite atomları çeşitli kristal düzlemlerine yerleşerek bu düzlemlerde büyümeyi engelleyebilmektedir[40]. Bu şekilde film belirli kristal doğrultularında büyüyerek tercihli yönlenmeye sahip olacaktır.

4.1.3 ZONE - II ve ZONE - III

Tane sınırı taşınımının desteklendiği sıcaklıklarda altlık malzemesinden film serbest yüzeyine doğru kolonların ilerlemesiyle kolonsal yapı gelişmektedir. Tane sınırları altlık malzemesi yüzeyine dik konumdadır. ZONE-II modelinin hakim olduğu koşullarda yapının oluşmasında etkili olan temel olay tane büyümesidir. Başlangıçta oluşmuş ince taneler, tane sınırı taşınımı nedeniyle, ilerleyen büyüme kademelerinde adım adım çözülerek birleşirler. Tane sınırı taşınımına neden olan itici güç, komşu kristal yüzeylerinin yönelme ilişkilerine bağlı olarak gelişen yüzey enerjileri ve tane sınırı enerjilerindeki farklılıktır. Bu nedenle, tekstür gelişimi tane büyümesiyle ve tekstür eksenini de en düşük yüzey enerjisiyle bağıntılıdır. İdeal saf filmlerde bu ZONE ince filmlerdeki yapısal gelişmeleri tanımlayan üst sınır ZONE'udur. ZONE-II'de alt malzeme sıcaklığı arttıkça, tanelerin yatay boyutları da artmaktadır.

Empüritelerin kirlettiği filmlerde tane sınırı taşınımı zorlandığından alt ZONE sınırı daha yüksek sıcaklıklara ötelenir. Yüksek sıcaklıklarda ($>0.5T_m$) ZONE-II'nin üst sınırında ZONE - III bölgesi ortaya çıkar[40]. Empürite nedeniyle kısıtlanan tane sınırı taşınımı, anormal olarak gelişen tane büyümesinin tamamlanmasına izin vermez. Bu durumda, film içerisinde bimodal tane boyutu dağılımı söz konusudur. Empürite oranının artmasıyla tane sınırları hareketsizleşeceğinden ZONE-II, yapısal ZONE modelinde artık gözükmeyecektir.

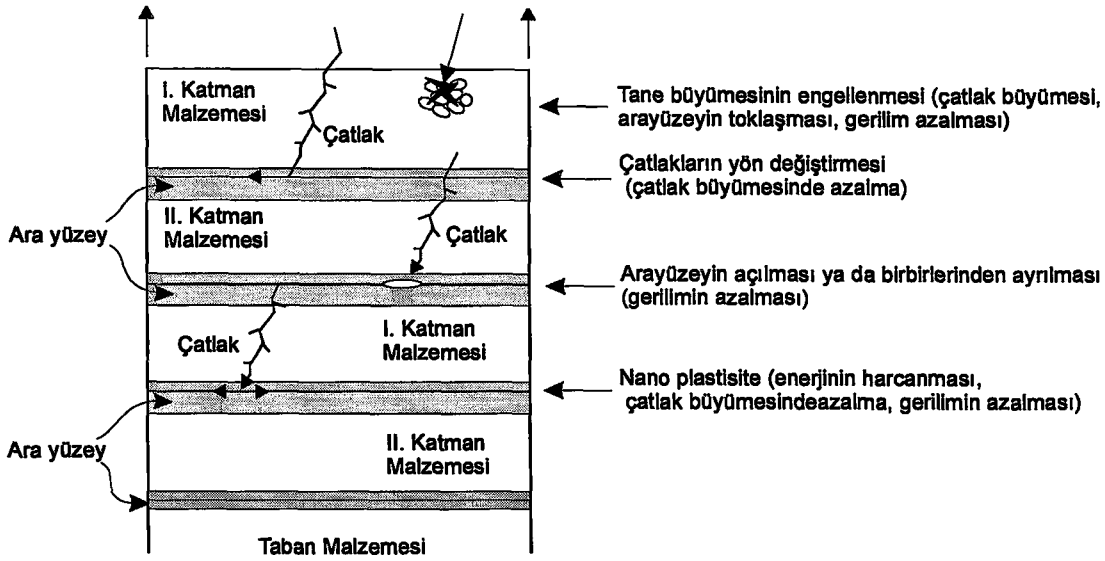
ZONE-III modeli sadece empürite içeren filmlerde ortaya çıkmaktadır ve tane boyutları küreselden, (nanokristalin) eşeksenli mikrometre mertebelerinde boyuta sahip bir forma döner. Bu modeldeki temel yapısal oluşum mekanizması, kaplama prosesinin neden olduğu film içerisinde göbeklenen empüritelerden etkilenmektedir. Empürite katmanları kristallerin büyümelerini durdurarak yeni çekirdeklenmelere neden olmaktadır. Böylece, düşük ve orta oranlarda empürite içeren film yüksek sıcaklıklarda tipik eş eksenli bir yapıya sahip olacaktır. Tane büyümesi kısıtlanmış olduğundan yüksek sıcaklığa rağmen tekstür yapısı ya hiç gelişmeyecek ya da zayıf olarak gelişebilecektir. Empürite seviyesinin artmasıyla beraber ZONE-III bölgesinin alt sınırı daha düşük sıcaklıklara doğru kayarak önce ZONE-II ardından da ZONE-T bölgeleri yavaş yavaş yapısal ZONE modelinden kaybolacaktır. Böylece, yapısal ZONE modelinde sadece ZONE-I ve ZONE-III modelleri bulunacak ve ZONE-I'in üst sıcaklık sınırıyla ZONE-III'ün alt sıcaklık sınırı birleşecektir. Bu durumda ZONE-III'ün düşük sıcaklıklardaki bölümü nanokristalin yapı sergiler[40].

5. ÇOK KATMANLI KAPLAMALAR

İnce taneli ve çok fazlı yapıya sahip gevrek seramik malzemelerde arayüzey miktarının artmasıyla beraber sistemin tokluğu ve çatlak ilerleme direnci de artmaktadır. Kaplamalarda sertliğin ötesinde, çatlak ilerlemesi ve kaplamanın yapışmasına olan etkileri yüzünden tokluk ve kalıcı iç gerilimler kaplama sistemlerinde büyük bir öneme sahip olmaktadır. Çok katmanlı ya da nanokristal kaplamalarla bu problemin üstesinden gelinebilmektedir. Mekanik özellikler ve aşınma arasındaki ilişki üzerine yapılan çalışmalardan da anlaşıldığı üzere, abrasif aşınma, yorulma gerilimi ve malzemelerin kırılması, tokluğun mukavemete (sertlik) oranına büyük oranda bağlıdır[43].

Çok katlı malzemelerde ara yüzeyler enerjinin harcandığı ve çatlağın nispeten daha tok katmana doğru yönlendirildiği klavuz bölgeler olarak davranırlar. Katman sayısının artması ve kalınlıkların azalmasıyla arayüzeylerin sayısının artması sonucunda kaplamanın tokluğunda iyileşmeler olmaktadır[43,44]. Arayüzeylerin muhtemel kaplama tokluğunu artırması mekanizmaları Şekil 5.1'de şematik olarak verilmiştir. Bunların ötesinde tane boyutu ve tekstür ayarlamasında da etkili olmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda kaplamaların katmanlarla pekiştirilmesi mukavemet arttırmada etkili olabilmektedir. Bu nedenle, çok katlı kaplamaları tasarlarken fonksiyonel ve yapısal tasarımlar göz önünde tutulmaktadır. Fonksiyonel tasarımda aşınma azaltıcı önlemler açısından değişik aşınma özelliklerine sahip katmanların kombinasyonu söz konusuysa, yapısal tasarımda ise tane boyutu ve şekli, arayüzey miktarı ve her bir katmanın kalınlıklarının ayarlanmasıyla sertliğin tokluğa oranının optimizasyonu veya özel uygulamalar için yüksek sıcaklıklardaki mukavemetinin optimizasyonu mümkün olabilmektedir.

Çok katlı kaplamalarda özel koşulların gerçekleşmesiyle süperlatis kaplamalar yapılabilen ve elde edilen özellikler kıyaslandığında, süperlatis kaplamaların özellikleri oldukça dikkat çekici olmaktadır. Süperlatis kaplamalar konusuna girmeden önce kütleli süperlatis malzemelerin ne olduğun hakkında bilgi edinmek yararlı olacaktır.



Şekil 5.1 Seramik çok katmanlı kaplamalarda tokluk artışı mekanizmalarının şematik gösterilişi[43].

5.1 Süperlatis Malzemelerin Tanımı

Bir çok katlı çözeltide birbirinden farklı iki A ve B atomu latis içerisinde düzensiz bir şekilde rastgele pozisyonlara yerleşirler. Bu tür yapılarda sıcaklıktaki bir değişiklik sadece termal salınım genliğinin azalmasına ya da artmasına neden olur. Bununla beraber, bu şekildeki düzensiz bir yapıya ancak yüksek sıcaklıklarda sahip olabilen katı çözeltiler de bulunmaktadır. Bu malzemeler belirli bir kritik T_s sıcaklık değerine düşüldüğünde yapıda A ve B atomları düzenli (ordered) bir dizilişe sahip olurlar. Bu şekilde elde edilen yapı *süperlatis* olarak isimlendirilir[45]. Bu A ve B atomlarının kristal içerisinde ardışık düzenlenmesinin geniş bir mesafede gerçekleşmesi uzun-mesafeli düzen (long-range order) olarak bilinir. Süperlatis malzemelerin T_s kritik sıcaklığının üzerine ısıtılması halinde atomik düzenlenme tekrar rastgele bir hal alır ve bu yapıya *düzensiz* (disordered) yapı denir. Uzun mesafeli düzen gösteren süperlatis malzemeler aslında üst üste sıralanmış nano kalınlıkta katmanlar içeren çok katlı kaplamalara benzemektedir. Bu nedenle bu tür kaplamalara yaygın bir şekilde süperlatis kaplamalar denmektedir.

5.2 Süperlatis Kaplamalar

Süperlatis kaplamalar çok katlı kaplamalara nazaran daha yüksek oranlarda mukavemet ve sertlik artışı sağlamaktadır. TiN/NbN süperlatis kaplamasında sertliğin 20 GPa'lık karışımlar kuralına göre elde edilen değerle karşılaştırıldığında

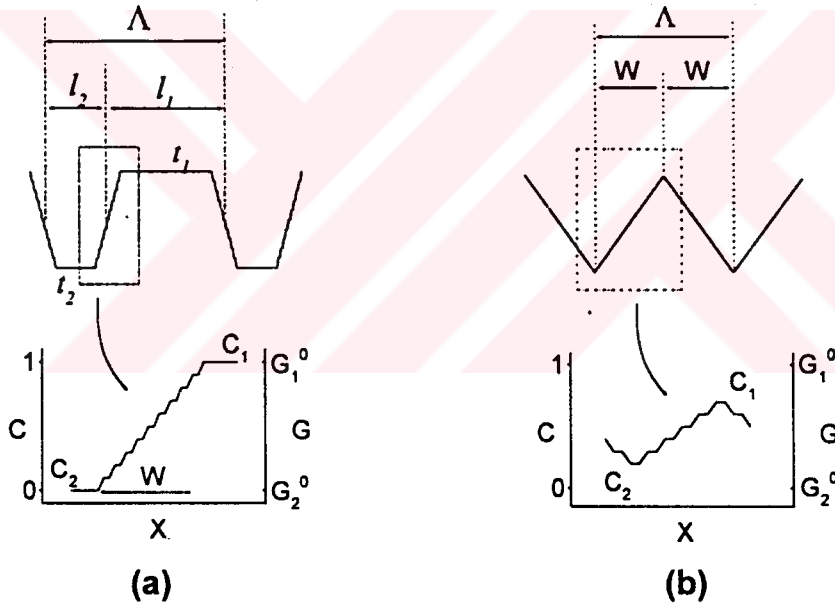
52 GPa 'lık oldukça yüksek bir sertlik değerine çıktığı gözlenmiştir[46]. Gerçek bir süperlatis aşağıda sıralanan özelliklere sahip katmanların bir araya gelmesiyle oluşmaktadır[43].

- a. Farklı elastik/kayma modülleri.
- b. Özdeş yapıdaki katmanlar
(Eşyapısal katmanlar→TiN/TiC, Eşyapısal olmayan katmanlar →TiC/TiB₂)
- c. Benzer kimyasal bağ,
- d. Benzer atomik yarıçap,
- e. Latis boyutlarına yakın katman kalınlıkları

Kaplama sisteminde sertlik ve mukavemet artışı düşük süperlatis periyotlarından (Δ) başlayarak periyodun artmasıyla beraber belirli bir değere kadar artmaktadır. Süperlatis periyodu belirli bir değere ulaştıktan sonra sertlik ve mukavemet artışında düşme gözlenmektedir. Elastik düzgünsüzlükler (elastic anomalies) uyumluluk gerilimleri (coherency strains) ve herbir katmanın elastisite modül değerindeki farklılıklar gibi çeşitli mekanizmalar yardımıyla bu artış açıklanmaktadır[46]. Ancak, elastik düzgünsüzlükler ya çok küçük olmakta ya da hiç olmamaktadır[46,47]. Bu nedenle mukavemet/sertlik artışına neden olabilmesi için yetersiz gibi gözükmemektedir. Ayrıca "uyumluluk gerilimi" etkisi de nispeten küçüktür[48, 49]. Diğer yandan elastik modüllerdeki farklılığın mukavemet/sertlik artışı üzerinde oldukça kritik bir etkisi bulunmaktadır[48,50].

Elastik modül farklılığına dayanan hesaplamalarda keskin arayüzey yakınlarındaki dislokasyonların neden olduğu gerilimlerden hareket edildiğinden, sadece mukavemet artışındaki üst limit hesaplanmaktadır[46]. Gerçekte süperlatis kaplamalarda mekanizmalar biraz daha karmaşıktır. Kaplamanın özelliklerini süperlatis periyodu (Δ) olarak ifade edilen bileşim modülasyon şekli (trapez veya testere dişi şeklinde), relatif katman kalınlıkları, arayüzey genişliği ve modülasyon genliğinin etkilediği düşünülmektedir[46]. Süperlatis periyodunun azalmasıyla bileşim değişimi trapez bileşim modülasyonundan testeredişi modülasyonu şekline dönmektedir. Bileşim modülasyon biçimleri Şekil 5.2'de şematik olarak verilmiştir. Süperlatis periyodunun düşmesiyle beraber bileşim modülasyon genliği azalmakta ve ikinci bir arayüzeyin de etkisiyle dislokasyon hareketleri etkilenmektedir. Krzanowski[51] dislokasyon hareketlerinin, her iki modülasyon şeklinde de elastik modülün arayüzey bölgesinde basamaklar şeklinde değiştiğini ifade etmiştir. Arayüzey bölgesindeki dislokasyon hareketleri değerlendirilirken, aynı anda herbir katmanın iç bölgesinde plastik deformasyon olabileceği gözönünde tutulmalıdır.

Gerçekte süperlatis arayüzeyleri, katman bileşenlerinin birbirleri arasında difüzyonu nedeniyle sıfır genişliğe sahip olamamaktadır. Sabit kaplama koşullarında bu arayüzey katman kalınlıklarından bağımsız lineer olarak değişen bir C' bileşim gradyanına sahip olmaktadır. Bu bölgede C_1 ve C_2 olarak verilen 1 ve 2 katmanlarının bileşimlerine bağlı olarak arayüzey genişliği $w=(C_1-C_2)/C'$ bağıntısıyla tanımlanmıştır[46]. Süperlatis periyodunun yeteri kadar büyük olması koşulunda trapezoidal modülasyon söz konusu olmaktadır (Şekil 5.2(a)). Burada, katman kalınlıkları $t_1=l_1-w$ ve $t_2=l_2-w$ şeklinde bir bağıntıya sahiptir ve l_1 , l_2 arayüzey kalınlığının sıfır olması durumunda her bir katmanın nominal kalınlıklarıdır. Süperlatis periyotlarının yeteri kadar küçük olmasıyla t_1 ve t_2 katman kalınlıkları sıfıra yaklaşarak Şekil 5.2(b) 'de şematik olarak verilen testere dişi modülasyonunu oluşturmaktadır. Trapezoidal modülasyonda $C_1=1$ ve $C_2=0$ iken testere dişi modülasyonda $C_1<1$ ve $C_2>0$ 'dır. Testere dişi modülasyonda maksimum bileşim modülasyon genliği $A=(C_1-C_2)/2<0.5$ olmaktadır[46].



(a) Geniş süperlatis periyodu koşulunda trapez modülasyon şekli,
(b) küçük periyod koşulunda testeredişi modülasyon

Şekil 5.2 Süperlatis kaplamalara ait hesaplamalarda kullanılan yaklaşık bileşim modülasyonlarının şematik gösterimi[46].

Katmanların birbirleri içinde karışabilirliği ve kayma sistemlerinin benzer olup olmaması kaplamanın özelliklerindeki değişimi etkilemektedir. İki komşu katmanın atomlarının birbirleri içinde karışabilmesi ile modülasyon şekli ve arayüzey genişliği değişebilmektedir[46]. Bununla beraber dislokasyon kayma sistemlerinin benzerliği, dislokasyonların arayüzey üzerinden katmanlar arasında hareket edebilme

kabiliyetini etkileyecektir. Araştırmacılar tarafından sıkça çalışılan TiN/NbN ve Cu/Ni kaplamaları karışabilir ve benzer kayma sistemine, TiN/Ti, HfN/Hf, WN/W ise karışabilir ve farklı kayma sistemine örnek verilebilir. Bunun yanında karışmayan sistemlerle çok fazla çalışılmamıştır ve bu guruba örnek olarak farklı kayma sistemine sahip olan TiN/Ni kaplaması verilebilir. Ayrıca Al/Cu gibi aynı kayma sistemine sahip ve aralarında bileşik oluşturabilen başka bir grup kaplamalarla da çalışılmaktadır. Son grupta arayüzey bölgesinde iki katman malzemesi bileşik yaparak üçüncü bir katman oluşturabilmektedir. Böylece deformasyon sırasındaki mekanizma biraz daha karmaşık hal alır. Bu nedenle süperlatis oluşturan katmanların seçimi büyük önem taşımaktadır.

5.2.1 Süperlatis Kaplama Oluşumunun Tayini

Süperlatis kaplama oluşumunu gözlemede yaygın yaklaşımlar; kaplamadaki mukavemetinin artışıyla beraber her bir katmanın kalınlıklarının belirlenmesi ve süperlatis periodunun hesaplanması şeklindedir. Süperlatis periyodunu belirlemede yüksek açılı x-ışınları teknikleri ($>15^\circ$) bir çok difraksiyon piki içermesi ve bu piklerin eşit mesafelerde olmamaları nedeniyle yetersiz kalmakta ve hassas sonuçlar verememektedir. Bu amaçla düşük açılarda x-ışınları reflektivite ölçümleri yapılarak Λ süperlatis periyodu hassas bir şekilde tayin edilebilmektedir. X-ışınları tekniklerinin ötesinde arakesitin geçirimli elektron mikroskopuyla incelenmesi sonucunda oldukça hassas bir biçimde Λ hesaplaması yapılabilmektedir.

5.2.1.1 Yüksek Açılı X-ışınları Difraksiyonları

Süperlatis kaplamalarda yüksek açılı x-ışınları difraksiyon paterninde temel olarak süperlatis oluşumuna işaret olarak ana difraksiyon piklerinin çevresinde küçük süperlatis pikleri oluşmaktadır[52]. Bunun haricinde bazı durumlarda Au/Cr süperlatisinde olduğu gibi tanımlanamayan pikler de çıkmaktadır[52]. Ardışık süperlatis piklerinin kullanılmasıyla ortalama bir $q_i = 4\pi \sin \theta / \lambda$ değeri hesaplanmaktadır. Bu ortalama q değeri aşağıdaki bağıntıya konarak Λ süperlatis periyodunu hesaplamak mümkün olabilmektedir[53].

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|q_1 - q_2|} \quad (5-1)$$

5.2.1.2 Düşük Açılı X-Işınları Difraksiyonları

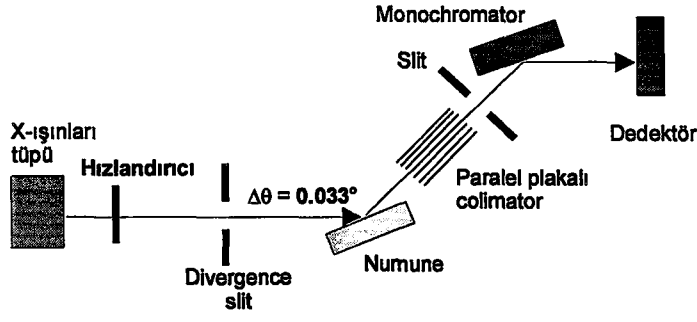
Düşük açılı x-ışınları difraksiyon çalışmaları arayüzeyden x-ışınlarının refleksiyonu temeline dayanmaktadır. Refleksiyeon ölçümleri yapabilmek için Şekil 5.3'de şematik olarak çizilmiş olan sistem kullanılmaktadır. Bu sistemde normal ince film ölçüm sistemine ek olarak paralel plakalı kolimatörün arkasına ek bir slit konmaktadır. Ayrıca, divergence slit ile x-ışını tüpü arasında bir x ışını demeti hızlandırıcısı yerleştirilmesi halinde refleksiyeon ölçümleri daha hassas olmaktadır. Şekil 5.4(a) 'da görüldüğü gibi düşük açıyla gelen x-ışınları ara yüzeyde refleksiyeona uğramaktadır. Arayüzeyleri oluşturan katmanların kalınlıklarına göre değişik açılarda refleksiyeon pikleri gözlenmektedir. Şekil 5.4(b) 'de düşük açılardaki tipik refleksiyeon pikleri şematik olarak gösterilmektedir. Süperlatis periyodu Λ 'nın artmasıyla refleksiyeon piklerinin sayısında da artma görülmektedir. Refleksiyeon paternlerinde relatif pik şiddetleri katman kalınlığı oranına (li/Λ , li =nominal katman kalınlığı) ve arayüzeyin keskin olmasına bağlıdır. Süperlatis periyodu ile n dereceden pikin görüldüğü θ açısı arasındaki bağıntı[52,54] aşağıdaki gibidir:

$$\sin^2 \theta = \frac{n^2 \lambda^2}{4\Lambda^2} + \delta^2 \quad (5-2)$$

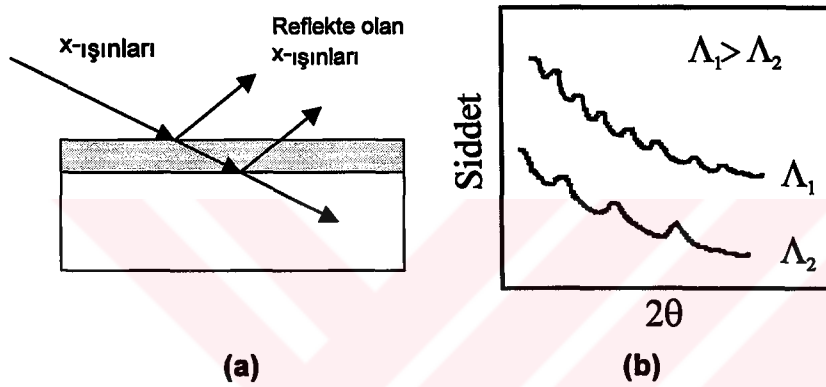
Eşitlik (5-2) 'deki δ ortalama refleksiyeon indeksi düzeltme faktörü ve λ kullanılan x-ışının dalga boyudur. Ortalama refleksiyeon endeksi düzeltme faktörü $\delta^2=2\delta_s$ formülü ile hesaplanabilir ($\delta_s \approx 3 \times 10^{-5}$) [54]. Şekil 5.4(b) diyagramından elde edilen veriler kullanılarak çizilen $\sin^2 \theta - n^2$ grafiğindeki noktalardan lineer bir doğru geçer. Bu doğrunun eğimi hesaplanarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla süperlatis periyodu Λ rahatlıkla hesaplanabilmektedir.

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sqrt{\text{egim}}} \quad (5-3)$$

Süperlatis periyoditesinin hassas olarak hesaplanması, elde edilen refleksiyeon paternine bağlıdır. Piklerin belirginliği ve şiddetleri büyük oranda yüzey ve arayüzey pürüzlülüğüne bağlıdır. Bununla beraber arayüzeyin keskin olması pikleri daha belirgin bir şekle sokmaktadır. Ara yüzey genişliğinin artmasıyla beraber refleksiyeon pikleri belirginliğini yitirmektedir. Bu nedenle arayüzey genişliğinin arttığı koşullarda kaplamadan refleksiyeon pikleri alabilmek zorlaşmaktadır.



Şekil 5.3 Düşük açılı x-ışını refleksiyon çalışmasında kullanılan sistemin şematik gösterilişi



Şekil 5.4 Düşük açılı x-ışınlarının arayüzeyden refleksiyonunun şematik gösterilişi

5.2.1.3 Farklı Süperlatis Kaplamalar

Araştırmacılar tarafından oldukça çeşitli kombinasyonlarda süperlatis kaplamalar yapılmaktadır. Teorik yaklaşımlardaki mekanizmalarla deneysel sonuçların karşılaştırılması amacıyla Chu[46] TiN/VN tek kristali, TiN/V_{0.6}Nb_{0.4}N tek kristali ve VN/NbN çok kristal kaplamalarına ait deney sonuçları derlemiştir. Kayma modülleri ile süperlatis oluşumu sonucunda elde edilen mukavemet artışı arasındaki ilişkiyi kurabilmek için Mirkarimi[46,47] tarafından hazırlanan çeşitli nitrürler ve metallerin kayma modülleri (Tablo 5.1)'de verilmiştir. VN/NbN durumunda ($l_{VN}/\Lambda=0.5$) katmanların kayma modülleri birbirlerine oldukça yakındır. Bu kaplamalarda sertlik artışı çok katlı kaplamalarda elde edilen değer üzerinde 17 GPa gibi düşük bir değer olarak ölçülmüştür. Buna benzer şekilde oldukça düşük bir kayma modülü farklılığına sahip olan katmanlardan oluşmuş TiN/V_{0.6}Nb_{0.4}N tek kristal kaplamasında önemli bir sertlik artışı olmamıştır. Bir diğer TiN/VN kaplamasında $\Lambda=5-6\text{nm}$ aralığında deneysel olarak sertliğin 60 GPa gibi oldukça yüksek değere çıktığı gözlenmiştir. Bu sertlik artışına TiN ve VN katmanları arasındaki %2.4 latis

uyumsuzluğu sonucunda oluşan "uyumluluk geriliminin" (coherency strain) neden olabileceği düşünülmektedir[46,49,55]. $\text{TiN/V}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{N}$ katmanlarının latisleri arasında uyum olması nedeniyle Ti/VN kaplamasındaki olduğu gibi uyumluluk gerilmesinden kaynaklanan bir sertlik artışı olmamıştır. TiN ve NbN katmanları arasında %3.6'lık bir latis uyumsuzluğu bulunmaktadır[46]. TiN/VN süperlatis kaplamasında 54.9 GPa ve TiN/NbN süperlatis kaplamasında ise 50 GPa gibi oldukça yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir[56]. Özellikle bu değerler 16.7-22.6 GPa aralığında sertliğe sahip olan TiN, VN ve NbN gibi tek katmanlarla karşılaştırıldığında süperlatis oluşumuyla artan mukavemet daha iyi anlaşılabilir.

Tablo 5.1 Çeşitli nitrür ve metallere ait kayma modülleri[47]

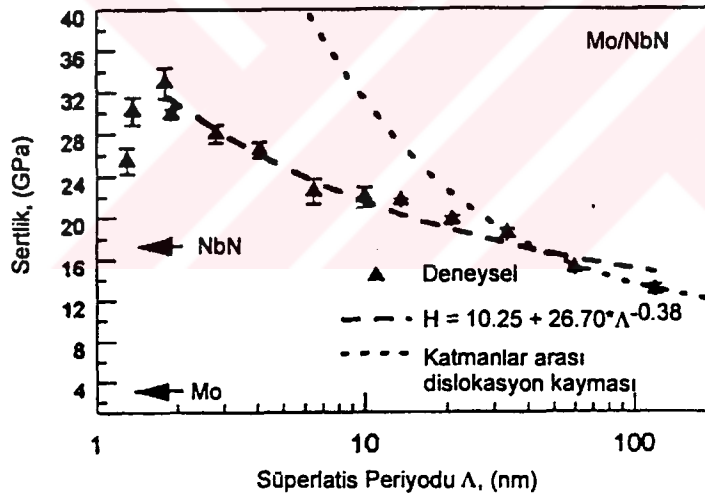
Malzeme	TiN	NbN	VN	Cu	Ni	Al
Kayma Modülü G, (Gpa)	192	142	149	58	73	28

Madan[52] birbirleri içerisinde yayınmayan Mo/NbN ve W/NbN süperlatis kaplamalar yaparak bu durumda maksimum sertlik artışının 2 nm süperlatis periyodu civarında gerçekleştiğine bulmuştur. Maksimum sertlik artışının TiN/VN ve TiN/NbN gibi birbiri içerisinde yayınabilen sistemlerde[46] 5 nm süperlatis periyodu civarlarında gerçekleştiği düşünülürse katmanlar arasındaki arayüzey kalınlığının süperlatis periyodu üzerindeki etkisi daha iyi anlaşılabilir. TiN/NbN süperlatisinde arayüzey genişliği ~1 nm iken Mo/NbN sisteminde ~0.2-0.3 nm ve W/NbN sisteminde ise ~0.1 nm civarındadır[52]. Buna göre katmanlar arasında difüzyonun mümkün olması arayüzey genişliğini arttırmakta ve bu nedenle de mukavemet artışı daha büyük süperlatis periyotlarında gerçekleşebilmektedir. NbN/Mo süperlatis sisteminde süperlatis periyoduna göre sertlik değişimi Şekil 5.5'de verilmiştir. NbN ve Mo katmanlarına ait sertlik değerleri okla belirtilmiştir. NbN/Mo süperlatisinde elde edilen maksimum sertlik (~32 GPa), en sert olan NbN (~17 GPa) katmanına göre yaklaşık iki kat daha yüksektir.

Nordin[57] TiN katmanıyla NbN, CrN, TaN ve MoN katmanlarının süperlatis yapması halinde ($\Lambda=11.1\text{nm}$) en yüksek sertliğin 34.9 GPa ile TiN/TaN kaplamasına ait olduğunu bulmuştur. Azalan sertlik sırasıyla TiN/TaN ($\Lambda=11.1\text{nm}$), TiN/NbN ($\Lambda=11.6\text{nm}$), TiN/MoN ($\Lambda=9.4\text{nm}$), TiN/CrN ($\Lambda=10\text{nm}$) ve TiN kaplamalarına ait sertlikler 34.9-24.8 GPa arasında değişmektedir. Chu[58] TiN/Ni süperlatis kaplamasında maksimum sertliği $\Lambda=2.2\text{nm}$ ve $I_{\text{Ni}}/\Lambda=0.16$ koşullarında 34.3 GPa ve TiN/NiCr süperlatis kaplamasında ise maksimum sertliği $\Lambda=1.2\text{nm}$ ve $I_{\text{NiCr}}/\Lambda=0.3$ koşullarında

31.4 GPa olarak ölçmüştür. Bu değer karışımlar-kuralında elde edilen değer in yaklaşık 1.5 katıdır.

Karışımlar kuralında herbir katmanın tek katman olarak kaplandığı haldeki sertlikleri çok katlı kaplamadaki I/Λ oranına çarpılarak toplanır, $H_1 I_1/\Lambda + H_2 I_2/\Lambda$ (H_1 ve H_2 herbir katmanın tek katman halindeki sertlikleri). TiN ve NiCr katmanları aynı koşullarda tek katman olarak kaplandığında sertlik değerleri $H_{TiN}=24.5$ GPa ve $H_{NiCr}=7.6$ GPa olarak ölçülmüştür. Buna göre karışım kuralına göre $I_{NiCr}/\Lambda=0.3$ olduğunda çok katlı bir kaplamada sertlik $24.5 \cdot 0.7 + 7.6 \cdot 0.3 = 19.43$ GPa olacaktır. Ancak katmanların oranları değiştirilmeden süperlatis oluşacak katman kalınlıklarına inildiğinde sertlik, hesaplanan bu değer in yaklaşık 1.6 katı olan 31.4 GPa değerine çıkmaktadır. Sertliğe ters olarak yapışma özelliklerinde TiN katmanı oranının artmasıyla kritik yük (L_c) değerinde azalma olmaktadır. TiN ve NiCr tek katmanlarında kritik yük sırasıyla 3 kgf ve 7 kgf olarak ölçülürken $I_{NiCr}/\Lambda=0.3$ oranında TiN/NiCr süperlatisinde bu değer 2 ± 1 kgf değerine kadar düşmüştür. Süperlatis içindeki I_{NiCr}/Λ oranın artmasıyla kritik yük 5.5 kgf değerine kadar bir artma görülmüştür.



