

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

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

**DOKTORA TEZİ**  
**Y. Müh. Osman Levent ERYILMAZ**  
**(506962006)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Ekim 2001**  
**Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Şubat 2002**

**Tez Danışmanı :**  
**Diğer Jüri Üyeleri**

**Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN**

**Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)**

**Prof.Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)**

**Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR**

**Prof.Dr. Yılmaz TAPTIK**

114276

**EKİM 2001**

## ÖNSÖZ

Hem tez çalışmam boyunca hem de diğer çalışmalarda büyük bir sabırla eleştiri, öneri ve yardımlarını esirgemeyen, bilimsel etik ve problemlere mühendis olarak yaklaşım konusunda bana çok şey öğretmiş olan değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çok geniş imkanlara sahip, malzeme ve yüzey karakterizasyonu yapabilme 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 bu imkanları bizlere sunduğu ve tezin hazırlanması sırasında yapıcı ve yaratıcı eleştiri ve önerleri için teşekkür ederim.

Doktora çalışmam sırasında bana triboloji bilimi ve bilimsel etik konusunda çok şey öğrettiğine inandığım Dr. Ali ERDEMİR' e teşekkür ederim.

Gerek deneylerinin yapılışı gerekse tezin hazırlanışı aşamasında bana yardımlarıyla destek olan sevgili arkadaşım Dr. Müh. M. Kürşat KAZMALI' ya, Metalurji Mühendisi Nuri SOLAK' a ve yardımını esirgemeyen diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

EKİM, 2001

Met.Y.Müh. O. Levent ERYILMAZ

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                   |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>ÖNSÖZ</b>                                                                                      | <b>ii</b>    |
| <b>KISALTMALAR</b>                                                                                | <b>v</b>     |
| <b>TABLO LİSTESİ</b>                                                                              | <b>vi</b>    |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>                                                                              | <b>vii</b>   |
| <b>SEMBOL LİSTESİ</b>                                                                             | <b>xii</b>   |
| <b>SUMMARY</b>                                                                                    | <b>xviii</b> |
| <b>1.GİRİŞ</b>                                                                                    | <b>1</b>     |
| <b>2.SERT VE ÇOK SERT KAPLAMALAR</b>                                                              | <b>5</b>     |
| 2.1 Plastik Deformasyon                                                                           | 8            |
| <b>3.SERT VE ÇOK SERT NANOKRİSTALİN KAPLAMALAR</b>                                                | <b>10</b>    |
| 3.1 Nanokristalin Kaplamalarda Sertlik ve Mukavemet Artışına İlişkin Teoriler                     | 11           |
| 3.1.1 Hall-Petch Eşitliği                                                                         | 12           |
| 3.1.2 Griffith Teorisi                                                                            | 15           |
| 3.1.3 Koehler Teorisi                                                                             | 16           |
| 3.2 Süperlatis Kaplamalar                                                                         | 16           |
| 3.2.1 Süperlatis Kaplama Oluşumunun Tayini                                                        | 19           |
| 3.2.1.1 Farklı Süperlatis Kaplamalar                                                              | 20           |
| 3.3 Nanokristalin Alaşım Kaplamalar                                                               | 21           |
| 3.4 Nanokompozit Kaplamalar                                                                       | 24           |
| <b>4.NANOKRİSTALİN KAPLAMALARDA MİKROYAPI KONTROLÜ</b>                                            | <b>34</b>    |
| 4.1 İnce Filmlerin Büyüme Morfoloji Modelleri                                                     | 34           |
| 4.1.1 ZONE I                                                                                      | 35           |
| 4.1.2 ZONE T                                                                                      | 36           |
| 4.1.3 ZONE - II ve ZONE - III                                                                     | 37           |
| 4.2 İyon Bombardımanı                                                                             | 38           |
| 4.3 Çok Bileşenli Kaplamalar                                                                      | 39           |
| <b>5.MO-N KAPLAMA SİSTEMİ</b>                                                                     | <b>41</b>    |
| 5.1 MoN Kaplama Sistemine Ait Fazlar                                                              | 41           |
| 5.2 Katodik Ark Fiziksel Biriktirme Metodu ile Üretilen Mo-N kaplamalarda Faz Kararlılık alanları | 43           |
| 5.3 Mo-N Sisteminde Kaplama Koşullarının Kristal Yapısına Etkisi                                  | 44           |
| 5.4 Mo-Cu Sistemi                                                                                 | 45           |
| 5.5 Cr(N)-Cu, Zr(N)-Cu Ve Ti(N)-Cu Sistemleri                                                     | 47           |
| 5.6 Cu-N Sistemi                                                                                  | 48           |
| <b>6.DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>                                                                      | <b>49</b>    |
| 6.1 Deneylerin Yapılışı                                                                           | 49           |

|           |                                                                                          |            |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.1.1     | Kaplamaların yapıldığı Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Sistemi                     | 50         |
| 6.1.2     | Sadece Bakır Katod Kullanılarak Yapılan Kaplamalar                                       | 53         |
| 6.1.3     | Mo-N-Cu Sistemi Kaplamalar                                                               | 53         |
| 6.1.4     | Kaplamaların Karakterizasyonu                                                            | 55         |
| 6.1.4.1   | $\text{Cu}_3\text{N}$ Fazının Belirlenmesi                                               | 55         |
| 6.1.4.2   | Mo-N Fazlarının Tayini ve Ortalama Tane Boyutu Hesaplamaları                             | 55         |
| 6.1.4.3   | Kalınlık ve Sertlik Ölçümleri                                                            | 56         |
| 6.1.4.4   | Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri                                                              | 57         |
| 6.1.4.5   | Kaplamadaki Bakır içeriğinin Tespiti                                                     | 58         |
| 6.1.4.6   | Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini                                                        | 58         |
| 6.1.4.7   | Rockwell C Testi                                                                         | 58         |
| 6.2       | Deney Sonuçları ve İrdelemeler                                                           | 59         |
| 6.2.1     | $\text{Cu}_3\text{N}$ Fazının Belirlenmesi                                               | 59         |
| 6.2.2     | Kaplamadaki Bakır İçeriğinin Tespiti                                                     | 59         |
| 6.2.3     | Mo-N Fazlarının Tayini                                                                   | 61         |
| 6.2.3.1   | 1 Pa $\text{N}_2$ Basıncı ve -150 V Bias Uygulanarak Üretilen Mo-N-Cu Kaplamalar         | 61         |
| 6.2.3.2   | 0.2 Pa $\text{N}_2$ Basıncı ve -150 V Bias Uygulanarak Üretilen Mo-N-Cu Kaplamalar       | 64         |
| 6.2.4     | Kaplamadaki Bakır İçeriğinin Tane Boyutuna Etkisi                                        | 65         |
| 6.2.5     | Kaplamadaki Bakır İçeriğinin veya Tane Boyutunun $2\theta$ Difraksiyon Açılarına Etkisi  | 66         |
| 6.2.5.1   | Kaplamalardaki Bakır İçeriğinin veya Tane Boyutunun Yönlenmeye Etkisi                    | 68         |
| 6.2.5.2   | Kaplamalardan Elde Edilen X-Işınları Difraksiyon Paternlerinde Cu Piklerinin İncelenmesi | 69         |
| 6.2.5.3   | Bakır İçeriğine Bağlı Olarak Kaplama Morfolojisindeki Değişimler                         | 71         |
| 6.2.6     | Kaplama Kalınlıkları                                                                     | 72         |
| 6.2.7     | Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri                                                               | 73         |
| 6.2.8     | Sertlik Deneyleri                                                                        | 75         |
| 6.2.9     | Rockwell C Testi                                                                         | 83         |
| 6.3       | Genel İrdelemeler                                                                        | 85         |
| <b>7.</b> | <b>SONUÇLAR</b>                                                                          | <b>91</b>  |
|           | <b>KAYNAKLAR</b>                                                                         | <b>94</b>  |
|           | <b>EKLER</b>                                                                             | <b>100</b> |
|           | Ek - A : Şekiller                                                                        | 100        |
|           | Ek - B : Tablolar                                                                        | 119        |
|           | Ek - C : Formüller                                                                       | 127        |
|           | Ek-C.1 Gauss Simülasyonunda Kullanılan Eğri ve Formüller                                 | 127        |
|           | Ek-C.2 $R_a$ , Aritmetik Ortalama Pürüzlülük Değeri (DIN 4768, ISO 4287/1)               | 128        |
|           | <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                                                          | <b>129</b> |



## KISALTMALAR

|        |                                                   |
|--------|---------------------------------------------------|
| D.A.   | : Doğru Akım                                      |
| 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           |
| YHÇ    | : Yüksek Hız Çelikleri                            |
| YMK    | : Yüzey Merkezli Kübik                            |
| EDS    | : Enerji Dağılım Spekturmu                        |

## TABLO LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                               | <u>Sayfa No</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Tablo 2.1 Sert kaplamalardaki önemli kaplama basamakları.[7] .....                                                                                                                                                            | 6               |
| Tablo 3.1 Çeşitli nitrür ve metallere ait kayma modülleri[39].....                                                                                                                                                            | 20              |
| Tablo 3.2. Sıçratma yöntemi ile ısıtılmamış taban üzerine kaplanmış bazı alaşım kaplamaların X-ışınları difraksiyon patternlerinden elde edilen bilgiler. ( $\langle r \rangle = (r_A + r_B)$ ).[7].....                      | 24              |
| Tablo 3.3 Bazı tek katlı, sert ve çok sert nanokompozit kaplamalar ve kütle malzemelerin elastik düzelme $W_e$ , sertlik H, elastik modul E değerlerinin karşılaştırması[7].....                                              | 31              |
| Tablo 5.1 $MoN_x$ şeklinde verilen alt nitrürlerin azot stokiyometri (x) limitleri[60]. ....                                                                                                                                  | 42              |
| Tablo 5.2. Değişik kristal yapısına sahip molibden nitrür fazlarının farklı araştırmacılar tarafından bulunmuş latis parametreleri[60]. ....                                                                                  | 43              |
| Tablo 5.3. $T_s > 400^\circ C$ kaplama sıcaklığında yapılan molibden nitrür kaplamaların tane boyutları [19].....                                                                                                             | 45              |
| Tablo 6.1. Mo-N-Cu sisteminde kullanılması planlanan kaplama parametrelerinde $Cu_3N$ fazının oluşup oluşmadığının gözlemlendiği sadece bakır katod kullanılarak yapılan kaplama koşulları.....                               | 53              |
| Tablo 6.2. Karakterizasyon amacı ile kaplanan numunelerin türleri, boyutları ve adetleri. ....                                                                                                                                | 54              |
| Tablo 6.3. 1 ve 0.2 Pa basınçlarda yapılan değişik oranlarda bakır içeren molibden nitrür kaplamaların tane boyutları. ....                                                                                                   | 65              |
| Tablo 6.4. Mo-N-Cu sisteminde yapılan tüm kaplamaların 10-25 mN aralığında normal yük kullanılarak ölçülen sertlik değerleri, vikers ucun batma derinlikleri, kaplama kalınlığı ve % Cu at. oranları.....                     | 77              |
| Tablo B.1. 1 Pa azot basıncında yapılmış değişik oranda bakır içeren MoN kaplamalara ait x-ışınları paternlerinin Gauss simülasyonuna göre çözümlenmiş pik verileri ve Scherer formülü ile hesaplanmış tane boyutları .....   | 119             |
| Tablo B.2. 0.2 Pa azot basıncında yapılmış değişik oranda bakır içeren MoN kaplamalara ait x-ışınları paternlerinin Gauss simülasyonuna göre çözümlenmiş pik verileri ve Scherer formülü ile hesaplanmış tane boyutları. .... | 123             |
| Tablo B.3. Hegzagonal $\delta$ -MoN, kübik $\gamma$ - $Mo_2N$ , kübik Mo ve kübik Cu' a ait Cu- $\alpha$ ışınımıyla elde edilmiş standart x JCPDS-ICDD PDF-2 ışını paterni verileri.....                                      | 125             |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.1. | Nanokristalin ve büyük taneli yapıların atomik yapıları ile ilgili modelleme. (Üstte) Nanokristalin ve (altta) büyük taneli yapılarda tane sınırlarındaki bağlar. [30, 31] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 12 |
| Şekil 3.2. | Tane boyutunu küçülterek mukavemet sağlama (Hall-Petch eşitliği), tanenin içindeki dislokasyon halkaları (a). Bu mekanizma en küçük dislokasyon halkasının tane içine oturmadığı boyutlarda geçerliliğini yitirir (b). kayma mukavemetinin tane boyutuna göre değişiminin şematik gösterimi (c), Hall-Petch eşitliği C doğrusunun sağında geçerlidir. B doğrusu ( 3-1) eşitliği ile hesaplanan değerleri, A eğrisi ise ( 3-6) eşitliği ile hesaplanan değerleri göstermektedir. (d,D: nm) [32] ..... | 14 |
| Şekil 3.3  | Süperlatis kaplamalara ait hesaplamalarda kullanılan yaklaşık bileşim modülasyonlarının şematik gösterimi[37]. (a) Geniş süperlatis periyodu koşulunda trapez modülasyon şekli, (b) Küçük periyod koşulunda testeredişi modülasyon. ....                                                                                                                                                                                                                                                             | 19 |
| Şekil 3.4  | Mo/NbN süperlatis kaplama sisteminde sertlik-süperlatis periyodu ilişkisi[43]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 22 |
| Şekil 3.5. | nc-TiN kristallerinin Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ile çevrelenmesi faktörünün sertlik ile ilişkisi.[5, 6] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 28 |
| Şekil 3.6. | nc-TiN/a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /a- ve nc-TiSi <sub>2</sub> nanokompozit kaplamanın şematik gösterimi, TiN kristal boyutları 3-6 nm mertebesinde. [6] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 28 |
| Şekil 3.7. | Değişik oranlarda Cu içeren TiN- Cu kaplamaların X-ışınları spektrumu. [52]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 30 |
| Şekil 3.8. | (a)Nanokompozit kaplamanın şematik gösterilişi. (nanokristalin faz A (nc-A) ve amorf veya yarı amorf faz B (a-B)). (b) Tane sınırı kayması, yığın hatalarının (stacking fault) oluşmasına ve bu da dislokasyonların (ok ) kaymasına, boşlukların oluşmasına neden olabilir. (c) Yığın hatalarında çatlak oluşumu (1), çatlak oluşumu ve yayılması nanokristallerin ayrılması(2).[4] .....                                                                                                            | 33 |
| Şekil 4.1. | Thornton'un geliştirmiş olduğu kaplama sıcaklığı- azot basıncı değişiminin kaplama morfolojisine etkileri [57,56]. Ts: Altmalzeme sıcaklığı (°K), Tm: Kaplama metalinin ergime sıcaklığı (°K) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 36 |
| Şekil 5.1. | Mo-N sistemine ait ikili denge diyagramı[59]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 42 |
| Şekil 5.2. | Reaktif ark FBB yönteminde üretilmiş molibden nitrür kaplamalarda oluşan fazların azot basıncı ve bias voltajına bağlı olarak değişen kararlılık haritası. [19] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 44 |
| Şekil 5.3. | Mo-Cu sistemine ait ikili denge diyagramı[59]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 46 |
| Şekil 6.1. | Deneyisel çalışmalarda kullanılan işlem kademeleri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 50 |

|             |                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 6.2.  | Mo-N-Cu sistemi kaplamaların üretiminde kullanılan katodik ark fiziksel buharlaştırma sistemi.....                                                                                                                            | 51 |
| Şekil 6.3.  | Mo-N-Cu sistemi kaplamaların üretiminde kullanılan manyetik sıvı damlacık filtresinin bağlı olduğu katodik ark fiziksel buharlaştırma sistemi.....                                                                            | 52 |
| Şekil 6.4.  | Tane boyutu hesaplamalarında kullanılan bir x-ışınları pikine ait B (FWHM) değerinin şematik gösterilişi. ....                                                                                                                | 56 |
| Şekil 6.5.  | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamalarda bakır katod akımına göre film içerisindeki bakır oranları (Hesaplamalara N <sub>2</sub> dahil değildir). ....                                                                        | 60 |
| Şekil 6.6.  | $\delta$ -MoN kaplamalarda bakır katod akımına göre film içerisindeki bakır oranları (Hesaplamalara N <sub>2</sub> dahil değildir). ....                                                                                      | 60 |
| Şekil 6.7   | 1 Pa azot basıncında yapılmış, yapısında % 0 ve %29.38 Cu (at.) içeren kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paterni. ....                                                                                                   | 62 |
| Şekil 6.8.  | 1 Pa basınçta üretilmiş % 29.38 (at) Cu içeren kaplamaya ait x-ışını paterninin Gaussian simülasyonuna göre faz bileşenlerinin çözümü.....                                                                                    | 63 |
| Şekil 6.9.  | 1 Pa ve 0.2 Pa azot basınçlarında üretilmiş Molibden nitrür kaplamaların en şiddetli piklerine göre hesaplanmış tane boyutlarının kaplamadaki bakır oranına göre değişimi. ....                                               | 67 |
| Şekil 6.10. | 1 Pa azot basıncında üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren molibden nitrür kaplamaların tane boyutuna bağlı olarak $\delta$ -MoN (200) düzlemine ait piklerin açıları ile orijinal 2 $\theta$ açısına göre farkı.....      | 68 |
| Şekil 6.11. | 1 ve 0.2 Pa azot basınçlarında üretilmiş değişik bakır oranlarına sahip kaplamaların tane boyutuna göre " $f$ " değerleri değişimi. ....                                                                                      | 69 |
| Şekil 6.12  | 0.2 Pa basınçta üretilmiş % 11.4 (at) Cu içeren kaplamaya ait x-ışını paterninin Gaussian simülasyonuna göre faz bileşenlerinin çözümü.....                                                                                   | 71 |
| Şekil 6.13. | Düşük ve yüksek oranda bakır içeren Zr-Cu-N kaplamaların kesitleri ile bu kaplamaların Barna ve Adamik' in yapısal zon modelinde oturduğu bölgeler.[14].....                                                                  | 71 |
| Şekil 6.14. | 1 Pa azot basıncında yapılmış, bakır içermeyen (a) ve %29.38 (at) bakır içeren (b) molibden nitrür kaplamalara ait kırık yüzey görüntüleri.....                                                                               | 72 |
| Şekil 6.15. | $\delta$ -MoN (a) ve $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N (b) fazlarını içeren Mo-N-Cu sistemide yapılan kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin(Ra, $\mu$ m) katod akımlarına ve % Cu at. içeriklerine göre değişimi..... | 73 |
| Şekil 6.16. | % 29.38 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasına ait damlacık görüntüsü.....                                                                                                                                                 | 74 |
| Şekil 6.17. | 0.2 Pa (A) ve 1 Pa (B) azot basıncında yapılan kaplamalardaki sertlik değerinin filmdeki bakır oranına göre değişimi.....                                                                                                     | 76 |
| Şekil 6.18  | 0.2 Pa (A) ve 1 Pa (B) azot basıncında yapılan kaplamalarda tane boyutu sertlik ilişkisi. ....                                                                                                                                | 78 |
| Şekil 6.19. | 1 Pa azot basıncında üretilmiş % 3 (at) Cu (a), % 4.33 (at) Cu (b), % 1.2 (at) Cu (c) ve bakır içermeyen (d) kaplamaların kesit görüntüleri. ....                                                                             | 79 |
| Şekil 6.20  | 0.2 Pa azot basıncında üretilmiş % 3.26 (at) Cu (a), % 1352. (at) Cu (b), % 1.08 (at) Cu (c) ve bakır içermeyen (d) kaplamaların kesit görüntüleri. ....                                                                      | 79 |
| Şekil 6.21. | 0.2 ve 1 Pa azot basıncında üretilen Mo-N-Cu kaplamalardaki sertlik-E* ( $E^*=E/(1-v^2)$ ) değişimi. ....                                                                                                                     | 81 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 6.22  | 0.2 ve 1 Pa azot basıncında üretilen Mo-N-Cu kaplamalardaki sertlik-<br>$H^3/E^{*2}$ ( $E^*=E/(1-\nu^2)$ ) değişimi. ....                                                                                                                                                                        | 82  |
| Şekil 6.23  | 0.2 ve 1 Pa azot basıncında üretilen kaplamalardaki sertlik- % Elastik<br>düzeltme ilişkisi. ....                                                                                                                                                                                                | 82  |
| Şekil 6.24  | Rockwell C izi etrafında oluşan çatlaklar, (a) 1 Pa basınçta üretilen<br>bakır içermeyen $\delta$ -MoN, (b) 1 Pa basınçta üretilen % 3 (at) Cu içeren<br>en sert kaplama, (c) 0.2 Pa basınçta üretilen bakır içermeyen<br>kaplama, (d) 1 Pa basınçta üretilen %20.78 (at) Cu içeren kaplama..... | 84  |
| Şekil A.1.  | Cu <sub>3</sub> N fazının oluştuğu düşük sıcaklık ve 1 Pa basınçta yapılan (a) ve<br>Cu <sub>3</sub> N fazının oluşmadığı diğer koşullarda yapılan(b) bakır<br>kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paternleri. ....                                                                           | 100 |
| Şekil A.2.  | $\delta$ -MoN kaplama koşullarında üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren<br>kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paternleri. ....                                                                                                                                                           | 101 |
| Şekil A.3.  | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplama koşullarında üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren<br>kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paternleri. ....                                                                                                                                             | 102 |
| Şekil A.4.  | $\delta$ -MoN kaplama koşullarında bakır için manyetik damlacık filtresi<br>kullanılarak üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren kaplamalara ait x-<br>ışınları difraksiyon paternleri. ....                                                                                                    | 103 |
| Şekil A.5.  | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplama koşullarında bakır için manyetik damlacık filtresi<br>kullanılarak üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren kaplamalara ait x-<br>ışınları difraksiyon paternleri. ....                                                                                      | 104 |
| Şekil A.6.  | Bakır içermeyen $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (1 Pa<br>N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                                                                                                                                                                   | 105 |
| Şekil A.7.  | % 1.17 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü.<br>(1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                                           | 105 |
| Şekil A.8.  | % 3.04 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü.<br>(1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                                           | 106 |
| Şekil A.9.  | % 4.33 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü.<br>(1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                                           | 106 |
| Şekil A.10. | % 8.79 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü.<br>(1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                                           | 107 |
| Şekil A.11. | % 20.78 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü.<br>(1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                                          | 107 |
| Şekil A.12. | % 29.38 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü.<br>(1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                                          | 108 |
| Şekil A.13. | Bakır içermeyen $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (0.2<br>Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                                  | 108 |
| Şekil A.14. | % 1.08 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü.<br>(0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                           | 109 |
| Şekil A.15. | % 1.77 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü.<br>(0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                           | 109 |
| Şekil A.16. | % 3.26 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü.<br>(0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                                                                                                                           | 110 |