Şekil 5.5 Mo/NbN süperlatis kaplama sisteminde sertlik-süperlatis periyodu ilişkisi[52].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

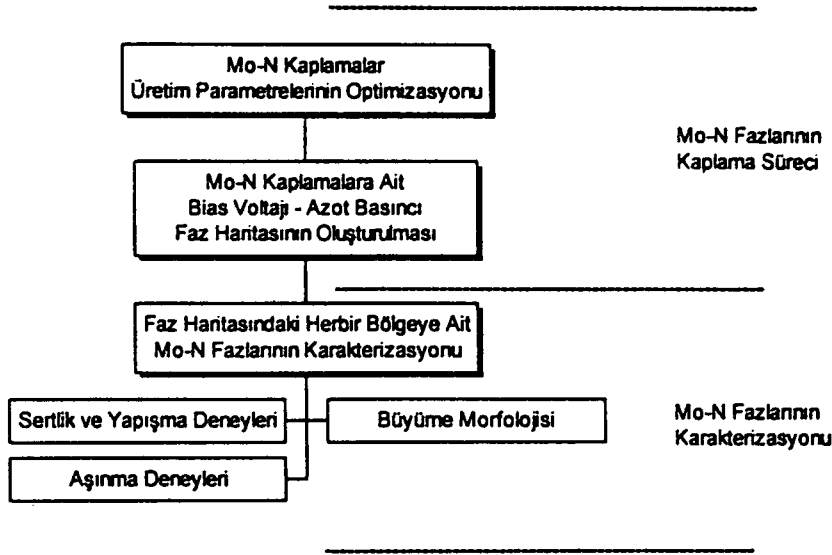
Deneysel çalışmalarda, "Ark Fiziksel Buhar Biriktirme" (FBB) yöntemiyle üretilen Mo-N kaplamalarda oluşan fazların kararlılık alanları belirlendikten sonra bu fazların özellikleri incelenmiştir. Deneyler; kaplama üretimi sırasında kontrol edilen gaz basıncı, bias voltajı ve sıcaklık gibi parametrelerin film içerisinde oluşan fazların stokiometrisi ve kristal yapısı üzerine olan etkilerinin incelenmesi ve kaplamaların karakterizasyonu ana başlıkları altında toplanmaktadır. Kaplama karakterizasyonu için sertlik, yapışma, yüzey pürüzlülüğü ve aşınma deney yöntemleri kullanılmıştır. Tek katman olarak üretilen kaplamalara ek olarak iki farklı kristal sistemine sahip molibden nitrür katmanlarından oluşan çok katlı kaplamaların özellikleri de incelenmiştir.

6.1 Deneylerin Yapılışı

Deneylerde öncelikle, Mo-N kaplamaların "Katodik Ark - Fiziksel Buhar Biriktirme" (KA-FBB) yöntemiyle üretimi sırasında kullanılan sistem parametrelerinin değişmesine bağlı olarak ortaya çıkan Mo-N fazlarının kararlılık alanlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Sistem parametrelerinin optimizasyonunun ardından, elde edilen faz kararlılık haritasındaki fazların özelliklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Deneysel çalışmalarının sistematığı Şekil 6.1'deki akış diyagramında şematize edilmiştir.

6.1.1 Kaplamaların Üretimi

Kaplamalar; öncelikle Mo-N fazlarının karakterizasyonu ve sistem parametrelerinin optimizasyonu amacıyla tek katlı olarak dizayn edilmiştir. Daha sonra, özellikleri belirlenmiş olan Mo-N fazları kullanılarak ince katmanlara sahip çok katlı kaplama üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir.



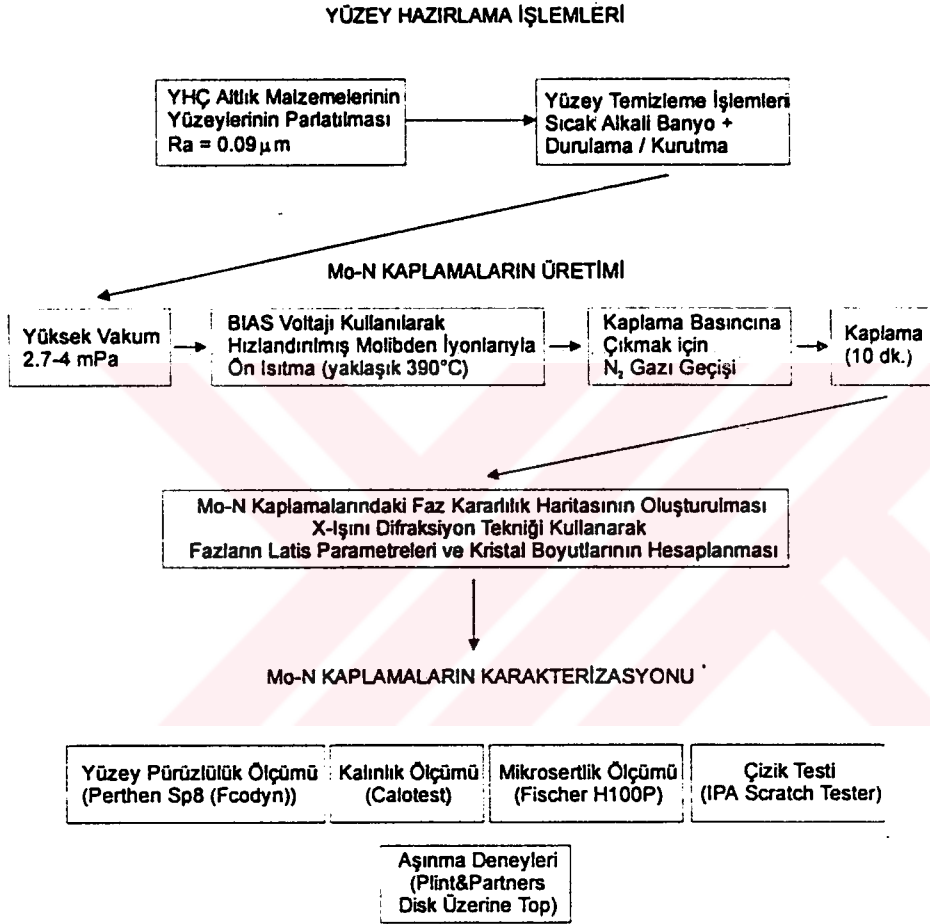
Şekil 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan sistematığe ait akış diyagramı

6.1.1.1 Tek Katlı Kaplamalar

Kaplamalar "Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme" (KA-FBB) yönteminin kullanıldığı "Novatec-SIE, Model: NVT-12 KA-FBB" cihazında yapılmıştır. Molibden katodu buharlaştırmak amacıyla yüksek akım besleyebilen (maksimum 300 A) bir doğru akım kaynağı kullanılmıştır. Katodun arkla buharlaştırılması sırasında ark spotunun katot yüzeyinde homojen olarak dolaşması için katot etrafında ark odaklama bobini bulunmaktadır. Buharlaştırma sırasında odaklama bobinlerinden geçen doğru akım nedeniyle ark spotunun yüzeydeki hareketi daha homojen olmakta ve metal iyonlarının bulunduğu plazma daha yoğun bir hal almaktadır. Numunelerin kaplama öncesi ısıtılması için yüksek bias altında metal iyon bombardımanı kullanılmıştır. Bias kaynağı olarak 150-1000 V aralığında potansiyel uygulayabilen doğru akım maksimum 20 kW güç uygulayabilen "Advanced Energy Model: Pinnacle" besleme cihazı kullanılmıştır. Isıtma ve kaplama sırasında numunelerin sıcaklığı düşük sıcaklık pirometresi kullanılarak (Ircon Model: Mirage, Ölçüm Aralığı: 180-520°C) ölçülmüştür.

Alt malzeme olarak sertleştirilmiş (Vickers sertliği $\sim 1343 \text{ kg/mm}^2$ ve elastik modülü $\sim 404 \text{ GPa}$) Yüksek Hız Çeliği (YHÇ) kullanılmıştır. Kaplama öncesinde numuneler $R_a \approx 0.09 \text{ } \mu\text{m}$ yüzey pürüzlüğüne kadar parlatıldıktan ve sıcak alkali deterjan banyosunda ultrasonik olarak yıkandıktan sonra hemen damıtık suyla durulanıp kurutulmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılan işlem kademeleri Şekil 6.2'de verilmiştir. Tüm kaplamalarda molibden katot üzerinden 130A akım geçirilerek buharlaştırma yapılmış ve odaklama akımı olarak 0.6 A kullanılmıştır. Kaplanacak numuneler, 800-1000 V 'luk negatif bias voltajı ile hızlandırılmış yüksek enerjili

molibden iyonlarının bombardımanı ile ısıtılmıştır. Kaplamalar 380-400°C sıcaklıklara kadar ısıtıldıktan sonra kaplama başlatılmış ve kaplama sırasında numuneler her grup için belirtilen üst sıcaklıklara kadar ısınmaya devam etmiştir. Kaplama işleminin sonunda numune sıcaklığı kullanılan bias voltajlarına bağlı olarak, 10 dakika içerisinde başlangıç sıcaklıklarından yaklaşık olarak 80-150 °C kadar (bias voltajına bağlı olarak) lineer olarak artmıştır. Bu nedenle kaplama sıcaklığı olarak bir sıcaklık aralığından bahsetmek daha doğru olacaktır.



Şekil 6.2 Deneyisel çalışmalarda kullanılan işlem kademeleri

Isıtma kademesinin hemen ardından bias voltajı istenilen değere düşürüldükten sonra her kaplama için yaklaşık 20 saniye süreyle taban malzeme ile kaplama ara yüzeyi ince bir molibden katmanıyla kaplanmıştır. Molibden katmanının kaplanmasından sonra katot yüzeyindeki ark kesilmeden, sistem istenilen kaplama basıncına ulaşana kadar plazma içerisine azot gazı verilmiştir. Basınç kararlı hale geldikten sonra (yaklaşık 1-2 dakika içerisinde) 10 dakika süreyle kaplamalar yapılmıştır. Kaplama sürecinde numuneler sabit bir pozisyonda tutulmuştur. Kaplamalar 1.9, 1.5, 0.8, 0.4 Pa azot basıncı ve -150, -250, -350 V bias voltajı koşullarında yapılmıştır.

Alt malzeme sıcaklığının kaplama üzerine etkisini incelemek amacıyla 1 Pa azot basıncında 400°C'den daha düşük sıcaklıklarda -150 V ve -350 V bias voltajlarında ek kaplamalar yapılmış ve kaplama öncesi alt malzemeler yaklaşık 200-220°C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Bu kaplamalarda, sıcaklığın etkisini azaltarak bias voltajının kaplama üzerindeki etkisinin daha belirgin bir şekilde anlaşılması amaçlanmıştır. Kaplamalar yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık kaplamaları olarak iki gruba ayrılmıştır. Buna göre, 400°C 'nin altında 200-390°C sıcaklık aralığında yapılan kaplamalar düşük sıcaklık kaplamaları ve 400°C 'den yüksek sıcaklıklarda (410-510°C aralığında) yapılan kaplamalar ise yüksek sıcaklık kaplamaları olarak sınıflandırılmıştır.

Kaplama karakterizasyon deneylerinde kullanılacak numuneler, düşük sıcaklık kaplamaları ve yüksek sıcaklık kaplamaları olarak iki ana gruba ayrılmıştır. Yüksek sıcaklık kaplamalarında, ($T > 400^{\circ}\text{C}$) 1.9 Pa, 1 Pa ve 0.4 Pa azot basınçları ve -150 V bias voltajı kullanılarak kaplamalar yapılmıştır. Düşük sıcaklık kaplamalarında ($T < 400^{\circ}\text{C}$) ise 1 Pa azot basıncında -150 V ve -350 V bias voltajları kullanılarak kaplamalar yapılmıştır. Bu grupların ayrılmasındaki amaç öncelikle, Mo-N faz kararlılık haritasındaki sıcaklık koşullarında sabit bias altında gaz basıncının değişmesiyle elde edilen değişik fazların özelliklerinin incelenmesi olmuştur. Diğer yandan, düşük sıcaklık kaplamalarında ise kaplama sıcaklığının oluşan faz stokiyometrisi ve özelliklerine etkisinin incelenmesi de karakterizasyon çalışmalarının ikinci bölümünü içermektedir. Ayrıca, düşük sıcaklık kaplamalarında bias voltajının kaplama stokiyometrisi ve özelliklerine etkisi de incelenmiştir. Düşük sıcaklık kaplamalarında kaplama öncesi ve kaplama sırasındaki işlem kademeleri yüksek sıcaklık kaplamalarında kullanılanlarla aynıdır.

6.1.1.2 Çok Katlı Kaplamalar

Tek katlı olarak kaplanan ve karakterizasyonu yapılan δ -MoN ve γ -Mo₂N molibden nitrür fazlarının üst üste ince katmanlar halinde kaplanmasıyla çok katlı kaplamalar yapılmıştır. Klasik çok katlı kaplamalardan farklı olarak süperlatis oluşumunun mümkün olup olmadığını anlamak amacıyla katman kalınlıkları nanometre mertebelerinde yapılmıştır. Bu amaçla, 0.8 Pa azot basıncı altında düşük sıcaklık koşullarında ($T < 400^{\circ}\text{C}$) basıncı değişirmeden bias voltajı -400 V ve -150 V olacak şekilde, yaklaşık 20 nm 'lik molibden nitrür katmanları oluşturulmuştur. Kaplamalar 10 sn'lik periyotlarla 10 dk boyunca bias voltajları değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde, 300 bir katman ve 300 diğer katman olacak şekilde toplam 600 katmanlı kaplama yapılmıştır.

6.1.2 Kaplamaların Karakterizasyonu

Kaplamaların içerdikleri fazların belirlenmesinde x-ışını difraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Belirlenen Mo-N fazlarının karakterizasyonu için kalınlık ölçüm (top-krater, calotest), yüzey pürüzlülüğü ölçüm, çizik test (scratch tester), ultra mikrosertlik ve disk üzerinde hareket eden top aşınma test yöntemleri kullanılmıştır.

6.1.2.1 Mo-N Fazlarının Tayini

Kaplama parametrelerinin değişimi ile kaplama içerisinde hangi molibden nitrür fazının oluştuğunu anlamak için ince film tekniği ile 0.5° sabit θ giriş açısında ve 40 kV/40 mA (voltaj/akım) değerlerinde Cu- α ışınması kullanılarak kaplamaların x-ışınları paternleri oluşturulmuştur. Elde edilen x-ışınları paterni JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) paternleriyle karşılaştırılarak kaplama içerisindeki fazlar tayin edilmiştir. Bu amaçla ince film ataçmanlı Philips PW 3710 temelli x-ışınları cihazı kullanılmıştır. X-ışınları paternlerinin çözülmesinin ardından her bir bias voltajı ve azot basıncı değerlerine karşılık düşen fazlar, “azot basıncı – bias voltajı” diyagramında yerine konarak faz kararlılık bölgelerini gösteren bir harita oluşturulmuştur. Kaplama parametresinin faz bileşeni üzerindeki etkisinin yanında oluşan fazların yönlenmesine ve kristal boyutlarına olan etkileri de incelenmiştir.

X-ışını difraksiyon yöntemiyle molibden nitrür fazlarının tanımlanması difraksiyon piklerinin benzerliği nedeniyle oldukça zor olmaktadır. Tanımlamadaki zorlukların temelinde, kalıcı gerilmelerin piklerde kaymalara neden olması ve tercihi yönlenmelerin patern içerisinde bazı piklerin oluşmasını engellemesi yatmaktadır. Molibden nitrür fazlarından γ -Mo₂N ve β -Mo₂N fazlarının birbirlerinden ayırd edilmesinde, β -Mo₂N fazında bulunan ve γ -Mo₂N fazında bulunmayan (004) düzlemine ait pik ve γ -Mo₂N fazında bulunan ve β -Mo₂N fazında bulunmayan (331) ile (420) düzlemlerinin difraksiyon pikleri kullanılmaktadır (Tablo 2.3, Tablo 2.4)). Bu iki fazın birbirinden ayırd edilmesinde, β -Mo₂N fazına ait kuvvetli ve tek özelliği olan (004) difraksiyon pikinin alt malzeme olarak kullanılan çeliğe ait (110) difraksiyon pikiyle çakışması nedeniyle düşük açılı x-ışını ince film ataçmanı kullanılması gerekmektedir. Bu nedenle, x-ışını difraksiyon yöntemi kullanılırken sabit $\theta = 0.5^\circ$ x-ışını giriş açısı kullanılarak 2θ taraması yapılmıştır. Böylece, x-ışını malzeme yüzeyine düşük açılarla göndererek taban malzemedan difraksiyon alınmasının önüne geçilmiştir.

B₁-kübik MoN ile γ -Mo₂N fazı fazlarının her ikisinin de kübik yapıda ve benzer difraksiyon paternlerine sahiptirler. Bu iki fazın birbirinden ayırd edilebilmesi latis parametrelerinin saptanması ile mümkün olabilmektedir. Fakat, daha önce de

bahsedildiği gibi FBB yöntemleri ile üretilen kaplamalarda, film içindeki kalıcı gerilmelerin etkisi nedeniyle bu parametreler bir aralık içerisinde olmaktadır. Molibden nitrür fazlarına ait latis parametreleri Tablo 2.2'da verilmiştir. Kübik fazların birbirinden ayırdelebilmesi için "a" latis parametreleri aşağıda detaylı olarak anlatılan yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır.

X-ışını piklerinin hangi faza ve düzleme ait oldukları belirlendikten sonra, kübik yapılar için Cohen-Wagner[45] grafik yöntemi ve hegzagonal yapılar için ise Cohen [22,45] prosedürü kullanılarak latis parametreleri hesaplanmıştır. Cohen-Wagner grafik yönteminde temel olarak kübik yapılardaki her bir düzleme karşılık gelen pik pozisyonları ölçüldükten sonra eşitlik (6-1) kullanılarak her bir düzlem için latis parametresi, a, hesaplanabilmektedir.

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} , \quad d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (6-1)$$

Burada, d: (hkl) düzlemleri arasındaki mesafe, λ : kullanılan x-ışınlarının dalga boyu ve θ : difraksiyon açısıdır. Hesaplanan a^{hkl} değerleri a^{hkl} eksenine karşılık $f(\theta^{hkl}) = \cos \theta^{hkl} \cdot \sin \theta^{hkl}$ eksenlerinde çizildikten sonra lineer ekstrapolasyon yaparak $f(\theta^{hkl}) = 0$ olması halindeki a değeri hesaplanmıştır. Cohen Wagner Grafik yöntemine ait örnek bir çözüm Ek-D.1'de verilmiştir. Bu yöntemle yapılan hesaplamalarda iyi bir hassasiyet elde edilebilmesi için çok sayıda düzlemin piklerinin değerlendirilmesi gerekmektedir.

Hegzagonal ve tetragonal yapılarda ise a ve c parametrelerinin hesaplanabilmesi için Cohen prosedürü kullanılmaktadır. Bu amaçla Bragg eşitliğine standart en küçük kareler yönteminin[59] uygulanması sonucunda elde edilen eşitlik (6-2)'de tanımlanan bağıntılarla latis parametreleri, a ve c hesaplanabilmektedir[22,45].

$$\begin{aligned} \eta \sum \alpha_i^2 + \varphi \sum \alpha_i \gamma_i + D \sum \alpha_i \delta_i &= \sum \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ \eta \sum \alpha_i \gamma_i + \varphi \sum \gamma_i^2 + D \sum \gamma_i \delta_i &= \sum \gamma_i \sin^2 \theta_i \\ \eta \sum \alpha_i \delta_i + \varphi \sum \gamma_i \delta_i + D \sum \delta_i^2 &= \sum \delta_i \sin^2 \theta_i \end{aligned} \quad (6-2)$$

Bağıntılarda kullanılan η , φ , α , γ ve δ kristalografik sabitlere ait formüller Tablo 6.1'de verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı gibi bu bağıntılar kübik yapılara da uygulanabilmektedir. Bu durumda φ ve γ katsayısı sıfır olacağı için bağıntı birinci dereceden bir denklemin çözümü şekline dönüşecektir. Cohen prosedüründe kullanılan hesaplamalara ait örnek bir çözüm eklerde Ek-D.2 bölümünde verilmiştir.

Bu hesaplama prosedürlerinde hassasiyet tamamen x-ışınları difraksiyon paternlerinin hassasiyeti ve değerlendirmeye alınan düzlemlerin sayısına bağlıdır.

Tablo 6.1 Hegzagonal, tetragonal ve kübik latisler için düzenlenmiş Eşitlik (6-2)'de kullanılan kristalografik sabitler[22].

	Hegzagonal	Tetragonal	Kübik
η	$\lambda^2 3a^2$	$\lambda^2 4a^2$	$\lambda^2 4a^2$
φ	$\lambda^2 4c^2$	$\lambda^2 4c^2$	-
α	$h^2 + hk + k^2$	$h^2 - k^2$	$h^2 - k^2 - l^2$
γ	l^2	l^2	-
δ	$\cos\theta \cdot \cot\theta$	$\cos\theta \cdot \cot\theta$	$\cos\theta \cdot \cot\theta$

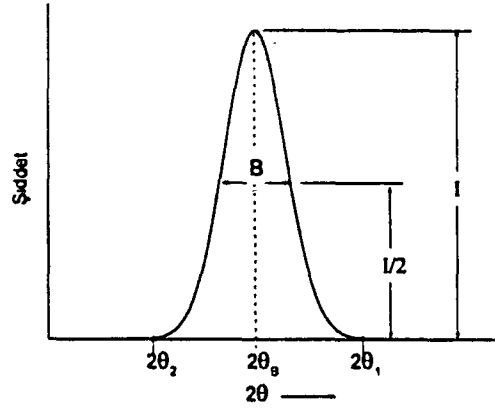
h, k, l : Düzlem indisleri
 λ : Kullanılan X-ışınlarına ait dalga boyu (Cu-K α için 1.54056 Å)
 a, c : Latis parametreleri
 θ : Difraksiyon açısı.

Herbir fazın latis parametrelerinin hesaplanmasına ek olarak kaplama parametrelerinin yönlenme üzerine etkisi araştırılmış ve Gauss fonksiyonuna (Ek-C.1) uygun olacak şekilde FWHM (Full Width at Half Maximum: difraksiyon pikinin yarı yüksekliğindeki pik genişliği) iterasyon yöntemleriyle[59] yönlenmenin olduğu kristal düzlemlerindeki pik genişlikleri bulunmuş ve bu pik genişlikleri kullanılarak kaplamaların kristal boyutları aşağıda verilen Scherrer formülü[45] ile hesaplanmıştır.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (6-3)$$

Scherrer formülünde kullanılan t , kristal boyutunu (nm); λ , kullanılan x-ışınlarının dalga boyunu (nm); θ , x-ışını difraksiyon açısını ve B ise radyan olarak x-ışınları pikinin şiddetinin yarısındaki genişliğini (FWHM) göstermektedir. Bu formülle yapılan hesaplamalarda kaplama içerisindeki homojen olmayan gerilimler ihmal edildiğinden, kristal boyutları çok hassas olarak hesaplanamamaktadır[60]. B değerinin hesaplanması orjinal verilerin Gauss modeline (Ek-C.1) uygun iterasyon yöntemleri[59] kullanılarak modellenmesiyle mümkün olabilmektedir. FWHM değerlerinin (B) hesaplanması amacıyla Philips PW 1877 APD Version 3.6g(951214) bilgisayar programı kullanılmıştır. Modelleme sonucunda ortaya çıkan pik ve bu pike ait " B " değeri Şekil 6.3'de şematik olarak gösterilmiştir. Scherrer formülü ile yapılan hesaplamalarda malzeme içerisindeki kristallerin ortalama boyutları hesaplanırken elde edilen sonuçların hassasiyeti ölçülen FWHM değerlerinin hassasiyetine bağlıdır.

Çok katlı kaplamalarda farklı katmanların üst üste dizilmesiyle oluşan bileşim modülasyonu periyodunu (Λ) hesaplayabilmek için düşük 2θ açılarında reflektivite ölçümleri yapılmıştır. Bu konuyla ilgili detaylı bilgi bölüm 4.3.2'de verilmiştir.



Şekil 6.3 Kristal boyutu hesaplamalarında kullanılan bir x-ışınları pikine ait B (FWHM) değerinin şematik gösterilişi.

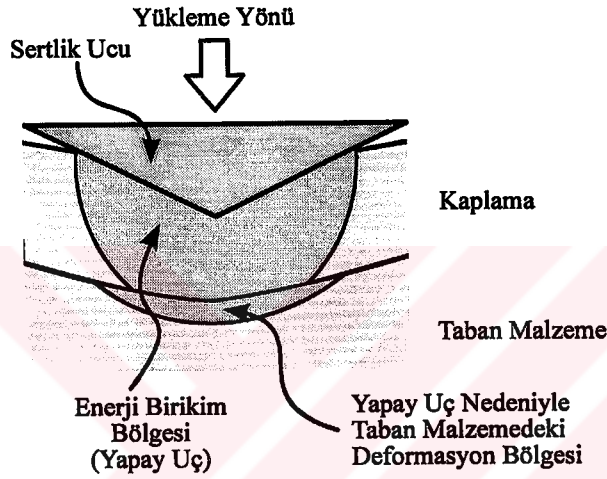
6.1.2.2 Kalınlık ve Sertlik Ölçümleri

Kaplama kalınlıkları; 20 mm çapında çelik bilya ve 1µm 'lik elmas aşındırıcı kullanılarak Calotest kalınlık ölçüm cihazında ölçülmüştür. Kalınlıkların belirlenmesinden sonra kaplamaların sertlikleri, 0.4-1000 mN aralığında minimum 0.2 mN luk adımlarla yük uygulayabilen ve 2 nm derinlik ölçüm hassasiyetindeki Fisher HP100 Ultra Mikrosertlik cihazında ölçülmüştür.

Ultra mikrosertlik cihazlarında uygulanan yük, istenilen adım ve sürelerde kademeli olarak artırılıp aynı adımlarla azaltılabilmektedir. Sertlik ucunun malzemeye batması ve ucun malzemeden geri çekilmesi sırasında “uç batma derinliği - yük” eğrileri arasındaki farkdan (histerizis) hareketle $E/(1-\nu^2)$ değeri (E =Elastisite modülü, ν =Poisson oranı) bir bilgisayar programı yardımıyla hesaplanabilmektedir[6,61]. Poisson oranı bir çok malzeme için yaklaşık 0.3 olarak alınmaktadır[63]. Bu nedenle, deney sonucunda hesaplanan değerler için Poisson oranını (ν) 0.3 alınarak kaplamaların elastisite modülü (E) hesaplanmıştır.

Homojen malzemelerde sertlik değeri, ucun batma derinliğinden etkilenmeyerek sabit kalması gerekmektedir. Bununla beraber sertlik ucunun yüzeyden itibaren malzeme içine girdiği her kademede uç etrafında enerji birikimi olmakta ve Şekil 6.4'de görüldüğü gibi küresel bir yapay uç ortaya çıkmaktadır[64]. Kaplama sistemlerinde sertlik ucu yüzeyden itibaren kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7 'lik kısmından daha derine batması halinde bu küresel yapay uç kaplama alt malzeme arayüzüne ulaşacak ve alttaki malzemeye gerçek bir uç gibi baskı yapacaktır[44,64]. Böylece sertlik ölçümlerine alt malzemenin de deformasyonları etki ederek kaplama sertliğinin yanlış ölçülmesine neden olacaktır. Genellikle daha

yumuşak olan alt malzemeler, kaplama sertliğinin, olması gerektiği değerden daha yumuşak olarak ölçülmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ölçümlerde, sertlik ucunun kaplama kalınlığının 1/10 ile 1/7'lik kısmından daha derine batmaması için ön deneylerin ışığında, maksimum 20 mN 'luk yükler kullanılmıştır. Yükler 1 saniye süreli 60 adımda uygulanmış ve 20 mN'a ulaşıldıktan sonra yük aynı adımlarla azaltılmıştır. Her bir kaplama için en az 12 ölçüm yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır. Deney sonunda elde edilen veriler yardımıyla kaplamaların mikrosertliği ve elastisite modülü "Fischer H100V-HCU Version 1.6" bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.4 Mikrosertlik ölçümleri sırasında ucu kaplama içerisine girerken neden olduğu küresel enerji birikiminin şematik gösterilişi.

6.1.2.3 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Yaklaşık olarak $Ra \approx 0.09 \mu m$ yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerin kaplanması ardından kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değişimini gözlemek amacıyla "Mahr Perthen Perthometer S8P" yüzey profilometre cihazı kullanılarak (Focodyn optik uç kullanılarak) , yüksek ve düşük sıcaklık δ -MoN, γ -Mo₂N fazlarını içeren kaplamaların Ra pürüzlülük değerleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır.

Ortalama pürüzlülük değerini veren Ra; tüm pürüzlülük profil alanının aritmetik ortalaması olarak tanımlanmaktadır (DIN4762, DIN 4768 ve ISO 4287/1). Ra'nın hesaplanmasıyla ilgili teoriler[65] Ek-C.2'de verilmiştir. Ra değeri yüzey profilinin şekli açısından herhangi bir bilgi vermemesine rağmen yüzey pürüzlülüğünün gerçek büyüklüğünü belirlemek için en çok kullanılan yüzey parametresidir. Diğer yüzey parametrelerine göre (özellikle ortalama maksimum pik yüksekliğini ifade eden Rz'e

göre) tercih edilme nedeni, ölçüm alınan bölgedeki yüzey pürüzlülüğü ile ilişkisi olmayan profil piklerinden (derin çizikler gibi) çok fazla etkilenmemesidir.

6.1.2.4 Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini

Yüksek ve düşük sıcaklıkta üretilen δ -MoN ve γ -Mo₂N fazlarını içeren kaplamaların büyüme morfolojilerini belirlemek amacıyla kaplamaların kırık yüzeyleri "Jeol JSM-5410" taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Numuneleri deformasyon olmadan kırabilmek için, kırmadan önce numuneler sıvı azot içerisinde uzun süre tutulmuştur.

6.1.2.5 Kaplama Porozite Tayini

Kaplama yüzeyinden itibaren alt malzemeye kadar ulaşan hataları (poroziteleri) gözlemek amacıyla hem yüksek sıcaklık hem de düşük sıcaklıkta üretilen δ -MoN ve γ -Mo₂N içeren kaplamalara dekorasyon deneyleri yapılmış ve dekore edilmiş numunelerin yüzeyleri "Jeol JSM-5410" taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Bakır dekorasyon deneylerinden elde edilen gözlemlerle numunelerin yüzey morfolojisi ilişkilendirilmiştir.

Bakır dekorasyon deneyleriyle kaplama yüzeylerindeki mikro hataların neden olduğu boşlukları incelemek oldukça kolay olabilmektedir[66]. Bu amaçla, önce numunelerin yüzeyleri çözeltiye daldırmadan önce %50 Alkol + %50 Eter karışımında temizlendikten sonra saf suyla durulanıp kurutulmuştur. Bunu takiben numunelerin sadece yüzeyi açıkta kalacak şekilde her yeri, dekorasyon çözeltisine dayanıklı yalıtkan bir boyayla (örn. oje) kapatılmış ve sonra 1 dk süreyle 100 ppm Cu⁺⁺ iyonu içeren pH=1 H₂SO₄ çözeltisine daldırılmıştır. Çözeltiden çıkartılan numuneler hemen saf suyla durulanıp kurutulmuştur.

Dekorasyon deneyi sırasında Cu⁺⁺ iyonları kaplama yüzeyindeki mikro boşluklardan içeriye sızarak alt metalle sementasyon reaksiyonuna uğramakta ve mikro boşlukların etrafında çökerek kaplanmaktadır. Dekore edilmiş numunelerin yüzeylerine elektron mikroskobuyla bakıldığında, bakır çökeltilerinin olduğu bölgeler hataların bulunduğu bölgeler olarak tanımlanmaktadır[6,66-67]. Bu amaçla yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklıkta üretilen δ -MoN ve γ -Mo₂N fazı içeren kaplamalara dekorasyon deneyleri uygulanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

6.1.2.6 Yapışma (Çizik Testi)

Kaplamaların alt malzemeye yapışma özelliğinin incelenmesi amacıyla çizik testleri uygulanmıştır. Bu testler, çizici uç olarak standart Rockwell C (Rc) elmas uçun kullanıldığı "IPA Scratch Tester" çizik test cihazında gerçekleştirilmiştir. Çizik testleri sırasında her bir numuneye 10 mm/dk çizme hızı ve 100 N/dk yükleme hızı uygulanmıştır. Çizici uç üzerine monte edilmiş algılayıcılar yardımı ile numunelerden gelen akustik emisyon sinyalleri ve sürtünme kuvveti bilgisayar kullanılarak kaydedilmiştir. Akustik emisyon sinyalleri çatlak oluşumu ve ilerlemesiyle ilişkili olabileceğinden, mikroskop altında ilgili bölgeler de incelenerek ilk akustik emisyon sinyallerinin çıktığı yük kaplamada çatlak oluşumunun başlamasına neden olan Lc_1 kritik yükü olarak tanımlanmıştır. İlerleyen yükleme koşullarında sürtünme katsayısının ani olarak arttığı yük ise farklı sürtünme katsayısına sahip yeni bir yüzeye ulaşıldığı (tabana ulaşıldığı) Lc_2 kritik yükü olarak tanımlanmıştır. Ölçülen bu kritik yükler her bir kaplamaya ait karakteristik değerlerdir. Kritik yük değerlerinin artmasıyla çatlak oluşumu veya kaplamanın yüzeyden ayrılması için gerekli yük değeri artacaktır. Bu nedenle, daha yüksek kritik yük, kaplamanın yapışma özelliklerinin iyileşmesi anlamına gelmektedir. Kritik yük değerlerine ek olarak çizik izi gözlenerek çatlak paternlerinin türü belirlenmiştir. Çizik testlerinde elde edilebilecek çeşitli standart çatlak paternleri[69] Ek-A, Şekil A.1'de şematize edilmiştir.

6.1.2.7 Aşınma Deneyleri

Aşınma deneylerinde öncelikle yüksek sıcaklıkta üretilen δ -MoN, γ -Mo₂N ve karışık faz (δ -MoN - γ -Mo₂N) yapısındaki kaplamaların sürtünme ve aşınma davranışlarında fark olup olmadığı "Plint&Partners TE79 Disk Üzerinde Top" aşınma cihazı kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta üretilen δ -MoN ve γ -Mo₂N fazlarının aşınma davranışları birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Aşınma deneyleri, 0.2 m/sn çizgisel hızla dönen disk numunelerin üzerinde 10 mm çapında Al₂O₃ bilyanın 1km mesafede değişik yükler altında sürtünmesiyle yapılmıştır. Deneyler 2N, 7N ve 15N yükleme koşullarında gerçekleştirilmiş ve her aşınma deneyi sırasında mesafeye karşı sürtünme katsayıları bir bilgisayar yardımıyla kaydedilmiştir.

Her deneyde kaplamanın ve sürtünen toparın aşınma hacimleri hesaplanmıştır. Bunun için, kaplama yüzeyindeki aşınma izi, yüzey profilometresi ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Aşınma deneylerinin değerlendirilmesi top ve kaplamalardaki aşınma hacimleri kullanılarak aşınma

oranlarının hesaplanması şeklinde olmuştur. Sürtünen topun ve diskin aşınma hacimleri eşitlik (6-7)'ve eşitlik (6-10) deki formüller[70] kullanılarak hesaplanabilmektedir.

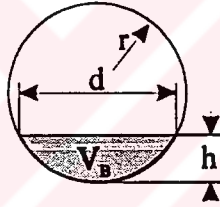
$$V_B = \frac{\pi}{6} h \left(3 \frac{d^2}{4} + h^2 \right) = \frac{1}{3} \pi h^2 (3r - h) \quad (6-4)$$

$$h = r - \sqrt{r^2 - \frac{d^2}{4}} \quad (6-5)$$

$$\frac{h}{r} \ll 1 \Rightarrow h \approx \frac{d^2}{8r} \quad (6-6)$$

$$V_B = \frac{\pi d^4}{64r} \quad (6-7)$$

Yukarıdaki bağıntıda kullanılan; V_B : topdaki aşınma hacmini (mm^3), d : top aşınma çapını (mm), r : top yarıçapını (mm), h : top aşınma yüksekliğini (mm) simgelemektedir (Şekil 6.5).



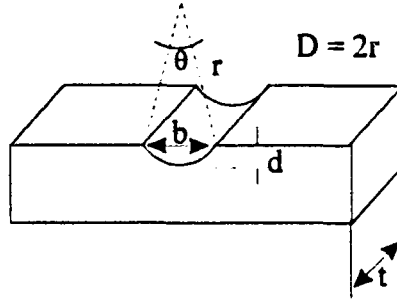
Şekil 6.5 Top aşınma hacmini hesaplamada kullanılan terimlerin şematik gösterilişi.

$$V_S = \frac{D^2 t}{8} (\theta - \sin \theta) \quad (6-8)$$

$$\theta = 2 \sin^{-1} \frac{b}{D} \quad (6-9)$$

$$V_S = \frac{D^2 t}{8} \left[2 \sin^{-1} \frac{b}{D} - \sin \left(2 \sin^{-1} \frac{b}{D} \right) \right] \quad (6-10)$$

Yukarıdaki bağıntılarda; V_S : diskteki aşınma hacmini (mm^3), b : diskteki aşınma izi genişliğini (mm), r : diskteki aşınma izinin yarıçapını (mm), θ : aşınma izi parçasının açısını (radyan), t : aşınma izinin boyunu (mm) simgelemektedir (Şekil 6.6). Aşınma hacimleri eşitlik (6-11)'de yerine konarak aşınma oranları (W_R) hesaplanmıştır.



Şekil 6.6 Kaplı disk aşınma hacmini hesaplamada kullanılan terimlerin şematik gösterilişi.

$$W_R = \frac{V}{L_N s} \quad (mm^3 N^{-1} m^{-1}) \quad (6-11)$$

Aşınma oranının hesaplandığı (6-11) formülünde kullanılan V: aşınma hacmi (mm^3), L_N : normal yük (N) ve s: (m) kayma mesafesidir. Bu şekilde her bir deney için yük ve mesafenin de dikkate alındığı bir aşınma oranı hesaplanabilmektedir[71].

6.2 Deney Sonuçları ve İrdelemeler

6.2.1 Mo-N Fazlarının Tayini

Kaplama işlemi sırasında kullanılan üretim parametreleri Tablo 6.2'da verilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı üzere, kaplama başında ve sonunda özellikle yüksek bias voltajlarında kaplama sıcaklıklarında farklılıklar olmaktadır. Bu, enerjili ağır molibden iyonlarının yüzeye çarpması sırasında kaplama yüzeyini ve kaplanan filmi ısıtmasından kaynaklanmaktadır.

Kaplamaların x-ışınları difraksiyon piklerinin incelenmesi sonucunda üç farklı x-ışını paterni gözlenmiştir. Bias voltajının -150 V, -250 V ve -350 V olduğu koşullarda yapılan 1.9, 1.5, 1.2, 0.8 ve 0.4 Pa azot basıncındaki kaplamalara ait x-ışınları paternleri sırasıyla, eklerdeki Şekil A.2, Şekil A.3 ve Şekil A.4'de verilmiştir. Bu paternleri daha yakından incelemek amacıyla, bias voltajının -150 V olduğu kaplamalarda Şekil 6.7 'de verilen 1.9 Pa azot basıncında üretilen kaplamaya ait x-ışını paterni ile 0.4 Pa azot basıncında üretilen kaplamaların x-ışını paternleri karşılaştırılmıştır. Buna göre, 0.4 Pa düşük azot basıncında $2\theta = 43.162^\circ$ ve 37.358° değerlerinde iki karakteristik pik ortaya çıkmış ve 1.9 Pa yüksek azot basıncında ise yalnız $2\theta = 35.825^\circ$ açısında bir pik gözlenmiştir. Standart x-ışınları kartlarıyla karşılaştırıldığında 43.162° piki Mo_2N fazının (200) düzlemine ait bir pik olup, δ -MoN

fazı ile γ -Mo₂N fazının ayırd edilmesinde oldukça önem taşımaktadır[22]. Azot basıncının 0.4 Pa olduğu koşulda elde edilen kaplamanın 37.358°'deki piki Tablo 2.3'de verilen kübik yapıdaki γ -Mo₂N fazının 37.376° 'deki (111) düzlemine ait pike yakın olduğu göz önüne alınarak düşük basınçlarda kübik γ -Mo₂N fazının oluştuğu düşünülebilir. Bu amaçla, oluşan fazın belirlenmesi açısından 0.4 Pa'da yapılan kaplamalara ait x-ışınları paterni γ -Mo₂N fazına ait 25-1366 nolu JCPDS x-ışınları kartındaki (Tablo 2.3) piklerle karşılaştırılmış ve bu kaplamanın kübik γ -Mo₂N fazını içerdiği anlaşılmıştır. Aynı tarzda incelendiğinde, 1.9 Pa azot basıncında yapılan kaplamanın x-ışınları paterni hegzagonal yapıdaki δ -MoN fazına ait 25-1367 nolu x-ışınları kartındaki (Tablo 2.5) piklerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Azot basıncının 0.8 Pa olduğu koşulda oluşan film 0.4 Pa'daki gibi kübik γ -Mo₂N fazı içerirken (Şekil A.2(d)) ara değerler olan 1.5 Pa (Şekil A.2(b)) ve 1.2 Pa (Şekil A.2(c)) azot basınçlarında ise γ -Mo₂N ve δ -MoN fazlarının karışımı şeklinde bir x-ışınları paterni elde edilmiştir.

Tablo 6.2 Kaplama sürecine ait N₂ akışı (q) ve kaplama başlangıcı ve bitimindeki numune sıcaklık (T_{baş}-T_{son}) değerleri.

P	Bias: -150 V				Bias: -250V				Bias: -350V			
	q	T _{baş}	T _{son}	s	q	T _{baş}	T _{son}	s	q	T _{baş}	T _{son}	s
1.9	39	398	420	106+600	37	380	497	180+600	39	380	510	135+600
1.5	32	420	483	60+600	33	410	510	60+900	36	410	510	150+600
1.2	29	380	477	60+600	30	380	456	120+600	30	380	510	80+650
0.8	22	395	470	120+600	27	410	510	90+600	27	380	496	85+600
0.4	18	390	420	60+600	21	405	506	80+600	22	380	467	105+600

P : N₂ Basıncı (Pascal)

q : Gaz geçiş miktarı (sscm)

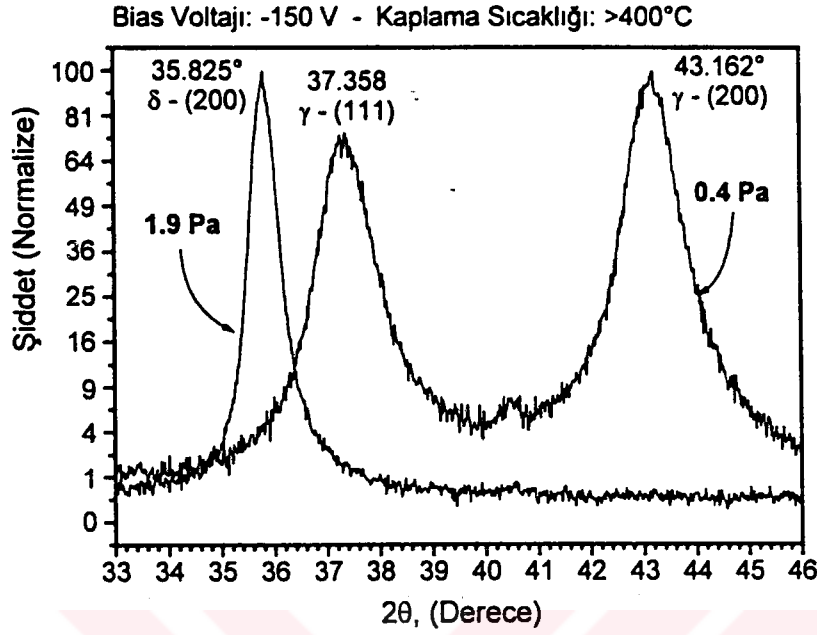
T_{baş}, T_{son}: Kaplama başlangıç ve son sıcaklığı (°C)

s : Mo ara katmanı oluşumu ve gaz basıncının dengeye gelmesine kadar geçen süre(sn) + Kaplama süresi (sn)

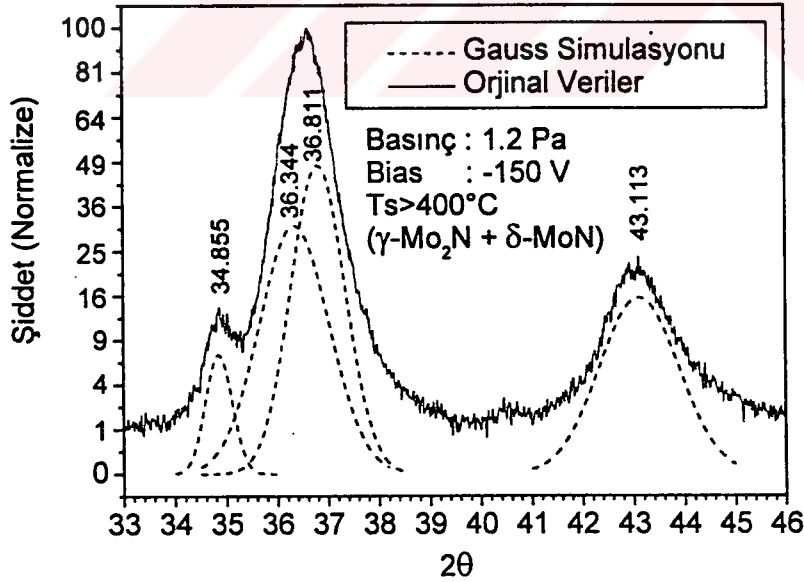
Karışık fazlarda, δ -MoN (200) düzlemine ait pik ile γ -Mo₂N (111) düzlemine ait pik birbirine çok yakın olduğundan bu düzlemlere ait pikler girişim halinde olmaktadır. Piklerin Gauss simülasyonuna göre çözülmesine örnek olarak, 1.2 Pa, -150V koşulunda yapılmış olan kaplamanın x-ışını paterni Şekil 6.8'de verilmiştir. Şekildeki kesikli çizgiler Gauss simülasyonu ile elde edilmiş pik bileşenlerini göstermektedir. Tüm kaplamalara ait x-ışınları paternlerinin çözülmüş hali eklerdeki Tablo B.1 ve Tablo B.2'de verilmiştir. X-ışınları paternlerinin çözümü sonucunda, -150V bias voltajı koşulunda 1.5 Pa ve 1.2 Pa basınçlarda ve 1.9 Pa basıncında ise -250 V ile -350 V bias koşullarında γ -Mo₂N ve δ -MoN fazlarının karışımını içeren kaplamalar üretildiği anlaşılmıştır.

Tablo B.1 ve Tablo B.2'de verilmiş olan difraksiyon açıları, farklı parametrelerde elde edilmiş fazlarda saçılmalar göstermektedir. Kaplama parametrelerinin neden olduğu kalıcı iç gerilimler, fazların latis parametrelerini ve dolayısıyla düzlemler arası

mesafeleri etkilemektedir. Bu nedenle kaplama parametrelerinin değişimi içerdikleri düzlemlerin difraksiyon açılarının da değişmesine neden olabilmektedir.



Şekil 6.7 Düşük (0.4 Pa) ve yüksek (1.9 Pa) azot basınçlarında ve -150 V bias voltajında elde edilen kaplamalara ait x-ışınları paternleri.



Şekil 6.8 1.2 Pa, -150V koşulunda yapılmış olan Mo-N kaplamasına ait x-ışını paterninin Gaussian simülasyonuna göre faz bileşenlerinin çözümü.

Kaplamaların içerdiği fazların tanımlanmasının ardından her bir kaplamada bulunan Mo-N fazlarının latis parametreleri hesaplanmıştır. Cohen-Wagners yöntemi ve Cohen prosedürüne göre yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 6.3'de verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda kübik yapıya ait fazların "a" değerleri 4.133-4.186Å aralığında bulunmuştur. Hesaplanan latis parametreleri Tablo 2.2'deki değerlerle karşılaştırıldığında γ -Mo₂N fazına ait "a" değerlerine (4.136 - 4.230 Å) oldukça yakın olduğu görülmektedir ve B₁-Kübik-MoN fazına ait latis parametrelerinden (4.190 - 4.270 Å) daha düşük değerlere sahiptirler. Latis parametreleri göz önüne alındığında[22], elde edilen kübik yapının γ -Mo₂N fazına ait olduğu anlaşılmaktadır. Bununla beraber, hegzagonal fazlara ait "a" ve "c" değerleri sırasıyla 5.623-5.791 Å ve 5.491-5.740 Å aralıklarında bulunmuştur. Bu değerlerin Tablo 2.2'de verilmiş olan hegzagonal δ -MoN fazına ait latis parametrelerine (a=5.720 Å ve c = 5.608-5.600 Å) yakın oldukları görülmektedir.

Bias voltajının -150V ve azot basıncının 1.2 Pa olduğu koşulda kaplanan numuneler için (a=5.771Å ve c=5.528Å) (111) düzleminin difraksiyon açısı, Bragg eşitliği kullanılarak hesaplandığında $2\theta = 35.05^\circ$ bulunmuştur. Teorik olarak hesaplanan bu difraksiyon açısının Şekil 6.8'de verilen x-ışını difraksiyon paternlerinde belirsiz pikin difraksiyon açısına ($2\theta=34.855^\circ$) oldukça yakın olması nedeniyle, bu pik hegzagonal yapıdaki δ -MoN fazının (111) düzlemine ait olabilir. Diğer taraftan, saf δ -MoN fazının bulunduğu kaplamaya ait (1.9 Pa, -150V) difraksiyon paterninde (Şekil A.2.(a)) yaklaşık $2\theta = 111.45^\circ$ civarında δ -MoN fazına ait standart x-ışını kartında olmayan başka bir pik daha gözlenmektedir. Bu kaplamanın diğer piklerinin değerlendirilmesiyle hesaplanmış olan (Tablo 6.3) latis parametreleri (a = 5.791 Å, c = 5.580 Å) göz önüne alınarak Bragg eşitliği yardımıyla yapılan teorik difraksiyon açısı hesaplarında, Cu-K α ışınının hegzagonal kafese ait (421) düzleminde $2\theta = 111.048^\circ$ 'de difraksiyona uğradığı hesaplanmıştır. Bu değer deneysel x-ışını paterninde gözlenen pikin açısına oldukça yakındır. Bu nedenle bu belirsiz pikin (421) düzlemine ait olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 6.3 Mo-N kaplamaların Cohen-Wagners yöntemi ve Cohen prosedürüne göre hesaplanan latis parametreleri.

Basınç (Pa)	Faz	Bias: -150 V			Bias: -250 V			Bias: -350 V		
		a (Å)	c (Å)	c/a	a (Å)	c (Å)	C/a	a (Å)	c (Å)	c/a
1.9	δ -MoN	5.791	5.580	0.9635	5.720	5.586	0.9767	5.627	5.740	1.0200
	γ -Mo ₂ N	-	-	-	4.133	-	-	4.153	-	-
1.5	δ -MoN	5.758	5.491	0.9536	5.623	5.651	0.9962	5.663	5.657	0.9989
	γ -Mo ₂ N	4.145	-	-	4.150	-	-	4.152	-	-
1.2	δ -MoN	5.771	5.528	0.9578	†	†	†	†	†	†
	γ -Mo ₂ N	4.186	-	-	4.170	-	-	4.163	-	-
0.8	γ -Mo ₂ N	4.173	-	-	4.168	-	-	4.163	-	-
0.4	γ -Mo ₂ N	4.156	-	-	4.165	-	-	4.179	-	-

† : Hesaplama yapılabilecek özellikte pik yoktur.

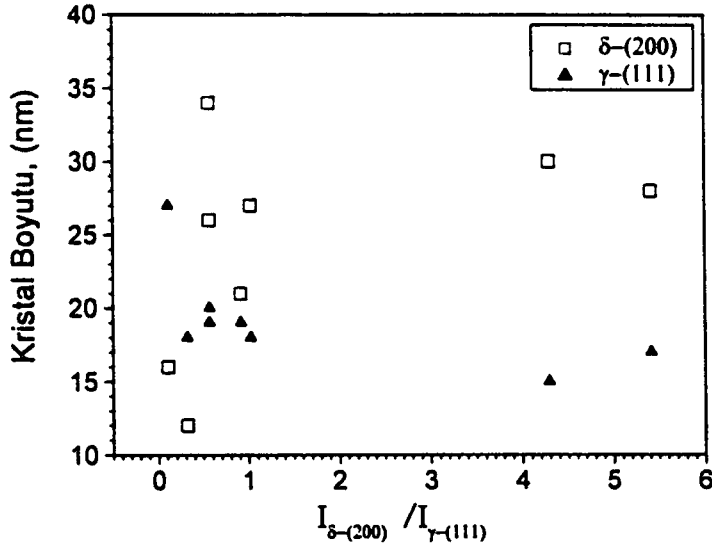
X-ışınları paternlerinde iterasyonla elde edilen pik genişlikleri kullanılarak (FWHM), kaplamaların tercihli yönlenmenin olduğu düzlemlerdeki kristal boyutları, eşitlik (6-3)'de verilmiş olan Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 6.4'de listelenmiştir. Tek fazlı kaplamalarda δ -MoN fazının (200) düzlemlerine ait kristal boyutu yaklaşık 32 nm mertebelerindeyken, γ -Mo₂N fazında (200) düzlemlerine ait kristal boyutları kaplama parametrelerine bağlı olarak 13-26 nm aralığında değişmektedir. γ -Mo₂N fazının kristal boyutlarının δ -MoN fazının kristal boyutlarına göre daha küçük olduğu ve bias voltajının azalmasıyla azaldığı görülmektedir. Bununla beraber gaz basıncının değişimine bağlı olarak γ -Mo₂N fazının kristal boyutlarında önemli bir değişim gözlenmemektedir.

Karışık faz içerisinde γ -Mo₂N fazının (200) ve (111) düzlemlerine ait piklerin şiddetlerinin δ -MoN fazı (200) düzlemine oranlarıyla bu piklere ait düzlemlerin kristal boyutları arasında bir ilişki bulunmaktadır. Bu ilişki Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da verilmiştir. Her iki şekilde de γ -Mo₂N fazına ait düzlemlerin şiddetinin azalmasıyla δ -MoN fazına ait (200) kristallerinin boyutları artmaktadır. δ -MoN kristallerinin boyutu artarken γ -Mo₂N (111) ve (200) kristallerinin boyutlarında δ -MoN kadar belirgin bir değişim görülmemesine rağmen az da olsa bir azalma gözlenmektedir. Karışık faz içerisinde δ -MoN düzlemlerinin artmasıyla (saf δ -MoN fazına doğru değişim) kristal boyutları artmakta ve saf δ -MoN fazına ait kristal boyutuna (yaklaşık 32 nm) ulaşılmaktadır. Bununla beraber, kaplama içerisindeki δ -MoN düzlemlerinin artmasıyla γ -Mo₂N düzlemlerinin oluşumu zorlaşmakta ve kristal boyutlarında az da olsa küçülme gözlenmektedir. Karışık fazlara benzer şekilde, saf γ -Mo₂N oluşumunun söz konusu olduğu koşullarda, γ -Mo₂N fazının oluşumunu destekleyen bias voltajı artışıyla γ -Mo₂N kristallerinde büyüme olmaktadır. Her iki koşulda da benzer mantıkla, fazların oluşumunun kolaylaşması ile ilgili fazların kristallerinin büyüdüğü gözlenimini desteklenmektedir.

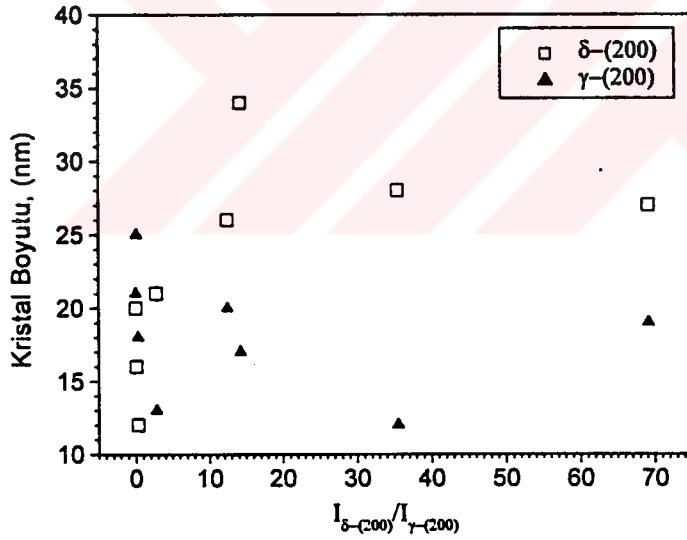
Tablo 6.4 Ts>400°C kaplama sıcaklığında yapılan molibden nitrür kaplamaların kristal boyutları.

P _{N₂}	Faz	hkl	Kristal Boyutları (nm)		
			BIAS: -150 V	BIAS: -250 V	BIAS: -350 V
1.9	δ -MoN	200	32	30	26
	γ -Mo ₂ N	111	-	15	20
1.5	δ -MoN	200	28	34	27
	γ -Mo ₂ N	111	17	19	18
1.2	δ -MoN	200	21	12	16
	γ -Mo ₂ N	111	19	18*	27
0.8	γ -Mo ₂ N	200	19	21	26
0.4	γ -Mo ₂ N	200	13	19	27

* : (200) düzlemine ait kristaller.



Şekil 6.9 Karışık fazlar içerisindeki γ -Mo₂N ve δ -MoN fazlarının x- ışını difraksiyon paterni içindeki en şiddetli δ -(200) ve γ -(111) düzlem piklerinin oranlarına (I_{δ}/I_{γ}) bağlı olarak her bir faz bileşeninin kristal boyutları değişimi



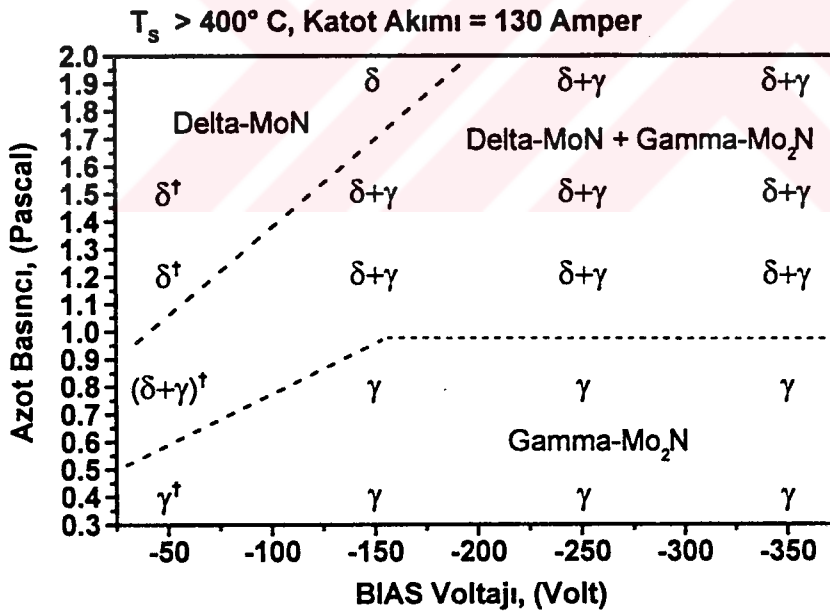
Şekil 6.10 Karışık fazlar içerisindeki γ -Mo₂N ve δ -MoN fazlarının x- ışını difraksiyon paterni içindeki δ -(200) ve γ -(200) düzlem piklerinin oranlarına (I_{δ}/I_{γ}) bağlı olarak her bir faz bileşeninin kristal boyutları değişimi

6.2.1.1 Faz Kararlılık Bölgelerinin Belirlenmesi

Kaplamaların x-ışınları analizleri sonucunda belirlenen kaplama koşullarında oluşan molibden nitrür fazlarına ait kararlılık bölgelerini gösteren bir "Azot Basıncı - Bias

Voltajı” faz haritası hazırlanmıştır. Şekil 6.11’de verilen faz haritasından azot basıncı ve bias voltajının oluşan faz stokiyometrisi ve kristal yapısı üzerine önemli etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Azot basıncının artmasıyla yapı içerisine daha fazla azot girmekte ve böylece kaplamada azot oranı arttıkça önce γ -Mo₂N fazı oluşmakta, ardından karışık faz bölgesine girilmektedir. Azot oranı stokiyometrik değere ulaştığında (yaklaşık 0.49 ve üzeri) δ -MoN fazı ortaya çıkmaktadır[18,22,72]. Böylece, yüksek azot basınçlarında yapılan kaplamalarda stokiyometrik hegzagonal δ -MoN fazı hakim olmaktadır.

Bias voltajının artması, kaplama içerisinde γ -Mo₂N fazının bulunabildiği kararlılık bölgesi basınç sınırlarını oldukça genişletmektedir. Bias voltajının -50V olduğu koşullarda γ -Mo₂N fazının kararlılık sınırı 0.4 Pa[6] civarındayken -250V ve -350V bias voltajlarında 0.8 Pa değerine kadar çıkmaktadır. Azot basıncının 0.8 Pa olduğu koşullarda, kaplama sırasında alt malzemelere -50V bias voltajı uygulandığında δ -MoN+ γ -Mo₂N karışık molibden nitrür fazı oluşurken bias voltajının -150V ve üzerine çıkmasıyla yapı tamamen γ -Mo₂N fazına dönmektedir. δ -MoN ve γ -Mo₂N fazlarının kararlılık bölgelerinin arasında, kaplama parametrelerine bağlı olarak oranlarının değiştiği bir (δ -MoN+ γ -Mo₂N) karışık faz bölgesi bulunmaktadır.



Şekil 6.11 Reaktif ark FBB yönteminde üretilmiş molibden nitrür kaplamalarda oluşan fazların azot basıncı ve bias voltajına bağlı olarak değişen kararlılık haritası († İşareti olan veriler referans: [6]’dan alınmıştır)

Enerjili molibden iyonları kaplanacak yüzeye ulaştıklarında azota nazaran daha hareketli olmaları ve yüzeye daha iyi yapışmaları nedeniyle[24] oluşan film içerisinde

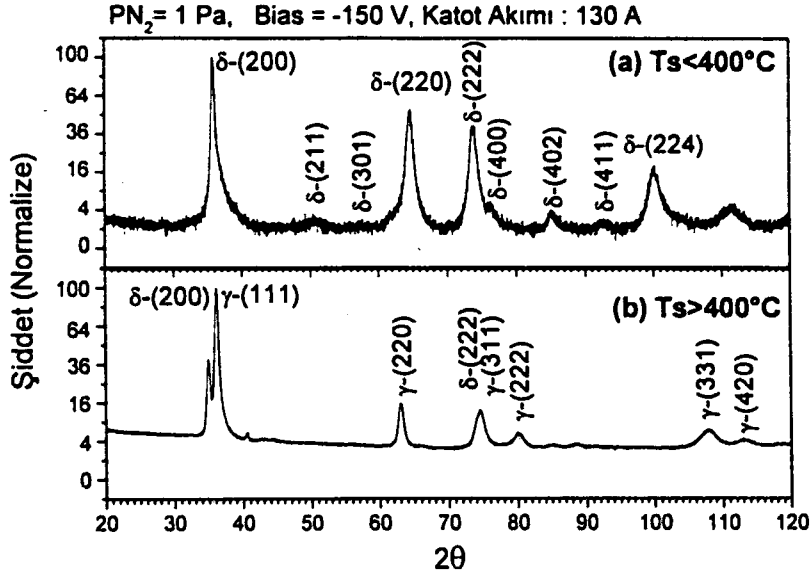
molibden konsantrasyonu artmaktadır. Bu nedenle oluşan filmin stokiyometrisi düşük azot basıncı ve yüksek bias voltajlarında γ -Mo₂N fazına doğru bir kayma göstermektedir. Bias voltajının artışı iyonların yüzeye yapışma katsayısını etkilemesinin yanında film aktif büyüme zonundaki bölgesel sıcaklığın artmasına da neden olmaktadır[2]. Maoujoud[19] sıcaklığın artmasıyla δ -MoN 'den γ -Mo₂N fazına doğru bir eğilimden bahsetmiştir. Bias voltajının artışıyla γ -Mo₂N fazına doğru olan eğilimin açıklanmasındaki bir diğer yaklaşım ise bias voltajının artmasının aktif büyüme zonundaki sıcaklığın artmasına neden olacağı ve γ -Mo₂N fazının oluşumunu destekleyeceği şeklinde olabilir. Ayrıca, Aksenov[24] farklı bir yaklaşımla 250 eV 'dan daha yüksek enerjiye sahip molibden iyonlarının reaksiyon yüzeyinde atomizasyona ve reaksiyon ürünlerinin bozulmasına neden olması nedeniyle kaplama içerisinde azot oranının azaldığını bildirmiştir. Bütün bu yaklaşımların ortak sonucu bias voltajının artmasıyla kaplama içerisindeki fazların daha az azot içermeleri yönündedir.

6.2.1.2 Kaplama Koşullarının Kaplama Kristal Yapısına Etkileri

Deneyisel çalışmaların bu bölümünde kaplama sıcaklığının, bias voltajının ve azot basıncının kaplamanın faz bileşenleri ve kristal yapısına olan etkileri incelenmiştir.