|             |                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil A.17. | % 13.52 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                                                   | 110 |
| Şekil A.18. | Bakır içermeyen $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) .....                                       | 111 |
| Şekil A.19. | % 1.17 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                                 | 111 |
| Şekil A.20. | % 3.04 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                                 | 112 |
| Şekil A.21. | % 4.33 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                                 | 112 |
| Şekil A.22. | % 8.79 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                                 | 113 |
| Şekil A.23. | % 20.78 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                                | 113 |
| Şekil A.24. | % 29.382 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                               | 114 |
| Şekil A.25. | Bakır içermeyen $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz) ...                         | 114 |
| Şekil A.26. | % 1.08 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasının 0° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                  | 115 |
| Şekil A.27. | % 1.77 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                 | 115 |
| Şekil A.28. | % 3.26 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                 | 116 |
| Şekil A.29. | % 13.52 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz).....                | 116 |
| Şekil A.30. | Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş % 1.6 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N <sub>2</sub> basıncı).....                 | 117 |
| Şekil A.31. | Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş % 10.8 Cu (at.) içeren $\delta$ -MoN kaplamasına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N <sub>2</sub> basıncı).....                | 117 |
| Şekil A.32. | Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş % 1.2 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı)..... | 118 |

|             |                                                                                                                                                                                                        |     |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil A.33. | Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş % 11.4 Cu (at.) içeren $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N kaplamasına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N <sub>2</sub> basıncı)..... | 118 |
| Şekil C.1   | GAUSS Simülasyonunda kullanılan modele ait fonksiyonun grafiği .....                                                                                                                                   | 127 |
| Şekil C.2   | Örnek bir profil üzerinde Ra değerinin şematik olarak gösterilmesi.....                                                                                                                                | 128 |



## SEMBOL LİSTESİ

|           |                                                                |
|-----------|----------------------------------------------------------------|
| $\nu$     | : Poisson oranı                                                |
| $\lambda$ | : X-ışını dalga boyu                                           |
| $\theta$  | : X-ışını difraksiyon açısı                                    |
| $B$       | : X-ışını difraksiyon pikinin yarı yükseklikteki pik genişliği |
| $d$       | : Kristal düzlemleri arası mesafe                              |
| $h, k, l$ | : Kristal düzlem indisleri                                     |
| $P_{N_2}$ | : Azot Basıncı                                                 |
| $Ra$      | : Aritmetik ortalama pürüzlülük değeri                         |
| $T_m$     | : Ergime sıcaklığı                                             |
| $T_s$     | : Taban malzeme sıcaklığı                                      |
| $\Lambda$ | : Süperlatis periyodu                                          |



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

### ÖZET

Sertlik, malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Bir malzemenin üst sertlik limiti, kristal yapısının rijitliği ile tanımlanabilir. Atomların yüksek koordinasyon sayıları, bağların kovalent karakterde olması atomlararası mesafenin kısalığı malzemelerin rijitliğini etkileyen temel faktörlerdir. Gelişen teknoloji giderek mukavemeti daha yüksek, daha sert, yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve tok malzemelere ihtiyaç duymaktadır. FBB ve KBB yöntemleri ile yapılan sert seramik kaplama teknolojisi uzun yıllardır tribolojik amaçlı kaplama üretiminde kullanılmaktadır. Geçiş elementlerinin nitürleri (TiN, CrN, ZrN, HfN) çok yaygın kullanım alanına sahiptirler. Teknolojinin daha sert kaplamalara ihtiyaç duyması daha ağır koşullarda çalışabilen (TiAl)N, Ti(CN) gibi çok bileşenli kaplamalar ve TiC/TiB<sub>2</sub> gibi çok katlı kaplamalar gelişmesine yol açmıştır.

Çok sert kaplamaların üretiminde yeni yaklaşımlar söz konusudur. Süperlatis ve nanokompozit kaplamalar son yılların popüler araştırma konuları arasında yer almaktadır. Bu yaklaşımlarda çok ince katmanlı yapılarla veya birbiri içinde çözünürlüğü olmayan birden fazla fazın bulunduğu kaplamalar ile kaplamaların tane boyutları küçültülmekte ve çok farklı mekanik, optik ve elektriksel özellikler elde edilebilmektedir. Nano yapılarda tane sınırında bulunan atomların hacimsel oranı mikron boyutundaki tanelere göre çok yüksektir. Bu yüzden bu kaplamaların davranışlarını tane sınırlarının özellikleri belirlemektedir.

Nanokompozit üretiminde iki temel yaklaşım söz konusudur.

1. Birbiri içinde çözünürlüğü bulunmayan iki fazdan oluşan nanokompozit kaplamalar. Örneğin : nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a-TiSi<sub>2</sub>-nc-TiSi<sub>2</sub>.
2. Birbiri içince çözünürlüğü bulunmayan sert ve yumuşak fazdan oluşan nanokompozit kaplamalar. Örneğin : Zr-Cu-N, Cr-N-Cu, Ti-Cu-N ve Al-Cu-N.

İkinci yaklaşım sert/yumuşak faz kombinasyonunun sert/sert faz kombinasyonuna göre çok fazla olması avantajına sahiptir.

Bu çalışmada Mo-N-Cu kaplamasından oluşan sert-yumuşak faz nanokompozit sistemi incelenmiştir.  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamaları diğer nitür kaplamalarla karşılaştırıldıklarında (örneğin: TiN, CrN, ZrN) çok daha yüksek sertlik değerlerine sahiptirler. Nanokompozit kaplamalarda sertlik, nanokompozitin orijinal nitür kaplamasına ilave olarak çok yüksek değerlere çıkması  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplama sistemlerinden nanokompozit kaplama üretimini araştırılmaya değer bir konu haline getirmektedir.

## Mo-N-Cu Sistemi Kaplama İşlemi

### Kaplama Koşullarında Bakırın kararlılığı

Ekstrem koşullarda bakırın nitrürlerinin oluştuğu bilinmektedir. Bu çalışmada kullanılan kaplama koşullarında, bakırın nitrür oluşturma olasılığının incelenmesi amacıyla bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen verilere göre Mo-N-Cu kaplama koşulları olarak kullanılan 0.2 ve 1 Pa N<sub>2</sub> basınçlarında ve 300 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda bakır nitrür fazı oluşmamaktadır.

Taban malzemesi olarak YHÇ kullanılmıştır. Taban malzemeleri Ra=0.09 µm yüzey pürüzlülüğü elde edilene kadar parlatılmıştır. Taban malzemeler parlatmanın ardından sıcak alkali temizleme banyosunda ultrasonik olarak temizlenmiş ve ardından trikloretilen içerisinde kurutulmuştur.

Bakır ve molibden katodlar kaplama sisteminde birbirleri ile yaklaşık 90° açı yapacak şekilde yerleştirilmişlerdir. Mo-N-Cu sisteminde homojen bir kaplama elde edebilmek amacıyla taşıyıcı sistemi 3,65 devir/dakika hızda döndürülmüştür. Taban malzemelerin hedeflenen sıcaklığa ısıtılması parçalara -1000 V bias voltajı uygulanarak Mo metal iyon bombardımanı ile sağlanmıştır.

Yapılan kaplamalarda sadece bakır katod akımı değiştirilerek değişik oranlarda bakır içeren kaplamalar üretilmiştir. Katod akımlarında teknik kısıtlamalar nedeniyle 50 A' in altına inilememektedir. Bu yüzden kaplama yapısındaki bakır oranını daha da düşürmek için bakır katod önüne delikli bir filtre yerleştirilmiştir. Kaplama yapısına ve özelliklerine sadece bakırın katkısını gözlemek amacıyla sadece bakır katod akımı değiştirilmiş diğer kaplama koşulları sabit tutulmuştur. Bu değişik bakır oranlarına sahip Mo-N-Cu kaplamalarının üretimini mümkün kılmıştır.

Üretilen kaplamaların kaplama koşulları ve bakır içerikleri Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Mo-N-Cu sisteminde yapılan kaplamaların üretim koşulları.

| Oluşan Faz          | Numune kodu | Basınç, (Pa) | Cu katod Akımı, (A) | % Cu (At.) |
|---------------------|-------------|--------------|---------------------|------------|
| δ-MoN               | 330         | 1            | 100                 | 17,2       |
| δ-MoN               | 331         | 1            | 70                  | 20,78      |
| δ-MoN               | 338         | 1            | 100 Filtreli        | 4,6        |
| δ-MoN               | 343         | 1            | 70 Filtreli         | 2,2        |
| δ-MoN               | 333         | 1            | 50                  | 1,5        |
| δ-MoN               | 341         | 1            | 50 Filtreli         | 0,6        |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 334         | 0,2          | 100                 | 12,9       |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 336         | 0,2          | 70                  | 9,4        |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 340         | 0,2          | 100 Filtreli        | 4,3        |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 337         | 0,2          | 50                  | 2,2        |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 344         | 0,2          | 70 Filtreli         | 1,2        |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 342         | 0,2          | 50 Filtreli         | 0,7        |

Kaplama yapısında bulunan sıvı bakır damlacıkları kaplamaların x-ışınları difraksiyon çalışmalarında bakırın yapısı hakkında bilgi alınmasını zorlaştırmaktadır. Sıvı damlacıkların bulunmadığı kaplamalarda bakırın yapısını incelemek amacıyla manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak yeni Mo-N-Cu kaplamalar üretilmiştir.

### Kaplamaların Yapıları ve Morfolojileri:

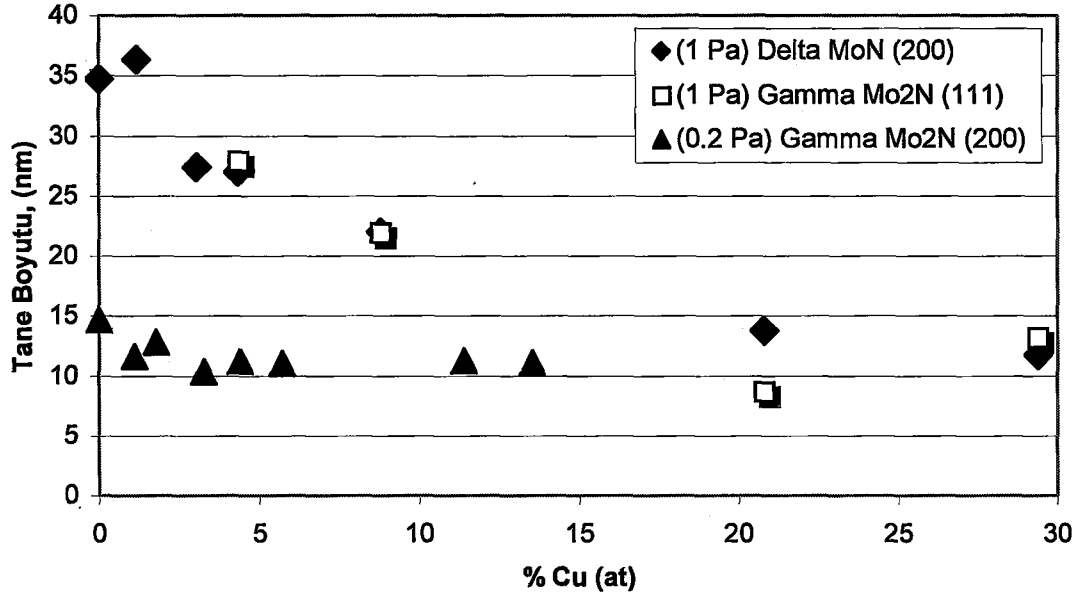
X-ışınları difraksiyon incelemeleri  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu kullanılarak ince film modunda çalışan x-ışınları difraktometresi (giriş açısı  $1^\circ$ ) ile yapılmıştır. Kaplamalardaki tane boyutları Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

XRD çalışmaları göstermektedir ki :

- 1 Pa  $\text{N}_2$  basıncında üretilen kaplamalarda hegzagonal  $\delta\text{-MoN}$  fazı oluşmuştur.
- 1 Pa  $\text{N}_2$  basıncında üretilen kaplamalara bakır ilavesi ile;
  - Tane boyutlarının küçüldüğünü gösteren XRD piklerinde genişleme gözlenmiştir (Şekil 1).
  - Basma gerilmelerinin bir göstergesi olarak değerlendirilen  $\delta\text{-MoN}$  fazı piklerindeki negatif yönde kaymalar, kaplama yapısına bakırın girmesi ile beraber pozitif yönde kayarak orijinal pik yerlerine gelmiştir. Bu değişim, kaplama yapısında iç gerilmelerin düşmesinin bir göstergesi olabilir.
  - $\delta\text{-MoN}$  kaplamalarında gözlenen tercihli yönlenme yapıya bakır ilavesi ile yok olmaktadır.
  - Bakır ilavesi ile beraber kaplama yapısında  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  fazı belirlemeye başlamıştır.
- 0.2 Pa  $\text{N}_2$  basıncında üretilen kaplamalarda kubik  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  fazı oluşmuştur.
- 0.2 Pa  $\text{N}_2$  basıncında üretilen kaplamalara bakır ilavesi ile;
  - XRD pikleri genişlemiştir fakat bu genişleme  $\delta\text{-MoN}$  fazındaki kadar belirgin değildir. Bu durum  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  kaplamaların orijinal küçük tane boyutuna bağlanabilir (Şekil 1).
  - Kaplamalara bakır ilavesi ile  $2\theta$  değerlerinde bir kayma gözlenmemiştir.
  - Kaplama yapısına çok az miktarda bakır girişi (% 1 Cu) tercihli yönlenmenin yok olmasına neden olmaktadır.

Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılmadan yapılan kaplamalarda şiddeti yüksek ve dar bakır pikleri gözlenmiştir. Bu piklerin kaplama yüzeyindeki sıvı bakır damlacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu pikler, kaplama yapısına giren bakırın yapısı hakkında hiçbir bilgi vermemektedir. Manyetik sıvı damlacık filtresi ile üretilen kaplamaların x-ışınları difraksiyon incelemeleri kaplamadaki bakırın yapısı hakkında önemli bilgiler vermiştir. Her iki koşulda üretilen kaplamada da yaklaşık % 10 (at) bakır içeriğine kadar bakır piki gözlenmemiştir. Bu orandan sonra ise çok zayıf şiddette ve geniş bakır pikleri gözlenmiştir. Bu bilgiler, % 10 (at) bakır oranının altında bakır piklerinin gözlenmesinin mümkün olmadığını göstermiştir. Bu durum bakırın kaplama içerisinde amorf veya nanokristalin yapıda olduğunun bir göstergesi olabilir.

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kırık yüzey incelemelerinde, bakır içermeyen  $\delta\text{-MoN}$  kaplamada ZONE T yapısına uyan boşlukların bulunduğu tipik kolonsal yapı gözlenmiştir.  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  fazının bulunduğu kaplamada ise kolonların belli olduğu daha yoğun bir yapı gözlenmiştir.  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  kaplamalar ZONE II yapısına uymaktadırlar. Her iki kaplamada da bakır oranının artması yapının daha yoğun hale gelmesine, kolonsal yapının giderek yok olmasına ve kristalin yapının belirsizleşmesine yol açmaktadır.



Şekil 1. 1 Pa ve 0.2 Pa azot basınçlarında üretilmiş Molibden nitrür kaplamaların tane boyutlarının kaplamadaki bakır oranına göre değişimi.