Kaplama Sıcaklığı:

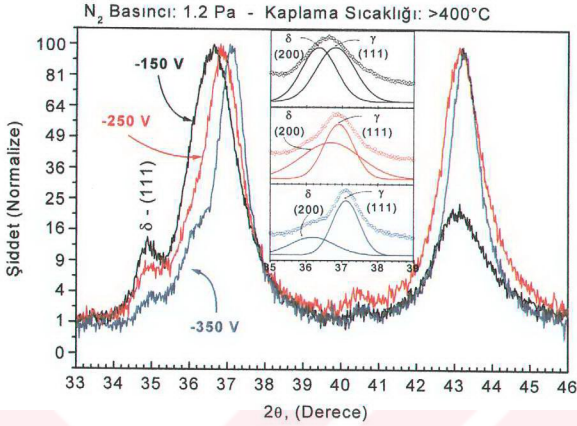
Kaplama sıcaklığı kaplama içerisindeki molibden nitrür faz bileşenleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Düşük sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda δ -MoN fazının oluşumunun γ -Mo₂N fazına nazaran daha kolay olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın faz bileşenleri üzerine etkisini görebilmek için 1 Pa azot basıncı ve -150 V bias voltajı koşullarında 400°C'nin altındaki (210-298°C) ve üstündeki (476-500°C) sıcaklıklarda kaplamalar yapılmıştır. Bu kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 6.12'de görülmektedir. Yüksek sıcaklık koşulunda karışık faz içeren kaplamalarda (Şekil 6.12 (b)) sadece kaplama sıcaklığının düşürülmesiyle γ -Mo₂N fazı oluşumu zorlaşmış ve saf δ -MoN fazı elde edilmiştir (Şekil 6.12(a)). Diğer bir deyişle, sıcaklığın artışı γ -Mo₂N fazının oluşumuna destek vermiştir. Maoujoud[19] alt malzeme sıcaklığının film içerisindeki azot konsantrasyonunu düşürmesi yönündeki etkisinden bahsetmiştir. Bu eğilim sıcaklığın etkisiyle molibdenin yüzeye yapışma katsayısının azota nazaran artması ile açıklanabilir[19,24]. Bu şekilde stokiyometrik faz oluşumu zorlanmakta ve film içerisindeki γ -Mo₂N fazı oranı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ancak 1.9 Pa gibi yüksek basınçlarda üretilebilen saf δ -MoN kaplamalar, sıcaklığın düşürülmesiyle 1 Pa gibi daha düşük azot basınçlarında da üretilebilmektedir.



Şekil 6.12 1 Pa azot basıncı ve -150V bias voltajı koşullarında (a) düşük ve (b) yüksek sıcaklıkta yapılan Mo-N kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri

Bias Voltajı:

Karışık faz yapısına sahip kaplamalarda oluşan fazların oranları kaplama parametrelerinden etkilenmekte ve plazma içerisindeki iyonların enerjilerinin artmasıyla γ -Mo₂N fazına doğru bir eğilim görülmektedir. Şekil 6.13'de bias voltajının artmasıyla karışık faz yapısındaki değişim difraksiyon piklerinde gözlenmektedir. Bias voltajının artmasıyla 36° - 36.5° civarlarındaki δ -MoN fazına ait (200) düzlem piklerinin şiddetleri düşerken γ -Mo₂N fazının 43° civarındaki (200) düzlemine ait pik yükselmektedir. Ayrıca, bias voltajının artmasıyla γ -Mo₂N fazına ait pikler sağa doğru kayma göstererek yüksek enerjili iyonların oluşturduğu film içerisindeki γ -Mo₂N fazına ait düzlemler arası mesafe azalmaktadır. Bununla beraber γ -Mo₂N fazının 43° civarındaki (200) düzlemine ait pikine bakıldığında bias voltajının düşürülmesiyle pik genişliklerinde belirgin bir genişleme görülmüştür. Bu genişleme, yapı içerisindeki δ -MoN fazının artmasıyla beraber γ -Mo₂N fazına ait kristallerin oluşumunun δ -MoN kristalleri tarafından engellenmesi sonucunda boyutlarının küçülmesi ve/veya kaplama içerisindeki kalıntı gerilimler nedeniyle oluşmuş olabilir. Diğer taraftan, karışık fazlara ait x-ışınları difraksiyon paternlerinde $2\theta = 34.9^\circ$ civarında standart Mo-N x-ışını kartlarında belirtilmemiş olan bir pik ortaya çıkmaktadır. δ -MoN fazının kaplama içerisinde arttığı koşullarında beraberinde bu pikin şiddeti de artmaktadır. Şekil 6.13'de gözlenen bu değişim, bölüm 5.2.1.'de verilen, söz konusu pikin δ -MoN fazının (111) düzlemine ait olduğu yaklaşımını desteklemektedir.

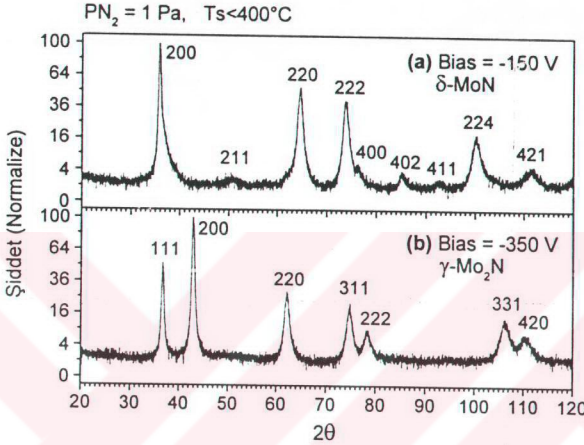


Şekil 6.13 Sabit azot basıncında (1.2 Pa) -150 V, -250 V ve -350 V gibi değişik bias voltajlarında üretilen kaplamalara ait x-ışınları paternleri.

Düşük sıcaklıklarda ve 1 Pa azot basıncında yapılmış kaplamalarda bias voltajının -150V'dan -350V çıkarılmasıyla saf δ -MoN yerine saf γ -Mo₂N oluşumu gözlenmiştir (Şekil 6.14). Bias voltajının artırılmasıyla γ -Mo₂N fazına doğru olan eğilim bu koşullarda oldukça belirgin olmaktadır. Aksenov[24] tarafından iyon enerjilerinin artmasıyla molibden iyonlarının yüzeye yapışma kabiliyetlerinin azota nazaran daha çok arttığı ortaya atılmıştır. Bu nedenle plazma içerisindeki iyon enerjilerinin artmasıyla film içerisindeki molibden oranı artmakta ve γ -Mo₂N oluşumu teşvik edilmektedir. Bias voltajı ve sıcaklığın etkisiyle δ -MoN fazının oluşumu zorlaşmakta ve film içerisinde γ -Mo₂N fazı oluşumuna doğru eğilim olmaktadır[17,19,24].

Tablo 6.4'deki kristal boyutlarına bakıldığında, γ -Mo₂N fazının tek başına oluştuğu 0.8 ve 0.4 Pa azot basınçlarında bias voltajının düşmesinin kristal boyutlarının küçülmesine neden olduğu görülmektedir. Ark-FBB yöntemiyle yapılan TiN kaplamalarda[7] ve iyon demeti destekli kaplama yöntemiyle üretilmiş Cr-N kaplamalarda[74] benzer bir eğilimle bias voltajının artışı kristal boyutunun artmasına neden olmaktadır. Bias voltajının azalmasıyla kristal boyutlarının küçülmesinin nedeni, nispeten düşük enerjili iyonların yüzeye yapışan atomların hareketliliklerini azaltması[7,40,74] ve böylece büyük boyutlu kristallerin oluşamamasından kaynaklanmaktadır. Jehn[30] düşük kaplama sıcaklıklarında ince taneli hatta amorf yapıda kaplamaların üretiminin mümkün olabileceğinden bahsetmiştir. İyon enerjilerinin aktif büyüme zonundaki sıcaklıklar üzerinde etkili olduğu[37] düşünüldüğünde, Jehn'in yorumuyla yukarıdaki bulguların uyum içinde

olduğu söylenebilir. Bunun tersine, Odén[75] ark-FBB yöntemiyle ürettiği Cr-N kaplamalarda bias voltajının artmasıyla kristal boyutlarının küçüldüğünden bahsetmiştir. Bu şekilde iyon enerjilerinin artmasıyla kaplama kristal boyutunun azalması, enerjili iyonların latis hatası yoğunluğunu arttırmasına ve böylece homojen olmayan mikro gerilmelerin oluşmasına[75,76] bağlanmaktadır.



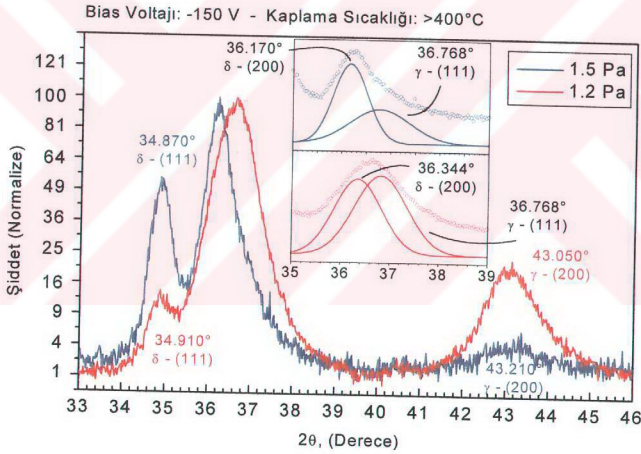
Şekil 6.14 $T_s < 400^\circ\text{C}$ ve 1 Pa azot basıncında (a) -150 V ve (b) -350 V bias voltajında üretilmiş kaplamaların x-ışınları paterni.

Karışık fazların oluştuğu koşullarda bias voltajının artmasıyla $\delta\text{-MoN}$ fazına ait kristal boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir. Karışık faz yapısındaki $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazına ait kristallerin boyutları bias voltajından çok fazla etkilenmiyormuş gibi gözükmesine rağmen saf $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazının oluştuğu koşulda bias voltajının $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ kristallerini büyütücü bir etkisi gözlenmektedir. Bu kristal büyüme etkisi, bias voltajının artışıyla $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazının oluşumunun kolaylaşması ve sıcaklığın etkisiyle daha iri kristallerin oluşması şeklinde açıklanabilir.

Azot Basıncı:

Düşük azot basınçlarına gidildikçe kübik $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ yapının hakim olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda, bias voltajı -150V olduğu koşullarda 0.8 Pa azot basıncında karışık faz yapısından saf $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazı içeren yapıya bir geçiş olmuştur (Ekler: Şekil A.2). Karışık faz yapılarında gaz basıncının

azalması γ -Mo₂N faz bileşeni oranının artmasına neden olmaktadır. Bu eğilim Şekil 6.15'de verilen -150 V bias voltajı altında 1.2 ve 1.5 Pa azot basıncında yapılan kaplamalara ait x-ışınları paternlerine bakıldığında daha iyi anlaşılmaktadır. Bu şekilde, ince çizgilerle verilmiş eğriler x-ışınları piklerinin Gauss simülasyonu sonucunda elde edilmiştir. Azot basıncı 1.5 Pa'dan 1.2 Pa'a düşürüldüğünde 43.050°'de bulunan γ -Mo₂N fazına ait (200) düzlemi pikiyle beraber γ -Mo₂N - (111) düzlem piki belirgin bir şekilde kuvvetlenmiştir. γ -Mo₂N (111) piki 1.5 Pa azot basıncı koşulunda 36.768°'de ortaya çıkmış ve 1.2 Pa basıncında bu pik 36.811°'ye kaymıştır. γ -Mo₂N piklerindeki kaymaya benzer bir şekilde δ -MoN fazının (200) düzlem piki basıncın düşmesiyle 36.170°'den 36.344°'ye kayma göstermiştir. Karışık fazlarda azot basıncının artmasıyla kaplamadaki γ -Mo₂N fazına ait düzlem piklerinin şiddetleri azalmıştır. Diğer karışık faz yapılarında da gaz basınçlarının difraksiyon pikleri üzerine benzer etkisi görülmektedir (Ekler: Tablo B.1). Gaz basıncı azaldıkça karışık faz içeren kaplama içerisindeki γ -Mo₂N pikleri şiddetlenmektedir.

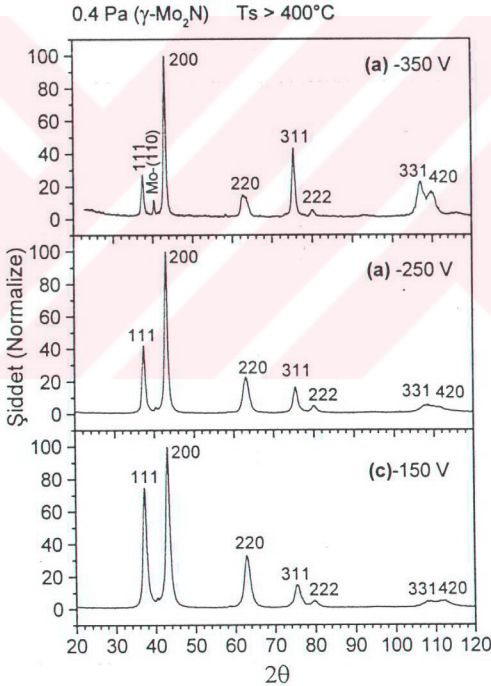


Şekil 6.15 Karışık faz içeren 1.2 Pa ve 1.5 Pa azot basınçlarında yapılan kaplamalara ait x-ışınları paternleri.

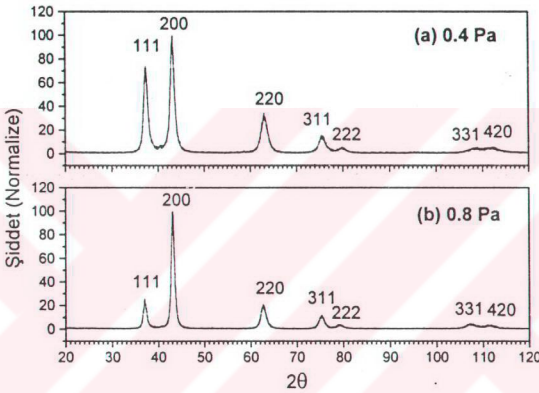
6.2.1.3 Kaplama Parametrelerinin Yönlenmeye Etkisi

Kaplama parametreleri değişiminin, molibden nitrür fazlarının yönlenmesine etkisini gözlemek amacıyla Şekil 6.16'de 0.4 Pa azot basıncında ve yüksek sıcaklıkta

üretimiş kaplamaların -150V, -250V ve -350V bias voltajlarındaki x-ışınları paternleri incelenmiştir. İyon enerjileri arttıkça γ -Mo₂N fazının (200) düzlemine ait pik şiddetlenmekte ve bu düzleme ait kristal boyutları bias voltajının artmasıyla 13 nm'den başlayarak büyümekte ve 26 nm'ye kadar çıkmaktadır (Tablo 6.4). Bias voltajının artmasıyla (200) düzleminde yönelmenin artmasının yanında (311) düzlemine ait pik de beraber şiddetlenerek -350V bias voltajında ikinci kuvvetli pik konumuna geçmektedir. Azot basıncının γ -Mo₂N fazının yönelmesi üzerine etkisi bias voltajına benzer bir davranış göstermektedir. Şekil 6.17'de -150 V bias voltajı koşullarında üretilmiş yüksek sıcaklık 0.4 Pa ve 0.8 Pa'lık kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri verilmiştir. Azot basıncının artmasıyla beraber (200) düzleminde şiddetlenme görülmekte ve 0.8 Pa azot basıncında 0.4 Pa azot basıncına nazaran (200) düzleminde baskın bir yönelme olmaktadır.



Yüksek sıcaklıkta üretilen saf δ -MoN içeren kaplamalarla (200) düzleminde oldukça kuvvetli bir yönelme görülmüştür. Yüksek sıcaklık kaplamalarında ancak 1.9 Pa azot basıncına (bias = -150V) çıkılmasıyla elde edilebilen saf δ -MoN fazı, düşük kaplama sıcaklıklarında 1 Pa basıncında (bias = -150 V) elde edilebilmektedir. Düşük sıcaklık δ -MoN fazında hegzagonal yapının diğer düzlemleri de oluşarak yüksek sıcaklık fazının (200) düzlemindeki yönelmesi azalmıştır. Düşük ve yüksek sıcaklık δ -MoN kaplamalarının x-ışınları paternlerinin Şekil 6.18'de görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta üretilen δ -MoN fazının (200) düzlemindeki kuvvetli yönelmesi açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.17 $T_s > 400^\circ\text{C}$ kaplama sıcaklığı ve -150V bias voltajı koşullarında üretilmiş (a) 0.4 Pa ve (b) 0.8 Pa'lık kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri.

6.2.1.4 Kaplama Morfolojisi ve Yönlendirme İlişkisi

Bu bölümde, büyüme morfolojisi ile kristalografik yönelme arasındaki ilişkinin daha belirgin bir şekilde anlaşılabilmesi için x-ışınları difraksiyon paternindeki en kuvvetli ilk iki pik aşağıdaki bağıntıda görüldüğü gibi birbirine oranlanmıştır.

$$f = \frac{I_2}{I_1} \quad (6-12)$$

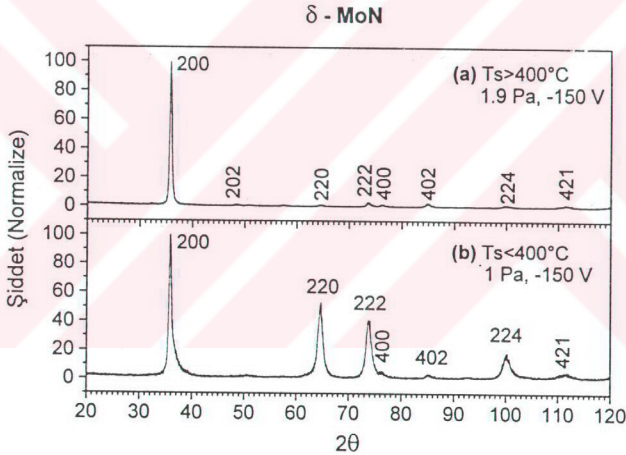
Eşitlik (6-12)'deki, I_1 : x-ışını difraksiyon paternindeki en şiddetli birinci pik şiddeti ve I_2 : en şiddetli ikinci pik şiddetidir. Bu durumda " f " bir ve sıfır arasında bir değer olacaktır. " f " bire yaklaştıkça tek düzlemde yönelme azalmakta ve sıfıra yaklaştıkça

tek düzlemde kuvvetli bir yönlenme olmaktadır. Eşitlik (6-12)'deki formül kullanılarak yüksek sıcaklık δ -MoN ve γ -Mo₂N kaplamalarıyla düşük sıcaklık δ -MoN ve γ -Mo₂N kaplamaları için " f " değerleri hesaplanmış ve Tablo 6.5'da verilmiştir.

Tablo 6.5 Yüksek sıcaklık δ -MoN ve γ -Mo₂N kaplamalarıyla düşük sıcaklık δ -MoN ve γ -Mo₂N kaplamalarının " f " değerleri.

Kaplama	En Şiddetli Pik (I_1) (hkl)	İkinci Şiddetli Pik (I_2) (hkl)	$f = \frac{I_2}{I_1}$
YS δ -MoN (1.9 Pa, -150V)	200	402	0.07
DS δ -MoN (1.0 Pa, -150V)	200	220	0.50
YS γ -Mo ₂ N (0.4 Pa, -150V)	200	111	0.77
DS γ -Mo ₂ N (1.0 Pa, -350V)	200	111	0.49

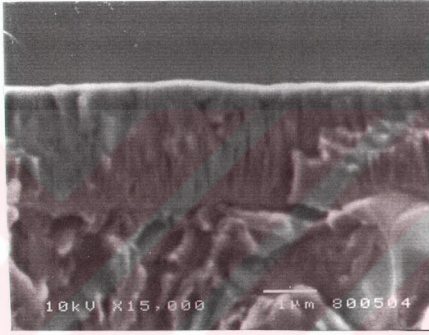
YS : Yüksek sıcaklık kaplamaları DS: Düşük sıcaklık kaplamaları



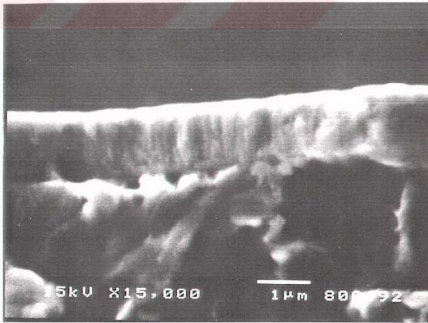
Şekil 6.18 (a) Yüksek ve (b) düşük kaplama sıcaklıklarında üretilen δ -MoN fazlarının x-ışınları paternlerinin karşılaştırılması.

Kırık yüzey incelemelerinde öncelikle (200) düzleminde kuvvetli yönlenme görülen yüksek sıcaklık δ -MoN kaplaması ile tek düzlemde kuvvetli bir yönlenmenin olmadığı düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasının büyüme morfolojisi karşılaştırılmıştır. Kaplamaların kırık yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobuyla incelenmesi sonucunda, hem yüksek sıcaklık hem de düşük sıcaklık δ -MoN kaplamalarında kolonsal bir büyüme görülmüştür. Ancak, (200) düzleminde kuvvetli yönlenmeye

sahip yüksek sıcaklık δ -MoN kaplamasında ($f = 0.07$) kaplama boyunca büyüyen kolonlar (Şekil 6.19(a)) düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasındaki ($f = 0.5$) kolonlara (Şekil 6.19(b)) nazaran daha kaba ve belirgindir. Kristalografik yönelmenin en az olduğu ($f = 0.77$) yüksek sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasının kırık yüzey fotoğrafına bakıldığında (Şekil 6.20(a)) kolonsal büyümenin zor farkedildiği, oldukça ince kolonlu bir büyüme morfolojisi görülmektedir. Diğer yandan, hemen hemen düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasıyla aynı " f " değerine sahip düşük sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasındaki kolonsal büyüme düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına benzer



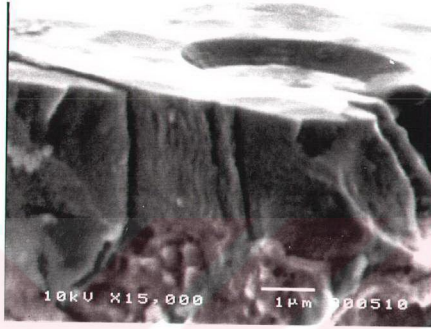
(a)



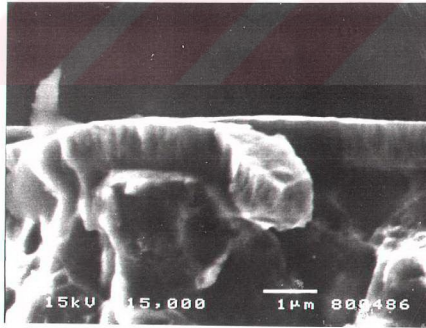
(b)

Şekil 6.19 (a) 1.9 Pa, -150 V ve $T_s > 400^\circ\text{C}$ ($f=0.07$) (b) 1 Pa, -150V ve $T_s < 400^\circ\text{C}$ ($f=0.50$) koşullarında üretilmiş δ -MoN fazlarına ait kırık yüzey elektron mikroskobu görüntüleri.

şekildedir (Şekil 6.20(b)). Bu durumda, yönlenmeyle büyüme morfolojisi arasında bir ilişki olduğu görülmektedir. Kaplama içerisindeki kristallerin tek bir düzlemde yönlenmeleriyle beraber kırık yüzey görüntülerinde kolonsal yapı da belirgin bir hal almaktadır. Kristal büyümesi sırasında, yönlenme oldukça önemli rol oynar. Çeşitli



(a)

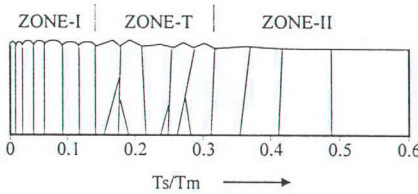


(b)

Şekil 6.20 (a) 0.4 Pa, -150 V ve $T_s > 400^\circ\text{C}$ ($f=0.77$) ve (b) 1 Pa, -350V ve $T_s < 400^\circ\text{C}$ ($f=0.49$) koşullarında üretilmiş $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazlarına ait kırık yüzey elektron mikroskobu görüntüleri.

kristal düzlemlerindeki büyüme hızları farklılığının neden olduğu kristal yönelmeleri[40], dolaylı olarak kristal büyüme modelini de etkilemektedir. Bu nedenle, kristalin diğer düzlemlerinde büyümenin olmayışı veya yavaş olması ile tek bir kristal düzlemine doğru gelişen büyüme, δ -MoN fazının oldukça belirgin bir kolonsal morfolojiye sahip olmasına neden olmuştur.

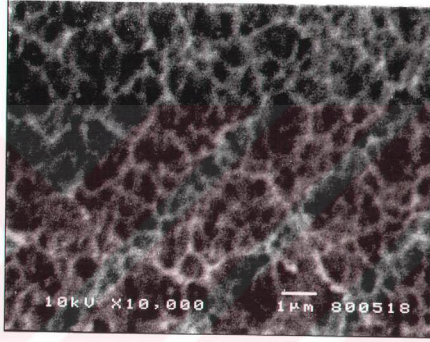
Yüksek sıcaklık δ -MoN kaplaması Şekil 6.21'de şematik olarak verilmiş olan ZONE modellerinden[40] "ZONE-T" modeline uymaktadır. Düşük sıcaklık δ -MoN kaplaması ise daha düzgün ve ince kolonsal bir morfolojiyle ZONE-I yapısındadır. Kaplamanın yapıldığı sıcaklığın düşük olduğu koşullarda, yüzeye biriken atomların hareketliliği oldukça düşük olduğundan her bir atom yüzeye çarptığı bölge çevresinde çekirdekler oluşturarak fazla hareket edemezler. Bu durumda büyüme daha ince ve düzgün kolonlar şeklinde olur (ZONE-I)[40]. Reaktif rf-magnetron sıçratma yöntemiyle düşük sıcaklıkta üretilmiş Cr-N kaplamalarında[77], düşük sıcaklık Mo-N kaplamalarına benzer şekilde gözenekli kolonsal yapıya sahip ZONE-I morfolojisi gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık koşullarında ise yüzey difüzyonu etkin olacağından atomlar yüzeyde rahatca hareket ederek diğer çekirdeklenme bölgelerine ulaşabilecek ve daha kaba ve birbirlerinin üzerinde büyüeyebilen kolonlar oluşturabilecektir(ZONE-T)[40]. Bu durumda, kaplama içerisinde daha büyük tanelerin oluşması mümkün olacaktır. Düşük sıcaklık γ -Mo₂N kaplaması da düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına benzer şekilde düzgün bir kolonsal yapı sergileyerek "ZONE-I" morfolojisine sahip olmuştur. Yüksek sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasında ise kristalografik yönelmenin azalması nedeniyle kolonsal büyüme etkinliğini yitirmiş ve sıcaklığın etkisiyle de kaplama büyük taneli bir yapıya sahip olmuştur. Kırık yüzey görüntülerinden yüksek sıcaklık γ -Mo₂N "ZONE-II" morfolojisine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Jehn[30] bu bulgulara benzer şekilde, yüksek sıcaklıkta üretilen MoN_x kaplamalarda kolonsal yapı gözlemiş ve Thornton T ve II zonuna uygun bir morfoloji söz konusu olduğundan ve düşük sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda ince



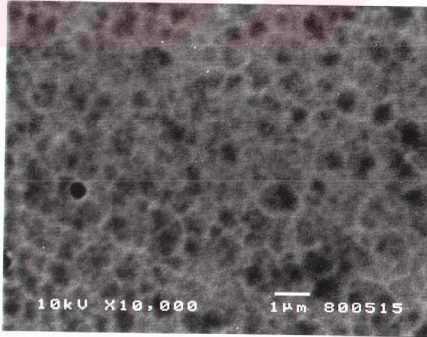
Şekil 6.21 İnce film kaplamalarda film büyümesi sırasındaki büyüme morfolojilerine ait ZONE modelleri[40] (Ts: Alt malzeme sıcaklığı, Tm: Kaplamanın ergime sıcaklığı).

taneli yapılardan bahsetmiştir. Sıcaklık ve bias morfoloji üzerine oldukça belirgin bir etkiye sahipken azot basıncının daha az bir etkisi bulunduğuundan bahsedilmektedir[30]. Mo-N kaplamalarına benzer şekilde Ark-FBB yöntemiyle üretilmiş Cr-N kaplamalarda[75] sıcaklık ve iyon enerjilerinin artması sonucunda yüzeye yapışan atomların hareketliliklerinin artması nedeniyle kaplama içerisindeki kolonların büyüdüğü gözlenmiştir.

Kaplama yüzeylerinin elektron mikroskobu görüntülerine bakıldığında, en belirgin tane yapısı yüksek sıcaklık kaplamalarında gözlenmiştir. Şekil 6.22(a) ve Şekil 6.23(a)'de elektron mikroskobu görüntüleri verilen δ -MoN ve γ -Mo₂N yüksek sıcaklık



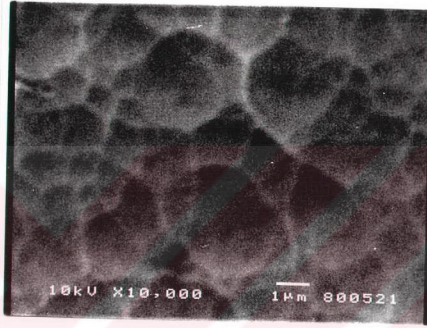
(a)



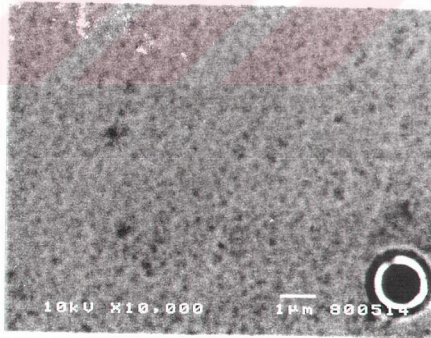
(b)

Şekil 6.22 (a) Yüksek sıcaklık 1.9 Pa, -150 V ($f=0.07$) ve (b) Düşük sıcaklık 1 Pa, -150V ($f=0.50$) koşullarında üretilmiş δ -MoN fazlarına ait kaplama yüzeyi elektron mikroskobu görüntüleri.

kaplamalardan ZONE-II yapısındaki γ -Mo₂N en iri tane yapısına sahipken, ZONE-T yapısındaki δ -MoN kaplaması relatif olarak daha küçük fakat büyük tanelerin içinde alt tanelerin de bulunduğu bir yüzey yapısına sahiptir. Düşük sıcaklık kaplamalarında ise yüksek sıcaklık kaplamalarının aksine düzgün bir yüzey morfolojisi bulunmaktadır. Düşük sıcaklık kaplamalarının yüzeylerine bakıldığında yüksek sıcaklık kaplamalardakinden daha küçük çaplı taneler görülmektedir. Düşük sıcaklık γ -Mo₂N kaplaması yüzeyindeki (Şekil 6.23(b)) bu tanelerin, düşük sıcaklık



(a)



(b)

Şekil 6.23 (a) Yüksek sıcaklık 0.4 Pa, -150 V ($f=0.77$) ve (b) Düşük sıcaklık 1 Pa, -350V ($f=0.49$) koşullarında üretilmiş γ -Mo₂N fazlarına ait kaplama yüzeyi elektron mikroskobu görüntüleri.

δ -MoN kaplamasının yüzeyindeki tanelerinden (Şekil 6.22(b)) daha küçüktür. Şekil 6.20(b)'deki düşük sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasının kırık yüzeyine bakıldığında tanelerin yüzeye kadar ulaşan kolonların tepelerinden oluştuğu anlaşılmaktadır.

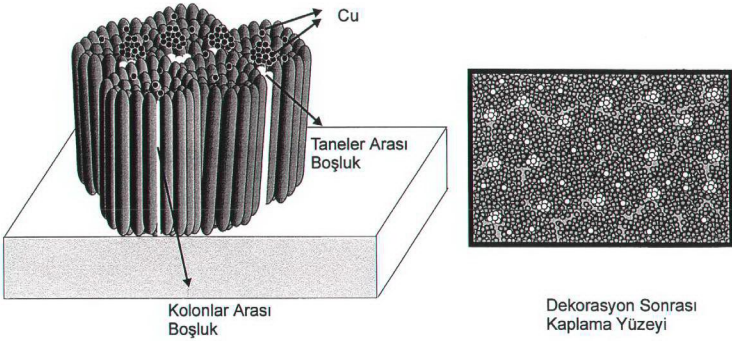
Kaplamaların büyümesi sırasında, tane oluşumu makro kolonların içinde mikrokolonların büyümesi şeklinde olabilmektedir[63]. Tane oluşumu, özellikle her iki düşük sıcaklık kaplamasında (ZONE-I morfolojisinde), ince yapılı mikro kolonları içeren ve sınırları yüzeyden bakıldığında belli olmayan taneler şeklindedir. Yüksek sıcaklık δ -MoN kaplamasında (ZONE-T morfolojisindeki) ise mikro kolonların düzensiz (birbirleri üzerinde ve konik şekilli) olarak büyümeleri ve iri olmaları nedeniyle kendileri ve içinde bulundukları tane sınırları kolayca belli olabilmektedir. ZONE-II morfolojisinde olan yüksek sıcaklık γ -Mo₂N kaplaması iri taneli olmasına rağmen belirgin bir kolonsal yapıya sahip olmayışından ötürü taneler içerisinde alt tane ya da mikro kolonlar görülmemiştir.

6.2.1.5 Kaplama Porozitesi Tayini

Kaplama yüzeyinden başlayarak alt malzemeye kadar ulaşan porozitelerin tayini amacıyla bakır dekorasyon deneyleri kullanılmıştır. Dekore edilmiş numunelerin yüzeylerine elektron mikroskobuyla bakıldığında, hatalı ya da porozite içeren bölgelerde bakır tanelerine rastlanmaktadır[66,68]. Bakır tanelerinin büyüklükleri, dekorasyona neden olan bölgelerdeki tabana ulaşan hataların büyüklüğüyle orantılıdır.

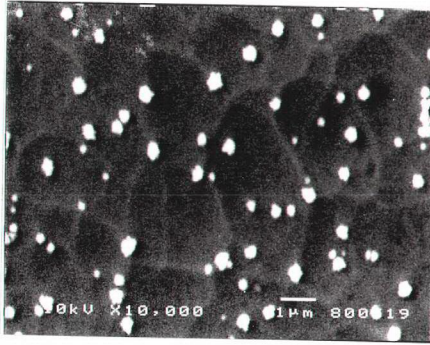
Değişik sıcaklıklarda üretilen δ -MoN fazlarındaki yönelme ve morfoloji farklılıklarına benzer şekilde dekorasyon deneylerinde de belirgin bir farklılık görülmüştür. Şekil 6.24(a)'da verilen dekore edilmiş yüksek sıcaklık δ -MoN kaplamasının elektron mikroskobu fotoğraflarında, iri bakır çökeltilerinin (beyaz taneler) etraflarında daha küçük boyutlu çok sayıda bakır çökeltileri görülmüştür. Fotoğraf dikkatli bir biçimde incelendiğinde bu bakır çökeltilerinin tane sınırları (büyük çökeltiler) ya da kolon sınırlarında (küçük çökeltiler) bulundukları anlaşılmaktadır.

Küçük ve iri bakır çökeltilerinin kaplama yüzeyinde dekore olduğu bölgeler Şekil 6.25'de şematize edilmiştir. Buna göre kolonların birbirlerine değdikleri bölgelerde tabana kadar ulaşan ince boşlukların etrafında küçük boyutlu bakır çökeltileri oluşurken, kolon gruplarının oluşturduğu tanelerin sınırlarında kolon sınırlarına nazaran daha büyük boşluklar olabileceğinden nisbeten daha iri bakır tanelerinin çökmesi söz konusu olmaktadır. Aslında, düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasının elektron mikroskobu dekorasyon fotoğraflarına bakıldığında (Şekil 6.24(b)) bu iri tanelerin çok sayıda bakır çökeltilisinin bir araya gelmesinden oluştuğu

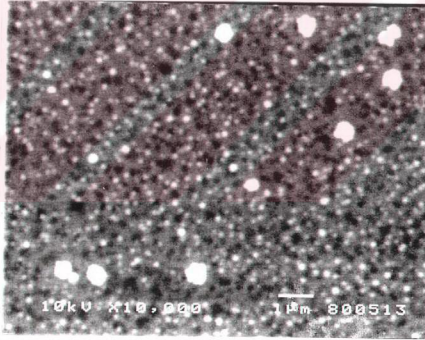


Şekil 6.25 Kaplamalarda kolonsal morfolojinin neden olduğu boşlukların ve bu kaplamaların dekorasyon deneyinde bakır çöktülerinin çıktıkları bölgelerin şematik gösterilişi.

Şekil 6.24(b)'de verilen düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasının elektron mikroskobu dekorasyon fotoğrafında yüksek sıcaklık δ -MoN kaplamasındakine (Şekil 6.24(a)) nazaran hem iri hem de küçük bakır çöktülerinde azalma görülmüştür. Zone yapıları göz önüne alındığında, yüksek sıcaklık δ -MoN kaplamasında (ZONE-T) düşük sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasına (ZONE-I) nazaran daha iri kolonların daha çok sayıda kolonlar arası boşluklara neden olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan yüksek sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasının dekorasyon fotoğraflarında (Şekil 6.26(a)) tane sınırlarındaki iri bakır çökteleri oldukça belirgin bir motif sergilemektedir. Bu kaplamalarda tane içlerinde küçük bakır çöktülerine (kolonlar arasındaki boşluklarda çöken) rastlanamamıştır. Kolonsal yapının belirgin bir şekilde oluşmaması nedeniyle tane içlerinde mikro hataların da oluşmadığı bu fotoğraf yardımıyla daha iyi anlaşılabilir. Bu durumda, kırık yüzey görüntüleri ile dekorasyon deneyi sonuçları birbirlerini desteklemektedir. Düşük sıcaklık γ -Mo₂N kaplamalarında ise iri çöktelerin sayısının azalmasının yanı sıra, yüzey görüntülerinde (Şekil 6.23(b)) gözlenen oldukça küçük ve yoğun tanelerin sınırlarında küçük bakır çökteleri (Şekil 6.26(b)) görülmektedir. γ -Mo₂N kaplamalarında kolonsal yapının oluşumu (düşük sıcaklıklarda) ile kaplama içerisindeki mikro hataların yoğunluğu da beraberinde artmaktadır. Dekorasyon deneylerinden de anlaşıldığı gibi, kaplama içerisindeki mikro porozitelerin yoğunluğunu taneleri oluşturan kolonların boyutları ve yoğunlukları etkilemektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.26 (a) Yüksek sıcaklık 0.4 Pa, -150 V ($f=0.77$) ve (b) Düşük sıcaklık 1 Pa, -350V ($f=0.49$) koşullarında üretilmiş γ -Mo₂N fazlarına ait dekore edilmiş kaplama yüzeyi elektron mikroskobu görüntüleri.

6.2.2 Karakterizasyon Çalışmaları

6.2.2.1 Kaplama Kalınlıkları

Kalınlık ölçümleri sonucunda elde edilen kaplama kalınlıkları Tablo 6.6'de verilmiştir. Bu tabloya bakıldığında yüksek sıcaklık kaplamalarının kalınlıkları kaplama süresine bağlı olarak 1.1-3.5 μm arasında değişmektedir.

Tablo 6.6 Yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık kaplamalarının kaplama süresi ve kalınlıkları.

Yüksek Sıcaklık Kaplamaları									
P	Bias Voltajı								
	-150 V			-250 V			-350 V		
	Faz	s	h	Faz	s	h	Faz	s	h
1.9	δ	106+600	1.7	$\delta+\gamma$	180+600	3.0	$\delta+\gamma$	135+600	2.4
1.5	$\delta+\gamma$	60+600	2.4	$\delta+\gamma$	60+900	3.5	$\delta+\gamma$	150+600	2.0
1.2	$\delta+\gamma$	60+600	2.3	$\delta+\gamma$	120+600	2.4	$\delta+\gamma$	80+650	1.9
1.0	$\delta+\gamma$	73+600	1.5	-	-	-	-	-	-
0.8	γ	120+600	2.5	γ	90+600	2.7	γ	85+600	1.7
0.4	γ	60+600	1.3	γ	80+600	1.8	γ	105+600	1.6
Düşük Sıcaklık Kaplamaları									
1.0	δ	80+620	1.6	-	-	-	γ	90+480	1.1

P : Kaplama basıncı (Pascal)

δ : δ -MoN

s : Arakatman + kaplama olarak kaplama süresi (sn)

γ : γ -Mo₂N

h : Kaplama kalınlığı (μm)

Karakterizasyon deneylerinde Mo-N fazlarından δ -MoN, γ -Mo₂N ve karışık fazları karakterize edecek birer kaplama seçilmiştir. Ayrıca kaplama sıcaklığının kaplama özelliklerine etkisini incelemek amacıyla saf δ -MoN ve γ -Mo₂N kaplamaları düşük sıcaklıklarda elde edilmiştir(200-390°C). Bu kaplamaların üretim parametreleri ve kalınlıkları Tablo 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6.7 Karakterizasyon numunelerine ait kaplama kalınlıkları.

Numunelerin Kaplama Parametreleri	Film İçindeki Faz Bileşenleri	Kaplama Kalınlığı (μm)
$P_{N_2}=1.9 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s > 400^\circ\text{C}$	δ -MoN	1.7
$P_{N_2}=1.0 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s > 400^\circ\text{C}$	γ -Mo ₂ N + δ -MoN	1.5
$P_{N_2}=0.4 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s > 400^\circ\text{C}$	γ -Mo ₂ N	1.3
$P_{N_2}=1.0 \text{ Pa}$, BIAS= -150 V, $T_s < 400^\circ\text{C}$	δ -MoN	1.6
$P_{N_2}=1.0 \text{ Pa}$, BIAS= -350 V, $T_s < 400^\circ\text{C}$	γ -Mo ₂ N	1.1

T_s = Kaplama Sıcaklığı, P_{N_2} = Azot Basıncı

6.2.2.2 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri sonunda elde edilen Ra değerleri Tablo 6.8'de verilmiştir. Mo-N fazları arasında en yüksek pürüzlülüğe, yüksek sıcaklıkta üretilen δ -MoN fazında rastlanmaktadır. δ -MoN fazından γ -Mo₂N fazına gidildikçe yüzey pürüzlülüğü düşmektedir. Kaplama sıcaklığı düşürüldüğünde elde edilen fazların yüzey pürüzlülüklerinde taban malzeme pürüzlülüğüne göre önemli bir değişme olmazken yüksek sıcaklıkta üretilen fazların daha yüksek pürüzlülük değerine sahip oldukları görülmektedir. Bu farklılık δ -MoN fazında yüksek sıcaklıkta üretilen kaplamalarda Ra değişimi 0.523 μ m'den düşük sıcaklık kaplamalarında 0.116 μ m'ye düşerek çok belirginleşmektedir. Yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık δ -MoN ve γ -Mo₂N kaplamalarının yüzey pürüzlülüğü değişimi ile Şekil 6.22 ve Şekil 6.23'de verilen elektron mikroskobu kaplama yüzeyi görüntüleri birbirlerine paralellik göstermektedir. Yüksek sıcaklık kaplamalarında (hem δ -MoN hem de γ -Mo₂N kaplamalarında) yüzey difüzyonu nedeniyle iri tanelerin oluşumu, beraberinde yüzey pürüzlülüğünü de arttırmıştır. Bununla beraber, yüksek sıcaklık δ -MoN kaplamasının büyüme morfolojisinin kolonsal yapıda olması (ZONE-T) yüzey pürüzlülük değerinin (Ra=0.523 μ m) yüksek sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasının (ZONE-II) pürüzlülük değerinden (Ra=0.350 μ m) daha büyük olmasına neden olmuştur. Düşük sıcaklık kaplamalarında kolonsal yapının daha ince olması nedeniyle (ZONE-I) yüzey pürüzlülük değerleri düşük kalmıştır (kaplanmamış malzemelerin pürüzlülük değerlerine yakın).

Kaplamaların içerdikleri fazlar açısından değerlendirildiğinde, yüksek sıcaklık kaplamalarında, kaplamaların içerdikleri fazların stokiometrilere göre pürüzlülük değerleri değişmektedir. Kaplama içerisindeki faz δ -MoN'dan γ -Mo₂N fazına doğru değiştikçe pürüzlülük değerleri azalmaktadır. Tablo 6.8'da verilen Ra değerlerine bakıldığında karışık fazların (δ -MoN+ γ -Mo₂N) pürüzlülük değerinin δ -MoN ve γ -Mo₂N kaplamaların pürüzlülük değerlerinin arasında, Ra= 0.452 μ m, olduğu görülmektedir.

Kırık yüzey ve kaplama yüzeyi elektron mikroskobu bulguları kaplama yüzey pürüzlülüğünün kaplama sıcaklığıyla ilgili olduğunu göstermiştir. Kaplamanın yapıldığı sıcaklık kaplamanın yapısal ve yüzey morfolojisini etkilemektedir[40]. Özellikle yüzey difüzyonunun olabildiği sıcaklıklarda kolonsal yapı daha iri ve birbirinin üzerinde büyüeyebilen bir modelde olabilmektedir. Böylece yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Yönlenmenin kolonsal yapıyla ilişkisinin olması, dolaylı olarak, yüzey pürüzlülüğü ile de ilişkisinin olabileceği düşüncesini beraberinde getirmektedir. Fakat, γ -Mo₂N kaplamalarında düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık kaplamalarındaki yönlenmenin düşük sıcaklık γ -Mo₂N'da daha fazla olmasına

rağmen pürüzlülüğün daha az olması, kaplama sıcaklığının yüzey pürüzlülüğünü etkileyen daha önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Bu da, kaplama sıcaklığının direkt olarak büyüme morfolojisini etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 6.8 Karakterizasyon numunelerine ait yüzey pürüzlülüğü (Ra) değerleri.

Film içindeki Faz Bileşenleri	Pürüzlülüğü Ra (μm)
Kaplanmamış Numune (YHÇ)	0.090
$\delta\text{-MoN}$ (Yüksek Sıcaklık)	0.523
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N} + \delta\text{-MoN}$ (Yüksek Sıcaklık)	0.452
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (Yüksek Sıcaklık)	0.350
$\delta\text{-MoN}$ (Düşük Sıcaklık)	0.116
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (Düşük Sıcaklık)	0.100

Ts = Kaplama Sıcaklığı, P_{N_2} = Azot Basıncı

YHÇ : Yüksek Hız Çeliği

Kristal boyutları değişimi ile yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişkiyi görmek amacıyla Tablo 6.9'de verilmiş olan yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklıklarda üretilmiş $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ve $\delta\text{-MoN}$ fazlarının kristal boyutu ve Ra yüzey pürüzlülüğü değişimleri karşılaştırılmıştır. Kaplama sıcaklığının kristal boyutu üzerine belirgin bir etkisi gözlenememiştir. Kristal boyutlarının x-ışınları paternlerinden hesaplanması belirli bir hata payıyla mümkün olabilmektedir. Kristal boyutu değişimleri bu hata limitleri içerisinde de kalmış olabilir. Buna bağlı olarak Scherrer formülüyle yapılan hesaplama hassasiyetinde kristal boyutu ile yüzey pürüzlülüğü arasında belirgin bir ilişki gözlenememiştir.

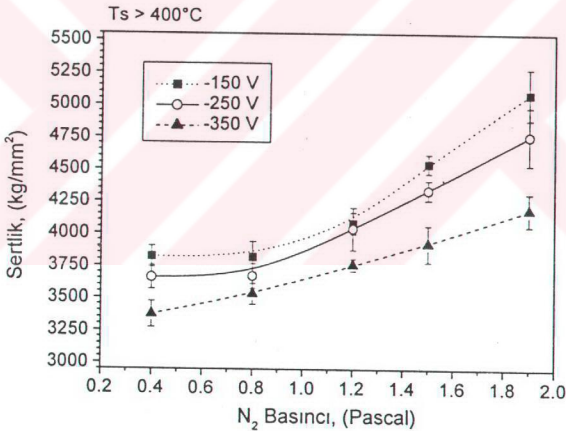
Tablo 6.9 Yüksek ve düşük sıcaklıklarda üretilen $\delta\text{-MoN}$ ve $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ kaplamaların kristal boyutları ve Ra yüzey pürüzlülük değerleri.

Kaplama	Ts>400°C			Ts<400°C		
	hkl	Kristal Boyutu (nm)	Ra (μm)	hkl	Kristal Boyutu (nm)	Ra (μm)
$\delta\text{-MoN}$	200	32	0.523	200	33	0.116
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	111	26	0.350	111	30	0.100

6.2.2.3 Sertlik Deneyleri

Sertlik deneyleri sonucunda elde edilen verilere göre, molibden nitrür fazları arasında en yüksek sertlik değeri $\delta\text{-MoN}$ fazına ait olup $5085 \pm 198 \text{ kg/mm}^2$ 'dir. Bununla beraber en düşük sertlik ise $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ fazına ait olup $3372 \pm 100 \text{ kg/mm}^2$ 'dir.

Sertlik değerleri gaz basıncına göre değişim göstermekte ve gaz basıncı arttik a kaplamaların sertliği artmaktadır. Gaz basıncı ve bias voltajına bağlı olarak sertlik değişimleri şekil 6.27'de verilmiştir. Bias voltajının artmasıyla sertlik azalmaktadır. Özellikle bu düşüş 1.9 Pa gaz basıncında üretilen kaplamalarda daha belirgindir. Bias voltajının artmasıyla yumuşak γ -Mo₂N fazının da kaplama içerisinde artması bu sertlik düşüşüne neden olmaktadır. Saf δ -MoN fazının kaplandığı 1.9 Pa azot basıncı ve -150 V bias voltajı koşulunda en yüksek sertlik değeri elde edilirken, bias voltajının yükseltilmesiyle (-350V) kaplama içerisine yumuşak γ -Mo₂N fazının girmesi belirgin bir sertlik düşüşüne neden olmaktadır. Bununla beraber 0.8 Pa azot basıncına kadar saf γ -Mo₂N fazı içeren kaplamalarda kaplama sertliği, yaklaşık 3372-3800 kg/mm² civarlarında değişirken 0.8 Pa gaz basıncından sonra yapıya δ -MoN fazının girmesiyle beraber sertlik gaz basıncıyla beraber artmaktadır. Kaplama sertliği karışık fazlarda δ -MoN fazının yüksek oranlarda olduğu 1.9 Pa gaz basıncında ve -250 V bias voltajında yaklaşık 4750 kg/mm² civarına kadar çıkmaktadır.

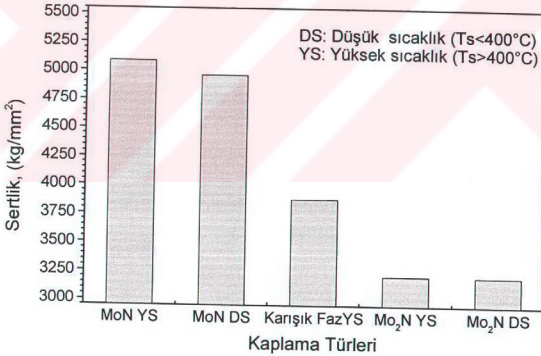


şekil 6.27 Ts>400 C sıcaklığında üretilen Mo-N kaplamaların azot basıncına göre bias voltajlarına bağlı olarak sertlik değişimleri.

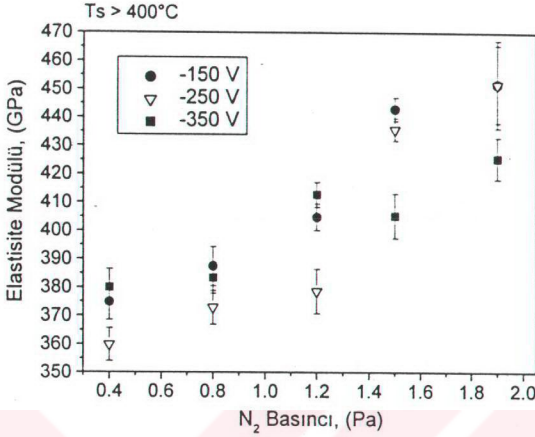
Düşük sıcaklıkta üretilen kaplamaların sertliklerinde yüksek sıcaklıkta  retilenlerinkine nazaran herhangi bir fark gözlenmemiştir. Düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık γ -Mo₂N ve δ -MoN kaplamalarının sertlik değişimleri şekil 6.28'de verilmiştir. Düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasının sertliği yaklaşık 5000 kg/mm² iken düşük

sıcaklık γ - Mo_2N kaplamasının sertliği yaklaşık 3200 kg/mm^2 civarındadır. Bu sertlik değerleri yüksek sıcaklıkta elde edilenlerle karşılaştırıldığında, kaplama sıcaklığının üretilen kaplamaların sertlikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı anlaşılmaktadır.

Kaplamaların sertlik deneylerinde ölçülen elastisite modülleri de sertliğe benzer bir değişim göstermektedir. Elastisite modüllerinin azot basıncına göre değişimi Şekil 6.29'de verilmiştir. Tüm bias voltajları için 0.4 Pa azot basıncında üretilmiş kaplamaların elastisite modülleri yaklaşık $360\text{-}380 \text{ GPa}$ civarında değişirken daha yüksek basınçlarda artış göstererek 1.9 Pa 'da bu değer maksimum $452 \pm 13.8 \text{ GPa}$ 'a kadar çıkmaktadır. Elastisite modülü ölçümleri δ - MoN fazının γ - Mo_2N fazına göre daha elastik bir davranış sergilediğini göstermiştir. Mo-N faz kararlılık diyagramındaki (Şekil 6.11) γ - Mo_2N - karışık faz (γ - Mo_2N + δ - MoN) sınırına benzer şekilde 0.8 Pa azot basıncından sonra kaplama içerisine γ - Mo_2N 'dan daha yüksek elastisite modülüne sahip olan δ - MoN fazının da girmesiyle elastisite modülünde artış gözlenmiştir. Daha yüksek basınçlarda ve bias voltajlarında kaplamanın daha fazla δ - MoN içermesi nedeniyle elastik modülü değerleri de artmıştır.



Şekil 6.28 Düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıkta üretilen molibden nitrür fazlarının sertlik değişimleri



Şekil 6.29 Yüksek sıcaklıkta üretilen kaplamaların elastisite modüllerinin azot basıncına göre değişimi

6.2.2.4 Çizik Deneyleri

Düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık kaplamalarının çizik test sonuçlarında akustik emisyon davranışları hemen hemen benzer bir karakteristik sergilemiş ve yaklaşık 8 Newton normal yük civarlarında (L_{c1}) ilk akustik emisyon sinyalleri gözlenmiştir. Çizik testlerine ait deneysel grafikler Şekil A.5 ve Şekil A.6'de verilmiştir. Çizik izleri içerisindeki çatlaklar tüm kaplamalar için benzer bir form göstermiştir (Şekil A.7 ve Şekil A.8). Kaplamaların çizik izi çatlak paternleri standart çatlak paternleriyle[69] karşılaştırıldığında hem basma yönünde hem de çekme yönünde oluşan karışık çatlak moduna sahip oldukları anlaşılmıştır.

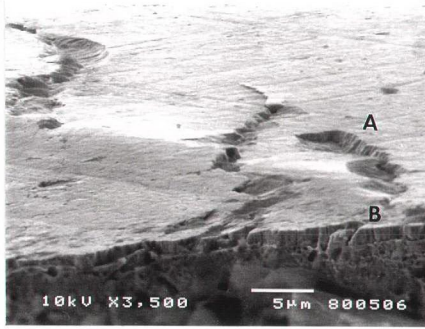
Çizik testlerinden elde edilen sürtünme katsayıları incelendiğinde düşük sıcaklık kaplamalarıyla yüksek sıcaklık kaplamaları arasında önemli bir fark gözlenmiştir. Düşük sıcaklık kaplamalarında sürtünme katsayıları yüksek sıcaklık kaplamalarına nazaran daha düşük bulunmuştur. Tüm kaplamalarda başlangıç sürtünme katsayısı yaklaşık 0.05 civarlarında başlarken, 40-50 Newton normal yüklerine ulaşıldığında sürtünme katsayıları artarak düşük sıcaklık kaplamalarında yaklaşık 0.15-0.20 değerlerine ulaşmaktadır. Yüksek sıcaklık kaplamalarında bu değer yaklaşık 0.35-

0.40 civarlarına kadar çıkmaktadır. Sürtünme katsayıları artmasına rağmen mikroskopda yapılan incelemeler sonunda kaplamaların yüzeyden atmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle Lc_2 değeri tüm kaplamalar için 80 Newton'dan daha büyük yüklerdedir.

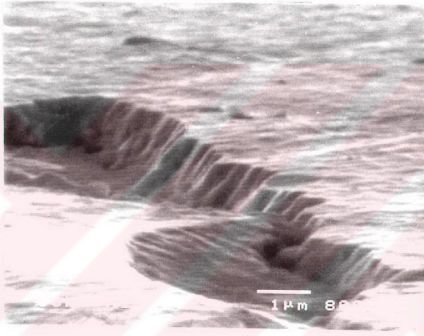
Yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık kaplamalarının sürtünme katsayılarındaki farkın nedeni kaplama sıcaklığı nedeniyle aralarındaki büyüme morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğü farklılığının ortak etkisine bağlanabilir. Yüksek sıcaklık kaplamalarında özellikle δ -MoN fazında belirgin bir kolonsal büyüme ve yüksek yüzey pürüzlülüğü gözlenmiştir. Düşük sıcaklık kaplamalarında ince kolonlu bir büyüme morfolojisi ve düşük yüzey pürüzlülüğü bulunmaktadır.

Tüm Mo-N kaplamalarının Lc_1 kritik yük değerinin 8 Newton gibi düşük bir değere sahip olması Mo-N kaplamaların yüksek sertliğinin bir nedeni olabilir. Lc_1 normal yükünden daha yüksek yükleme koşulları altında kaplama içerisinde çatlaklar oluşmasına rağmen kaplamanın yüzeyden kalkması için ancak 80 Newton'dan daha yüksek yüklerle ($Lc_2 > 80$ Newton) çıkılması gerekmektedir. Çatlak oluşmasına rağmen kaplamanın yüzeyden atmaması nedeniyle Mo-N kaplamalarda oluşan çatlakların, kaplama-taban malzeme ara yüzeyini yeteri kadar etkilemediği anlaşılmaktadır. Düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasının, çizik izlerinin 70-80 Newton yük çivilerindeki bir bölgesinden kırılması (sıvı azot içerisinde) sonucunda Şekil 6.30(a)'daki elektron mikroskobu fotoğrafında, çizik izi kenarları ve içindeki çatlakların artmasına rağmen çizik izi içerisinde kaplamanın yüzeyden atmadığı görülmektedir. Bu fotoğraftaki "A" ve "B" bölgelerinin daha yüksek bölgelerindeki fotoğraflarına (sırasıyla Şekil 6.30(b) ve Şekil 6.30(c)) bakıldığında çatlakların kolonların temas ettiği bölgelerde başlayıp ilerlediği anlaşılmaktadır. Özellikle, Şekil 6.30(c)'den de görüldüğü gibi kaplamaya uygulanan yükün tesiriyle kolonların birbirlerinden ayrılmaya çalışmasıyla çatlaklar oluşabilmekte ve bu çatlakların kolon sınırlarında ilerlemesi sonunda kaplamanın alt malzeme arayüzeyinden de ayrılmasıyla yüzeyden atmalar (Şekil 6.30(b)) görülmektedir. Çatlakların kolonların birbirlerinden ayrılmasıyla başladığına dair daha önce yapılmış herhangi bir çalışmaya raslanmamaktadır. Bu bulgular büyüme morfolojisinin kaplamaların çatlak oluşumuna karşı davranışını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.

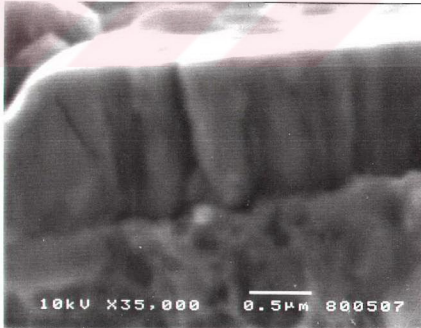
(a)



(b)



(c)

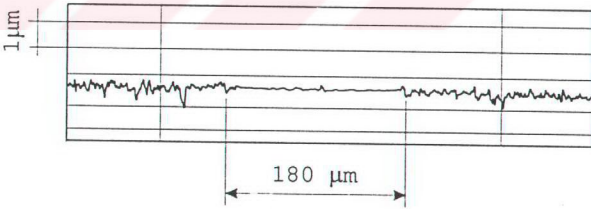


Şekil 6.30 (a) Düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına ait çizik izinin 70-80 N yükleme koşulundaki bölgesinin kırık yüzey görüntüsü, (b) çizik görüntüsündeki "A" bölgesinin detay görüntüsü, (c) çizik görüntüsündeki "B" bölgesinin detay görüntüsü

6.2.2.5 Aşınma Deneyleri

Sürtünme Katsayıları:

Tüm aşınma deneyleri sırasında ortamın relatif nem oranı %45-50 civarında ölçülmüştür. Alumina topa karşı yüksek sıcaklık ($T_s > 400^\circ\text{C}$) Mo-N kaplamaların 0.2 m/sn noktasal hızla yapılan aşınma deneyleri sonucunda, 2 N normal yük koşullarında sürtünme katsayısı deneyin başlangıcında 0.38-0.42 civarındayken belirli bir mesafeden sonra (100-400 m civarlarında) 0.47-0.51 değerlerine kadar çıkmıştır. Normal yükün 7 N ve 15N olduğu koşullarda sürtünme katsayıları birbirlerine oldukça yakın ve yaklaşık 0.38-0.42 civarlarında deney boyunca sabit kalmıştır. Deneyler sırasında kaydedilen sürtünme katsayılarına ait grafikler Şekil A.9 ve Şekil A.10'de verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ($T_s < 400^\circ\text{C}$) üretilen delta ve gamma fazlarına ait kaplamaların sürtünme katsayıları hemen hemen yüksek sıcaklıkta üretilenlere yakın olup 0-3-0.4 arasında değişmektedir. Sürtünme katsayılarında çok yüksek bir fark olmamasına rağmen düşük sıcaklıkta üretilen kaplamaların sürtünme katsayılarının yüksek sıcaklıkta üretilen kaplamalardakinden 0.1 kadar daha düşük olduğu söylenebilir. Tüm kaplamalarda ve yükleme koşullarında 1 km mesafeye ulaşıldığında sürtünme katsayısının 0.4 civarında sabitlenmeye başladığı gözlenmektedir. Bütün aşınma deneyleri sonunda kaplama yüzeyindeki aşınma izleri yüzey profilometresiyle incelendiğinde sürtünme bölgesinde kaplama yüzeyinde herhangi bir aşınma derinliği ölçülemediği ve sadece yüzey pürüzlülüğünde bir düzelme gözlemlenmiştir (Şekil 6.31).

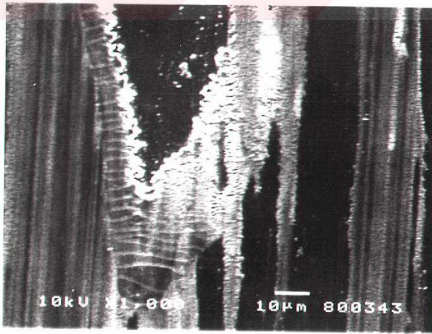


Şekil 6.31 Düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına ait 15N normal yük altında 1 km kayma mesafesi sonunda kaplama yüzeyinde oluşan aşınma izi yüzey profili.

Mo-N kaplamaların triboloji sistemlerinde MoO_2 ve MoO_3 olmak üzere iki tür oksit bileşiği bulunmaktadır. MoO_3 formundaki oksit abrasif bir davranış göstermemekte ve MoO_2 oksidine nazaran nispeten daha düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Sürtünme yüzeylerinde MoO_2 bileşiğinin hemen üzerinde hızlı bir şekilde MoO_3 bileşiğinin oluşması nedeniyle Mo-N kaplamalarda düşük sürtünme katsayıları

gözlenmektedir[32]. Bu koruyucu oksit tabakası 600°C'ye kadar yüzeye iyi yapışan ve kararlı bir yapıya sahiptir. Ancak 725°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katastrofik reaksiyonlara bağlı olarak MoO_3 bileşiği bozularak uçmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıkların söz konusu olduğu koşullarda Mo-N kaplamalarının tribolojik özellikleri oluşan MoO_3 oksidinin uçuşması nedeniyle kötüleşmektedir[32].

"Kayma mesafesi - Sürtünme katsayısı" grafiklerine bakıldığında sürtünme katsayılarında dalgalanmalar görülmektedir. Deney sonrası kaplama yüzeylerindeki aşınma izlerine elektron mikroskopuyla bakıldığında izlerin ortalarına sıvanmış sürekliliği olan ve oksijen ve molibden içeren kalıntılar gözlenmiştir. Bu oksitlere 15N yükleme koşullarında daha yoğun olarak raslanmaktadır. Tüm kaplamalarda Şekil A.11'da verilen düşük sıcaklık δ -MoN kaplamalarına ait aşınma izi görüntüsüne benzer izlere raslanmaktadır. Bu sıvanmış oksitler, Hong[32] tarafından çalışılmış molibden oksitlerde olduğu gibi, sürtünme yönüne dik çatlakların bulunduğu bir forma sahiptir. Sürtünme sırasında bu oksitler üzerinde deformasyonların olduğu elektron mikroskobu görüntüsünde açıkça görülmektedir (Şekil 6.32). Sürtünme sırasında ortaya çıkan sıcaklık nedeniyle top ile kaplama yüzeyi arasında oluşabilecek molibden oksitler, sürtünme katsayısı grafiklerindeki dalgalanmaları açıklayabilir. Mo-N kaplamalarının sürtünme katsayıları arasında ayırdedici bir fark görülememektedir. Sürtünme arayüzeyinde oluşan oksit filminin deformasyonu sonucunda oksit katmanının sürtünme özellikleri tüm sistemin tribolojik karakteristiklerini kontrol etmektedir. Bu durumlarda, oluşan oksitlerin özellikleri sürtünme sistemi açısından önem taşımaktadır.



Şekil 6.32 Kaplama yüzeylerindeki düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına ait aşınma izinin (15 N) ortasında gözlenen oksit tabakasının büyütülmüş elektron mikroskobu fotoğrafı.