#### Kaplamaların Sertliği:

Sertlik ölçümleri, 0.2 mN yük ve 0.01 nm derinlik hassasiyetine sahip Fischer Ultra Mikrosertlik cihazında yapılmıştır. Kaplamaların yükten bağımsız sertliklerini belirlemek için ölçümler, 10-15-20 ve 25 mN maksimum yüklerde Vickers uç kullanılarak yapılmıştır. Maksimum yük 120 kademedede 0,5 saniye aralıklarla uygulanmış ve aynı şekilde azaltılmıştır. Ucun batma derinlikleri kimi kaplama kalınlıkları için yüksektir. Kaplama kalınlığının 1/7 sinden daha fazla batma derinliğine sahip ölçümler değerlendirmeye alınmamıştır. Ölçümler sırasında numune yüzeyinden homojen olarak 45 ölçüm alınmış bu ölçümlerin hatalı olanları atılarak geriye kalan doğru ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

En yüksek sertlik % 3.04 (at.) bakır içeren  $\delta$ -MoN-Cu kaplamasında elde edilmiştir. Bu kaplamanın sertliği 15 mN maksimum yük altında  $5657,7 \pm 148 \text{ kg/mm}^2$  olarak bulunmuştur. Bu değere ulaşan kaplama çok sertkaplama grubuna girmektedir. Kaplamaların sertliği bakırsız kaplamadan bakır oranının yükselmesi ile birlikte % 3.04 Cu (at.) değerine kadar yükselmekte daha sonra düşmeye başlamaktadır. En yüksek bakır içeren kaplamada sertlik aynı kaplamanın bakırsız olanına göre daha düşük değerlere gelmektedir. Saf  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasında da benzer durum gözlenmiştir. En yüksek sertlik % 3.26 Cu at. içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasında elde edilmiş ve 15 mN maksimum yükte  $4470 \text{ kg/mm}^2$  olarak bulunmuştur. Kaplamadaki bakır oranının artması (~%3.26 Cu at. e kadar) kaplama sertliğinin artmasına daha sonra ise bakırsız kaplamadan bile daha düşük değerlere gelmesine yol açmaktadır.

H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> oranı malzemelerin plastik deformasyona karşı gösterdiği direncin göstergesi olarak kullanılmaktadır. Bu oran arttıkça malzemelerin yüklemeler altında plastik deformasyona karşı direncinin yükseldiği kabul edilmektedir. İki basınç grubunda üretilen aynı sertliğe sahip kaplamaları kıyasladığımızda, 0.2 Pa basınçta üretilen

tane boyutu küçük olan kaplamalarda  $H^3/E^{*2}$  ( $E^*=E/(1-\nu^2)$ , (E: Elastik modül,  $\nu$ : Poisson oranı) oranı daha yüksektir

#### Rockwell C Testi

Mo-N-Cu sistemi kaplamaların yapışma özelliklerini incelemek amacı ile elmas Rockwell C ucu ile 100 N yük uygulanarak kaplanmış numuneler üzerinde Rockwell C izleri oluşturulmuştur. Oluşan izleri optik mikroskopta gözlenerek kaplamanın taban malzemeye iyi yapışıp yapışmadığına karar verilmiştir. Hiç bir kaplamada taban malzemeden ayrılmalar olmamıştır. Sadece en sert kaplama olan 1 Pa basınçta üretilmiş % 3.04 (at) bakır içeren kaplamada kaplamada içinde kırılmalar ve tabaka biçiminde atmalar olmuş ama taban kaplama malzemeden ayrılmamıştır.

#### Bu Çalışmanın Sonuçları Göstermektedir ki:

- a. Katodik ark FBB yöntemi ile MoN kaplamalara bakır ilave ederek nanokompozit kaplamaların üretimi mümkündür.
- b.  $\delta$ -MoN kaplamasında tane boyutu 35 nm ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasında tane boyutu 15 nm' dir. Eğer bu tane boyutları kaplamalara bakır ilavesinden önce başlangıç değeri olarak değerlendirilirse, Mo-N-Cu nanokompozit kaplamaları çok küçük ve küçük taneli nanokompozit kaplamalar olarak iki ayrı gruba ayırabiliriz.
- c.  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazlarında kaplamalara bakır ilavesi tane boyutunu küçültücü bir etki yapmaktadır. Bu etki  $\delta$ -MoN kaplamalarda  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalara göre daha belirgindir.
- d. Bakır ilavesi ile her iki kaplamada da gözlenen tercihli yönelme yok olmaktadır.
- e. Basma gerilmelerinin bir göstergesi olarak değerlendirilen  $\delta$ -MoN fazı piklerindeki negatif yönde kaymalar kaplama yapısına bakırın girmesi ile beraber pozitif yönde kayarak orijinal pik yerlerine gelmiştir. Bu değişim, kaplama yapısında iç gerilmelerin düşmesinin bir göstergesi olabilir.
- f. Her iki kaplamada da bakır oranının artması yapının daha yoğun hale gelmesine, kolonsal yapının giderek yok olmasına ve kristalin yapının belirsizleşmesine yol açmaktadır.
- g. Her iki koşulda üretilen kaplamada da yaklaşık % 10 (at) bakır içeriğine kadar bakır piki gözlenmemiştir. Bu orandan sonra ise çok zayıf şiddette ve geniş bakır pikleri gözlenmiştir. Bu durum bakırın kaplama içerisinde amorf veya nanokristalin yapıda olduğunun bir göstergesi olabilir.
- h. Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertlik değerini elde etmek için:
  - Tane boyutu ve bakır miktarları birbirinden bağımsız olarak kaplama sertliğini etkilememektedirler.
  - Yüksek sertlik elde etmek için kaplamalar belirli bir tane boyutunda belirli bir bakır oranına sahip olmalıdırlar.
  - Kaplamalardaki tercihli yönelme kaplamanın sertliğine olumlu yönde etki yapmaktadır.
- i. Kaplamaların plastik deformasyona direncini ifade eden  $H^3/E^{*2}$  oranı, aynı sertlik değerinde 0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncında üretilen kaplamada 1 Pa N<sub>2</sub> basıncında üretilen kaplamaya göre daha yüksektir.



# **PRODUCTION OF Mo-N-Cu NANOCOMPOSITE COATINGS BY ARC PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION TECHNIQUE AND THEIR CHARACTERISATION**

## **SUMMARY**

Hardness can be defined as resistance to deformation of a material. Upper hardness limit of a material is related to its crystal structure rigidity. Coordination number of atoms, bonding character, and inter atomic ranges are the basic factors affecting the rigidity of materials. Developments in technology require materials presenting high strength, hardness and toughness, and preserving their stability in high temperature conditions. PVD and CVD, hard ceramic coating technologies are used in tribological applications for a long time. As hard ceramic coatings, nitrides of transition elements (TiN, CrN, ZrN, HfN) have wide application areas. High hardness requirements in applications leads ceramic coating producers to develop multi component (such as (TiAl)N, Ti(CN)) and multi layer coatings (such as TiC/TiB<sub>2</sub>) functioning in hard working conditions.

There are some new approaches to produce superhard coatings. Such as superlattice and nanocomposite coatings. Mechanical, optical and electrical properties of coatings can be improved by depositing ultra thin coating layers or producing multi component coatings, composed of elements that does not have solubility in each other. In nanosized structures the volume percentage of atom at grain boundaries are very high compare to micron sized structures. Thus the behaviour of these coatings is mainly determined by the properties of grain boundaries.

There are mainly two approaches for the production of nanocomposite coatings.

1. Two hard immiscible phases. Such as nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a-TiSi<sub>2</sub>-nc-TiSi<sub>2</sub>.
2. One hard and one soft immiscible phases. Such as Zr-Cu-N, Cr-N-Cu, Ti-Cu-N and Al-Cu-N.

The second approach has the advantage of being applied in an extended combinations when compared to hard-hard nanocomposites due to their limited production opportunities.

In this work a hard-soft nanocomposite coating system composed of Mo-N-Cu is studied.  $\delta$ -MoN and  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N coatings have very high hardness compared to most of the nitride coatings, such as TiN, CrN, and ZrN. Since the hardness is increased dramatically in nanocomposites when compared to their nitrides,  $\delta$ -MoN and  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N coating systems become first candidate to investigate production of nanocomposite coatings from these systems.

## Coating Process for Mo-N-Cu system

### Stability of Cu Under the Deposition Conditions

Cu is known to be able to form nitrides under extreme conditions. In order to investigate the possibility of copper nitride formation under the deposition conditions utilized in this study, a series of experiments are conducted. The results of these experiments showed that, copper nitrides did not form under the deposition conditions used in this study, namely 0.2 and 1 Pa N<sub>2</sub> pressures and above 300 °C.

High speed steel (HSS) is used as a substrate in all coatings. Substrates are subjected to a polishing procedure until Ra=0.09 µm surface roughness value. After polishing, substrates are cleaned in alkaline bath ultrasonically and immediately after they are dried in trichlorethylene.

Copper and Molibdenum cathodes are placed in coating systems to make an angle of approximately 90° with each other. The system that holds the substrates rotated with relatively high speed (3.65 RPM) in order to ensure the homogenous composition of the coatings. Heating of the substrates to the desired coating temperature is achieved by Mo metal ion bombardment by application of -1000 V bias to the substrates.

Different coatings are produced by changing only copper cathode current to obtain coatings having different copper ratios. However it was not possible to lower the copper cathode current below 50 A, due to technical limitations. Thus in order to reduce copper content further a filter is placed in front of the copper cathode. To observe the effect of copper in the structures and properties of coating, copper cathode current is selected to be the only variable in the system, the other variables are held constant. This made possible the production of Mo-N-Cu coatings with different copper contents.

The coating conditions and copper ratios in coating produced are given in Table .1

Table 1.The coating conditions and copper ratios in coating production.

| Phase formed        | Sample Code | Pressure, (Pa) | Cu cathode current, (A) | Cu %(At.) |
|---------------------|-------------|----------------|-------------------------|-----------|
| δ-MoN               | 330         | 10             | 100                     | 17,2      |
| δ-MoN               | 331         | 10             | 70                      | 11,6      |
| δ-MoN               | 338         | 10             | 100 Filtered            | 4,6       |
| δ-MoN               | 343         | 10             | 70 Filtered             | 2,2       |
| δ-MoN               | 333         | 10             | 50                      | 1,5       |
| δ-MoN               | 341         | 10             | 50 Filtered             | 0,6       |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 334         | 0,2            | 100                     | 12,9      |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 336         | 0,2            | 70                      | 9,4       |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 340         | 0,2            | 100 Filtered            | 4,3       |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 337         | 0,2            | 50                      | 2,2       |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 344         | 0,2            | 70 Filtered             | 1,2       |
| γ-Mo <sub>2</sub> N | 342         | 0,2            | 50 Filtered             | 0,7       |

The droplets in the coating structure makes difficult to get information about the state of copper during x-ray diffraction studies. In order to be able to see the structure, free of copper droplet, new Mo-N-Cu coatings are produced by using magnetic droplet filter.

### Structure and Morphology of the Coatings.

The XRD investigations are made in thin film mode of the diffractometer (angle of incidence  $1^\circ$ ) by using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The grain size of the coatings are calculated by Scherrer formula.

The XRD investigations revealed that:

- The coatings produced at 1 Pa  $\text{N}_2$  pressure are hexagonal  $\delta\text{-MoN}$  phase.
- By the addition of copper to the coatings formed at 1 Pa  $\text{N}_2$  pressure:
  - XRD peaks are broadened showing a decrease in grain size (Figure 1)
  - The negative shift in  $\delta\text{-MoN}$  coating which is an indication of compressive stress in these films shifted back to its original position by the increase of copper in the film. Thus indicating of stress reduction in the film.
  - Preferred orientation observed in  $\delta\text{-MoN}$  coating diminishes by the addition of copper in the film.
  - By the increase of copper in the film,  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  phases started to appear.
- The coatings produced at 0.2 Pa  $\text{N}_2$  pressure are cubic  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  phase.
- By the addition of copper to the coatings formed at 0.2 Pa  $\text{N}_2$  pressure:
  - XRD peaks are broadened; however the broadening was not evident as in the case of  $\delta\text{-MoN}$  coatings. This can be attributed to the original small grain size of  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  coatings (Figure 1).
  - A shift to the original  $2\theta$  value is not observed by the addition of copper to the coatings.
  - A very small amount of copper (1% Cu) was sufficient to diminish the preferred orientation in the films.

Sharp and narrow copper x-ray peaks are observed in the coatings produced by cathodic arc PVD without using the magnetic droplet filter. It is believed that, these peaks aroused from the droplets in the coating. These peaks can not give any information on the structure of copper in the coating. X-ray diffraction studies of the coatings produced by using magnetic droplet filter gave important information about copper in the coating. Copper peaks are not observed until the 10 (at) copper ratio in both of the coating system. Low intensity and very broad copper peaks observed above this ratio. These results indicated that it was not possible to observe copper peaks below 10 (at) % Cu. This may be an indication of amorphous or nanocrystalline copper in the coating.

In scanning electron microscopy analyses on fractured surfaces, typical columnar structures with voids which matches to Zone T structures has been observed in  $\delta\text{-MoN}$  coating. In coatings with  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  phase, a dense structure was observed with clear columnar structure.  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  coatings matched with Zone II structure. In both of the coatings an increase in copper content resulted in a dense structures. At high copper contents a featureless structure is observed on fracture cross sections of the films.



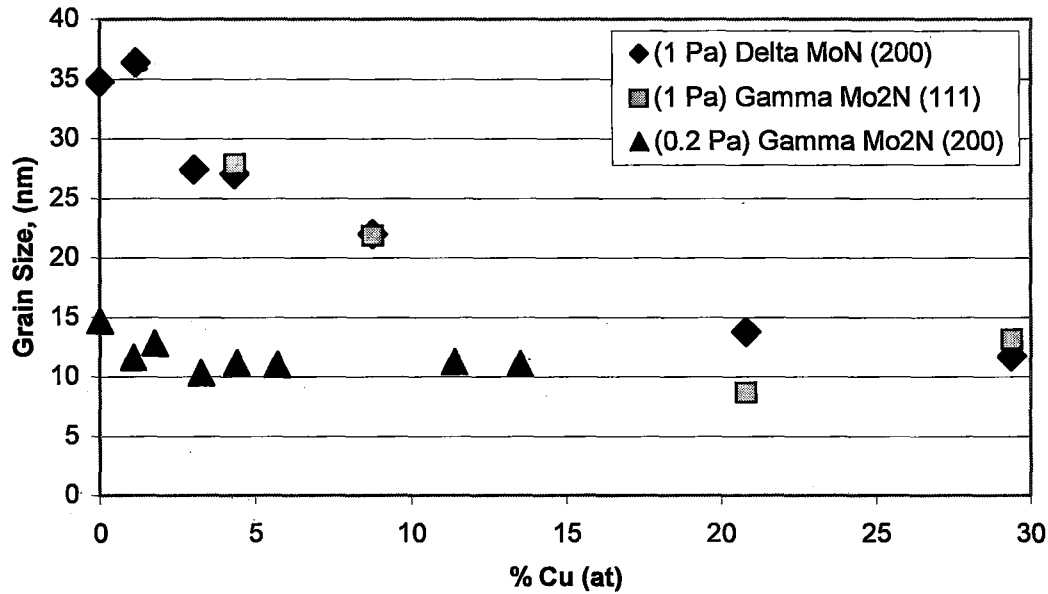


Figure 1. The variation of the grain size - copper content of the molybdenum nitride coatings produced under 1 Pa and 0.2 Pa pressure.

#### The hardness of coatings

Hardness measurements were made using Fischer Ultra Microhardness with a sensitivity of 0.2mN load and 0.01nm depth. All measurements were done at 10-15-20 and 25mN loads using Vickers tip to determine the load independent hardnesses. Loading and unloading is done in 120 stages in 0.5 seconds. The indentation depth of the tip can be high in some coatings. Therefore, hardnesses with indentation depths higher than the 1/7 of coating thickness is not considered in the evaluation. In all measurements, 45 measurements were taken from sample surfaces homogenously and the average of the measurements were calculated by not including the measurements which deviated a lot.

The highest hardness value is obtained in the  $\delta$ -MoN-Cu coating with 3.04 % (at). The hardness of this coating is found to be 5657,7  $\pm$  148 kg/mm<sup>2</sup> at 15mN. This coating is known as super hard coatings. The hardness of the coating increases with the addition of copper until 3.04% Cu, it starts decreasing after then. The hardness values are lower in coatings with the highest copper content, in comparison to the coatings without copper.

Similar results are observed in pure  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N coatings. The highest hardness value is found to be 4470 kg/mm<sup>2</sup> at 15mN load.

The  $H^3/E^2$  ratio is used as an indication of the resistance of plastic deformation of the materials. It has been accepted that, the increase of the ratio indicate to the increase of the resistance of plastic deformation of the materials. When we compare the coatings produced at different nitrogen pressures with the same hardness values,  $H^3/E^2$  ( $E^*=E/(1-\nu^2)$ , E: Elastic modulus  $\nu$ : poisson ratio) ratio is high in the coating that has small grain size and produced under 0.2 Pa pressure.

## Rockwell C Test

In order to investigate the adhesion properties of Mo-N-Cu coatings, an indentation is formed by using diamond Rc indenter at normal load of 100 N. It is decided whether the adhesion of the coating to the substrate is sufficient or not by observation of the indentations with optical microscope. None of the coatings spalled out from the substrate after indentation. The delamination of the hardest coating containing % 3.04 (at) copper produced under 1 Pa pressure is observed but there was still continuous coating on the surface.

## The Results of This Study Revealed That:

- a. It is possible to produce nanocomposite coatings by addition of copper to MoN films by using cathodic arc PVD technique.
- b.  $\delta$ -MoN coatings has an average grain size of 35 nm and  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N coatings has an average grain size of 15 nm. If these grain size values have been taken as a starting values before addition of copper to the films, nanocomposite coatings can be divided into to two categories, namely very small grain sized and small grain sized nanocomposite coatings.
- c. By the addition of copper to the  $\delta$ -MoN and  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N coatings has a grain size reduction effect . This effect is more obvious in  $\delta$ -MoN compared to  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N coatings.
- d. Preferred orientation observed in both of the coatings diminishes by the addition of copper in the film.
- e. The negative shift in  $\delta$ -MoN coating which is an indication of compressive stress in these films shifted back to its original position by the increase of copper in the film. Copper addition reduces the compressive stresses in the film.
- f. In both of the coatings an increase in copper content resulted in a dense structure. At high copper contents a featureless structure is observed on fracture cross sections of the films.
- g. Copper peaks are not observed until the % 10 (at) copper ratio in both of the coating system. Low intensity and very broad copper peaks observed above this ratio. This may be an indication of amorphous or nanocrystalline copper in the coating.
- h. To obtain the highest hardness values in Mo-N-Cu coatings:
  - The grain size and copper content of the films do not effect the hardness independently .
  - To obtain high hardness, at a certain grain size certain amount of copper is necessary in the films.
  - Preferred orientation has a beneficial effect on the hardness of the coatings.
- i.  $H3/E^2$  ratio which is defined as the resistance of the film to plastic deformation, is higher at the same hardness values in the coatings produced at 0.2 Pa N<sub>2</sub> pressure compared to the coatings produced at 1 Pa N<sub>2</sub> pressure.

## 1. GİRİŞ

Nanoteknoloji ve bilimi çok geniş ve interdisipliner bir alan olarak son yıllarda çok büyük bir ilgi görmektedir. Bu teknoloji sayesinde devrimsel nitelikte yeni özelliklerde malzeme ve ürünlerin üretimi söz konusu olabilecektir. Nanoteknoloji fizik, kimya, biyoloji, malzeme ve mühendislik bilimlerinin birarada çalışmasını gerektiren yeni bir anlayışı da oluşturmaktadır. Nanoteknoloji bilimi, bileşenlerinin ve yapılarının nanoboyutlarda ( $10^{-9}$ - $10^{-7}$  m) olması sayesinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde ciddi değişmelerin meydana geldiği malzeme ve sistemlerin üretilmesi, karakterize edilmesi, özelliklerinin kontrol edilmesi konularını kapsamaktadır. Örneğin nanotüp teknolojisi ile üretilen karbon nanotüpler çelikten 100 kat daha fazla mukavemet sahip olmalarına karşılık ve sadece aynı çeliğin sadece 1/6 ağırlığındadırlar [1]. Aynı zamanda bakırdan daha iyi iletkenlerdir.