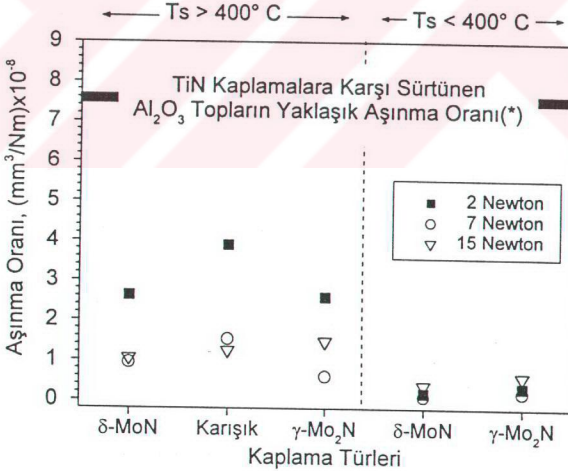
Aşınma Oranları:

Deneyler sonunda Al_2O_3 toprakların ve kaplama yüzeyindeki aşınma izlerinin incelenmesiyle kaplama yüzeyinde ölçülebilir bir aşınma derinliği olmadığı, bunun yanında topraklarda belirgin bir aşınmanın olduğu gözlenmiştir. Topraklarda ölçülen x ve y eksenlerindeki aşınma çaplarının ortalaması alınarak (6-7) ve (6-11) formülü yardımıyla Al_2O_3 top aşınma oranları hesaplanmıştır. Hesaplamaların sonuçları Tablo 6.10 ve Şekil 6.33'de tüm kaplama ve koşullar için verilmiştir.

Tablo 6.10 Mo-N kaplamalara karşı 2 N, 7 N ve 15 N normal yüklerde sürtünen Al_2O_3 toprakların aşınma oranı değerleri.

Kaplama	Aşınma Oranı (mm^3/Nm) $\times 10^{-9}$		
	2 N	7 N	15 N
δ -MoN (Yüksek Sıcaklık)	26.3	9.5	10.5
δ -MoN+ γ -Mo ₂ N (Yüksek Sıcaklık)	39.0	15.4	12.5
γ -Mo ₂ N (Yüksek Sıcaklık)	25.9	6.10	14.8
δ -MoN (Düşük Sıcaklık)	1.90	1.00	3.90
γ -Mo ₂ N (Düşük Sıcaklık)	3.40	2.10	6.20

Yüksek Sıcaklık : $T_s > 400^\circ C$, Düşük Sıcaklık : $T_s < 400^\circ C$



Şekil 6.33 Mo-N kaplamalara karşı sürtünen Al_2O_3 toprakların aşınma oranı değişimleri (*) Değerler 2N yükde yapılan deneyler içindir ve [7] nolu referansdan alınmıştır.

Tablo 6.10'de verilen alumina toprakların aşınma oranları düşük sıcaklık kaplamalarında ($T_s < 400^\circ\text{C}$) 1×10^{-9} ile $6.20 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ arasında ve yüksek sıcaklık kaplamalarında ise ($T_s > 400^\circ\text{C}$) 6.10×10^{-9} ile $39.0 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ arasında değişmektedir. Düşük sıcaklık kaplamalarının alumina toprakların aşındırmasının yüksek sıcaklık kaplamalarına nazaran hemen hemen 7 kat daha az olduğu görülmektedir. Hem $\delta\text{-MoN}$ hem de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ kaplamaların sertliklerinin kaplama sıcaklığından etkilenmediğini hatırlayacak olursak, bu farkın yüzey pürüzlülükleri ve morfolojik büyüme farkından kaynaklandığı düşünülebilir. Bununla birlikte, Hong[32] molibden kaplamaların üzerine yaptığı çalışmada molibden kaplamaların safir toprak sürtünmeleri sırasında sürtünen yüzeyler arasında MoO_2 ve MoO_3 oksitlerinin oluştuğunu gözlemlemiştir. Molibden içeren kaplamalarda bu şekilde yüzeyde oluşabilecek oksit tabakaları aşınma oranlarını azaltabilecektir. Oksitin oluşmasına kadar geçen süre zarfında kaplamaların yüzey pürüzlülükleri nedeniyle (düşük ve yüksek sıcaklık kaplamalarında) toprakların aşınma oranlarında fark olabilmektedir. Toprakların aşınması sırasında kaplama yüzeylerinde de pürüzlülüğe neden olan yüzey dalgalanmalarında düzelmeler olmaktadır. Diğer taraftan, Mo-N kaplamaları oldukça yaygın olarak kullanılan TiN kaplamalarla karşılaştıracak olursak, Şekil 6.33'den de görüldüğü gibi, TiN kaplamalara karşı sürtünen alumina toprakların aşınma oranları düşük sıcaklık molibden nitrür kaplamalarına nazaran yaklaşık 14 kat daha yüksektir.

Bu bulgular, molibden nitrür kaplamaların TiN gibi oldukça yaygın kullanılan kaplamalara göre daha cazip özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Mo-N kaplamaları arasında aşınma ve sürtünme açısından pek fark gözükmemesine rağmen, kaplama sıcaklığının 400°C 'nin altında veya üstünde yapılmasına bağlı olarak karşı malzemeyi aşındırmasında önemli farklılıklar gözlenmektedir. Bu muhtemelen kaplama sıcaklığının neden olduğu yüzey pürüzlülüğü ve kaplamanın büyüme morfolojisindeki farkın bir sonucu olabilir.

6.2.3 Hegzagonal $\delta\text{-MoN}$ / Kübik $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ Çok Katlı Kaplamasının Karakterizasyonu

Çok katlı kaplamadaki katman kalınlıkları uygulanan kaplama sürelerine göre yaklaşık 20 nm olarak tahmin edilmiştir. Bu katmanların kalınlıklarının daha hassas olarak tayini geçirimli elektron mikroskobu çalışmasıyla mümkün olabilmektedir. Katman kalınlıklarının nanometre mertebesinde olması nedeniyle düşük açılı x-ışınları refleksiyon yöntemiyle de bileşim modülasyon periyodunun hassas bir şekilde (Δ) tayin edilmesi mümkün olabilmektedir. Ancak, refleksiyon yönteminde iki katman arasında keskin bir ara yüzeyin olmaması durumunda yeteri kadar belirgin

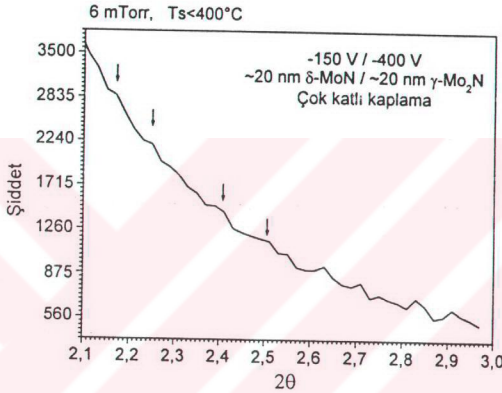
refleksiyon pikleri gözlenememektedir. Bu durumda refleksiyon paterni, cihaz kalibrasyonuna son derece duyarlı olmaktadır.

Mo-N katmanlarından oluşan çok katlı kaplamanın bileşim modülasyon periyodunun tayin edilmesi amacıyla yapılan düşük açılı x-ışını refleksiyon çalışması sonucunda ortaya çıkan grafik Şekil 6.34'de verilmiştir. Grafikten de anlaşılabileceği üzere refleksiyon pikleri belirsiz olması nedeniyle katmanlar arası arayüzeyin oldukça kalın olduğu sonucuna varılmaktadır. Yeteri kadar hassas refleksiyon pikleri alınamaması nedeniyle bileşim periyodu hesaplamak mümkün olamamıştır. Daha hassas ölçüm yapılabilmesi için Şekil 5.3'da şemada belirtilmiş olan x-ışını demet hızlandırıcısı kullanılması yararlı olabilir. Bileşim modülasyonu hesabı için hassas bir refleksiyon grafiği elde edilememesine rağmen, oklarla işaretlenmiş açılarda katmanlı yapıyı işaret eden bazı belirtiler gözlenmiştir.

Her iki fazın bir arada olduğu tek katmana sahip karışık fazlı kaplamalarda en yüksek sertlik (δ -MoN fazı oranının en fazla olduğu koşullarda) yaklaşık 4750 kg/mm^2 civarındadır (Şekil 6.27). Çok katlı kaplamanın sertliği $5679 \pm 364 \text{ kg/mm}^2$ ve elastik modülü ise $401 \pm 20 \text{ GPa}$ olarak ölçülmüştür. Karışık fazlarla karşılaştırıldığında sertliğin bu derece yüksek olması, kaplamanın katmanlı yapısı nedeniyle olabileceğini akla getirmektedir. Süperlatis kaplamalardaki olduğu gibi, herhangi bir katmanda başlayan deformasyonun, katmanların ince olması nedeniyle hemen arayüzeye ulaşarak farklı kayma modülüne sahip bir bölgede hareketi zorlanacağından deformasyonlar da zorlanacaktır. Bu şekilde klasik çok katlı kaplamalardan çok daha ince katmanlara sahip kaplamalarda karışımlar kuralına göre elde edilen sertlik değerlerinde çok daha yüksek sertlikler elde edilebilmektedir. Karışımlar kuralına göre eşit kalınlıklarda katmanlara sahip " δ -MoN ($\sim 5000 \text{ kg/mm}^2$) / γ -Mo₂N ($\sim 3200 \text{ kg/mm}^2$)" çok katlı kaplamanın sertliği yaklaşık $(5000+3200)/2 = 4100 \text{ kg/mm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Bu durumda 20 nm kalınlığında katmanlara sahip çok katlı (süperlatis) kaplama ile karışımlar kuralına göre hesaplanan sertliğin yaklaşık 1.4 katı sertlik elde edilmiştir. Bu sertlik artışı süperlatis oluşumunun bir belirtisi olabilir.

Çizik deneyi sonucunda elde edilen deney grafiklerinde (Şekil A.6(c)) tek katmanlı Mo-N kaplamalarinkine nazaran önemli bir fark görünmemesine ($LC_1 \approx 8N$) rağmen çizik izi içindeki çatlak paternine bakıldığında farklılık ortaya çıkmaktadır. Çok katlı kaplamalarda tek katmanlılara nazaran farklı olarak basma yönünde oluşan çatlaklarla beraber çekme yönünde oluşan çatlakların da bulunduğu Şekil A.8(c)'de açıkça görülmektedir. Bunun yanında, 80 N normal yüküne ulaşıldığında çizici ucun tabana ulaştığı da görülmüştür ($LC_2 < 80N$). Çizik izi içerisinde hem basma hem de

çekme yönünde çatlakların oluşması, belirli bir temas gerilmelerine ulaşıldığında iz içerisindeki çatlakların kaplamanın yüzeyden ayrılmasına neden olacağı kadar artmasına neden olmaktadır. Çatlak oluşumunun tek katmanlılara nazaran daha yüksek olduğunun bir belirtisi de akustik emisyon sinyallerinin çok katlı kaplamada daha yüksek olmasıdır. Çizik deneyleri, çok katlı Mo-N kaplamaların sertliklerinin oldukça yüksek değerlere çıkmasıyla beraber çekme yönünde oluşan çatlaklara karşı hassaslaştıklarını göstermiştir. Çatlak oluşmasına rağmen hiçbir kaplamada kenarlardan atmalar görülmemiştir.



Şekil 6.34 ~20 nm δ -MoN / ~20 nm γ -Mo₂N katmanlarından oluşan çok katlı kaplamanın düşük açılı x-ışını refleksiyon eğrisi.

Çok katlı kaplamanın aşınma deneyleri sonucunda elde edilen kayma mesafesine karşılık sürtünme katsayısı değişimi Şekil A.10(c)'de verilmiştir. Sürtünme katsayıları 15 N ve 7 N yükleri için tek katlı kaplamalarınkine benzer bir değişim sergilerken 2 N yükleme koşulunda yaklaşık 0.25 civarında değişmiştir. Al₂O₃ toplardaki aşınma oranları, karşılıklı sürtüldüğü kaplamanın yüksek sertliğine rağmen, düşük sıcaklık kaplamalara benzer şekilde $7,35 \times 10^{-9}$ mm³/Nm (15 N için), $1,68 \times 10^{-9}$ mm³/Nm (7 N için) ve $1,04 \times 10^{-9}$ mm³/Nm (2 N için) olarak ölçülmüştür. Kaplamaların kendisinde ise yüzey profil ölçümleri sonucunda herhangi bir aşınma izi derinliği ölçülemedi. Aşınma izlerinin elektron mikroskopuyla incelenmesi sonucunda, izlerin orta kısmında tek katlı kaplamalara benzer şekilde oksit tabakasına rastlanmıştır (Şekil A.12).

6.3 Genel İrdelemeler

Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanarak 130 A katot akımında -50V ile -350 V bias voltajı ve 1.9 Pa ile 0.4 Pa azot gazı basıncı aralıklarında üretilen (kaplama sıcaklıkları 400 - 500°C aralığında) Mo-N kaplamalarda üç farklı faz kararlılık bölgesi belirlenmiştir. Bu kararlılık bölgeleri; δ -MoN, γ -Mo₂N ve bu fazların karışımını içeren kaplamaları temsil etmektedir. Azot basıncı, bias voltajı ve kaplama sıcaklığı üretilen kaplamalar içerisindeki fazları ve oranlarını etkilemektedir. Mo-N kaplamaların katodik ark - FBB yöntemiyle üretilmesi üzerine yapılan diğer çalışmalarda[6,22,24] bias voltajı ve gaz basıncının ortak etkisi bir arada incelenmemiştir. Halbuki, bu çalışmanın sonuçları hem gaz basıncı hem de bias voltajının kaplama stokiyometrisi üzerine oldukça önemli etkileri olduğunu göstermiştir.

Belirli bir bias voltajı ve kaplama sıcaklığı aralığında, yüksek azot basınçlarına gidildiğinde δ -MoN fazının oluşumu desteklenirken, düşük azot basınçlarında kaplama içerisine daha fazla oranda molibden girebildiğinden γ -Mo₂N fazının oluşumu daha kolay olmaktadır. Bununla beraber, bias voltajının da faz stokiyometrisinde ve karışık fazlı kaplamalarda faz oranları üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bias voltajının artmasıyla enerjileri artan molibden iyonları γ -Mo₂N fazının oluşumunu teşvik etmektedir. Bias voltajındaki artış karışık faz içerisindeki γ -Mo₂N fazı oranını arttırmaktadır. Bununla beraber, 400-500°C kaplama sıcaklık aralığında üretilen kaplamalarda saf δ -MoN fazı ancak bias voltajını -150 V veya daha düşük değerlere indirerek 1.9 Pa gibi kısmen yüksek azot basıncında üretilmektedir. Yüksek enerjili iyonların bulunduğu plazmalarda, molibden iyonlarının yüzeye yapışma katsayısı azot iyonlarından daha yüksek olduğu için[2,24] kaplama içerisinde azot oranı düşerek γ -Mo₂N fazının kaplanması teşvik edilmektedir. Bunun doğal bir sonucu olarak, γ -Mo₂N fazının kararlılık bölgesi bias voltajının artmasıyla genişlemekte fakat belirli bir değerden sonra sabit kalmaktadır.

Elde edilen faz kararlılık haritasına ek olarak, önemli bir diğer bulgu ise kaplama sıcaklığının kaplamadaki faz stokiyometrisi ve özellikleri üzerine olan etkileridir. Düşük sıcaklık deneylerinde, kaplama sıcaklığının 400°C 'nin altına düşürülmesiyle δ -MoN fazının oluşumunun daha düşük azot basınçlarında da mümkün olabildiği açığa çıkmıştır. Her ne kadar Maoujoud[19] reaktif magnetron sıçratma yönteminde sıcaklığın artmasıyla δ -MoN fazından γ -Mo₂N fazına olan eğilimden bahsetmiş olsa da düşük sıcaklıklarda iyonların enerjilerini arttıran bias voltajının etkisinden bahsetmemiştir. Düşük sıcaklıklarda üretilen kaplamalarda faz stokiyometrisi bias voltajına ve dolayısıyla iyonların enerjilerine karşı hassasiyet kazanmaktadır. Enerjili

iyonlar film yüzeyine çarptıkları sırada enerji transferi nedeniyle aktif büyüme zonunda bölgesel sıcaklık artmasına neden olmaktadır[2]. Bu nedenle, δ -MoN oluşabilecek sıcaklığa sahip bir yüzeyde bias voltajının neden olduğu anlık sıcaklık artışı γ -Mo₂N oluşumunu desteklemektedir. Deneysel çalışmalarda, kaplama sıcaklığı 400°C'nin altına düşürüldüğünde, 1 Pa azot basıncında ve -150 V bias voltajında saf δ -MoN fazı oluşturulurken aynı azot basıncında sadece bias voltajınının -350 V değerine çıkarılmasıyla saf γ -Mo₂N fazı elde edilebilmiştir. Bu sonuçlar, sadece bias voltajını değiştirerek istenilen kalınlıklarda saf δ -MoN ve saf γ -Mo₂N fazlarından oluşan katmanlara sahip kaplamalar yapılmasını mümkün olabileceği düşüncesini ortaya atmaktadır. Bias voltajının Mo-N faz stokiyometrisi üzerinde bu derece etkili olduğundan daha önce yapılmış çalışmalarda bahsedilmemektedir.

Hegzagonal δ -MoN fazına ait (111) düzlem piki standart JCPDS x-ışınları kartında (25-1367) bulunmamasına rağmen karışık fazlı kaplamalara ait x-ışını difraksiyon paternlerinde gözlenmiştir. Bu pik saf δ -MoN elde edildiği kaplama koşullarında görülmemekte ve sadece karışık fazlı kaplamalarda ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, saf δ -MoN fazına ait x-ışını difraksiyon paterninde standart JCPDS kartlarında bulunmayan (421) düzlem pikine rastlanmaktadır. Bu piklerin varlığından şu ana kadar yapılmış diğer çalışmalarda bahsedilmemiştir.

Düşük sıcaklık kaplamalarında bias voltajının etkisinin yanında bir diğer önemli ve orijinal bulgu ise kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinin ($R_a \approx 0.1$) yüksek sıcaklıkta üretilenlerinkinden ($R_a \approx 0.3-0.5$) daha düşük olmasıdır. Kaplama sıcaklığı, her iki fazın da (δ -MoN ve γ -Mo₂N) büyüme morfolojisini etkilemektedir. Düşük sıcaklıklarda her iki faz da ZONE-I yapısına sahipken kaplama sıcaklığı artırıldığında büyüme morfolojisi ZONE-T (δ -MoN) ve ZONE-II (γ -Mo₂N) yapısına geçmektedir. Kaplamaların yüzeylerinde, yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan iri tanelerin neden olduğu dalgalanmalar pürüzlülüğe neden olmaktadır. Yüksek sıcaklığa sahip yüzeylerde atomların hareket edebilme kabiliyetlerinin artması nedeniyle[7,40,74], yüzey difüzyonu oluşan kolonların ve tanelerin daha iri olabilmesini sağlamaktadır. Bu şekilde yapı içerisinde oluşan iri kolonlar ve taneler yüzeyde belirgin bir pürüzlülük artışına neden olmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta üretilen δ -MoN fazlarında (200) kristalografik düzleminde kuvvetli bir yönlenme olurken aynı zamanda belirgin bir kolonsal büyüme görülmektedir. Tek düzleminde kuvvetli bir yönlenmenin olmadığı yüksek sıcaklık γ -Mo₂N fazında ise kolonsal büyümekten çok düzgün yüzeyli fakat sıcaklığın etkisiyle büyümüş tanelere rastlanmıştır. Kolonsal büyümeyle beraber kaplama yüzeyinde bal peteğine benzer

tanelerin içerisinde çok küçük boyutlu alt tanelerin olduğu bir yüzey gözlenmektedir. Kolonsal yapının gözleendiği kaplamalarda, içinde nano kolonların bulunduğu mikro kolonlar birleşerek makro kolonları (taneleri) oluşturmaktadır[63]. Makro kolonlar ve mikro kolonlar yüzeyde bal peteği şeklinde görülmekte ve bu tanelerin irilikleri yüzey pürüzlülüğünü de etkilemektedir.

Kaplamalardaki kolonların yoğunluğu ve tanelerin irilikleri yüzeyden alt malzemeye ulaşan hataların (porozite) yoğunluğunu etkilemektedir. Sert seramik kaplamaların korozyon açısından kullanımını sınırlayan en önemli faktör içerdikleri porozitelerin yoğunluğudur[6]. Yapılan çalışmalarda korozyon özelliği ve porozite ilişkisi bir kaç çalışma haricinde çok fazla irdelenmemektedir. Porozite tayini için Mo-N kaplamalara uygulanan dekorasyon depeyleri, kaplama içerisindeki kolonların yoğunluklarının ve büyüme morfolojisi modellerinin kaplamaların içerdikleri porozite yoğunluğunu etkilediğini göstermiştir. ZONE-T büyüme morfolojisine sahip kaplamalarda birbirlerinin üzerinde büyüyen kolonlar kaplama içerisinde hataların artmasına neden olmaktadır. Ayrıca, ZONE-I modelinde büyüyen kaplamalarda ise ince kolonların birleştikleri bölgelerde mikro boşluklar olabilmekte ve bu nedenle, kolonların yoğunluğunun arttığı düşük sıcaklık γ -Mo₂N kaplamalarında oldukça yoğun dekorasyona rastlanmıştır. Kolonsal büyümenin gözlenmediği yüksek sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasında en az dekorasyonun görölmesi bu düşüncüyü destekleyen bir bulgudur. Kaplamaların yönlenmesinin tek düzlemde kuvvetlenmesiyle kolonsal büyüme teşvik edilmektedir. Mo-N kaplamalarda yönlenmeyle kolonsal yapının oluşumu ilişkisi üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmaması açısından bu sonuçlar önem kazanmaktadır. Kolonsal yapının olduğu ve yoğun olduğu kaplamalarda mikro porozitelerin oluşumu artacağından korozyon özellikleri kötüleşecektir.

δ -MoN fazının sertliği $5085 \pm 198 \text{ kg/mm}^2$ olup en sert Mo-N fazıdır. γ -Mo₂N fazı ise δ -MoN fazından daha yumuşak ve $3372 \pm 100 \text{ kg/mm}^2$ sertliğe sahiptir. Karışık fazlı kaplamalarda δ -MoN fazı oranının artmasıyla kaplama sertliği de beraberinde yaklaşık 4750 kg/mm^2 değerine kadar artmaktadır. Benzer şekilde, kaplamaların elastisite modülü δ -MoN fazına doğru yaklaşık olarak 347 GPa'dan 451 GPa'a kadar bir artış göstermektedir. Kaplamaların sertlik ve elastisite modülleri faz oranları ile ilgili olup, fazların üretildiği sıcaklığın kaplama sertliği ve elastisite modülü üzerine bir etkisi bulunmamaktadır. Nanometre mertebelerinde katman kalınlığına sahip δ -MoN/ γ -Mo₂N çok katlı kaplamalarında $5679 \pm 364 \text{ kg/mm}^2$ gibi oldukça yüksek sertlik değerleri elde edilebilmektedir. Bu, ince katmanların üst üste sıralanmasıyla oluşabilecek bir süperlatis oluşumunun işareti olabilir. Sadece bias voltajının değiştirilmesiyle çok katmanlı (veya süperlatis) kaplamaların yapılabilmesi kaplama

prosesi açısından büyük kolaylık getirmektedir. Halen bu şekilde bir kaplama uygulamasından literatürde bahsedilmemektedir. Orjinal sayılacak bu yöntem ileride yapılacak çalışmalara yol açması açısından oldukça önemlidir.

Diğer klasik nitrür kaplamalarla karşılaştırıldığında, Mo-N kaplamaların avantajları ön plana çıkmaktadır. Yapışma özellikleri açısından değerlendirildiğinde özellikle δ -MoN fazında yüksek sertliğine rağmen çizik deneylerinde yüzeyden pul pul atmalara rastlanmamaktadır. Halbuki, bu denli sert diğer kaplamalara (Zr-B-N, Zr-B, Ti-B gibi) bakıldığında sertliğin artışıyla beraber yapışma özelliklerinde de düşme görülebilecek yüzeyden pul pul atma izlerine rastlanmaktadır. Ancak, Mo-N kaplamalarda kaplama yüzeyden atmamasına rağmen çizik izi boyunca 8 N kritik yükünden itibaren çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklar basma ve çekme yönünde oluşan karışık bir çatlak paterni görünümü sergilemektedir ve tüm Mo-N kaplamaları benzer çatlak paternine sahiptir. Tek katmanlı kaplamalarda 80 N normal yüküne ulaşıldığı koşullarda bile taban malzemeye ulaşamamaktadır. Çok katlı kaplamalarda da çatlak paterni hem basma hem de çekme yönlerine oluşan çatlaklara sahip olmaktadır. Bununla beraber çatlak oluşumunun tek katmanlı Mo-N kaplamalara nazaran daha fazla olması sonucunda, belirli bir yükten sonra normal yük 80 N'na ulaşmadan tabana ulaşmaktadır.

Çizik deneyleri sonucunda elde edilen bir diğer orjinal bulgu ise, kolonsal yapıya sahip kaplamalarda çatlak oluşumu ve kaplamanın yüzeyden ayrılma mekanizması üzerine olmuştur. Çatlak izinin kırık yüzey elektron mikroskobu incelemelerinde, çizme işlemi sırasında çatlakların normal kuvvetin etkisiyle kolonların birbirlerinden ayrılmasıyla oluşabileceğini göstermektedir. İlerleyen yükleme koşullarında kolonların belirli bir doğrultuda birbirlerinden ayrılması sonucunda, kaplamada çatlak oluşumu ve ilerlemesi mümkün olabilmektedir. Bununla beraber, kolonsal yapının gözlemlendiği kaplamalarda kolonların birbirinden ayrılması sonucunda çatlaklar genişleyebilmektedir. Çatlaklar artan yükleme koşullarında genişlemesine rağmen çizik izi içerisinde ve çizik kenarında 80 N yükde dahi kaplamalar yüzeyden atmamıştır.

δ -MoN, γ -Mo₂N ve karışık fazları içeren kaplamalar Al₂O₃ topa karşı yüzey pürüzlülüğünde düzelme haricinde herhangi bir aşınma göstermemektedir. Aşınma izlerinin elektron mikroskobuyla incelenmesi sonucunda her yükleme koşulunda da gerek iz içerisinde gerekse iz dışında kaplamada herhangi bir çatlama ya da pul pul kalkma olmamaktadır. Aşınma izleri içerisinde artan yükleme koşullarıyla beraber artan oksit kalıntıları bulunmaktadır. Bu oksitlerin MoO₂ ve/veya MoO₃ bileşikleridir olması mümkündür. MoO₃ oksidi temel olarak MoO₂ oksidinin üzerinde oluşarak

tribolojik özellikleri iyileştirmektedir[32]. Kaplama yüzeylerinde aşınma izleri ölçülecek boyutlara ulaşamamıştır. Bununla beraber, alümina toparın aşınması en yüksek, yüksek sıcaklıkta üretilmiş karışık fazlı kaplamalar için yaklaşık olarak $4 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ civarında ölçülmüştür. Diğer taraftan, düşük sıcaklık δ -MoN fazına karşı sürtünen alümina topun aşınma oranı ise yaklaşık $1 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ civarında oldukça düşük bir değerdedir. Bu aşınma oranları yüksek sıcaklıkta üretilen Mo-N kaplamalara karşı sürtünen alümina toparın aşınma oranlarıyla karşılaştırıldığında düşük sıcaklık kaplamalarının 7 kat daha düşük aşınmaya neden olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıkta üretilen Mo-N kaplamaların yüzey pürüzlülüklerinin düşük olması toparın aşınma oranlarını düşürmüş olabilir. Ayrıca, uygulamada oldukça yaygın kullanılan TiN kaplamalara karşı sürtünen alümina toparın aşınma oranları[7] düşük sıcaklık Mo-N kaplamalarinkinden yaklaşık 14 kat daha fazladır. Düşük sıcaklık δ -MoN/ γ -Mo₂N çok katlı kaplamasının da aşınma oranları, düşük sıcaklık γ -Mo₂N ve δ -MoN tek katlı kaplamalarinkine benzerdir.

Tek katlı Mo-N kaplamaların sürtünme katsayıları ilk sürtünme mesafelerinde farklı değerlerden başlasa dahi 1 km'nin sonunda yaklaşık 0.4 civarına gelmektedir. Düşük sıcaklık δ -MoN/ γ -Mo₂N çok katlı kaplamasında tek katlı kaplamalara benzer bir aşınma karakteristiği gözlenirken en önemli farklılık düşük yükleme koşullarında (2 N) çok katlı kaplamaların sürtünme katsayısının 0.2-0.3 aralığında çıkması olmuştur.

Gerek tek katlı gerekse çok katlı Mo-N kaplamalarda klasik kaplamalardan daha yüksek sertlikler elde edilmektedir. Bu yüksek sertliğe rağmen taban malzemeye yapışma özellikleri oldukça tatminkar mertebelerdedir. Kaplama sıcaklıklarının 400°C nin altında tutulması koşulunda düşük yüzey pürüzlülüğü ve kolonsal olmayan bir morfolojiye sahip olan kaplamalar üretilebilmekte ve bu kaplamaların karşı malzemeyi aşındırmaları, yaygın olarak kullanılan nitrür kaplamalarinkinden çok daha az olmaktadır. Bu, triboloji uygulamalarında üstünde durulmaya değer bir özellik olarak gözükmemektedir. Ayrıca, δ -MoN/ γ -Mo₂N çok katlı kaplamalarında düşük yükleme koşulunda oldukça düşük sürtünme katsayısı elde edilmesi ve yüksek sertliğine rağmen sürtündüğü karşı malzemeyi oldukça düşük oranlarda aşındırması bu kaplamaların çok katlı olarak uygulanmasını etkin kılabilir.

7. SONUÇLAR

Deneyisel çalışmaların sonucunda elde edilen bulgular ve literatüre yapılan orjinal katkılar aşağıda sıralanmıştır.

1. Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretilen Mo-N kaplamalarda üç farklı faz kararlılık bölgesi belirlenmiştir. Bu kararlılık bölgeleri; δ -MoN, γ -Mo₂N ve bu fazların karışımını içeren kaplamaları temsil etmektedir. Yüksek azot basınçlarına gidildiğinde δ -MoN fazının oluşumu desteklenirken, düşük azot basınçlarında kaplama içerisinde γ -Mo₂N fazının oluşumu daha kolay olmaktadır. Bias voltajının artmasıyla enerjileri artan molibden iyonları γ -Mo₂N fazının oluşumunu teşvik etmektedir.
2. Karışık fazlı kaplamalarda (δ -MoN + γ -Mo₂N) literatürde daha önceden belirtilmemiş, δ -MoN fazına ait (111) düzlem piki tesbit edilmiştir. Bu pik sadece karışık fazlı kaplamalarda görülmekte ve saf δ -MoN içeren kaplamalarda kaybolmaktadır. Ayrıca, saf δ -MoN fazına ait x-ışını difraksiyon paterninde de yine literatürde bahsedilmeyen (421) düzlem pikine rastlanmıştır. Her iki pikin de varlığından şu ana kadar yapılmış diğer çalışmalarda bahsedilmediğinden orjinal bir bulgudur.
3. Düşük sıcaklık deneylerinde (210-390°) δ -MoN fazının oluşumunun daha düşük azot basınçlarında da mümkün olabildiği açığa çıkmıştır. Düşük sıcaklıklarda üretilen kaplamalarda faz stokiometrisi bias voltajına ve dolayısıyla iyonların enerjilerine karşı hassasiyet kazanmaktadır. Bu sonuçlar, sadece bias voltajını değiştirerek istenilen kalınlıklarda saf δ -MoN ve saf γ -Mo₂N fazlarından oluşan katmanlara sahip kaplamalar yapılmasının mümkün olabileceğini göstermiştir.
4. Düşük sıcaklık kaplamalarının yüzey pürüzlülükleri yüksek sıcaklıkta üretilenlerinkinden daha düşük olmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün kaplama sıcaklığıyla arasında bu şekilde bir ilişkiye sahip olduğu üzerine literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.
5. Kaplama sıcaklığı, her iki fazın da (δ -MoN ve γ -Mo₂N) büyüme morfolojisini etkilemektedir. Düşük sıcaklıklarda her iki faz da ZONE-I yapısına sahipken kaplama sıcaklığı artırıldığında büyüme morfolojisi ZONE-T (δ -MoN) ve ZONE-II

(γ -Mo₂N) yapısına geçmektedir. Bu değişim Thornton ZONE modeliyle uyum içindedir.

6. Kaplamaların yönlenmesinin tek düzlemde kuvvetlenmesiyle kolonsal büyüme teşvik edilmektedir. Kolonsal büyümeyle beraber kaplama yüzeyinde bal peteğine benzer tanelerin içerisinde çok küçük boyutlu alt tanelerin oluştuğu bir yapı gözlenmektedir. Kaplamalardaki kolonların yoğunluğu ve tanelerin irilikleri yüzeyden alt malzemeye ulaşan hataların (porozite) yoğunluğunu etkilemektedir. Literatürde Mo-N kaplamaların yapı-porozite ilişkisine ait bir çalışma bulunmamaktadır.
7. δ -MoN fazının sertliği 5085 ± 198 kg/mm² olup en sert Mo-N fazıdır. γ -Mo₂N fazı ise δ -MoN fazından daha yumuşak ve 3372 ± 100 kg/mm² sertliğe sahiptir. Karışık fazlı kaplamalarda δ -MoN fazı oranının artmasıyla kaplama sertliği de beraberinde yaklaşık 4750 kg/mm² değerine kadar artmaktadır. Elde edilmiş bu sertlik değerleri literatürde bulunmuş sertliklerden daha yüksek değerlere sahiptir.
8. Kaplamaların elastisite modülü δ -MoN fazına doğru yaklaşık olarak 347 GPa'dan 451 GPa'a kadar bir artış göstermektedir. Kaplamaların sertlik ve elastisite modülleri faz oranları ile ilgili olup, fazların üretildiği sıcaklığın kaplama sertliği ve elastisite modülü üzerine bir etkisi bulunmamaktadır.
9. Sadece bias voltajının değiştirilmesiyle çok katmanlı (veya süperlatis) kaplamaların yapılabilmesi kaplama prosesi açısından büyük kolaylık getirmektedir. Orjinal sayılacak bu yöntem önemli bir uygulama potansiyeline sahip olması açısından önemlidir.
10. Nanometre mertebelerinde katman kalınlığına sahip δ -MoN/ γ -Mo₂N çok katlı kaplamalarında 5679 ± 364 kg/mm² gibi en sert δ -MoN kaplamasından daha yüksek sertlik değerleri elde edilebilmektedir. Bu, ince katmanların üst üste sıralanmasıyla oluşabilecek bir süperlatis oluşumunun işareti olabilir.
11. Yüksek sertliğine rağmen çizik deneylerinde yüzeyden pul pul atmalara rastlanmamaktadır. Çizik izi boyunca 8 N kritik yükünden itibaren çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklar basma ve çekme yönünde oluşan karışık bir çatlak paterni görünümü sergilemektedir ve tüm Mo-N kaplamaları benzer çatlak paternine sahiptir. Tüm Mo-N kaplamalarda çatlaklar artan yükleme koşullarında genişlemesine rağmen, çizik izi içerisinde ve çizik kenarında 80 N yükde dahi kaplamalar yüzeyden atmamıştır ($L_c > 80N$). Çok yüksek sertliğe sahip seramik

kaplamalar arasında, sadece Mo-N kaplamalar bu şekilde iyi bir yapışma özelliği sergilemektedir.

12. Çok katlı kaplamalarda çatlak paterni tek katmanlı Mo-N kaplamalarinkine benzerdir. Bununla beraber, belirli bir yükten sonra(60-80 N arası) normal yük 80 N'na ulaşmadan tabana ulaşmaktadır.
13. Kolonsal yapılı kaplamalarda, çizme işlemi sırasında normal kuvvetin etkisiyle kolonların birbirlerinden ayrılması çatlak oluşumuna neden olabilmektedir. Çatlakların genişlemesiyle beraber kaplamaların yüzeyden atması kolonların birbirlerinden ayrılması şeklinde olabilmektedir. Bu bulgular, sadece Mo-N değil diğer tüm kolonsal yapıya sahip kaplamaların çatlak oluşumu ve yüzeyden ayrılması mekanizmasına ışık tutabilir.
14. δ -MoN, γ -Mo₂N ve karışık fazları içeren kaplamalar Al₂O₃ topa karşı yüzey pürüzlülüğünde düzelme haricinde herhangi bir aşınma göstermemektedir. Aşınma izleri içerisinde artan yükleme koşuluyla beraber artan oksit kalınlıları bulunmaktadır. Bu oksitler kaplamaların tribolojik özelliklerini kontrol etmektedir.
15. Kaplama yüzeylerinde aşınma izleri ölçülecek boyutlara ulaşamamıştır. Bununla beraber, alümina toparın aşınması en yüksek, yüksek sıcaklıkta üretilmiş karışık fazlı kaplamalar için yaklaşık olarak 4×10^{-8} mm³/Nm civarında ölçülmüştür. Diğer taraftan, düşük sıcaklık δ -MoN fazına karşı sürtünen alümina topun aşınma oranı ise yaklaşık 1×10^{-9} mm³/Nm civarında oldukça düşük bir değerdedir. Çok katlı Mo-N kaplamalar, sertlikleri çok yüksek olmasına rağmen Al₂O₃ topu düşük sıcaklık Mo-N kaplamalarına yakın oranlarda aşındırmıştır ve aşınma oranları yaklaşık olarak $1-7 \times 10^{-9}$ mm³/Nm civarındadır.
16. Düşük sıcaklık Mo-N kaplamalarının aşınma oranları yüksek sıcaklıkta üretilen Mo-N kaplamalara karşı sürtünen alümina toparın aşınma oranlarıyla karşılaştırıldığında düşük sıcaklık kaplamalarının 7 kat daha düşük aşınmaya neden olduğu görülmektedir. Uygulamada oldukça yaygın kullanılan TiN kaplamalara karşı sürtünen alümina toparın aşınma oranları düşük sıcaklık Mo-N kaplamalarinkinden yaklaşık 14 kat daha fazladır.
17. Tek katlı Mo-N kaplamaların sürtünme katsayıları 1 km'nin sonunda yaklaşık 0.4 civarına gelmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Bhushan, B. and Gupta, B.K., 1991. Handbook of Tribology - Materials, Coatings, and Surface Treatments, McGraw-Hill Inc., New York.
- [2] Mudholkar, M.S. and Thompson, L.T., 1995. Control of Composition and Structure for Molybdenum Nitride Films Synthesized Using Ion Beam Assisted Deposition, *J. Appl. Phys.*, **77**(10), 5138-43.
- [3] Fujimoto, F., Nakane, Y., Satou, M., Komori, F., Ogata, K. and Andoh Y., 1987. Formation of Molybdenum Nitride Films by Ion Beam and Vapor Deposition Method, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B19/20**, 791-796.
- [4] Ihara, H., Kimura, Y., Senzaki, K., Kezuka, H. and Hirabayashi, M., 1985. Electronic Structures of B1-MoN, fcc Mo₂N, and Hexagonal MoN, *Physical Review B*, **31**(5), 3177-3178.
- [5] Papaconstantopoulos, D.C. and Pickett, W.E., 1985. Effects of Disorder on High-Temperature Superconductivity in Cubic MoN, *Physical Review B*, **31**(11), 7093-7097.
- [6] Ürgen, M., Eryılmaz, O.L., Çakır, A.F., Kayalı, E.S., Nilüfer, B. and Işık, Y., 1997. Characterization of Molybdenum Nitride Coatings Produced by arc-PVD Technique, *Surf. and Coat. Technol.*, **94/95**, 501-506.
- [7] Valli, J., Mäkelä, U. and Hentzeli, H.T.G., 1986. Tribological Properties of MoN_x Coatings in Contact with Copper, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**(6), 2850-2854.
- [8] Li, S. and Lee, J.S., 1998. Molybdenum Nitride and Carbide Prepared from Heteropolyacid: III. Hydrodesulfurization of Benzothiophene, *Journal of Catalysis*, **178**, 119-136.
- [9] Li, S. and Lee, J.S., 1998. Molybdenum Nitride and Carbide Prepared from Heteropolyacid: II. Hydrodenitrogenation of Indole, *Journal of Catalysis*, **173**, 134-144.
- [10] Yang, S., Li, Y., Ji, C., Li, C., and Xin, Q., 1998. Temperature-Programmed Desorption of CO and NO over γ -Mo₂N, *Journal of Catalysis*, **174**, 34-42.
- [11] Ramanathan, S., Yu, C.C. and Oyama, T.S., 1998. New Catalysts for Hydroprocessing: Bimetallic Oxynitrides: II. Reactivity Studies, *Journal of Catalysis*, **173**, 10-16.

- [12] Anitha, V.P., Vitta, S. and Major, S., 1994. Structure and Properties of Reactively Sputtered γ -Mo₂N Hard Coatings, *Thin Solid Films*, **245**, 1-3.
- [13] Anitha V.P., Bhattacharya A., Patil G.N., Major S., 1993. Study of Sputtered Molybdenum Nitride as a Diffusion Barrier, *Thin Solid Films*, **236**, 306-310.
- [14] Park, J.W., Jeon, S.R., Lee, J.S. and Lee, J.Y., 1994. Characterization of Tantalum Oxide Thin Film and its Electrodes for DRAM's Capacitor Application, *Proceedings of Materials Research Society Symposium on Evolution of Thin Film and Surface Structure and Morphology*, **355**, pp. 483-487, Massachusetts-USA.
- [15] Park, J.W. and Lee, J.Y., 1995. Diffusion Barrier Property of Sputtered Molybdenum Nitride Films for DRAM Copper Metallization, *Proceedings of Materials Research Society Symposium on Polycrystalline Thin Films: Structure, Texture, Properties, and Applications II*, **403**, 687-692, Massachusetts-USA.
- [16] Roberson, S.L., Finello, D. and Davis, R.F., 1998. Synthesis of Low Oxygen Concentration Molybdenum Nitride Films, *Materials Science and Engineering A*, **A248**, 198-205.
- [17] Choi, J.G., Choi, D. and Thompson T., 1992. Preparation of Molybdenum Nitride Thin Films by N⁺ ion Implantation, *J. Mater. Res.*, **7**(2), 374-378.
- [18] Donovan, E.P., Hubler, G.K., Mudholkar, M.S. and Thompson, L.T., 1994. Ion-Beam-Assisted Deposition of Molybdenum Nitride Films, *Surf. and Coat. Technol.*, **66**, 499-504.
- [19] Maoujoud, M., Binst, L., Delcambe, P., Offergeld-Jardinier, M. and Bouillon, F., 1992. Deposition Parameters Effects on The Composition and The Crystalline State of Reactively Sputtered Molybdenum Nitride, *Surf. Coat. Technol.*, **52**, 179-185.
- [20] Anitha, V.P., Major, S., Chandrashekharam, D. and Bhatnagar, M., 1996. Deposition of Molybdenum Nitride Thin Films by r.f. Reactive Magnetron Sputtering, *Surf. and Coat. Technol.*, **79**, 50-54.
- [21] Rudnik, P.J., Graham, M.E. and Sproul, W.D., 1991. High Rate Reactive Sputtering of MoN_x Coatings, *Surf. and Coat. Technol.*, **49**, 293-297.
- [22] Perry, A.J., Baouchi, A.W., Petersen, J.H. and Pozder, S.D., 1992. Crystal Structure of Molybdenum Nitride Films Made by Reactive Cathodic Arc Evaporation, *Surf. and Coat. Technol.*, **54/55**, 261-265.

- [23] Andreev, A.A., Bulatova, L.V., Bulatov, A.S., Kartmazov, G.N., Kostritsa, T.V. and Romanov, A.A., 1981. Structure of High-Hardness Coatings Based on Molybdenum Obtained by Condensing The Plasma of A Vacuum-Arc Discharge, *Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov*, **5**, 33-35.
- [24] Aksenov, I.I., Bren, V.G., Padalka, V.G. and Khoroshikh, V.M., 1983. Special Features in The Synthesis of Nitrides on Condensation of Metal Plasma, *Khimiya Vysokikh Energii*, **17**(3), 263-265.
- [25] Roberson, S.L., Finello, D. and Davis, R.F., 1998. Growth of Mo_xN Films via Chemical Vapor Deposition of MoCl_5 and NH_3 , *Surf. and Coat. Technol.*, **102**, 256-259.
- [26] Nakajima, T. and Shirasaki, T., 1997. Chemical Vapor Deposition of Tungsten Carbide, Molybdenum Carbide Nitride, and Molybdenum Nitride Films, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(6), 2096-2100.
- [27] Demczyk, B.G., Choi, F.G. and Thompson, L.T., 1994. Surface Structure and Composition of High-Surface-Area Molybdenum Nitrides, *Applied Surface Science*, **78**, 63-69.
- [28] Roberts, K.L. and Markel, E.J., 1994. Generation of Mo_2N Nanoparticles from Topotactic Mo_2N Crystallites, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4083-4086.
- [29] Nilüfer, İ.B., 1998. Molibden Nitrür Kaplamaların Aşınma Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [30] Jehn, H.A., Kim, J.H. and Hofmann, S., 1988. Composition and Properties of Transition Metal Nitride Thin Films (ZrN_x , NbN_x , MoN_x), *Surf. and Coat. Technol.*, **36**, 715-727.
- [31] Kittel, C., 1959. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [32] Hong, H.S. and Winer, W.O., 1989. A Tribological Study of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in Sliding Contact, in *Proceedings of Materials Research Society Symposium*, **140**, 301-308, Massachusetts-USA.
- [33] Kester, D.J. and Messier, R., 1992. Phase-Control of Cubic Boron-Nitride Thin-Films, *J. Appl. Phys.*, **72**(2), 504-513.
- [34] Targove, J.D. and Macleod, H.A., 1988. Verification of Momentum-Transfer as The Dominant Densifying Mechanism in Ion-Assisted Deposition, *Appl. Opt.*, **27**(18), 3779-3781.
- [35] Windischmann, H., 1991. Intrinsic Stress in Sputtered Thin-Films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(4), 2431-2436.
- [36] Windischmann, H., 1987. An Intrinsic Stress Scaling Law for Polycrystalline Thin Films Prepared by Ion-Beam Sputtering, *J. Appl. Phys.*, **62**(5), 1800-1807.

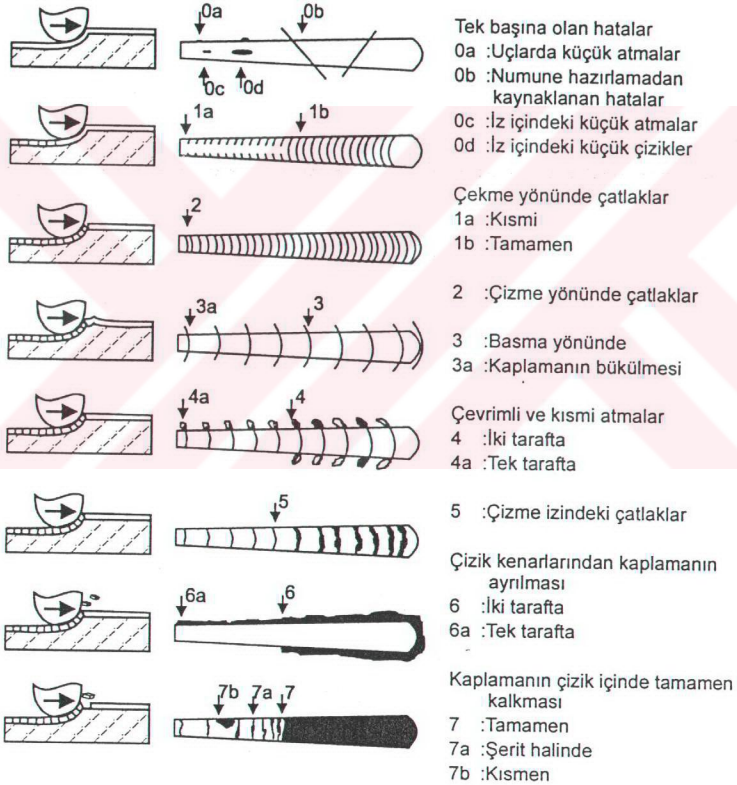
- [37] **McKenzie, D.R.**, 1993. Generation and Applications of Compressive Stress-Induced by Low-Energy Ion-Beam Bombardment, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**(5), 1928-1935.
- [38] **Holmberg, K. and Matthews, A.**, 1994. *Coatings Tribology - Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Tribology Series 28, Ed. Dowson, D. Elsevier Science B.V., Amsterdam-Netherlands.
- [39] **Bradley, R.M., Harper, J.M.E. and Smith, D.A.**, 1986. Theory of Thin-Film Orientation by Ion Bombardment During Deposition, *J. Appl. Phys.*, **60**(12), 4160-4164.
- [40] **Barna, P.B. and Adamik, M.**, 1997. Formation and Characterization of The Structure of Surface Coatings, in *Protective Coatings and Thin Films, Synthesis, Characterization and Applications*, Eds. Pauleau, Y & Barna P.B., NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- [41] **Lunarska E.**, 1997. Corrosion Resistance of TiN and MoN Coated Grey Cast Iron in Acid Solutions, *Metals and Corrosion*, **48**, 101-109.
- [42] **Smith, D.A.**, 1995. *Thin-Film Deposition - Principles & Practice*, McGraw-Hill Inc., New York.
- [43] **Holleck, H. and Schier, V.**, 1995. Multilayer PVD Coatings for Wear Protection, *Surf. and Coat. Technol.*, **76-77**, 328-336.
- [44] **Kazmanlı, M.K., Rother, B., Ürgen, M. and Mitterer, C.**, 1998. Identification of Cracks Generated by Indentation Experiments in Hard-Coating Systems, *Surf. and Coat. Technol.*, **107**, 65-75.
- [45] **Cullity, B.D.**, 1967. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts-USA.
- [46] **Chu, X. and Barnett, S. A.**, 1995. Model of Superlattice Yield Stress and Hardness Enhancements, *J. Appl. Phys.*, **77**(9), 4403-4411.
- [47] **Mirkarimi, P.B., Shinn M., Barnett, S.A., Kumar, S. and Grimsditch, M.**, 1992. Elastic Properties of $\text{TiN}(\text{V}_x\text{Nb}_{1-x})\text{N}$ Superlattice Measured by Brillouin Scattering, *J. Appl. Phys.*, **71**(10), 4955-4958.
- [48] **Shinn M. and Barnett, S.A.**, 1994. Effect of Superlattice Layer Elastic-Moduli on Hardness, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1), 61-63.
- [49] **Mirkarimi, P.B., Barnett, S.A., Hurbbard, K.M., Jervis, T.R. and Hultman, L.**, 1994. Structure and Mechanical-Properties of Epitaxial $\text{TiN}(\text{V}_{0.3}\text{Nb}_{0.7})\text{N}$ (100) Superlattices, *J. Mater. Res.*, **9**(6), 1456-1467.
- [50] **Chu, X., Wong, M.S., Sproul, W.D. and Barnett, S.A.**, 1993. Mechanical Properties and Microstructures of Polycrystalline Ceramic/Metal Superlattices: TiN/Ni and $\text{TiN}/\text{Ni}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}$, *Surf. Coat. Technol.*, **61**(1-3), 251-256.

- [51] Krzanowski, J.E., 1991. The Effect of Composition Profile Shape on the Strength of Metallic Multilayer Structures, *Scr. Metall. Mater.*, **25**(6), 1465-1470.
- [52] Madan, A., Wang, Y.Y., Barnet, S.A., Engström, C., Ljungcrantz, H., Hultman, L. and Grimsditch, M., 1998. Enhanced mechanical hardness in epitaxial nonisostuctural Mo/NbN and W/NbN Superlattices, *J. Appl. Phys.*, **84**(2), 776-785.
- [53] Pohl, J., Christensen, Huljic, D., Köhler, J., Malang, E.U., Albrecht, M. and Bucher, E., 1997. Comparison of The X-Ray Diffraction Patterns of Epitaxial V/ δ -Mn, Cr/ δ -Mn, and Fe/ δ -Mn Superlattices on Ge(001), *J. Appl. Phys.*, **81**(1), 169-174.
- [54] Fullerton, E.E., Schuller, I.K., Vanderstraeten, H. and Bruynseraede, Y., 1992. Structural Refinement of Superlattices From X-Ray Diffraction, *Physcal Review B*, **45**(16), 9292-9310.
- [55] Hultman, L., Shinn, M. and Barnett, S.A., 1992. Growth, Structure, and Microhardness of Epitaxial TiN/NbN Superlattices, *J. Mater. Res.*, **7**(4), 901-911.
- [56] Sproul W.D., 1996. Physical Vapor Deposition Tool Coatings, *Surf. and Coat. Technol.*, **81**, 1-7.
- [57] Nordin, M., Larsson, M. and Hogmark, S., 1998. Mechanical and Tribological Properties of Multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on Cemented Carbide, *Surf. and Coat. Technol.*, **106**, 234-241.
- [58] Chu, X., Wong, M.S., Sproul, W.D. and Barnett, S.A., 1993. Mechanical Properties and Microstructures of Polycrystalline Ceramic/Metal Superlattices: TiN/Ni and TiN/Ni_{0.9}Cr_{0.1}, *Surf. and Coat. Technol.*, **61**, 251-256.
- [59] Press, H.W., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T., 1988. Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge.
- [60] Brundle, C.R., Evans, Jr.C. A. and Wilson S., 1992. *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, Boston.
- [61] Nicholson, E.D. and Field, J.E., 1994. The Mechanical and Thermal Properties of Thin Films, *J. Hard Mater.*, **5**(3), 89-132.
- [62] Engel, P.A. and Yang Q., 1997. General Microhardness Indentation Theory for Multilayer Contacts, *J. Tribology*, **119**, 1-7.
- [63] Ohring, M., 1992. *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., New York.
- [64] Rother, B. and Jehn, H.A., 1996. Coating and Interface Characterization by Depth-Sensing Indentation Experiments, *Surf. Coat. Technol.*, **85**, 183-188.
- [65] Sander, M., 1989. *A Practical Guide to the Assessment of Surface Texture*, Feinprüf Perthen GmbH, Göttingen-Germany.

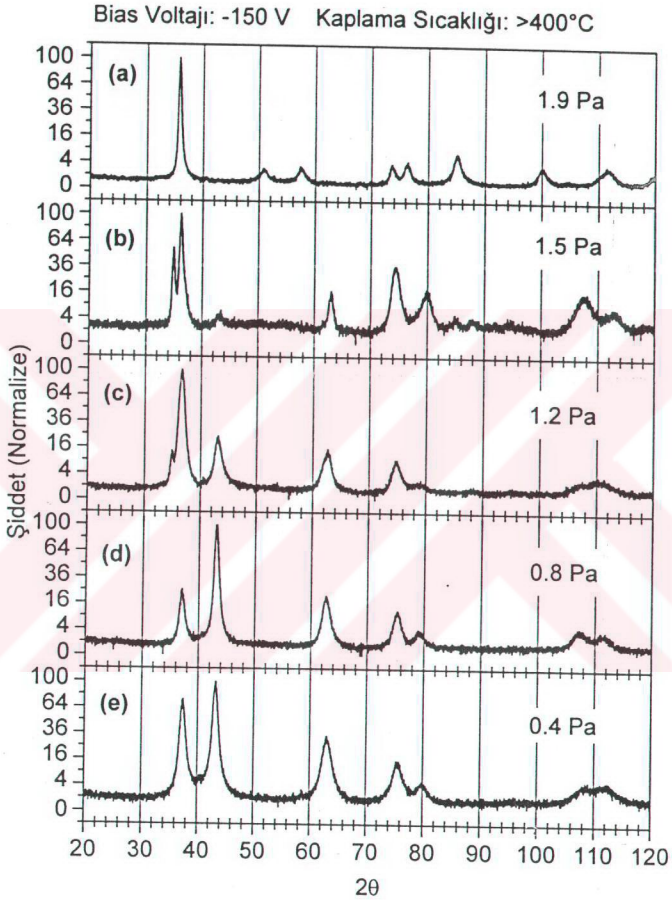
- [66] **Ürger, M., Çakır, A.F., Enlalmaz, O.L. and Mitterer C.**, 1995. Corrosion of Zirconium Bride and Zirconium Boron Nitride Coated Steels, *Surf. Coat. Technol.*, **71**, 60-66.
- [67] **Notter, I.M. and Gabe, D.R.**, 1992., *Corrosi. Rev.*, **10**, 217.
- [68] **Ürger, M.**, 1992. A Modified Version of Nielsen's Decoration Technique, *Corrosion Science*, **33(7)**, 1179-1181.
- [69] **Burnett, Rickerby**, 1987., *Thin Solid Films*, **154**, 403-416.
- [70] **Ruff A.W.**, 1992. Wear Measurement, in *ASM Handbook: Friction, Lubrication, and Wear Technology*, **18**, pp. 362-369, ASM International.
- [71] **Franklin, S.E. and Beuger, J.**, 1992. A comparison of The Tribological Behaviour of Several Wear-Resistant Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **54/55**, 459-465.
- [72] **Sinnott, M.J.**, 1963. *The Solid State for Engineers*, John Wiley&Sons Inc., NewYork.
- [73] **Martin, P.J., Bendavid, A. and Kinder, T.J.**, 1996. Control of Film Properties During Filtered Arc Deposition, *Surf. and Coat. Technol.*, **81**, 36-41.
- [74] **Engel, P., Schwarz, G. and Wolf, G.K.**, 1999. Characterization of Chromium Nitride Films Prepared by Ion-Beam-Assisted Deposition., *Surf. Coat. Technol.*, **112**, 286-290.
- [75] **Odén, M., Ericsson, C., Håkansson, G. and Ljungcrantz, H.**, 1999. Microstructure and Mechanical Behavior of Arc-Evaporated Cr-N Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **114**, 39-51.
- [76] **Sue, J.A.**, 1993. Development of Arc-Evaporation of Non-Stoichiometric Titanium Nitride Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **61**, 115-120.
- [77] **Bertrand, G., Savall, C. and Meunier C.**, 1997. Properties of Reaktivly RF Magnetron-Sputtered Chromium Nitride Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, **96**, 323-329.
- [78] **Akkaş, O.**, 1998. TiN Kaplama Parametrelerinin, Aşınma Davranışı Üzerindeki Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

EKLER

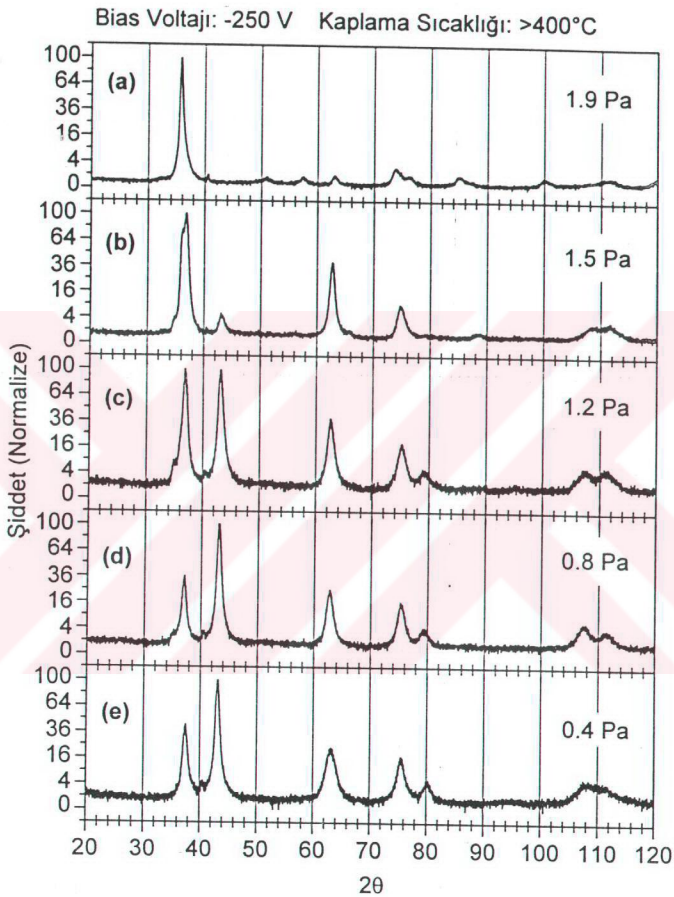
Ek - A : Şekiller



Şekil A.1 Çizik testinde ortaya çıkan değişik standart çatlak paternleri[69].

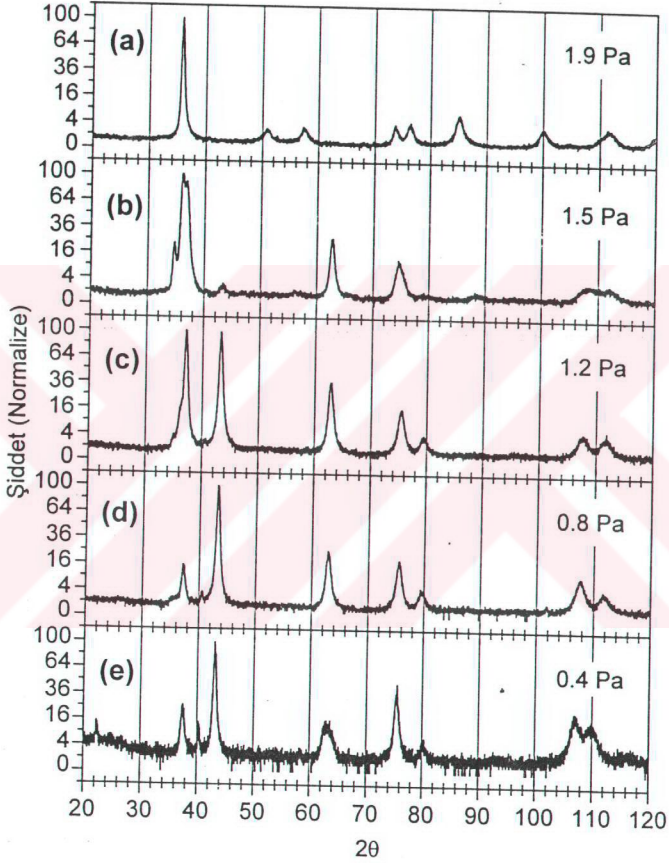


Şekil A.2 Bias voltajının -150 V olduğu koşulda (a) 1.9 Pa, (b) 1.5 Pa, (c) 1.2 Pa, (d) 0.8 Pa ve (e) 0.4 Pa azot basınçlarında yapılan kaplamalara ait x-ışınları paternleri.



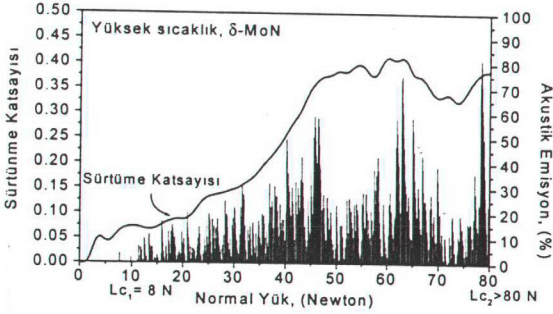
Şekil A.3 Bias voltajının -250 V olduğu koşulda (a) 1.9 Pa, (b) 1.5 Pa, (c) 1.2 Pa, (d) 0.8 Pa ve (e) 0.4 Pa azot basınçlarında yapılan kaplamalara ait x-ışınları paternleri.

Bias Voltajı: -350 V Kaplama Sıcaklığı: >400°C

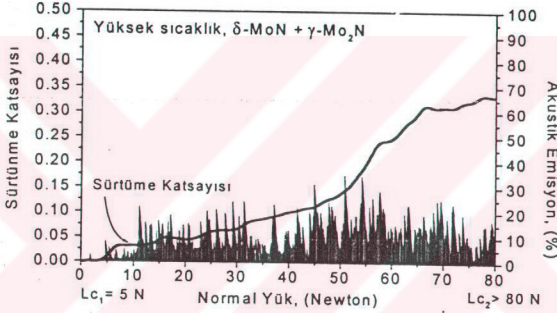


Şekil A.4

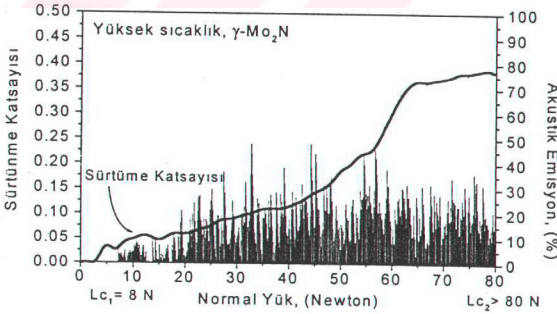
Bias voltajının -350 V olduğu koşulda (a) 1.9 Pa, (b) 1.5 Pa, (c) 1.2 Pa, (d) 0.8 Pa ve (e) 0.4 Pa azot basınçlarında yapılan kaplamalara ait x-ışınları paternleri.