Bu teknolojiye duyulan ilgi nano boyutlarda sistem ve malzemelerin üretimi ve incelenmesi ile ilgili sistem ve cihazların gelişmesi ile birlikte artmıştır. Günümüzde Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope), Atomik Güç Mikroskobu (Atomic Force Microscope), Taramalı Tünel Mikroskobu (Scanning Tunneling Microscope), gelişmiş x-ışınları teknikleri gibi sistemlerin yaygınlaşması bu boyuttaki malzeme ve sistemlerin karakterize edilmesini yeterli olmamakla birlikte mümkün hale getirmektedir.

Büyük manyetik dirençli çoklu katmanlar (bilgisayar hafızaları için), nanoyapı kaplamalar (bilgisayar veri saklama ve fotoğraf endüstrisi), nanopartiküller (baskıda kullanılan renklendiricilerde), superlatis kaplamalar (optoelektronik ve lazer endüstrisinde), nanoyapıda malzemeler (nanokompozit veya nanokristalin malzemeler) yakın geçmişte bu konu ile ilgili yapılan bazı buluşlardır. Bu buluşlardan günlük hayatımıza geçenler de bulunmaktadır. Nano boyutta yarı iletken cihazların üretimi ve kompozisyonlarının atomik seviyede kontrolü sayesinde geliştirilen "Multiple Quantum Well" (çoklu kuantum kuyular) diyot lazerleri günümüzde bir çok müzik ve video CD okuyucularında kullanılmaktadır.

Nanoteknoloji ilerleyen yıllarda aşağıdaki alanlarda gelişmeler sağlamaya adaydır:

- Enformasyon teknolojileri. (yarı iletkenler, transistörler, hafıza ve görüntü sistemleri)
- İlaç ve sağlık.
- Malzeme ve üretimi. (Seramikler, metaller, polimerler, yüksek sertlik, mukavemet ve tokluk, supermanyetizm).
- Uzak ve havacılık teknolojileri. (Yakıt depolama sistemleri, süper bilgisayarlar, termal engel ve aşınmaya dayanıklı kaplamalar)
- Çevre ve enerji. (Çevre ve enerji dostu üretim teknikleri)
- Askeri alanlar. (Nanoyapı destekli otomasyon ve robot sistemleri, hafif zırhlar veya yüksek mukavemetli hafif malzemeler)

Nanokristalin malzemeler, nanoteknoloji biliminin içinde yer alan önemli bir bölümdür. Malzemelerin tane boyutlarında nano boyutlara inildiğinde malzemelerin manyetik, elektrik, optik, kimyasal ve mekanik özelliklerinde önemli değişimler meydana gelmektedir.

Giderek gelişen teknoloji ve rekabet, talaşlı imalatı veya aşınma ve sürtünmenin olduğu cihaz parçalarının çalışma koşullarını daha da ağırlaştırmaktadır. Örneğin daha yüksek sıcaklıkta, basınçta ve devirde çalışmak zorunda olan turbo sistemli içten yanmalı motorlar veya daha az zamanda daha çok parça ve daha dayanıklı parça işlemek durumunda kalan kesici takımlar. Sonuç olarak yeni üretilen malzemelerden istenen daha fazla yüke, sıcaklığa, basınca, titreşime dayanabilmeleri ve daha sert ama yeterince tok olmalarıdır.

Yüzey mühendisliği içerisinde yer alan kaplama teknolojileri, insanlığın, çok eski zamanlarda bulunduğu ve teknolojik imkanlar geliştikçe yaşamına daha yoğun uyguladığı teknolojiler arasındadır. Sertliği yüksek bir çeliği, kendinden en az 3 kat daha sert çok ince bir filmle kaplamak kütleli olarak tokluğu iyi olan ama yüzey sertliği ve yüzey kimyasal özellikleri çok farklı yeni bir parça üretmek anlamına gelir. Yeni üretilen bu parçanın tribolojik alanlarda kullanılması ise daha ağır koşullara dayanabilen daha uzun ömürlü parçaların üretilmesi demektir. Artık günümüz teknolojisi mukavemeti daha yüksek, kimyasal kararlılığı daha iyi, daha sert kaplamalar istemektedir. Daha sert kaplamalar üretmek için yeterli temel fiziksel bilgi birikimi ve teknolojik alt yapı mevcuttur. Kübik bor nitrür (c-BN), elmas benzeri karbon kaplamalar (Diamond Like Carbon), elmas kaplamalar ve amorf karbon nitrür (a-CN<sub>x</sub>), geçtiğimiz yıllarda üretilen çok sert kaplamalara verilecek örneklerdir. Fakat yararlı olan bu fazlar ağır çalışma koşullarında beklenmeyen bir şekilde bozunmakta ve işlevlerini yerine getirememektedirler (Örneğin düşük sürtünme ve

yüksek aşınma direnci veren hidrojenli elmas benzeri karbon kaplamalar yaklaşık 200° C den sonra grafit'e dönüşmektedir). Ya da çoğunun yapısında bulunan karbon, içinde çözünürlüğünün bulunduğu bir çok malzemeye karşı çalışmamaktadır.

Çok sert kaplama üretiminde nanoteknolojik yeni yaklaşımlar, yepyeni bulgulara gebe dir. Nanokompozit ve süperlatis kaplamalar yüksek sertlikleri, ve yüksek toklukları ile günümüz teknolojisinin ihtiyaçlarını karşılama açısından kurtarıcı bir rol üstlenmeye hazır durmaktadır. Literatürde çok sert nanokompozit kaplamalara ilişkin çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Daha çok Veprek [2-6] ve Musil [7-17] bu konuda sistematik çalışmalar yapmışlardır.

Veprek daha çok nanokompoziti oluşturan iki fazın da sert, birinin nanokristalin diğ erinin ise amorf oldu ğ u sistemler üzerinde araştırmalar yapmıştır. Veprek ve arkadaşları[5, 6] yaptıkları nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanokompozitlerde sertlik değ eri olarak 40-60 GPa, üçlü sistemlerde, örneğ in nc-TiN/a-Si<sub>4</sub>N<sub>4</sub>/a-TiSi<sub>2</sub> sisteminde 80 GPa' dan yüksek değ erler elde etmişlerdir. Hatta bu üçlü sistemde, nc-TiSi<sub>2</sub> fazının çökelmesi ile elde edilen yarı dör t lü sistemde sertlik değ erleri 100 GPa değ erlerine yaklaşmaktadır.

Musil' in yaklaşımı ise sert ve yumuşak fazları bir araya getirerek sert/çok sert nanokompozit kaplamalar üretmektedir. Bu yaklaşımda sert/yumuşak malzeme kombinasyonunun çok fazla olması konuyu ilgi çekici hale getirmektedir. Musil yumuşak faz olarak bakırı kullanarak Zr-Cu-N[12, 13], Cr-N-Cu[10] sistemlerini incelemiştir. He[52] ve arkadaşlarının yapığ ı Ti-Cu-N ve Musil ve arkadaşlarının [15] araştırdıkları Al-Cu-N nanokompozit kaplama sistemleri 2001 yılındaki yayınlarda bakır içeren sert/çok sert nanokompozit çalışmalar hakkındaki son çalışmalardır. Bu çalışmalar dışında literatürde birbiri içinde çözünürlüğü bulunmayan sert/yumuşak fazları içeren başka nanokompozit kaplama çalışmalarına rastlanmamıştır.

Yukarıda bahsedilen tüm kaplama sistemleri manyetik sıçratma FBB veya kimyasal buhar biriktirme (KBB) metodları ile üretilmişlerdir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi gerek çalışma sıcaklıkları gerek kimyasal atık problemleri sebebi ile çok tercih edilmeyen bir yöntemdir. Manyetik sıçratma FBB metodu ise kaplama yapısında mikro hataların oluşmadığı ama düşük enerjileri nedeniyle kaplamanın yapışma özelliklerinin çok iyi olmadığı bir kaplama yöntemidir. Manyetik sıçratma FBB yönteminin diğ er dezavantajı ise düşük atma gücü nedeniyle endüstriyel boyutta ve kompleks şekilli parçalarda homojen kaplama kalınlıkları elde edilememesidir. Sert ve çok sert kaplamaların üretimi söz konusu olduğ unda, bu kaplamaların kullanım potansiyeli olan yerlerin tribolojik uygulamalar oldu ğ u açıktır. Aşınma ve

sürtünmenin söz konusu olduğu sistemlerde kullanılan kaplamalarda kaplamanın yapısal ve kimyasal özelliklerinden daha ön plana çıkan bir özellik kaplamanın tabana olan yapışma özelliğidir. Çok sert, kimyasal ve yüksek sıcaklık kararlılığı çok iyi hatta mükemmel kaplamalar yapılsa bile bu kaplamaların tabana iyi yapışmadığı durumlarda üretilen ürünün uygulama olarak hiçbir anlamı kalmaz. Daha yüksek enerjili diğer buhar biriktirme yöntemi olan katodik ark FBB yöntemi gerek yüksek enerjili olması gerekse bu yöntemle üretilen kaplamaların tabana iyi yapışması sayesinde tribolojik uygulamalarda giderek tercih edilen bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Katodik ark FBB yöntemi ile nanokompozit kaplama üretimine ilişkin literatür bilgisine bugüne kadar yapılan çalışmalarda rastlanmamıştır. Bu yöntem manyetik sıçratma FBB ve KBB yöntemlerine göre daha yüksek iyonizasyon ve plazma yoğunluğuna sahiptir. Daha yüksek enerjiler, üretilecek nanokompozit kaplamalara gerek yeni metastabil fazlar gerekse mikroyapısal anlamda yeni ufuklar açmaya aday bir yöntem olarak gözükmektedir. Katodik ark FBB yönteminin yüksek atma gücü ve bu yöntemle üretilen kaplamaların yapışma özelliklerinin iyi olmaları üretilecek yeni kaplamaların endüstriye çok kolay adapte olmasını sağlayabilecektir.

Mo-N sistemi, triboloji alanında uygulanmaya çalışılmaya başlanan çok yeni bir kaplama sistemidir[19]. Yaygın olarak üretilen ve kullanılan diğer nitrür kaplama sistemlerinden (TiN, CrN, ZrN, TiAlN, HfN) çok daha yüksek sertliklere sahiptir.

Nanokompozit kaplama sistemlerinde elde edilen maksimum sertlik değerleri nanokompoziti oluşturan sert fazın sertliğinden daha fazladır. Eğer bu yaklaşımı zaten sertliği yüksek olan Mo-N sistemi kaplamalara uygulayacak olursak ( $\delta$ -MoN–49.9 GPa,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N–33.1 GPa[19]) üretilecek yeni nanokompozit kaplamalarda çok yüksek sertlikler beklemek mümkündür.

Bu çalışmada katodik ark FBB yöntemi ile üretilen Mo-N sistemi kaplamalara Mo içinde çözünürlüğü bulunmayan bakır ilavesi ile nanokompozit Mo-N-Cu sistemi kaplamaların üretilmesi ve yeni kaplamaların mekanik ve yapısal olarak karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Kaplama koşullarının ve bakır içeriklerinin kaplamanın yapısal ve mekanik özelliklerinde meydana getirebileceği değişimler sistematik olarak incelenmiştir. Kaplama sertliği, bakır içeriği, kaplama kristal yapısı ve boyutlarında meydana gelebilecek değişimler ve mikroyapıdaki değişiklikler birbirleri ile ilişkilendirilmiştir. Üretim koşullarının kaplamada meydana gelen değişimler üzerindeki etkisi gözlemlenerek istenen özelliklerde kaplamaların üretilmesi amaçlanmıştır.



## 2. SERT ve ÇOK SERT KAPLAMALAR

Sert seramik kaplamalar 1970 li yıllardan beri sürtünme ve aşınmanın söz konusu olduğu parçalarda, çalışma koşullarını geliştirmek ve parça ömrünü arttırmak amacı ile kullanılmaktadır. Günümüze gelene kadar bu tür kaplamaların oksidasyon dirençleri, sertlikleri ve aşınma ömürleri kaplama teknikleri ile beraber gelişme göstermiştir. Kaplama tekniklerindeki gelişmelerle beraber kaplama sıcaklığı düşürülerek kaplanabilecek taban malzeme çeşitliliği artırılmış, üretilmekte olan kaplamalarda yapısal ve morfolojik gelişmeler sağlanmıştır. Daha düşük sıcaklıklarda daha yoğun kaplamalar elde etmek mümkün olmuştur. Yapışmanın kötü olduğu kaplamalarda bir ara katman kullanarak yapışma özellikleri geliştirilmiştir. Kaplı parçaların çalışma koşulları gözönüne alınarak uygulama koşullarına göre kaplama seçimi ve kaplamaların kimyasal ve fiziksel özellikleri optimize edilmiştir.

İhtiyaçlar göz önüne alınarak daha ağır koşullarda çalışabilen (TiAl)N, Ti(CN) gibi çok bileşenli kaplamalar ve TiC/TiB<sub>2</sub> gibi çok katlı kaplamalar geliştirilmiştir.

Sert kaplamalardaki önemli gelişmeler Tablo 2.1' de kısaca özetlenmektedir. Tablo 2.1' den de görüleceği üzere, 1970' li yıllardan günümüze gelene kadar, kaplama sıcaklığını düşürmek ve daha sert ve oksidasyon direnci daha yüksek kaplamalar üretmek için büyük çabalar gösterilmiştir.

Seramik kaplamaların sertkillerini gözönüne aldığımızda kaplamaları iki gruba ayırmak mümkündür:[7]

1. Sert Kaplamalar : Sertliği 40GPa' dan düşük kaplamalar.
2. Çok Sert Kaplamalar: Sertliği 40GPa' dan yüksek kaplamalar.

Eğer günümüzde üretilen seramik kaplamalara göz atacak olursak çok sert kaplama sınıfına giren çok az sayıda kaplama olduğunu görürüz. Kübik bor nitrür (c-BN), elmas benzeri karbon kaplamalar (Diamond Like Carbon), elmas kaplamalar ve amorf karbon nitrür (a-CN<sub>x</sub>), bu tip çok sert kaplamalara verilecek örneklerdir. Bu örneklerdeki kaplamaların termodinamik olarak kararlı olmamaları uygulama alanlarını önemli ölçüde sınırlandırmaktadır. Örneğin, karbonun demire olan yüksek



kimyasal ilgisi elmas kaplamaların sadece alüminyum ve alaşımlarını ve tahtayı işlemede kullanılmasına neden olmaktadır.

Tablo 2.1 Sert kaplamalardaki önemli kaplama basamakları.[7]

| Kaplama    | Malzeme                                  | Sertlik (GPa) | Temel Özellikleri                               |
|------------|------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------|
| Tek katman | TiN, TiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21, 28, 21    | Sert metaller üzerine 1000 °C sıcaklıkta KBB    |
| Tek katman | TiN, TiC                                 | 21, 28        | Çelik üzerine T ≤ 550 °C' de FBB                |
| Çok katlı  | TiC/TiB <sub>2</sub>                     |               | Yaklaşık 10 <sup>3</sup> katman                 |
| Tek katman | c-BN                                     | 50            | Bor' un demirde çözünmesi                       |
| Tek katman | Elmas                                    | 90            | Demir ve karbon' a yüksek kimyasal ilgi         |
| Tek katman | TiAlN                                    |               | 800°C'ye kadar oksidasyon direnci               |
| Tek katman | Elmas Benzeri Karbon                     | 65            | Amorf faz                                       |
| Tek katman | CN <sub>x</sub>                          | 50-60         | Substokiyometrik                                |
| Superlatis | TiN/VN, TiN/NbN                          | ~50           | Süperlatis periyodu; 5-10 nm                    |
| Tek katman | Nc-MeN/a-nitrür                          | ~50           | Nanokompozit                                    |
| Tek katman | Nc-MeN/metal                             | ~50           | Nanokompozit                                    |
| Tek katman | Ti <sub>0,4</sub> Al <sub>0,6</sub> N    | ~32           | Nanokompozit, 950°C'ye kadar oksidasyon direnci |

Çok sert kaplamaların üretiminde yeni yaklaşımlar da söz konusudur. Süperlatis ve nanokompozit kaplamalar son yılların popüler araştırma konuları arasında yer almaktadır. Bu yaklaşımlarda çok ince katmanlı yapılarla veya birbiri içinde çözünürlüğü olmayan birden fazla fazın bulunduğu kaplamalar ile kaplamaların tane boyutları küçültülmekte ve çok farklı mekanik, optik ve elektriksel özellikler elde edilebilmektedir.

Sertlik, malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Bir malzemenin üst sertlik limiti, kristal yapısının rijitliği ile tanımlanabilir. Kristal yapılarının rijiditesini etkileyen üç ana faktör bulunmaktadır:[20]

1. Atomların yüksek koordinasyon sayıları,
2. Bağların kovalent karakterde olması,
3. Atomlararası mesafenin kısalığı (Örneğin küçük atomlar).

Yüksek koordinasyon sayısı atomların etrafında çok sayıda komşu atom bulunmasını ve atomların daha fazla bağ yapmasını sağlar. Buna en iyi örnek grafit ve elmas arasındaki sertlik farkıdır. İkisi de karbonun bir formu olup kovalent olarak bağlıdır. Elmas (tetrahedral) sp<sup>3</sup> koordinasyonuna sahiptir. Bu bağlar simetrik dağılmış 109°47' bağ açısına sahip bağlardır ve kristal latisi tüm yönlerden

desteklenmektedir. Bunun yanında grafit, (ternary)  $sp^2$  koordinasyonuna sahiptir. Bu atomlar üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturmak için yeterli bağ sayısına sahip olmadığından iki boyutlu bir ağ yapısı oluşturabilmektedirler. Bu düzlemler birbirlerine zayıf van der Waals bağları ile bağlıdır. Sonuç olarak elmas bilinen en sert, grafit ise bilinen en yumuşak malzemelerden biridir.

Bağların kovalent karakterinde olması ise, atomlar arasındaki bağların çok kuvvetli olmasını ve atomların latis pozisyonlarında sağlam bir şekilde kalmalarını sağlar. Kovalent bağlar diğer tüm bağlar içerisinde en kuvvetli olanıdır. Bu bağlar o kadar güçlüdür ki atomların birbirleri üzerinde kaymalarını engeller. Bu malzemeler deformasyona uğramak yerine kırılırlar. İşte bu yüzden kovalent bağlı malzemeler çoğunlukla sert ama kırılgandırlar.

Küçük atom boyutları ise, bağların daha kısa olmasını ve bağların dayanıklılığının artmasını sağlamaktadır. C, Si, ve Ge' un alfa fazları kovalent bağlıdır ve elmas ile benzer yapıya sahiptir. Bu malzemelerin sertliklerindeki farklılıklar tamamen atom boyutları ile ilişkili olarak değişmektedir. Atom boyutu arttıkça sertlik düşmektedir. Elmas ise, bu elementler içinde karbon atomunun küçük boyutlu olması nedeniyle en yüksek sertliğe sahip malzemedir.

Yüksek mukavemetli malzemeler uygun mikroyapı ve yüksek elastik modülünün kombinasyonu ile elde edilmektedirler. Atomlar arasındaki çekme ve itme kuvvetlerinin toplamının atomlararası mesafeye göre değişimini veren eğrinin atomlararası mesafenin dengede olduğu noktadaki eğimi elastik modülüne eşittir. Atomlararası kuvvetler, atomlararası mesafe  $1,25 d_0$  ( $d_0$ = En kararlı bağ için atomlararası mesafe) olduğunda maksimum değere ulaşmakta ve  $2 d_0$  olduğunda ise çok azalmaktadır. Atomları birbirinden ayırmak ve aralarındaki bağı koparmak için atomlararasıdaki maksimum gerilmeden daha fazla bir gerilme uygulamak gerekir. Atomlararası bağı koparan gerilme, malzemenin teorik çekme mukavemeti olarak tanımlanır ve malzemenin mukavemeti bu değer in üstünde olamaz, yani değer malzemenin maksimum mukavemetidir.[21,22]

Pratikte bu teorik yaklaşımla hesaplanan sertlik, mukavemet değerlerine ulaşılammamaktadır. Örneğin Cohen ve arkadaşlarının  $C_3N_4$  için hesapladıkları sertlik yaklaşık elmasa yakın bir sertlik olmasına karşın stokiyometrik  $C_3N_4$  kaplamalarda elde edilen sertlikler  $3000 \text{ kg/mm}^2$  [23] mertebelerindedir. Buna karşın stokiyometrik olmayan  $CN_x$  kaplamalarda sertlik değeri  $5000-6000 \text{ kg/mm}^2$  mertebelerine varmaktadır. Bu veriler de göstermektedir ki malzemelerin mikroyapısı, mukavemeti doğrudan etkileyen en önemli parametreler arasında yer almaktadır. Pratikte malzemelerin mukavemeti teorik olarak hesaplanan değerlerden iki veya üç kat

daha düşük mertebelerdedir. Malzemelerin mukavemetleri, çökelme, dispersiyon ve katı eriyik sertleştirilmesi, tane boyutunun küçültülmesi gibi çeşitli mukavemet artırıcı işlemlerle arttırılabilir. [24]

Tane boyutunu küçülterek elde edilen mukavemet artışını açıklayan Hall-Petch eşitliği, kritik bir tane boyutundan sonra geçerliliğini yitirmektedir[25]. Bu kritik tane boyutunun altındaki değerlerde Hall-Petch eşitliğindeki negatif eğimin etkisi görülmekte ( $K < 0$ ) ve malzemenin mukavemeti düşmektedir. Bu etkiyi açıklayan tek bir mekanizma bulunmamaktadır. Bazı araştırmacılar bu negatif etkinin sürünme veya boşlukların tutulmasından kimi araştırmacılar ise düzenin toparlanmasından[25] (recovery of ordering) meydana geldiği konusunda spekülasyonlar yapmaktadırlar.

## 2.1 Plastik Deformasyon

Öncelikle plastik deformasyonun tanımı ve hangi mekanizmalarla meydana geldiğini açıklamak mukavemet artışı ile ilgili teorilerin daha iyi anlaşılabilmesi için anlamlı olacaktır.

Kristal yapıli malzemelerin elastik ve plastik deformasyona karşı dirençleri atomlararası bağ kuvvetlerine bağlıdır. Bununla beraber plastik deformasyona sebep olan olaylar noktasal, çizgisel ve kütleli hatalarla yakından ilgilidir. Dislokasyon hareketleri plastik deformasyonun ana mekanizmasını oluşturmaktadır. Kristal yapıli malzemelerin plastik deformasyonunda en önemli mekanizma kaymadır. Bu olay dislokasyonların bazı kristal düzlemleri üzerinde, belirli kristal doğrultularında hareketleri sonucu atom düzlemlerinin birbiri üzerinde kayması şeklinde meydana gelir.

İkizlenme, kristallerin plastik deformasyonuna sebep olan önemli mekanizmalardan biridir. İkizlenme hem toplam şekil değişimine katkıda bulunur, hem de kaymayı daha kolay hale getirecek şekilde atom düzlemlerini yönlendirir. İkizlenme, latisin simetrik olarak farklı yönlenmiş iki kısma bölüneceği şekilde atom düzlemlerinin hareket etmesidir. İkizlenme bölegesinde bulunan atom düzlemlerinin hareket miktarları, bunların ikiz düzleminden olan mesafeleri ile orantılıdır.

Tane sınırları kayması ise, yüksek sıcaklıklarda ve düşük deformasyon hızlarında çok kristalli malzemelerde etkin olan bir plastik deformasyon mekanizmasıdır. Bu olay tanelerin tane sınırları boyunca kayarak birbirlerine göre yer değiştirmesi şeklinde meydana gelir. Tane boyutu küçüldükçe, birim hacimde bulunan tane sınırı

alanı artacağından, tane sınırı kaymasının toplam deformasyona katkısı daha fazla olur.

Malzemelerin plastik deformasyonundaki önemli mekanizmalardan biri de yayınma sürünmesi mekanizmasıdır. Bu mekanizmada atom boşluklarının uygulanan gerilmeye dik yönde yayınması sonucu taneler uzar. Yayınma sürünmesi çok yüksek sıcaklıklarda ( $T > 0,9 T_m$ ) ve çok düşük deformasyon hızlarında söz konusu olan bir mekanizmadır.



### 3. SERT VE ÇOK SERT NANOKRİSTALİN KAPLAMALAR

Klasik yöntemlerle üretilen malzemelerde tane boyutları 100 nm ile birkaç yüz milimetre arasında değişmektedir. Taneyi oluşturan atomların büyük bir kısmı tane sınırları yerine tanenin içinde yer almaktadır ve dislokasyon hareketleri bu malzemelerin plastik deformasyonunda etkili mekanizma olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu tip konvansiyonel malzemelerin özellikleri, kompozisyon ve yapısal optimizasyonlarla geliştirilebilir ama temel özelliklerinde ciddi değişimler söz konusu olmaz.

Malzemelerin tane boyutları nanometre mertebesine gittikçe ( $\leq 10$  nm) tamamen yeni özellikler elde edilebilmektedir. Malzemelerin manyetik, elektriksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde ciddi değişimler veya yeni özellikler kazanmak nanokristalin yapılarla mümkün olabilmektedir. Bu malzemelerin davranışlarını tane sınırları belirlemektedir. Klasik boyuttaki tanelere göre nanometre boyutundaki kristallerde taneyi oluşturan atomların çok büyük bir kısmı tanenin sınırlarında yer almaktadır. Tane sınırı kalınlığını 1 nm olduğunu kabul edersek, 1 mikron boyutundaki bir tanenin hacimsel olarak % 0.3 u tane sınırında yer alırken, bu oran boyutu 5 nm ve altında olan tanelerde % 50' ye varmaktadır[26, 27].

Tanenin boyutunun çok küçük olduğunu gözönüne aldığımızda ( $\sim 10$  nm), tane sınırları dislokasyonların ilerlemesini engellemekte ve tanenin sınır bölgesi malzemenin deformasyonunda önemli rol oynamaktadır. Klasik malzemelerdeki ana deformasyon mekanizması olan dislokasyon hareketlerin yerini nanokristalin malzemelerde tane sınırı kayması almaktadır. Bütün bu değişimler nanokristalin malzemelerin benzersiz özellikler göstermesine neden olmaktadır.

Nanokristalin malzemelerin üretimi, yüksek çekirdeklenme oranına sahip ve çekirdeklerin büyüme hızının düşük olduğu yöntem ve koşullar ile mümkündür. Kaplama yöntemlerinde kaplama parametrelerini değiştirerek bu koşulları oluşturmak kütleli üretim metodlarına göre daha kolaydır. Vakum altında gerçekleştirilen kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri işlem koşulları ve kaplanan malzemeler açısından en uygun yöntemler arasında yer aldığını söylemek mümkündür. Literatür incelendiğinde, gerek kimyasal buhar

biriktirme gerekse fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen bir çok nanokristalin kaplamanın olduğu görülmektedir.

### 3.1 Nanokristalin Kaplamalarda Sertlik ve Mukavemet Artışına İlişkin Teoriler

Nanokristalin malzemelerde gözlenen değişikliklerden dikkat çekenlerden biri de sertlikteki ve mukavemetteki yüksek artıştır. Nanokristalin malzemelerde, tokluk ve süneklik özelliklerinden ödün vermeden alışılmadık sertlik ve mukavemet artışını açıklamaya yönelik çeşitli mekanizmalar söz konusudur. Bazen bu mekanizmaların birkaçı aynı anda geçerli olabilmektedir.

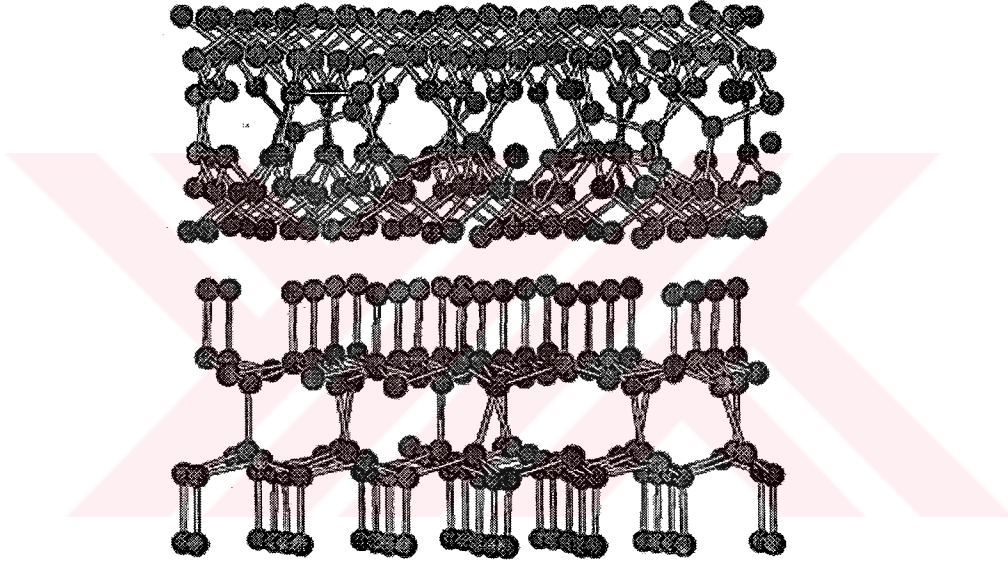
Tane boyutları kritik bir boyutun altına ulaştığı zaman malzemelerde yumuşama ve mukavemetlerinde düşme meydana gelebilir. Nanokristalin malzemelerde ana deformasyon mekanizması olan tane sınırı kaymasıdır. Tane sınırlarındaki hata yoğunlukları atomların ve boşlukların gerilimli alanlara hızlı yayınmasına izin verir (Coble difüzyonu[5,28]). Tane boyularının çok küçüldüğü durumlarda (nanokristaller) üçlü tane kesişimleri çoğalır[29] ve bu kesişimler (triple grain junctions) boşluk difüzyonuna izin verir[28].

Tane sınırlarında güçlü arayüzeyler oluşturmak çok sert nanokompozit malzemelerin üretimi için anahtar niteliğindedir. Segregasyonun termodinamik olarak oluşturulduğu (spinodal bozulma[5]) ikili sistemlerde güçlü arayüzeyi bulunan nanokompozitler oluşturulabilir. Plazma destekli FBB, KBB kaplama sistemlerinde üretilen nitrür kaplamalarda böylesi bir durum oluşturulabilmektedir. Örneğin MeN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Me: Geçiş elementleri; Ti, V, Cr, W..) sisteminde plazma azotun aktivitesini yeterince artırır. Spinodal bozunma sonucu nanokompozit yapı oluşur ve nc-MeN kristaller, amorf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ile çevrenirler. Veprek[2, 5] nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve nc-TiN/a-(Ti<sub>1-x</sub>Al)<sub>x</sub>N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanokompozit sistemlerinde 5 nm tane boyutunda 850 °C olan yeniden kristalleşme sıcaklığının tane boyutunun 3 nm' ye inmesi ile 1150 °C' ye çıktığını belirtmektedir. Segregasyon için gerekli termodinamik gücün azaldığı sıcaklıklarda, eğer iki veya daha fazla faz birbiri içinde çözünür hale gelirse, bu sıcaklık nanokompozit malzemenin termal kararlılık ve dolayısı ile mekanik özelliklerinin limiti olarak karşımıza çıkar. Veprek' e [5] göre, birçok malzeme kombinasyonu ile nanokompozit malzemeler üretilir ama refrakter karakterli element veya bileşiklerin bulunduğu sistemler kararlı sertliğe sahiptirler. Veprek [5] nc-MeN/a-CN<sub>x</sub> (Me : Ti, Zr) veya MeN/M' (Me: Ti, Cr, Zr, M': Cu, Ni) nanokompozitlerinin sertlikleri 40 GPa' ın üstüne çıkabildiğini ama termal kararlılıklarının sadece birkaç 100 °C olabileceğini düşünmektedir[5]. Buna karşın



Musil [14], Zr-Cu-N nanokompozit kaplama sisteminde yaptığı yüksek sıcaklık x-ışınları difraksiyon çalışması sonucunda bu kaplama sisteminin 900 °C' ye kadar kararlı olduğunu belirtmektedir. Bu veriler ışığında Musil, MeN/M' (Me: Ti, Cr, Zr, M': Cu, Ni) nanokompozit sistemlerinin termal kararlılığının iki sert fazdan oluşan (örneğin: nc-MeN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanokompozit kaplama sistemleri ile kıyaslanabilir düzeyde olabileceğini ifade etmektedir.

Argonne Ulusal Laboratuvarında yapılan mikroyapısal modellemede[30, 31] elmas filmlerin mekanik özellikleri tane sınırı yapısı ile yakından ilişkili olduğu belirtilmektedir. Nanokristalin malzemelerde tane sınırlarında normal taneli yapılara göre çok daha fazla bağ [30, 31] bulunmaktadır(Şekil 3.1). Bu bağlar nanokristalin malzemelerin mekanik mukavemetlerinin daha iyi olmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.1. Nanokristalin ve büyük taneli yapıların atomik yapıları ile ilgili modelleme. (Üstte) Nanokristalin ve (altta) büyük taneli yapılarda tane sınırlarındaki bağlar. [30, 31]

### 3.1.1 Hall-Petch Eşitliği

Çok kristalli malzemelerin mukavemetlerini tane boyutlarını küçülterek sağlamak teknolojik olarak cazip bir işlemdir. Çünkü bu sayede malzemenin süneklik ve tokluk özelliklerinde büyük değişimler meydana getirmeden sertlik ve mukavemette artış sağlanabilmektedir[32]. Aslında tane boyutlarının küçülmesi ile sertlik arasındaki ilişki Hall Petch eşitliği ile tanımlanan ve yaygın olarak bilinen bir olaydır. Hall- Petch eşitliği;



$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (3-1)$$

Burada,  $\sigma_c$  akma gerilmesi,  $\sigma_0$  sürtünme gerilmesi,  $k$  malzemeye ait sabit değer, ve  $d$  kristal boyutudur. Bu formül dislokasyonların tane sınırlarında yığılması esasına dayanır. Tane sınırları dislokasyonların hareketini engelleyici bir etki yapar. Tane sınırlarının hareket halindeki dislokasyonların hareketini engellemesi nedeniyle bir tane içinde meydana gelen kayma bandı, tane sınırlarında durur. Dislokasyonlar tane sınırına gelerek bu bölgelerde yığılmalara sebep olurlar. Ayrıca bu teoriye göre, deformasyon sırasında taneler arasında uyum sağlamak, yani bir tanedeki şekil değişimine bağlı olarak komşu tanelerin şekil değişimine zorlanması, her tane içinde kompleks deformasyon gerilmeleri doğurur[22]. Dolayısı ile birden fazla kayma sistemlerinin çok kristalli malzemelerde çok çabuk meydana gelmesi tane sınırlarının etkisi ile olmaktadır. Bu sebeple çok kristalli bir malzeme, aynı malzemenin tek kristalinden genellikle daha yüksek mukavemete sahiptir.

En azından bir dislokasyon halkası ortalama tanenin içine oturduğu koşullarda birçok metalik malzeme (çok geniş kristal boyutu aralığında) bu bağıntıya göre hareket etmektedir. Bu koşulun oluşmadığı tane boyutu kritik boyut olarak tanımlanır. (Şekil 3.2.(a, b)) Karakteristik uzunluk tane boyutu ile karşılaştırıldığında:[32]

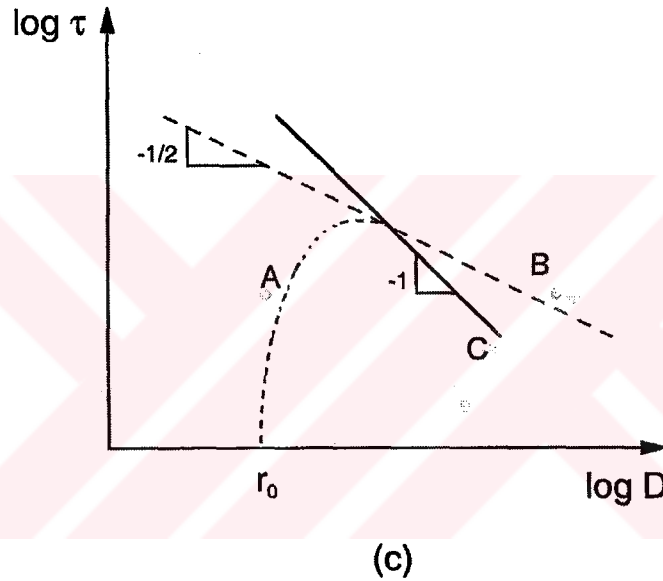
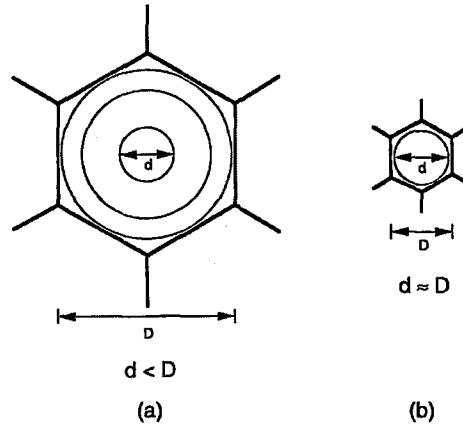
$$d(\tau) = D \quad (3-2)$$

veya

$$\tau = \frac{2T_d}{bD} \approx \frac{Gb}{D} \quad (3-3)$$

Eşitlik ( 3-3)' de  $\tau$  kayma gerilmesi,  $T_d$  çizgisel gerilim (line tension),  $b$  latis dislokasyonunun burgers vektörü,  $D$  tane boyutu,  $G$  kayma modülüdür. Şekil 3.2.(c) Hall-Petch etkisinin limitini şematik olarak göstermektedir. Tane boyutunun küçültülerek mukavemetin artırılması etkisi ancak Şekil 3.2.(c)' deki 'C' doğrusunun sağ tarafında söz konusu olmaktadır. Kritik bir tane boyutundan sonra ise bu etki tersine dönmektedir. Bu ters etkiye ters Hall-Petch etkisi adı verilmektedir. Kimi araştırmacılar bu bölgede mukavemetin tane boyutundan bağımsız olduğunu veya Hall-Petch sabiti  $k$  değerinin düştüğünü ifade etmektedirler. Amorf malzemelerin viskoz karakterinden dolayı, tane boyutunun  $D$ , tane sınırı kalınlığına,  $\delta_b$ , yaklaştığı durumlarda bu etkinin ters olarak çalışacağı bilinmektedir. Bu yumuşama etkisine bir

açıklama, ( 3-3) eşitliğindeki çizgisel gerilimin  $T_d$ , tekrar göz önüne alınması ile olabilir:



Şekil 3.2. Tane boyutunu küçültürük mukavemet sağlama (Hall-Petch eşitliği), tanenin içindeki dislokasyon halkaları (a). Bu mekanizma en küçük dislokasyon halkasının tane içine oturmadığı boyutlarda geçerliliğini yitirir (b). kayma mukavemetinin tane boyutuna göre değişiminin şematik gösterimi (c), Hall-Petch eşitliği C doğrusunun sağında geçerlidir. B doğrusu ( 3-1) eşitliği ile hesaplanan değerleri, A eğrisi ise ( 3-6) eşitliği ile hesaplanan değerleri göstermektedir. ( $d, D$ : nm) [32]

$$T_d = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (3-4)$$

( 3-4) eşitliği dislokasyonların gerilim alanları için, üst ( $r_1$ ) ve alt ( $r_0$ ) sınır mesafeleri içermektedir. Klasik malzemelerde  $r_1$ , değeri genellikle mikrometre aralığındadır ve  $r_0$  değerinin çok üstündedir. Bu yüzden logaritmik değer yerine bir sabit kullanılmaktadır. Nanokristalin malzemelerde ise  $r_1$  değerini tane boyuna eşitlemek gerekmektedir,  $r_1 \cong r_0$ , ve çizgisel gerilimi  $T_d$ , tane boyutuna hassas hale

getirmektedir. Karakteristik uzunluk, boyut parametresinin (D) bir fonksiyonu haline gelmektedir. Bu durumda mukavemet artışı:

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi D} \ln \frac{D}{r_0} \quad (3-5)$$

Bu ifade tane boyutu alt sınır  $r_0$  değerine yaklaştığında çok hızlı biçimde sıfıra yaklaşmaktadır. Scattergood ve Koch[33] tarafından bu eşitliğin geliştirilmiş bir hali ortaya konmuştur. Dislokasyon yoğunluğu  $\rho$ , tane boyutu D ile ters orantılıdır. Engel uzunluğu, dislokasyon yoğunluğu ve boyut parametresi,  $L \sim \frac{1}{\sqrt{\rho}} \sim \sqrt{D}$  şeklinde orantılıdır. Bu orantı eşitliği:

$$\tau \approx \frac{Gb}{\sqrt{D}} \ln \frac{D}{r_0} \quad (3-6)$$

şekline getirmektedir. (3-6) eşitliği, Şekil 3.2.(c)' de 'A' eğrisi ile gösterilmiştir.[32]

### 3.1.2 Griffith Teorisi

Bilindiği gibi sert malzemeler kırılmalıdır ve kırılmaları için gerekli gerilim düşüktür. Seramik ve cam malzemelerde, çatlak oluşumunda Griffith teorisi[34] de akma gerilmesi ile tane boyutu arasında benzer bir ilişki kurar. Teori, katı malzemelerde hatalar ve mikroçatlakların bulunduğu kabulünü yapar ve bu bölgelerin iç gerilimlerin yoğunlaştığı bölgeler olduğunu ifade eder.