(a)

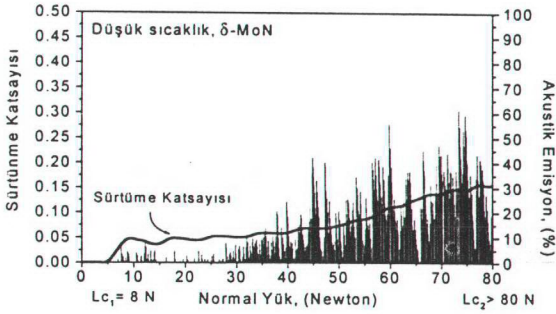


(b)

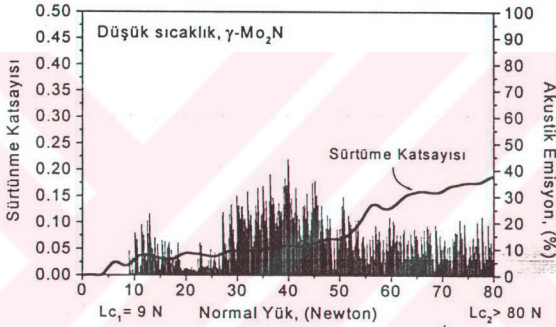


(c)

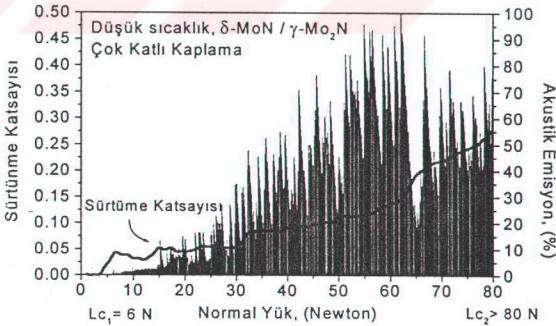
Şekil A.5 Yüksek sıcaklık (a) δ -MoN (b) δ -MoN + γ -Mo₂N ve (c) γ -Mo₂N kaplamalarına ait çizik test sonuçları.



(a)



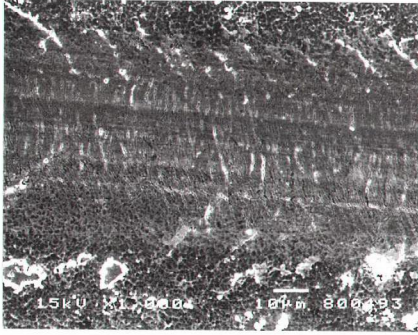
(b)



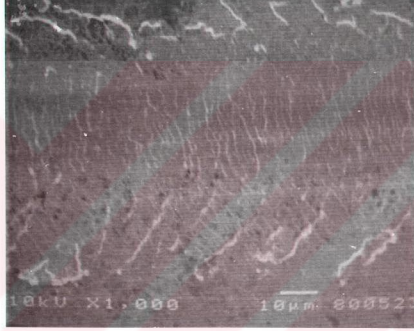
(c)

Şekil A.6 - Düşük sıcaklık (a) δ -MoN, (b) γ -Mo₂N ve (c) çok katlı δ -MoN / γ -Mo₂N kaplamalarına ait çizik test sonuçları.

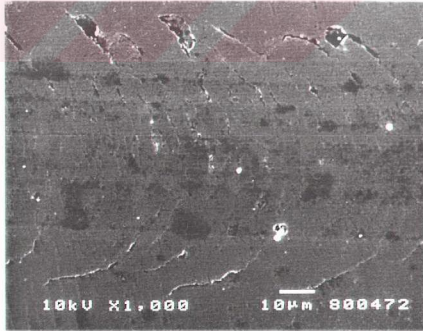
(a)



(b)

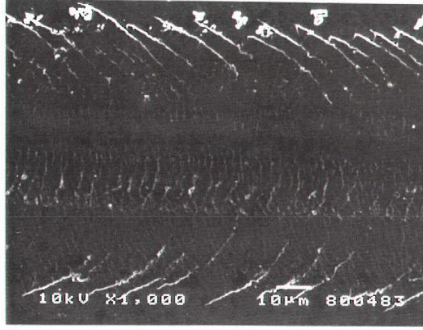


(c)

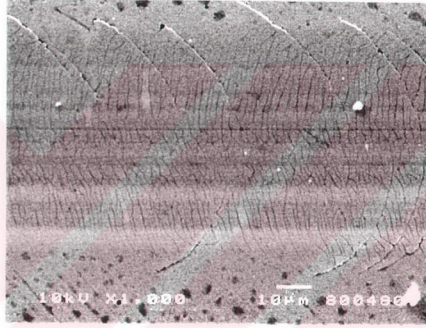


Şekil A.7 Yüksek sıcaklık (a) δ -MoN (b) δ -MoN + γ -Mo₂N ve (c) γ -Mo₂N kaplamalarına ait çizik izlerinin çatlak paternine ait elektron mikroskobu görüntüleri.

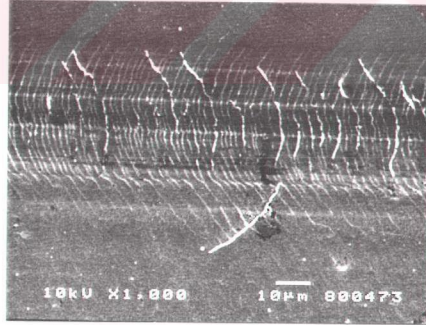
(a)



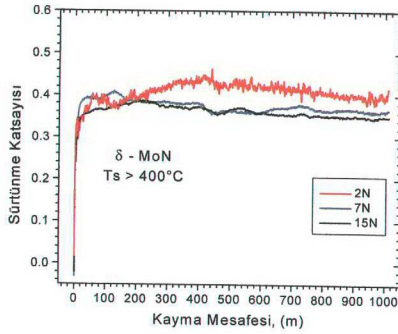
(b)



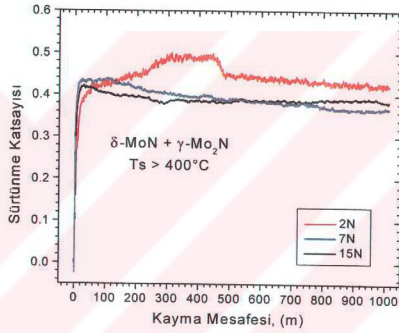
(c)



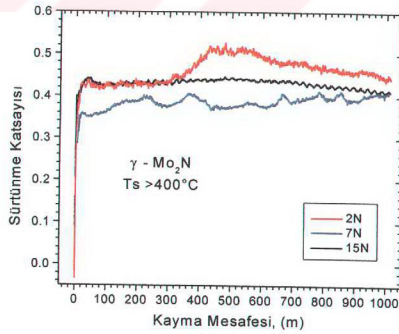
Şekil A.8 Düşük sıcaklık (a) δ -MoN, (b) γ -Mo₂N ve (c) çok katlı δ -MoN / γ -Mo₂N kaplamalarına ait çizik izlerinin çatlak paternine ait elektron mikroskobu görüntüleri.



(a)

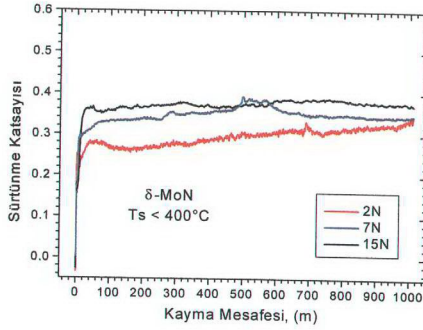


(b)

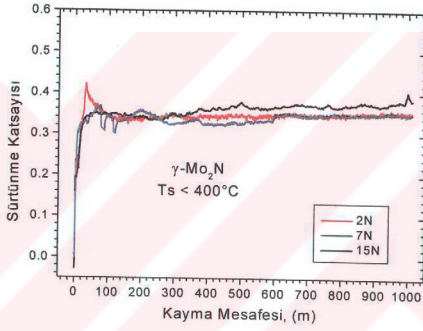


(c)

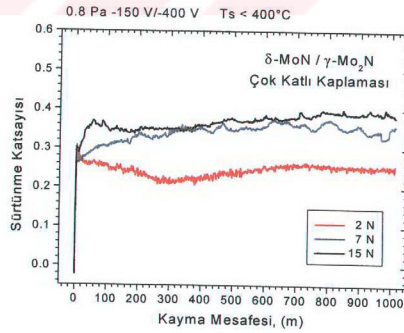
Şekil A.9 Yüksek sıcaklık (a) δ -MoN (b) δ -MoN + γ -Mo₂N ve (c) γ -Mo₂N kaplamalarına ait aşınma deneylerinden elde edilen kayma mesafesine göre sürtünme katsayısı değişimi.



(a)



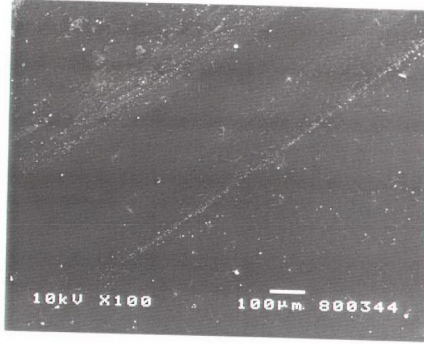
(b)



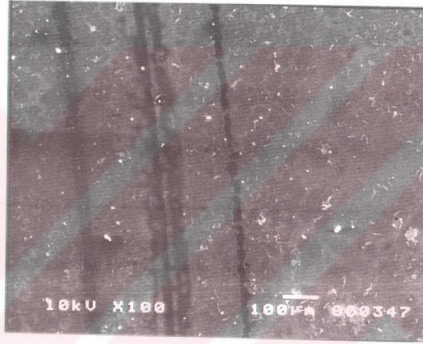
(c)

Şekil A.10 Düşük sıcaklık (a) δ -MoN ve (b) γ -Mo₂N ve (c) çok katlı δ -MoN / γ -Mo₂N kaplamalara ait aşınma deneylerinden elde edilen kayma mesafesine göre sürtünme katsayısı değişimi.

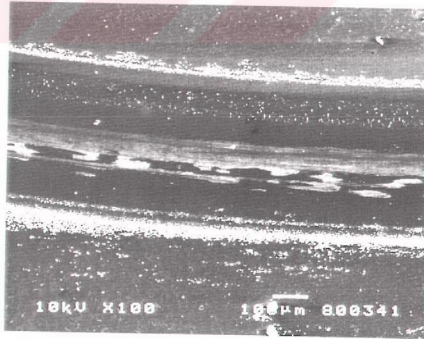
(a)



(b)

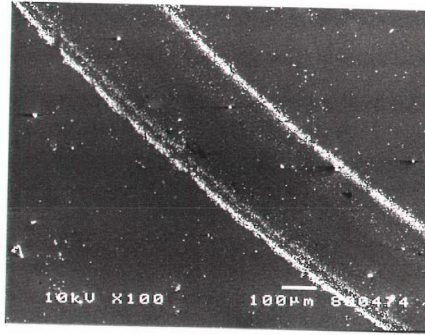


(c)

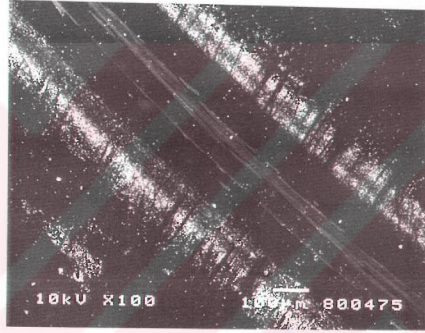


Şekil A.11 Düşük sıcaklık δ -MoN kaplamasına ait (a) 2 N, (b) 7 N ve (c) 15 N yüklerinde yapılmış aşınma izlerinin elektron mikroskobu fotoğrafları.

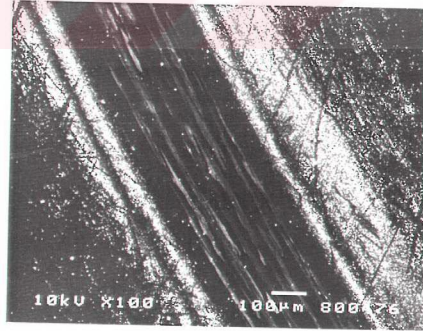
(a)



(b)



(c)



Şekil A.12 Düşük sıcaklık çok katlı δ -MoN / γ -Mo₂N kaplamalara ait (a) 2 N, (b) 7 N ve (c) 15 N yüklerinde yapılmış aşınma izlerinin elektron mikroskobu fotoğrafları.

Ek - B : Tablolar

Tablo B.1 Yüksek sıcaklık kaplamalarına ($T_s > 400^\circ\text{C}$) ait x-ışınları paternlerinin Gauss simülasyonuna göre iterasyonla çözümlenmiş pik verileri.

Faz - (hkl)	Difraksiyon Açısı ($^\circ 2\theta$)	FWHM ($^\circ 2\theta$)	Pik Yüksekliği (Sayım)	Pik Alanı (Sayım.Derece)
$P_{N_2} = 1.9 \text{ Pa, Bias} = -150\text{V}$				
$\delta - (200)$	35.825	0.515	1781	1114
$\delta - (202)$	50.817	1.404	30	51
$\delta - (301)$	57.501	1.439	37	64
$\delta - (222)$	73.671	0.878	57	61
$\delta - (400)$	76.249	1.186	68	97
$\delta - (402)$	85.012	1.317	124	199
$\delta - (224)$	99.985	1.338	51	82
$\delta - (421)$	111.340	2.135	49	128
$P_{N_2} = 1.5 \text{ Pa, Bias} = -150\text{V}$				
$\delta - (111)$	34.882	0.454	263	145
$\delta - (200)$	36.170	0.589	431	309
$\gamma - (111)$	36.768	1.011	80	98
$\gamma - (200)$	43.125	1.378	12	20
$\delta - (202)$	48.519	0.302	3	1
$\delta - (211)$	50.176	1.895	2	5
$\delta - (103)$	53.828	1.564	2	4
$\delta - (301)$	56.695	1.628	3	6
$\gamma - (220)$	62.872	0.873	70	74
$\delta - (222)$	74.297	1.148	170	237
$\gamma - (311)$	74.966	1.645	34	68
$\delta - (204)$	79.357	2.407	43	125
$\gamma - (222)$	79.846	0.629	39	30
$\delta - (402)$	84.753	1.074	10	14
$\delta - (321)$	87.759	1.596	8	15
$\gamma - (331)$	107.488	2.848	64	223
$\gamma - (420)$	112.467	2.663	25	79
$P_{N_2} = 1.2 \text{ Pa, Bias} = -150\text{V}$				
$\delta - (111)$	34.855	0.433	87	46
$\delta - (200)$	36.344	0.809	532	523
$\gamma - (111)$	36.811	0.894	583	633
$\gamma - (200)$	43.113	1.293	190	298
$\gamma - (220)$	62.494	1.511	123	226
$\delta - (222)$	74.417	1.100	45	60
$\gamma - (311)$	74.912	0.854	41	43
$\delta - (400)$	75.581	1.190	16	24
$\delta - (303)$	76.703	5.751	7	47
$\delta - (312)$	77.838	0.652	2	1
$\gamma - (222)$	79.033	2.199	7	20
$\gamma - (331)$	106.752	2.273	9	26
$\gamma - (420)$	110.370	4.633	24	133

Tablo B.1 (Devamı)

Faz - (hkl)	Difraksiyon Açısı ($^{\circ}2\theta$)	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Pik Yüksekliği (Sayım)	Pik Alanı (Sayım.Derece)
$P_{N_2} = 1 \text{ Pa, Bias} = -150V$				
$\delta - (111)$	34.976	0.489	3798	2259
$\delta - (200)$	36.204	0.551	10622	7107
$\gamma - (111)$	36.750	1.591	801	1549
$\gamma - (220)$	63.055	0.749	1506	1371
$\delta - (222)$	74.537	1.344	1151	1880
$\gamma - (222)$	80.014	1.560	320	606
$\delta - (402)$	85.057	1.258	42	64
$\delta - (313)$	88.432	1.315	62	99
$\gamma - (331)$	107.772	2.506	415	1263
$\gamma - (420)$	112.938	2.252	132	360
$P_{N_2} = 0.8 \text{ Pa, Bias} = -150V$				
$\gamma - (111)$	37.032	0.974	190	225
$\gamma - (200)$	43.106	0.885	836	899
$\gamma - (220)$	62.668	1.370	118	280
$\gamma - (311)$	75.254	1.358	94	155
$\gamma - (222)$	79.123	1.825	25	56
$\gamma - (331)$	107.142	2.351	32	92
$\gamma - (420)$	111.222	2.794	22	76
$P_{N_2} = 0.4 \text{ Pa, Bias} = -150V$				
$\gamma - (111)$	37.358	1.012	479	688
$\gamma - (200)$	43.162	1.085	626	826
$\gamma - (220)$	63.019	1.677	210	428
$\gamma - (311)$	75.536	1.769	93	200
$\gamma - (222)$	79.710	2.075	26	65
$\gamma - (331)$	108.017	2.692	20	66
$\gamma - (420)$	111.815	3.938	26	122
$P_{N_2} = 1.9 \text{ Pa, Bias} = -250V$				
$\delta - (111)$	34.840	0.433	583	307
$\delta - (200)$	36.098	0.558	1303	884
$\gamma - (111)$	36.658	1.133	304	418
$\gamma - (220)$	62.877	0.774	177	167
$\delta - (222)$	74.452	1.234	166	249
$\gamma - (222)$	79.604	2.734	25	84
$\delta - (313)$	88.315	0.986	9	10
$\gamma - (331)$	107.685	2.711	54	177
$\gamma - (420)$	112.605	3.652	22	99
$P_{N_2} = 1.5 \text{ Pa, Bias} = -250V$				
$\delta - (111)$	34.374	0.362	31	14
$\delta - (200)$	36.042	0.494	950	570
$\gamma - (111)$	36.774	0.879	1683	1798
$\gamma - (200)$	43.203	1.014	67	82
$\gamma - (220)$	62.659	0.849	675	696
$\delta - (222)$	74.739	0.966	142	167
$\gamma - (311)$	75.514	1.582	28	54
$\delta - (313)$	88.412	1.912	7	17
$\gamma - (331)$	108.220	2.236	27	73
$\gamma - (420)$	111.165	3.391	36	148

Tablo B.1 (Devamı)

Faz - (hkl)	Difraksiyon Açısı ($^{\circ}2\theta$)	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Pik Yüksekliği (Sayım)	Pik Alanı (Sayım.Derece)
$P_{N_2} = 1.2 \text{ Pa, Bias} = -250V$				
$\delta - (111)$	34.940	0.504	30	18
$\delta - (200)$	36.679	1.368	212	353
$\gamma - (111)$	36.898	0.693	486	409
$\gamma - (200)$	43.176	0.961	667	779
$\gamma - (220)$	62.635	1.185	248	358
$\delta - (222)$	75.160	1.381	119	199
$\gamma - (222)$	79.153	2.177	25	65
$\gamma - (400)$	95.198	1.019	3	4
$\gamma - (331)$	107.176	2.373	32	91
$\gamma - (420)$	111.040	3.011	30	111
$P_{N_2} = 0.8 \text{ Pa, Bias} = -250V$				
$\gamma - (111)$	36.987	0.814	330	326
$\gamma - (200)$	43.166	0.815	996	987
$\gamma - (220)$	62.727	1.109	237	319
$\gamma - (311)$	75.309	1.212	153	226
$\gamma - (222)$	79.262	1.599	30	57
$\gamma - (331)$	107.318	2.098	52	132
$\gamma - (420)$	111.238	2.473	29	86
$P_{N_2} = 0.4 \text{ Pa, Bias} = -250V$				
$\gamma - (111)$	37.453	0.906	280	308
$\gamma - (200)$	43.122	0.893	659	716
$\gamma - (220)$	63.158	1.617	158	311
$\gamma - (311)$	75.503	1.372	107	179
$\gamma - (222)$	80.057	1.530	29	54
$\gamma - (331)$	107.807	2.597	22	70
$\gamma - (420)$	110.854	5.540	21	139
$P_{N_2} = 1.9 \text{ Pa, Bias} = -350V$				
$\delta - (111)$	34.759	0.464	180	101
$\delta - (200)$	36.070	0.638	764	592
$\gamma - (111)$	36.969	0.844	1346	1382
$\gamma - (200)$	43.298	0.838	61	62
$\gamma - (220)$	62.801	0.772	347	325
$\delta - (222)$	74.979	1.434	125	218
$\gamma - (222)$	79.628	1.742	6	12
$\delta - (313)$	88.380	1.483	6	11
$\gamma - (331)$	107.820	2.186	29	77
$\gamma - (420)$	111.659	2.854	35	121
$P_{N_2} = 1.5 \text{ Pa, Bias} = -350V$				
$\delta - (111)$	34.712	0.447	254	138
$\delta - (200)$	36.044	0.617	1001	751
$\gamma - (111)$	36.817	0.938	976	1113
$\gamma - (200)$	43.268	0.883	15	16
$\gamma - (220)$	62.720	0.777	317	299
$\delta - (220)$	65.831	1.122	5	7
$\delta - (222)$	74.695	1.301	126	199
$\gamma - (222)$	79.265	1.564	2	4
$\delta - (313)$	88.550	1.578	7	13
$\gamma - (331)$	108.046	2.696	19	94
$\gamma - (420)$	111.659	3.109	23	88

Tablo B.1 (Devamı)

Faz - (hkl)	Difraksiyon Açısı ($^{\circ}2\theta$)	FWHM ($^{\circ}2\theta$)	Pik Yüksekliği (Sayım)	Pik Alanı (Sayım.Derece)
$P_{N_2} = 1.2 \text{ Pa, Bias} = -350\text{V}$				
$\delta - (200)$	36.175	1.019	100	124
$\gamma - (111)$	37.109	0.631	945	724
$\gamma - (200)$	43.251	0.694	918	774
$\gamma - (220)$	62.837	0.847	347	357
$\gamma - (311)$	75.386	1.062	151	195
$\gamma - (222)$	79.431	1.438	29	51
$\gamma - (331)$	107.567	1.800	43	94
$\gamma - (420)$	111.545	2.130	33	86
$P_{N_2} = 0.8 \text{ Pa, Bias} = -350\text{V}$				
$\gamma - (111)$	37.207	0.654	127	101
$\gamma - (200)$	43.230	0.652	924	732
$\gamma - (220)$	62.894	0.873	220	233
$\gamma - (311)$	75.459	0.930	174	196
$\gamma - (222)$	79.541	1.342	32	52
$\gamma - (331)$	107.545	1.572	87	166
$\gamma - (420)$	111.623	1.887	33	75
$P_{N_2} = 0.4 \text{ Pa, Bias} = -350\text{V}$				
$\gamma - (111)$	37.480	0.641	52	40
Mo-(110)	40.320	0.368	21	9
$\gamma - (200)$	43.096	0.622	202	153
$\gamma - (220)$	63.106	1.652	30	60
$\gamma - (311)$	75.396	0.853	84	87
$\gamma - (222)$	80.116	0.826	9	9
$\gamma - (331)$	107.525	1.708	40	84
$\gamma - (420)$	109.761	2.119	29	76

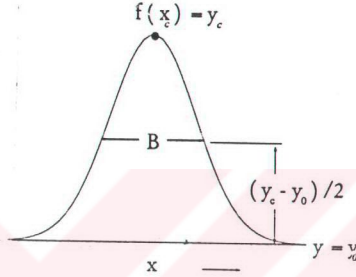
Tablo B.2 Düşük sıcaklık kaplamalarına ($T_s < 400^\circ\text{C}$) ait x-ışınları paternlerinin Gauss simülasyonuna göre iterasyonla çözümlenmiş pik verileri.

Faz - (hkl)	Difraksiyon Açısı ($^\circ 2\theta$)	FWHM ($^\circ 2\theta$)	Pik Yüksekliği (Sayım)	Pik Alanı (Sayım.Derece)
$P_{N_2} = 1 \text{ Pa, Bias} = -150\text{V}$				
$\delta - (200)$	35.835	0.513	515	321
$\gamma - (111)$	36.665	2.162	92	241
$\delta - (202)$	50.631	2.818	5	17
$\delta - (220)$	64.588	1.231	267	399
$\delta - (222)$	73.795	1.075	232	304
$\delta - (400)$	75.729	2.895	17	60
$\delta - (402)$	85.175	1.296	14	21
$\delta - (411)$	92.559	1.264	5	8
$\delta - (224)$	100.181	1.840	85	190
$\delta - (421)$	111.205	2.485	17	52
$P_{N_2} = 1 \text{ Pa, Bias} = -350\text{V}$				
$\gamma - (111)$	36.695	0.564	271	186
$\gamma - (200)$	42.860	0.660	552	443
$\gamma - (220)$	62.130	1.117	143	195
$\gamma - (311)$	74.761	1.137	105	146
$\gamma - (222)$	78.338	1.937	34	80
$\gamma - (331)$	106.189	1.971	64	154
$\gamma - (420)$	110.328	2.696	30	97

Ek - C : Formüller

Ek-C.1 Gauss Simülasyonunda Kullanılan Eğri ve Formüller

X-ışınları difraksiyon piklerinin çözümünde kullanılan GAUSS simülasyonuna ait fonksiyon eşitlik (C-1-1)'de ve modele ait eğri Şekil C.1'de verilmiştir.



Şekil C.1 GAUSS Simülasyonunda kullanılan modele ait fonksiyonun grafiği

$$f(x) = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (C.1-1)$$

Bu fonksiyon içerisinde kullanılan y_0 , geri plan gürültü seviyesi; A, pik alanıdır ve w ise aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$w = \frac{B}{\sqrt{\ln 4}} \quad (C.1-2)$$

Eşitlik (C.1-2)'de kullanılan B, pikin yarı yüksekliğindeki pik genişliğidir (FWHM). Eğer eşitlik (C.1-1)'de x yerine x_c konursa, fonksiyon aşağıdaki hale gelir ve böylece pikin maksimum yüksekliği hesaplanabilir.

$$y_c = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \quad (C.1-3)$$

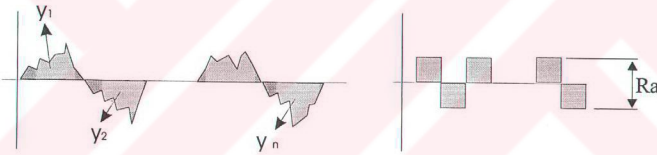
Ek-C.2 Ra, Aritmetik Ortalama Pürüzlülük Değeri (DIN 4768, ISO 4287/1)

Aritmetik ortalama pürüzlülük değeri (R_a); yüzey profilindeki piklerin, profilin ortasından geçen çizgiye göre toplam alanlarına eş değer alana sahip kare dalga şeklindeki bir profilin pikden pike mesafesi şeklinde tanımlanmaktadır ve prensip olarak (C.2-1) eşitliğine göre hesaplanır.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (C.2-1)$$

Ortalama pürüzlülük değeri R_a 'nın formülünde kullanılan l , ölçüm mesafesi; $y(x)$, pürüzlülük profili değişiminin ölçüm mesafesine göre fonksiyonudur. Daha basit anlatımla Şekil C.2'de verilmiş olan şematik profilin R_a değeri (C.2-2) eşitliğindeki gibidir.

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (C.2-2)$$



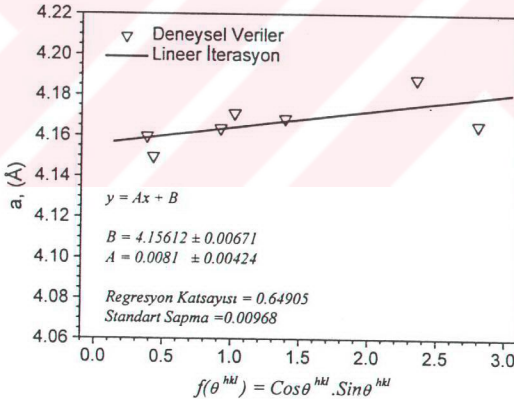
Şekil C.2 Örnek bir profil üzerinde R_a değerinin şematik olarak gösterilmesi.

Ek - D : Hesaplama Örnekleri

Ek-D.1 Cohen-Wagner Grafik Yöntemi

Kübik kristal yapılarında Cohen-Wagner prosedürüyle yapılan latis parametreleri hesaplamalarına bir örnek olması için 0.4 azot basıncı, -150 V bias voltajında ve yüksek sıcaklık kaplama koşullarında üretilen kübik $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ kaplamasının Tablo B.1'de verilen GAUSS simülasyonu ile çözümlenmiş x-ışını difraksiyon pikleri kullanılmıştır. Bu veriler, eşitlik(6-1)'de verilen bağıntılar kullanılarak gerekli değişkenler hesaplanmış ve sonuçlar Tablo D.1'de verilmiştir.

Tablo D.1'de hesaplanan $f(\theta^{hkl}) = \cos\theta^{hkl} \cdot \sin\theta^{hkl}$ ve "a" değerleri lineer iterasyon prosedürleri kullanılarak $f(\theta^{hkl}) = 0$ koşulunu gerçekleyen "a" değeri hesaplanır. Şekil D.1'de hesaplama sonuçları ve lineer iterasyon verileri " $f(\theta^{hkl}) = \cos\theta^{hkl} \cdot \sin\theta^{hkl} - a$ " eksenlerinde çizilmiştir. İterasyon sonucunda latis parametresi, "a", 4.156 ± 0.00671 Å olarak hesaplanmıştır.



Şekil D.1 Cohen-Wagners grafik yönteminde kullanılan " $f(\theta^{hkl}) = \cos\theta^{hkl} \cdot \sin\theta^{hkl} - a$ " grafiği.

Tablo D.1 Kübik kristal yapılı yüksek sıcaklık γ -Mo₂N kaplamasının (0.4 Pa azot basıncı, -150 V bias voltajı) latis parametrelerinin hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

hkl	2 θ (Derece)	d (Å)	a (Å)	$f(\theta^{hkl}) = \cos\theta^{hkl} \cdot \sin\theta^{hkl}$
111	37.358	2.405	4.166	2.802
200	43.162	2.094	4.188	2.350
220	63.019	1.473	4.169	1.390
311	75.536	1.257	4.171	1.020
222	79.710	1.201	4.164	0.919
331	108.017	0.952	4.150	0.426
420	111.815	0.930	4.160	0.379

Ek-D.2 Cohen Prosedürü

Hegzagonal kristal yapılarında Cohen prosedürüyle yapılan latis parametreleri hesaplamalarına bir örnek olması için 1.9 Pa azot basıncı, -150 V bias voltajında ve yüksek sıcaklık kaplama koşullarında üretilen hegzagonal δ -MoN kaplamasının Tablo B.1'de verilen GAUSS simülasyonu ile çözümlenmiş x-ışını difraksiyon pikleri kullanılmıştır. Bu veriler, eşitlik(6-1)'de ve Tablo 6.1'de verilen bağıntılar kullanılarak gerekli değişkenler hesaplanmış ve sonuçlar Tablo D.2'de verilmiştir.

Tablo D.2 Hegzagonal kristal yapılı yüksek sıcaklık δ -MoN kaplamasının (1.9 Pa azot basıncı, -150 V bias voltajı) latis parametrelerinin hesaplanması için gerekli değişkenlerin hesap tablosu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

hkl	2θ (°)	α	α^2	γ	γ^2	δ	δ^2	$\alpha \cdot \gamma$	$\alpha \cdot \delta$	$\gamma \cdot \delta$	$\sin^4 \theta \cdot \alpha$	$\sin^4 \theta \cdot \gamma$	$\sin^4 \theta \cdot \delta$
200	35.825	4	16	0	0	2.9438	8.665	0	11.775	0	0.378	0	0.278
202	50.817	4	16	4	16	1.9016	3.615	16	7.606	7.606	0.736	0.736	0.350
301	57.501	9	81	1	1	1.598	2.553	9	14.382	1.598	2.082	0.231	0.369
222	73.671	12	144	4	16	1.0685	1.141	48	12.822	4.273	4.313	1.437	0.384
400	76.249	16	256	0	0	1.0024	1.004	0	16.038	0	6.098	0	0.382
402	85.012	16	256	4	16	0.8044	0.646	64	12.870	3.217	7.304	1.826	0.367
224	99.985	12	144	16	256	0.5396	0.291	192	6.475	8.633	7.040	9.387	0.316
Toplam		73	913	29	305	9.8582	17.920	329	81.968	25.329	27.953	13.619	2.448

Tablo D.2'deki sonuçlar eşitlik (6-2)'de yerine konunca aşağıdaki üç bilinmeyenli denklemler elde edilmiştir.

$$\eta 913 + \varphi 329 + D 81.968 = 27.953$$

$$\eta 329 + \varphi 305 + D 25.329 = 13.619 \quad (D.2-1)$$

$$\eta 81.968 + \varphi 25.329 + D 17.920 = 2.448$$

Eşitlik (D.2-1), en küçük kareler yöntemi kullanılarak çözüldüğünde elde edilen η (0.02359) ve φ (0.01906) değişkenleri Tablo 6.1'deki bağıntılarda yerine konarak latis parametreleri ($a = 5.791 \text{ \AA}$) ve ($c = 5.580 \text{ \AA}$) hesaplanmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

M. Kürşat KAZMANLI, 1 Temmuz 1968 yılında Malatya'da doğdu. İlk, orta ve Lise eğitimini İstanbul'da tamamlamasının ardından 1986 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümüne girdi. Lisans programını Şubat 1991'de tamamladıktan sonra aynı yıl, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği anabilim dalı, Malzeme Programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Yüksek lisans eğitiminin başlarında Kiraz Bilgisayar Ltd. Şti. 'de yetkili "Microsoft Programları Eğitmeni" olarak çalışmaya başladı. Şubat 1993 tarihinde İTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak işe başladı. Yüksek lisans eğitimi Şubat 1994'de tamamlayarak, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği anabilim dalı, Malzeme Programında Doktora eğitimine başladı. Ekim-Aralık 1996 tarihlerinde "NATO-TU PVD Coatings" projesi çerçevesinde kısa dönemli eğitim almak üzere FEM, Schweabish Gmünd - Almanya'ya gitti. Halen İTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.