Boşluk olmayan bir malzemede maksimum çatlak boyutu tane boyutu kadardır. Tane boyutunun küçülmesi Hall Petch eşitliğinde (3-1) olduğu gibi mukavemet ve sertliğin artmasına neden olmaktadır.  $a_0$  boyutundaki bir çatlağın oluşması gerekli minimum akma gerilmesi  $\sigma_c$  ilişkisi (3-7) eşitlindeki gibidir.

$$\sigma_c = k^I \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{k^{II} \pi a_0}} \quad (3-7)$$

(3-7) eşitliğinde[34, 2] E elastik modül,  $\gamma_s$  kohezif yüzey enerjisi,  $k^I$  ve  $k^{II}$  mikroçatlağın yapısına ve uygulanan yükün geometrisine bağlı sabit değerlerdir.

Eğer mikroçatlak boyutu 100-1000 nm civarında ise gerilim konsantrasyon faktörü 30-150 civarındadır. Yani, malzemenin teorik mukavemetinin 1/30 – 1/150 katı

kırılması için yeterlidir. Halbuki mikroçatlak boyutu 3-6 nm civarında ise ise gerilim konsantrasyon faktörü 4-6 arasında gibi küçük bir değer olacaktır ve malzemenin kırılması için gerekli gerilme teorik mukavemetinin 1/3 – 1/6 mertebesinde kalacaktır. Aynı zamanda çatlaklar tane boyutlarına ulaştıklarında dallanacaklarından, tane boyutunun küçük olmasından dolayı çatlak büyümesi ve ilerlemesi engellenmiş olacaktır. Bu yüzden çatlaklar çoğunlukla tane sınırlarında ilerlemek durumundadır. Bir çatlağın yönünü değiştirdikten sonra ilerlemesi için, gerilimin çatlak düzlemine normal olması gerekmektedir. ( $\sigma \perp \sigma \cos \alpha$ ). Tane boyutları ve tane sınırları küçüldükçe ortalama  $\alpha$  ( $\alpha$ :tane açısı) büyümektedir(Şekil 3.6). Örneğin 60-80 ° bir açı sertlikte ve mukavemette 2 ile 5 kat artış meydana getirir. Meydana gelen dallanma gerilim konsantrasyon faktörünü de düşürür. [5]

Bu atomistik model, bu malzemelerde gözlenen yüksek elastik düzelmeyi (% 80-90) de açıklamaya yardımcı olmaktadır. Nano çatlakların dallanma ve sapma olasılıkları çok yüksek olduğundan ve dolayısı ile büyüme olasılıkları az olduğundan, yüksek yüklerde meydana gelebilecek çatlak boylarının küçük olması uygulanan gerilimin kaldırılması sonunda açılan çatlak boşluklarının tekrar kapanarak absorbe ettikleri enerjiyi geri vermelerini sağlar.

### 3.1.3 Koehler Teorisi

Koehler' e [35] göre, yüksek ve düşük elastik modüllere sahip epitaksiyel çoklu yapılarda mukavemet artışı gözlenir. Elastik olarak yumuşak malzemelerdeki dislokasyonlar elastik olarak sert malzemelerdeki dislokasyonlardan daha düşük deformasyon enerjisine sahiptirler. Elastik olarak sert ve yumuşak lamel yapıdaki bir malzemede deformasyon enerjisi periyodik olarak, sert malzemede maksimum ve yumuşak malzemede minimum değerdedir. Elastik olarak sert ve yumuşak fazların bir arada bulunduğu bir sistemde eğer iki faz arasında yeterli bir elastik modül farkı da varsa dislokasyonlar yumuşak fazda kapana kısırlılar ve elastik olarak sert faza ilerleyemezler. Bu sayede sertlik ve mukavemette artış meydana gelir.

## 3.2 Süperlatis Kaplamalar

Bir çok katı çözeltilde 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[36]. 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 tür kaplamalara süperlatis kaplamalar adı verilmektedir.

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[37]. Gerçek bir süperlatis aşağıda sıralanan özelliklere sahip katmanların bir araya gelmesiyle oluşmaktadır[38].

- a. Farklı elastik/kayma modülleri.
- b. Özdeş yapıdaki katmanlar  
(Eşyapısal katmanlar→TiN/TiC, Eşyapısal olmayan katmanlar →TiC/TiB<sub>2</sub>)
- c. Benzer kimyasal bağ,
- d. Benzer atomik yarıçap,
- e. Latis boyutlarına yakın katman kalınlıkları.

Kaplama sisteminde sertlik ve mukavemet artışı düşük süperlatis periyotlarından ( $\Delta$ ) 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 her bir katmanın elastisite modül değerindeki farklılıklar gibi çeşitli mekanizmalar yardımıyla bu artış açıklanmaktadır[37]. Ancak, elastik düzgünsüzlükler ya çok küçük olmakta ya da hiç olmamaktadır[37,39]. Bu nedenle mukavemet/sertlik artışına neden olabilmesi için yetersiz gibi gözükmektedir. Ayrıca "uyumluluk gerilimi" etkisi de nispeten küçüktür[40,41]. Diğer yandan elastik modüllerdeki farklılığın mukavemet/sertlik artışı üzerinde oldukça kritik bir etkisi bulunmaktadır[41,42].

Elastik modül farklılığına dayanan hesaplamalarda, keskin arayüzey yakınlarındaki dislokasyonların neden olduğu gerilimlerden hareket edildiğinden, sadece mukavemet artışındaki üst limit hesaplanmaktadır[37]. Gerçekte süperlatis kaplamalarda mekanizmalar biraz daha karmaşıktır. Kaplamanın özelliklerini

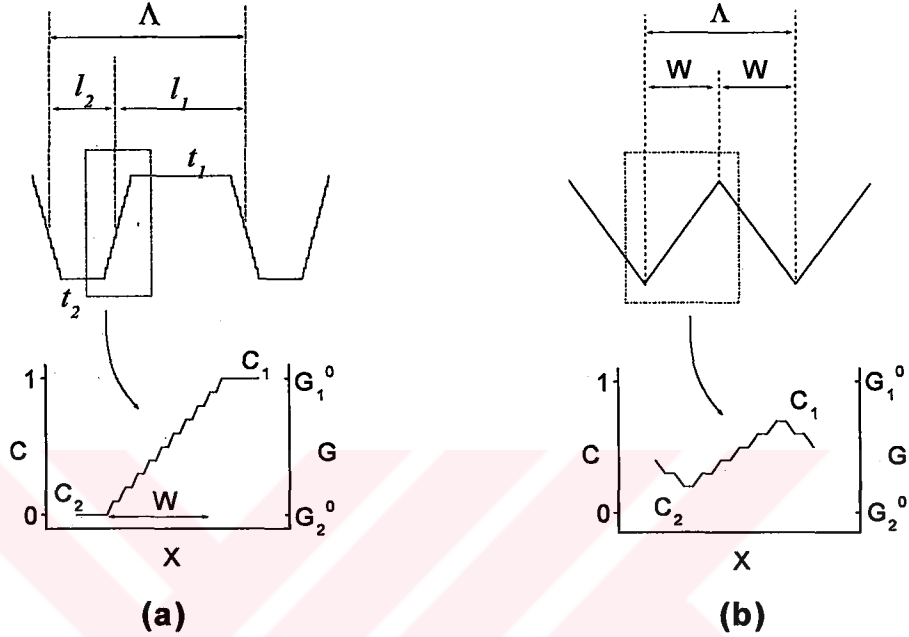
süperlatis periyodu ( $\Delta$ ) olarak ifade edilen bileşim modülasyon şekli (trapez veya testere dişi şeklinde), relatif katman kalınlıkları, arayüzey genişliği ve modülasyon genliğinin etkilediği düşünülmektedir[37]. Süperlatis periyodunun azalmasıyla bileşim değişimi trapez bileşim modülasyonundan testeredişi modülasyonu şekline dönüşmektedir. Bileşim modülasyon biçimleri Şekil 3.3'de şematik olarak verilmiştir. Süperlatis periyodunun düşmesiyle beraber bileşim modülasyon genliği azalmakta ve ikinci bir arayüzeyin de etkisiyle dislokasyon hareketleri etkilenmektedir. Krzanowski[42] 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[37]. Süperlatis periyodunun yeteri kadar büyük olması koşulunda trapezoidal modülasyon söz konusu olmaktadır (Şekil 3.3 (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 3.3(b) 'de şematik olarak verilen testere dişi modülasyonunu oluşturmaktadır. Trapezoidal modülasyonunda  $C_1=1$  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[37].

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[37]. 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 arayüz 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.



Şekil 3.3 Süperlatis kaplamalara ait hesaplamalarda kullanılan yaklaşık bileşim modülasyonlarının şematik gösterimi[37]. (a) Geniş süperlatis periyodu koşulunda trapez modülasyon şekli, (b) Küçük periyot koşulunda testeredişi modülasyon.

### 3.2.1 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[43, 44] ( $>15^\circ$ ) 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  $\Lambda$  süperlatis periyodu hassas bir şekilde tayin edilebilmektedir. X-ışınları tekniklerinin ötesinde arakesitin geçirimli elektron mikroskopuyla incelenmesi sonucunda oldukça hassas bir biçimde  $\Lambda$  hesaplaması yapılabilmektedir.



### 3.2.1.1 Farklı Süperlatis Kaplamalar

Araştırmacılar tarafından oldukça çeşitli kombinasyonlarda süperlatis kaplamalar yapılmaktadır. Teorik yaklaşımlardaki mekanizmalarla deneysel sonuçların karşılaştırılması amacıyla Chu[37] TiN/VN tek kristali, TiN/V<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>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[37,39] tarafından hazırlanan çeşitli nitrürler ve metallerin kayma modülleri (Tablo 3.1)'de verilmiştir. VN/NbN durumunda ( $\lambda_{VN}/\Lambda=0.5$ ) 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<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>N tek kristal kaplamasında önemli bir sertlik artışı olmamıştır. Bir diğer TiN/VN kaplamasında  $\Lambda=5-6$  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[37,41,45]. TiN/V<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>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[37]. TiN/VN süperlatis kaplamasında 54.9 GPa ve TiN/NbN süperlatis kaplamasında ise 50 GPa gibi oldukça yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir[46]. 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 3.1 Çeşitli nitrür ve metaller için kayma modülleri[39]

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

Madan[43] birbirleri içerisinde yayınmayan Mo/NbN ve W/NbN süperlatis kaplamalar yaparak bu durumda maksimum sertlik artışının 2 nm süperlatis periyodu civarında gerçekleştiğini bulmuştur. Maksimum sertlik artışının TiN/VN ve TiN/NbN gibi birbiri içerisinde yayınabilen sistemlerde[37] 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[43]. Buna göre katmanlar arasında difüzyonun mümkün olması

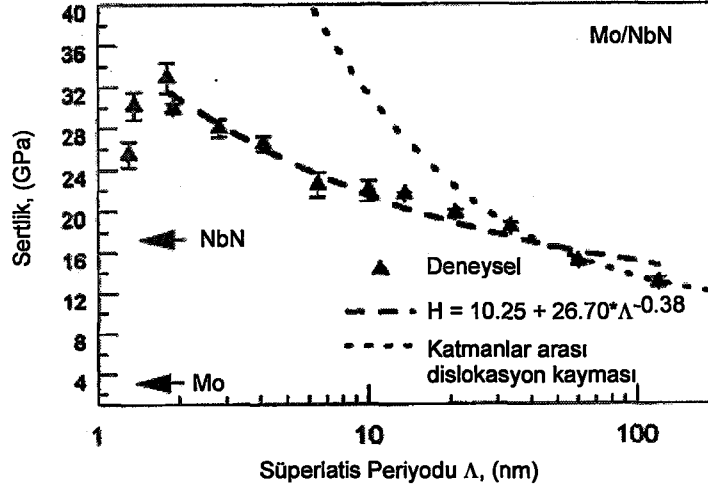
arayüzey genişliğini arttırmakta ve bu nedenle de mukavemet artışı daha büyük süperlatis periyotlarında gerçekleşebilmektedir. NbN/Mo süperlatis sisteminde süperlatis periyoduna göre sertlik değişimi Şekil 3.4'de verilmiştir. NbN ve Mo katmanlarına ait sertlik değerleri okla belirtilmiştir. NbN/Mo süperlatisinde elde edilen maksimum sertlik (~32 GPa), en sert olan NbN (~17 GPa) katmanına göre yaklaşık iki kat daha yüksektir.

Nordin[47] 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[48] 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 yaklaşık 1.5 katıdır.

Karışımlar kuralında herbir katmanın tek katman olarak kaplandığı haldeki sertlikleri çok katlı kaplamadaki  $I_i/\Lambda$  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  $H_{\text{TiN}}=24.5\text{ GPa}$  ve  $H_{\text{NiCr}}=7.6\text{ GPa}$  olarak ölçülmüştür. Buna göre karışım kuralına göre  $I_{\text{NiCr}}/\Lambda=0.3$  olduğunda çok katlı bir kaplamada sertlik  $24.5*0.7 + 7.6*0.3 = 19.43\text{ GPa}$  olacaktır. Ancak katmanların oranları değiştirilmeden süperlatis oluşacak katman kalınlıklarına inildiğinde sertlik, hesaplanan bu değer 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  $I_{\text{NiCr}}/\Lambda=0.3$  oranında TiN/NiCr süperlatisinde bu değer  $2\pm1\text{ kgf}$  değerine kadar düşmüştür. Süperlatis içindeki  $I_{\text{NiCr}}/\Lambda$  oranının artmasıyla kritik yük 5.5 kgf değerine kadar bir artma görülmüştür.

### 3.3 Nanokristalin Alaşım Kaplamalar

Alaşım filmlerin yapısı alaşım elementlerine ve miktarlarına göre değişmektedir. İki grup alaşım filminden söz etmek mümkündür. Birinci grupta, XRD patternlerinde dar pikler veren ( $\text{FWHM} \leq 1^\circ$ ) (FWHM: pik yarı yükseliğindeki genişlik) filmler, ikinci grupta x-ışınları difraksiyonunda çok geniş ve yüksekliği düşük pikler ile tanımlanabilen nanokristal veya amorf yapıdaki filmler bulunmaktadır.



Şekil 3.4 Mo/NbN süperlatis kaplama sisteminde sertlik-süperlatis periyodu ilişkisi[43].

Alaşımların elementlerinin atomik yarıçapları ve alaşım oluşumunun entalpisi ( $\Delta H_f$ ) amorf yapının oluşması hakkında önceden bilgi veren parametrelerdir.

Atomik boyut farkı 0,15 nm den büyük ve alaşım entalpisi negatif ve büyük değerler olduğunda, amorf veya nanokristalin yapının oluşması beklenebilir. Tablo 3.2' de  $\Delta r/\langle r \rangle$  ve  $\Delta H_f$  değerlerinden de anlaşılacağı üzere bu değerler oluşan alaşım filmlerin yapısı hakkında kesin bilgi verememektedir.

Ana elemente ikinci bir elementin ilave edilmesinin malzemenin oluşumunu etkilediği bilinmektedir. Bu sayede malzemenin yapısı ve tane boyutları kontrol edilebilir. Kaplama sırasında ilave edilen elemente ve miktarına bağlı olarak kaplamanın özellikleri değişimler göstermektedir. Alaşım filmlerin yapısı alaşım elementlerinin ana fazda çözünübilirliği ile yakından ilgilidir. İlave edilen element veya elementler, katı eriyik oluşturabilirler veya intermetalik bileşikler yapabilirler veya iki ayrı faz olarak kompozit bir şekilde bulunabilirler.

Örneğin sıçratma metodu ile üretilmiş katı eriyik oluşturan NiCr (%80/20 ağırlık) filmlerde kaba taneli bir yapı elde edilmiştir.

Bunun yanında yine sıçratma metodu ile üretilmiş birbirleri içinde çözünürlükleri bulunmayan ZrCu (% 70/30 ağırlık) filmlerde ise birçok intermetalik bileşikler oluşmuş ve nanokristalin bir yapı elde edilmiştir. Bu çalışmada[11] Zr-Cu ikili faz diyagramları ve x-ışınları difraksiyonları göz önüne alınarak  $Zr_2Cu$  ve ZrCu fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca kaplamanın sıcaklığına bağlı olarak mikroyapısı ve sertlikleri incelendiğinde 500° C' nin üzerindeki sıcaklıklarda tekrar kristalleşmenin meydana gelmesi nedeni ile nanokristal yapıdan uzaklaştığı belirtilmiştir. Değişik kaplama

sıcaklıkları ve BIAS voltajlarında yapılan bu kaplamalarda 500° C' nin üstündeki sıcaklıklarda ve BIAS voltajının artışı ile kaplama sertliğinin düştüğü gözlenmiştir.

Birbirleri içinde çözünürlükleri bulunmayan ve denge diyagramlarında intermetalik bileşikler oluşturmadığı bilinen ikili alaşım filmler konusunda ise yapılmış fazla çalışma yoktur. Musil[10] ve arkadaşlarının manyetik sıçratma metodu ile CrCu sisteminde yaptıkları çalışma bu konudaki sayılı örneklerden biridir. Bu çalışmada, kaplama sıcaklığının ve BIAS voltajının kaplama yapısı ve içeriğine etkisi incelenmiştir. Yapılan incelemede, kaplama sıcaklığının artışı ile birlikte kaplama sertliğinin düştüğü gözlenmiştir. 200° C' nin altındaki kaplama sıcaklıklarında amorf Cu matriks içinde 10 nm civarında Cr kristallerinin bulunurken, 200 –350° C sıcaklık aralığında, yapı amorf, 350-500° C sıcaklık aralığında ise yapının 10 nm' den küçük Cr ve Cu kristallerinden oluştuğu tespit edilmişti. Sıcaklığın 500° C'nin üstünde olduğu kaplama koşullarında Cr ve Cu tane boyutları 50-100 nm' ye kadar yükselmektedir.

Yapılan örnek çalışmalardan da kolayca anlaşıldığı üzere nanokristalin alaşım kaplama sistemine sıcaklığın büyük etkisi bulunmaktadır. Tekrar kristalleşmenin başladığı sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda tane boyutları büyümekte ve Hall-Petch eşitliğine uygun olarak sertlik değerinde düşüş olmaktadır.

Plazma temelli kaplama sistemlerindeki yoğun enerji , yüksek sıcaklıklarda oluşması beklenen fazların çok düşük sıcaklıklarda üretilmesini mümkün kılmaktadır. Musil ve arkadaşlarının titanyum ve titanyum temelli alaşım kaplamalarda yaptıkları sistematik çalışma, yüksek sıcaklıklarda oluşması beklenen c-βTi(Cr) veya c-βTi(Fe) fazlarının 100°C'nin altındaki kaplama sıcaklıklarında elde edilebildiğini göstermektedir. Kaplama sırasında uygulanan BIAS voltajı ve yüzeye uygulanan Ar<sup>+</sup> iyon bombardımanı büyüyen filme yüksek sıcaklık fazlarının oluşması için gerekli enerjiyi verebilmektedir. Bu enerjinin atomik düzeyde olması çok çabuk tükenmesine ve oluşan fazın çok hızlı olarak soğumasına yol açmaktadır. İyon bombardımanı yüzeyi atomik düzeyde ısıttığı için buna "atomik düzeyde ısıtma (ADI)" adı da verilmektedir. Klasik ısıtmadan çok farklı olan ADI' da iyonların kinetik enerjileri yüzeyde çok küçük alanlara hemen transfer olmakta ve hemen harcanmaktadır. Bu yüzeyde geniş bir alanın çok kısa bir süre için yüksek sıcaklıklara çıkması ve aniden soğuması anlamına gelmektedir. Nitekim ADI' da soğuma hızları yaklaşık 10<sup>14</sup> K/s[49] mertebelerindedir.

Musil[50] ve arkadaşlarını yaptığı çalışmalar, alaşım kaplamaların nitrürleri üretildiğinde x-ışınları piklerine genişleme yani tane boyutlarda küçülme olduğunu

göstermektedir. Buna ilave olarak sıcaklığının artırılması yapıyı nanokristalinden nanokompozite dönüştürmektedir.

Tablo 3.2. Sıçratma yöntemi ile ısıtılmamış taban üzerine kaplanmış bazı alaşım kaplamaların X-ışınları difraksiyon patternlerinden elde edilen bilgiler. ( $\langle r \rangle = (r_A + r_B) \cdot [7]$ )

| Alaşım                                      | 2 $\theta$<br>(°) | $I_{hkl}$<br>(cps) | FWHM<br>(°) | d<br>(nm) | $\Delta H_f$<br>(kJ/mol) | $r_A$<br>(nm) | $r_B$<br>(nm) | $\Delta r / \langle r \rangle$<br>> <sup>a</sup> |
|---------------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------|-----------|--------------------------|---------------|---------------|--------------------------------------------------|
| <b>Dar X-ışınları difraksiyon pikleri</b>   |                   |                    |             |           |                          |               |               |                                                  |
| NiCr (80/20<br>%ağ.)                        | 51,7<br>4         | 22642              | 0,2995      | 51,9<br>7 | -4                       | 0,124<br>6    | 0,12<br>5     | 0,003                                            |
| CrNi (60/40<br>%ağ.)                        | 46,5<br>0         | 7627               | 0,2788      | 59,9<br>4 | -9                       |               |               |                                                  |
| ZrY (70/30<br>%at.)                         | 46,5<br>6         | 89231              | 0,2910      | 49,5<br>8 | 14                       | 0,160         | 0,18<br>1     | 0,123                                            |
| TiSi (90/10<br>%at.)                        | 52,2<br>1         | 756                | 0,3770      | 36,1<br>6 | -65                      | 0,144         | 0,11<br>76    | 0,202                                            |
| CuCr (60/40<br>%at.)                        | 51,5<br>7         | 1500               | 0,9360      | 12,3<br>8 | 20                       | 0,117         | 0,12<br>5     | 0,066                                            |
| <b>Geniş X-ışınları difraksiyon pikleri</b> |                   |                    |             |           |                          |               |               |                                                  |
| TiCu (50/50<br>%at.)                        | 46,7<br>0         | 15                 | 4,7020      | 1,79      | -9,6                     | 0,144         | 0,11<br>7     | 0,207                                            |
| TiAl (60/40<br>%at.)                        | 45,8<br>0         | 45                 | 5,1018      | 1,49      | -57                      | 0,144         | 0,14<br>3     | 0,007                                            |
| ZrCu (70/30<br>%at.)                        | 43,5<br>5         | 135                | 9,8495      | 0,93      | -12                      | 0,160         | 0,11<br>7     | 0,255                                            |

### 3.4 Nanokompozit Kaplamalar

Nanokristalin alaşım kaplamalarda sisteme azot ilavesi ile nanokompozit kaplamalar üretmek mümkündür.

Nanokristalin filmlerin yapısı uygulanan bias voltajı, kaplama sıcaklığı ve kısmi azot basıncı ile kontrol edilebilir. Misina ve arkadaşları[8] reaktif manyetik sıçratma yöntemi ile üretilmiş TiN-Ni nanokompozit kaplamalarda uygulanan BIAS voltajının ve kaplama sıcaklığının filmin yapısına olan etkisini incelemiş ve şu sonuçları bulmuşlardır:

Tüm kaplama koşulları aynı iken bias voltajı 0 ile -200 V arasında değiştirilmiş ve yapılan x-ışınları difraksiyonlarında pik şiddetlerinin arttığı ama tane boyutlarında önemli bir değişme meydana gelmediği gözlenmiştir. BIAS voltajın yükselmesi filmin kristalinitesini geliştirmektedir. Tabii ki BIAS voltajının yükseltilmesi ile kaplama sıcaklığında bir artışın olması kaçınılmazdır. Dolayısı ile BIAS' in etkisini incelerken meydana gelen bu sıcaklık artışını da göz ardı etmemek gerekir. -300 V BIAS voltajında 270°C-430°C sıcaklık aralığında yapılan kaplamalarda X-ışınları

difraksiyon paternlerine göre yapılan inceleme de, kaplama sıcaklığındaki artışın TiN ve Ni kristallerinin büyümesine yol açtığı gözlenmiştir.

Kaplama koşullarında, eğer enerjiler açısından Ti-N bağlarının oluşması Ti-Ni ve Ni-N bağlarının oluşumundan daha elverişli ise, ortamdaki azot Ti bağlarını doygunluğa ulaştırabilir. Bu sayede serbest Nikelin (Titanyum ile bağ yapmayan) segregasyonu mümkün olabilir ve film TiN ve Ni olarak iki ayrı fazdan oluşabilir. İki ayrı fazın oluşması için yeterli azot kısmi basıncı ve sıcaklık gerekmektedir.

Yüksek sertliğe sahip nanokristalin kompozitler, ince amorf matriks içerisine gömülmüş nanokristallerden oluşmaktadır. Bu yapı, bir fazın ikinci fazın tane sınırlarına segregasyonu ile oluşmaktadır. Bu segregasyon tanelerin büyümesini engellemekte ve nanokristalin yapı oluşmaktadır.[7]. Bazen amorf matriks yerine yine nanokristalin faz söz konusu olabilmektedir. Genellikle bu tip çok fazlı malzemeler kompoziti oluşturan her bir faza göre, daha yüksek sertliğe ve tokluğa sahiptir. Kristaller arasındaki amorf yapının çatlak oluşumunu ve yayılmasına karşı güçlü bir engel oluşturmaya, yüksek sertlik değerlerinin sebep olduğu düşünülmektedir[51].

Çok yüksek sertliğe sahip nanokompozit kaplamaları kompoziti oluşturan iki fazın sertliklerine göre ikiye ayırmak mümkündür:

1. nc-MeN/nitrür. (Örn.  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\alpha$ -TiB<sub>2</sub>)( $\alpha$ :amorf)
2. nc-MeN/metal. (Örn. Cu, Ni, Y, Ag, Co)

İki grupta da sertlik, 10 GPa gibi düşük değerlerden, 50-70 GPa gibi çok yüksek değerlere kadar geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Nanokompozit kaplamaların sertlikleri tamamen mikroyapısal özelliklerine bağlıdır.

Yapısal olarak incelendiğinde sert ve çok sert nanokompozit kaplamalar arasında ciddi farklar olduğu gözlenmektedir. Sert nanokompozit kaplamalarda

1. Kompoziti oluşturan iki faz da kristalindir.
2. İki fazda da kristalografik olarak tercihli bir yönelme yoktur.

Çok sert nanokompozit kaplamalarda ise;

1. Kompoziti oluşturan iki fazdan biri kristalin diğeri ise amorf yapıdadır.
2. Kristalin fazda kristalografik olarak güçlü bir yönelme söz konusudur.



Nanokompozit kaplamalar bir veya iki sert kristalin faza sahiptir. İkinci faz ise ya amorf ya da kristalindir. Bazen ikinci fazın miktarı nc-ZrN/Cu (1-2 %at Cu) örneğinde olduğu gibi çok azdır. Bu gibi durumlarda ikinci fazın kristalin veya amorf olduğunu x-ışınları difraksiyonu ile tespit etmek mümkün değildir. Bu gibi durumlarda ikinci fazın yapısı ancak geçirimli elektron mikroskopisi ile tespit edilebilir. Nanokompozit kaplamaları bu açıdan sınıflandırdığımızda, iki gruptan söz etmek mümkündür:

1. Kristalin/amorf nanokompozit kaplamalar.
2. Kristalin/kristalin nanokompozit kaplamalar.

Günümüzde nanokompozit kaplamaları üretmek için malzeme kombinasyonlarının seçimi ile ilgili kesin metodlar yoktur. Sadece göz önünde bulundurulması gereken bazı özelliklerden söz etmek mümkündür. Bu tip filmler, birbiri içinde çözünürlükleri olmayan sert nitrür oluşturabilecek alaşımların nitrürlerinden (Örn. Cu-Cr, Zr-Y) veya geçiş elementlerinin nitrür/borür veya nitrür/karbür kombinasyonlarında üretilmektedir.

İntermetalikler de sert nanokompozit kaplama üretimi için uygundur (Örn. ZrCu-N). Katı eriyik yapan alaşımların nitrürlerinden de sert nanokompozit kaplamalar üretilir (Örn.  $Ti_{1-x}Al_xN$ ). Alaşım kompozisyonundaki x aralığında bu filmler yarı(quasi) amorfur.

Nanokompozit kaplamaların üretimi konusunda literatür incelendiğinde temel olarak iki yaklaşımdan söz etmek mümkündür. Birincisi Veprek' in[5, 6] yaklaşımı olan iki fazın da sert olduğu nanokompozit kaplamalar, ikincisi ise Musil' in[12, 13] yaklaşımı olan sert ve yumuşak fazlardan oluşan nanokompozit kaplamalardır.

Veprek' in[5, 6] yaklaşımında kompozit kaplamada çok yüksek sertlik değerleri elde etmek için tane sınırlarında güçlü bağın yanısıra iki fazın da sert olması ve mutlaka bir fazın amorf karakterde olması gerektiği savunulmaktadır. İki fazın da nanokristalin olduğu durumda ise yine yüksek sertlikler elde edilmekte ama amorf durumdaki sertlik değerlerine ulaşamamaktadır. Sertlik değerini arttıran diğer faktör ise tane boyutlarının küçülmesidir. Tane boyutu kritik tane boyutuna kadar küçüldükçe sertlikte artış sağlanmaktadır. Veprek nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ a- ve nc- TiSi<sub>2</sub> nanokompozit kaplamalarla (Şekil 3.6) yaptığı çalışmada[6] sertlik artışı ile ilgili başka bir noktaya daha değinmektedir: Nanokristalin fazı çevreleyen faz ki bu çalışmada nc-TiN fazını çevreleyen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazı, amorf olmasının yanısıra nanokristalin fazın etrafında mümkün olan en ince kalınlıkta tek katman ile çevrildiğinde yüksek sertlikler elde edilebilmektedir. Katman kalınlığı arttıkça sertlik



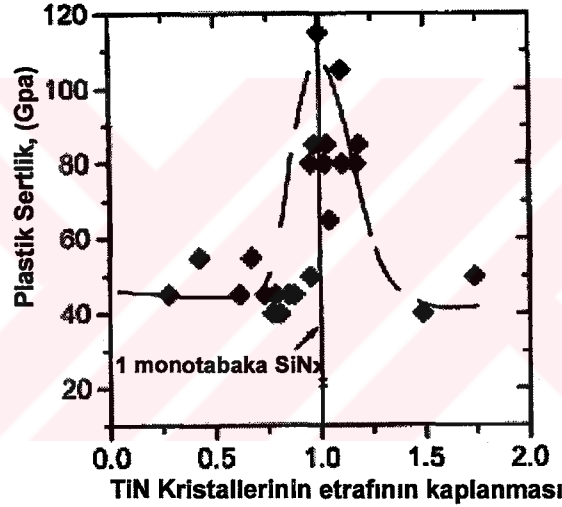
değeri düşmektedir. Veprek bu görüşü şu şekilde desteklemektedir. Daha önce yaptıkları (HR-TEM) yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu çalışmalarında TiN kristallerinin boyutlarının uniform ve şekillerinin düzgün olduğunu gözlemişlerdir. Yaptıkları kaplamalarda kübik ve küresel şekillerde TiN ve TiSi<sub>2</sub> nanokristallerin spesifik yüzey alanlarını ve bu kristallerin yüzeylerinin bir mono katman a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazı ile kaplanması için gerekli miktarı da hesaplayarak Şekil 3.5' deki grafiği oluşturmuşlardır. Bu grafikten de rahatça görüleceği üzere nanokompozitin sertliği tam 1 değerinde ki bunun anlamı kristalin etrafının 1 monolayer ile çevrelenmesidir, maksimum değere ulaşmaktadır. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tabakasının kalınlaşması ise sertlikte dramatik bir düşüşe neden olmaktadır.

Bu çalışmada[5, 6] ortaya çıkan diğer bir nokta ise üçlü sistemlerde sertliğin daha da arttığıdır. Örnek vermek gerekirse ikili nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanokompozitlerde elde edilen sertlik 40-60 GPa arasında iken üçlü sistem olan nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a-TiSi<sub>2</sub> sisteminde elde edilen sertlik 80 GPa' dan yüksektir. Hatta bu üçlü sistemde, nc-TiSi<sub>2</sub> fazının çökmesi ile elde edilen yarı dördü sistemde sertlik değerleri 100 GPa değerlerine yaklaşmaktadır.

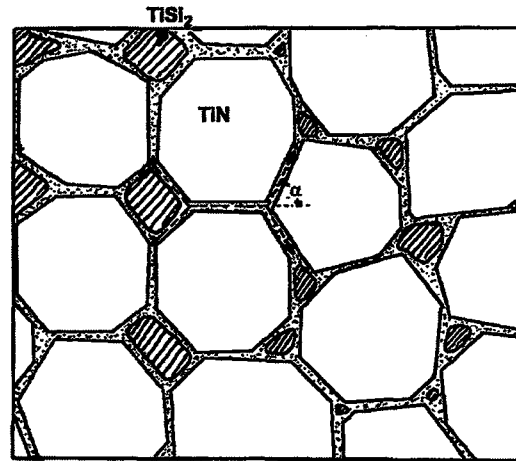
Veprek nanokompozit kaplamalardaki sertlik artışını Griffith teorisi ile açıklamaktadır. Griffith teorisi gevrek malzemelere uygulanan bir teoridir ve bu malzemelerde oluşan çatlakların davranışları ile tane boyutları arasında bir ilişki kurar. İlk oluşan düz çatlaklar tane boyutunu geçemez dolayısı ile tane boyutu küçüldükçe ilk çatlak boyları da küçük olacaktır. Oluşan çatlakların uç kısımları sivridir ve bu yüzden çatlak uçlarında gerilim konsantrasyonu yüksektir. Halbuki tane boyutları 3-6 nm olan nanokristalin malzemelerde söz konusu olabilecek çatlakların boyları bu boyuttan düşük olmak zorundadır. Böylesi küçük bir çatlak 20-70 kırık bağ içerdiğini kabul edersek tüm çatlağın etrafında 60-150 atomlararası bağ vardır. Gerilimin uç kısımdaki elastik deformasyonu göz ardı ederek, çatlak düzlemine dağıldığını kabul edersek, gerilim konsantrasyon faktörünün 2 den küçük bir değer alması gerekmektedir. Bu değer tane boyutu 100-1000 nm olan malzemelerde 30-150 arasındadır.

Musil' in ise sert ve yumuşak fazları biraraya getirerek sert/çok sert nanokompozit kaplamalar üretmektedir. Bu yaklaşımda sert/yumuşak malzeme kombinasyonunun çok fazla olması konuyu ilgi çekici hale getirmektedir. Musil ve arkadaşları[12, 13], yaptıkları Zr-Cu-N kaplamalarda yapının bakır oranının değişimine göre mikroyapıdaki ve sertlikteki değişimi incelemişlerdir. Bakır oranının yüksek olduğu (%23 at.) kaplamalarda tane boyutları 10-15 nm civarında ve tercihli bir yönelme bulunmazken, bakır oranının azalması ile birlikte (%1-2 at.) ZrN (111) düzleminde

tercihli bir yönlenme ve tane boyutlarında (19-38 nm) da bir artış gözlemişlerdir. Bu kaplamalarda elde edilen sertlik değerleri ise yüksek bakır içeren kaplamalarda 23 GPa ve düşük bakır içeren kaplamalarda 55 GPa olarak belirlemişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kesit incelemelerinde yüksek bakır içeren (sert kaplama, 23 GPa) kaplamalarda kolonsal yapının olmadığı, yoğun bir yapı gözlemişlerdir. Araştırmacılar, bu kaplamalardaki yüksek miktardaki bakırın, tüm tanelerin büyümelerini daha tanelerin birleşme (coalescence) aşamasında engellediğini, tanelerin bakır ile çevrelendiğini ve yoğun bir yapı meydana getirdiği düşünmektedirler. Düşük bakır içeren (çok sert kaplama, 55 GPa) kaplamalarda ise yüzeyi düzgün, kolonsal yapının görüldüğü yoğun bir yapı gözlemişlerdir. Bu aşamada ise araştırmacılar, düşük miktardaki bakırın sadece bazı tane düzlemlerinde tanelerin büyümesini engellediği ve bu yüzden tercihli yönlenmenin gözlemlendiğini düşünmektedirler.



Şekil 3.5. nc-TiN kristallerinin  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ile çevrelenmesi faktörünün sertlik ile ilişkisi.[5, 6]



Şekil 3.6. nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- ve nc-TiSi<sub>2</sub> nanokompozit kaplamanın şematik gösterimi, TiN kristal boyutları 3-6 nm mertebesinde. [6]

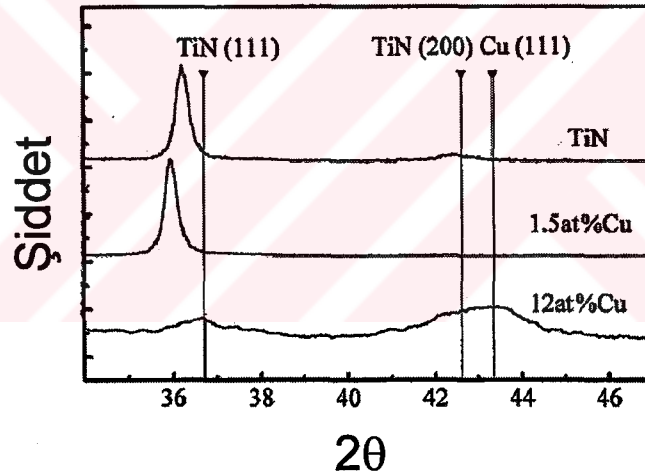
Sonuç olarak üretilen nanokompozitteki bakır oranı kritik bir değeri aşınca nanokompozit kaplamanın sertliğinde düşme meydana gelmektedir. Bu sonucu destekleyen diğer bir çalışma ise yine Musil ve arkadaşlarının[10] CrCu-N nanokompozit kaplamalar üzerine yaptığı çalışmada ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada da en yüksek sertlik değeri olan 35 GPa, %1 (at.) bakır içeriğinde ve CrN tane boyutu 70-90 nm arasında iken elde edilmiştir. Filmdeki bakır oranı yükseldikçe CrN tane boyutu küçülmekte ve sertlik değeri 15 GPa' a kadar düşmektedir. He[52] ve arkadaşlarının yaptığı Ti-Cu-N nanokompozit kaplama sisteminde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Nanokompozit kaplamanın maksimum sertliği 30 GPa değeri %2 (at.) bakır içeriğinde gözlenmiştir. Bakır oranının %2 (at.) den daha fazla olması yine sertlik değerinin düşmesine (10 GPa) yol açmıştır. Ti-Cu-N nanokompozit filminde de %2 (at.) bakır içeriğinden daha fazla bakır TiN tane boyutlarının 25 nm den 5 nm ye düşmesine yol açmaktadır. Ortalama tane boyutlarının 20-70 nm olan nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertlik değerleri kritik (% ~2 at.) bakır oranında elde edilmektedir. Bakır içeren ve tane boyutu 10 nm ve altında olan nanokompozitlerle ilgili tek örnek Al-Cu-N nanokompozit kaplamadır. Musil ve arkadaşları [15] tane boyutu 10 nm civarında olan AlN kaplamaya bakır ilavesinin kaplamanın yapısal ve mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Bu kaplama sisteminde en yüksek sertlik değeri olan 47 GPa 9.5 nm tane boyutunda ve % 8.1 (at) bakır oranında elde edilmiştir.

Musil ve arkadaşları [14] nanokompozit kaplamalarda çok yüksek sertlik değeri elde edilmesinin, ikinci faz içerisinde sert nitrür tanelerinin gömülü olduğu durumda değil, sert nitrür fazlarına ait tanelerin segregasyona uğramış ikinci faz tarafından ayrıldığı veya çevrelendiği durumda mümkün olabileceği yorumunu yapmışlardır. Tane boyutu 19-38 nm olan Zr-Cu-N kaplamasında veya diğer büyük taneli nanokompozit kaplamalarda % 1-2 (at) bakır oranında en yüksek sertlik değeri elde edilirken, tane boyutu 9.5 nm olan Al-Cu-N kaplamasında en yüksek sertlik değerinin % 8.1 (at) bakır oranında elde edilmesi bu yoruma aykırı bir davranış sergilememektedirler.

He[52] ve arkadaşlarının yaptığı Ti-Cu-N nanokompozit kaplama çalışmasında, konuya farklı bir açıdan bakmaktadır. Bu çalışmada He ve arkadaşları, % 1.5 (at.) oranına kadar nanokompozit kaplamadaki bakırın TiN kristallerinin küçülmesinde çok az bir etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Bu iki metalin de birbirleri içinde çözünürlükleri (Ti-Cu) olmadığını gözönünde bulundurarak, yaptıkları kaba bir hesaba %2 (at.) bakırın ortalama tane boyutu 22 nm olan TiN kristallerini tamamen çevrelemek için yetersiz olduğunu ifade eden He ve arkadaşları, bakırın TiN latisi içerisine disperse olabileceğini söylemektedir. TiN latisi içerisine disperse olan bakır latis distorsiyonuna yol açmakta ve dislokasyonların hareketini engellemektedir. Bu

yüzden bu kaplamalarda yüksek sertlikler elde edilmektedir. He bu düşünceyi XRD çalışması sonuçları ile desteklemektedir. % 1.5 (at.) bakır içeren nanokompozit kaplamada TiN(111) piki bakırsız üretilen TiN kaplama ya göre sağa doğru (düşük açığa doğru) bir kayma vardır.

Bunun yanında He ve arkadaşlarının[52] çalışması, şu bilgileri de ortaya koymaktadır: Film içindeki bakır oranı arttıkça bakır TiN kristallerinin büyümesini engellemekte ve TiN tane boyutları küçülmektedir. Bu arada bakırın da ayrı kristaller halinde büyümeye başladığı x-ışınları difraksiyonundan(Şekil 3.7) görülmektedir. X-ışınları difraksiyonunda elde edilen diğer bilgi ise yüksek bakır içeren TiN kaplamada TiN(111) piki bakırsız TiN kaplamadan da farklı olarak orijinal yerine daha yakın bulunmaktadır. Bu farklılık basma kalıntı gerilmelerinin yüksek bakır içeren TiN kaplamalarda daha az olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Sonuç olarak hem basma kalıntı gerilimin azalması hem de ayrı bir kristal olarak büyüyen bakır fazının kolay deforme olmasından dolayı sertlik değerinde düşüş gözlenmektedir.



Şekil 3.7. Değişik oranlarda Cu içeren TiN- Cu kaplamaların X-ışınları spektrumu. [52]

Yüksek sertlik değeri çizilme ve abrazyon aşınmaya karşı direnç anlamına gelmektedir. Koruyucu bir kaplama aynı zamanda plastik deformasyona karşı da dirençli olmalıdır. Johnson' un analizlerine göre,  $r$  yarıçapındaki rijit bir kürede plastik deformasyon oluşturmak için gerekli minimum yük  $P_y$ ,  $H^3/E^2$  ile doğru orantılıdır.  $H^3/E^2$  oranı malzemenin plastik deformasyona karşı gösterdiği direnci vermektedir.  $H^3/E^2$ , nanokompozit malzemelerde 0,15 ile 1,52 aralığında değişmektedir. Tablo 3.3 'de[7] çeşitli malzemelerin elastik düzelme  $W_e$ , sertlik  $H$ , elastik modul  $E$ , değerleri verilmiştir. Bunun anlamı yüksek sertliğin yanısıra, düşük elastik modülün de gerekli olduğudur. Sert nanokompozit kaplamalar sadece yüksek sertlikleri ile

değil aynı zamanda Elastik modülleri (E), ve elastik geri dönüşümleri( $W_e$ ) ile de değerlendirilmelidir.

Günümüze kadar değişik tipte sert nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Üretilen kaplamaları genel olarak sıralandıracak olursak:[7]

1. nc-MeN/a-nitrür, örneğin : nc-MeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Me=Ti, W, V), nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
2. nc-MeN/nc-nitrür, örneğin : nc-TiN/nc-BN.
3. nc-MeN/a-C, örneğin : nc-TiN/EBK(DLC).
4. nc-MeN/metal, örneğin : nc-ZrN/Cu, nc-(Ti,Al)/AlN, nc-CrN/Cu.
5. Nc-MeN/ veya MeC/a-bor bileşikleri, örneğin : nc-Ti(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/quasi-a-(TiB<sub>2</sub>, TiB, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti-B-C.
6. Nc-WC+nc-WS<sub>2</sub>/EBK(DLC).
7. nc-MeC/a-C+a-nitrür, nc-Mo<sub>2</sub>C/a-C+Mo<sub>2</sub>N.

Tablo 3.3 Bazı tek katlı, sert ve çok sert nanokompozit kaplamalar ve kütleli malzemelerin elastik düzelme  $W_e$ , sertlik H, elastik modül E değerlerinin karşılaştırması[7]

| Malzeme                                              | H<br>(GPa) | $E^*=E/(1-\nu^2)$ ,<br>(GPa) | $W_e$ , (%) | $H^3/E^2$ | d,<br>(nm) |
|------------------------------------------------------|------------|------------------------------|-------------|-----------|------------|
| <b>Kütleli Malzemeler</b>                            |            |                              |             |           |            |
| Elmas                                                | 100        | 1050                         |             | 0,91      |            |
| Bor                                                  | 35         | 470                          |             | 0,19      |            |
| Safir                                                | 30         | 441                          |             | 0,14      |            |
| <b>Amorf Kaplamalar</b>                              |            |                              |             |           |            |
| EBK (DLC)                                            | 65         | 550                          | 80-90       | 0,91      |            |
| a-C (Katodik ark)                                    | >59        | >395                         |             | ~1,3      |            |
| <b>Nanokompozit kaplamalar</b>                       |            |                              |             |           |            |
| nc-TiN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>                | 48         | ~565                         |             | ~0,34     | 4,5        |
| nc-TiN/BN                                            | 69         | 585                          |             | 0,96      | 9          |
| nc-W <sub>2</sub> N/a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 51         | 560                          |             | 0,42      | 3,5        |
| Ti-B-C                                               | 71         | 486                          | 80,5        | 1,52      | ~1         |
| Ti-B-N                                               | 54         | ~500                         |             | 0,63      | ~1         |
| Zr <sub>98</sub> Cu <sub>2</sub> N                   | 54         | 394                          | 81          | 1,03      | 35         |
| W <sub>88,7</sub> Ni <sub>8,3</sub> N <sub>5</sub>   | 55         | 510                          |             | 0,64      |            |
| W <sub>68</sub> Si <sub>14</sub> N <sub>18</sub>     | 45         |                              |             |           |            |
| nc-Mo <sub>2</sub> C/a-(C+Mo <sub>2</sub> N)         | 49         | 440                          | 67          | 0,61      | 27         |
| Ti <sub>45</sub> Al <sub>55</sub> N                  | 47         | 409                          | 74          | 0,62      | 30         |
| Ti <sub>60</sub> Al <sub>40</sub> N                  | 40         | 650                          |             | 0,15      |            |
| ZrY-N                                                | 41         | 319                          | 77          | 0,66      |            |
| CrNi-N                                               | 32         | 253                          | 74          | 0,50      |            |
| Ti <sub>75</sub> Si <sub>25</sub> N                  | 29         | 256                          | 67          | 0,36      |            |
| Ti <sub>0,32</sub> C <sub>0,68</sub> (TiC/a-C)       | 32         | 370                          | 60          | 0,239     | 10-50      |

Yapılan bazı çalışmalar göstermektedir ki, bazı malzemelerde, tane boyutunun 10-20 nm' nin altına düştüğü durumlarda tane boyutunun küçülmesi ile malzemenin mukavemet ve sertliği düşmeye başlamaktadır. Bu ilişki negatif veya ters Hall-Petch eşitliği ile açıklanmaktadır. Araştırmacılar[2] mukavemet ve sertlikteki bu düşüşe tane sınırı kaymasının neden olduğunu düşünmektedirler. Yapılan bilgisayar simülasyonları, tane sınırı kaymasının tane sınırlarında boşlukların olmaması durumunda herhangi bir ısı etki olmadan gerçekleştiğini göstermektedir[2]. Veprek ve arkadaşlarına [2] göre tane sınırı kaymasının nedeni tane sınırına düzensiz yerleşmiş malzemenin elastik modülünün düşmesi ile ilişkilidir. Bu yüzden çok sert nanokompozit malzemelerin üretimi ancak nanokristalin faz ile segregasyona uğramış faz arasında güçlü bir bağın kurulması ile mümkün olabilmektedir.

Çok sert nanokompozit kaplama üretimi için diğer olasılık ise sert nanokristalin ( $\leq 10$  nm) bir faz ile güçlü bir arayüzey oluşturabilecek yeterli yapısal esnekliğe sahip amorf bir fazın kombinasyonudur. Amorf malzemeler izotropik kompozitlerde, çok kristalli malzemelerle çok kolay latis uyumsuzluğu yaratabilirler. Küçük kristallerde dislokasyon yığılmalarının oluşması zayıf bir ihtimaldir. Eğer oluşurlarsa, oluşan yığılmalar amorf yapıyı geçemezler. İki fazın da nanokristalin olduğu durumlarda ise, eğer iki fazın elastik modülleri farklı ise daha önce de bahsedildiği gibi, dislokasyonlar tane sınırlarında engellenirler. Ama bu tip bir yapıya sahip nanokompozit malzeme kırılgan bir özellik gösterir.

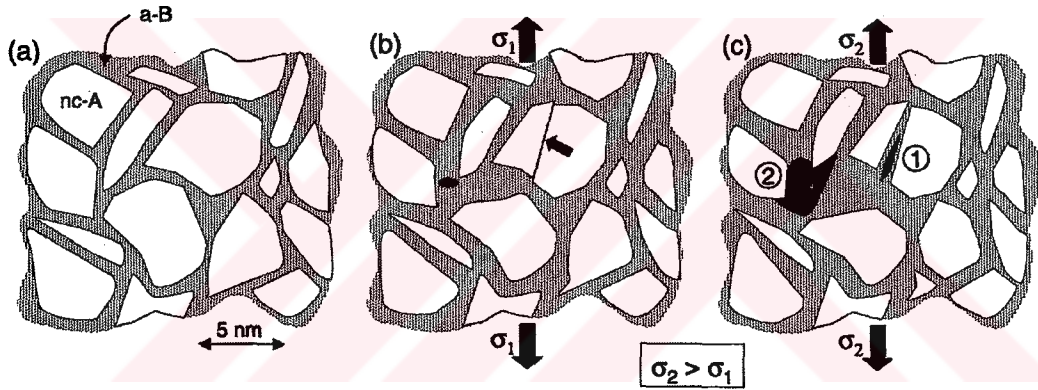
Genellikle elastik modül negatif (basma) ve pozitif (çekme) gerilmeler ile birlikte artar veya azalır. Eğer bu ilişki basma gerilmelerinin etkili olduğu fazda çekme gerilmelerinin etkin olduğu faza göre daha etkin olarak karşımıza çıkıyorsa, arayüzeydeki uyumluluk gerilimi (coherency strains) malzemenin elastik modül değerini artırır[3].

Elastik özellikleri değişik olan iki malzemeden oluşan nanokompozit bir malzemenin şematik gösterimi Şekil 3.8 'da verilmiştir. Kompozit, nanokristalin A (nc-A) ve amorf veya yarı amorf B (a-B) fazlarından oluşmaktadır. Frank-Read dislokasyon kaynaklarının küçük kristalli sistemlerde yeterli olmaması nedeniyle plastik deformasyonun limitli olacağı düşünülebilir. Schiotz ve arkadaşları[53] nanokristalin metallerdeki deformasyonun ana etkeninin tane sınırını oluşturan fazdaki küçük kaymalar olduğunu göstermişlerdir. Çok nadir olarak, tane sınırlarında çekirdeklenmiş olan bazı dislokasyonlar tane üstünden hareket ederek yığın hataları(Stacking fault) oluştururlar (Şekil 3.8., (b)). Eğer bu hatalar başka bir dislokasyon yığını tarafından yok edilmezlerse büyük deformasyonlarda potansiyel çatlak merkezlerini oluştururlar (Şekil 3.8., (c), durum 1).



Büyük deformasyonlar, tane sınırını oluşturan sünek olduğunu varsaydığımız amorf fazda, boşlukların birleşmesi ile porların oluşmasına bunun sonucunda da çatlak oluşumuna neden olabilirler(Şekil 3.8., (b)). Birçok araştırmacı, çok yüksek kaplama sertliklerinin nedeni (Örneğin nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [2, 3]  $E(\text{TiN}) > E(\text{Si}_3\text{N}_4)$  elastik modül farklılığı kuralı) olarak oluşan çatlakların nanokristaller arasına hapsedilmesini görmektedirler. Eğer nc-A/a-B arayüzeyindeki yapışma kuvveti lokal çekme gerilmelerine karşı koyacak kadar yeterli değilse, kararsız çatlak oluşumu, yayılması ve nanokristallerin matriksten ayrılması söz konusu olabilir(Şekil 3.8., (c), durum 2).

Nanokompozit kaplamaların sertlik ve tokluk özellikleri her ne kadar tane boyutundan etkileniyorsa da, arayüzeyi oluşturan fazlar ve arayüzey mukavemetinin bu özellikler üzerinde çok önemli rol oynadığı unutulmamalıdır. Mitterer ve arkadaşlarına[4] göre güçlü tane sınırları oluşturabilmek için birbirlerine kimyasal affiniteleri yüksek olan bileşiklerde optimum özelliklerin yakalanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.8. (a)Nanokompozit kaplamanın şematik gösterilişi. (nanokristalin faz A (nc-A) ve amorf veya yarı amorf faz B (a-B)). (b) Tane sınırı kayması, yığın hatalarının (stacking fault) oluşmasına ve bu da dislokasyonların (ok) kaymasına, boşlukların oluşmasına neden olabilir. (c) Yığın hatalarında çatlak oluşumu (1), çatlak oluşumu ve yayılması nanokristallerin ayrılması(2).[4]

Aslında, nanokompozit kaplama üzerine yapılan araştırmalar başlangıç aşamasındadır. Bu kaplamalar üzerine yapılan araştırmalar ilerledikçe sıradışı yapılar ve çok yeni fiziksel özelliklerin elde edilmesi mümkün olabilir. Nanokompozit kaplamalar hakkında daha cevaplanamamış sorular ve tam olarak anlaşılamamış mekanizmalar bulunmaktadır (çok yüksek sertliklerin temel nedeni, alaşım kaplamalarda azot ilavesi ile kristalografik yönlenmedeki büyük değişimler, sertlik ve elastik düzelme değerlerindeki değişimler, kaplama sistem ve parametrelerine göre aynı kaplama için farklı değerlerin elde edilmesinin nedeni gibi).

## 4. NANOKRİSTALİN KAPLAMALARDA MİKROYAPI KONTROLÜ

### 4.1 İnce Filmlerin Büyüme Morfoloji Modelleri

Kaplama özelliklerinin kaplama mikroyapısına, oluşturulan faza ve kimyasal kompozisyona bağlı olduğu çok iyi bilinen bir gerçektir. Kaplama mikroyapısı kaplama parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Bu değişim ve kaplama koşulları arasındaki ilişki ise çok karışıktır. Bu ilişki, kaplamaların tekrarlanabilirliği ve yeni kaplamalar geliştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. İnce filmlerde kaplama prosesi beş kademede incelenebilir.

1. Plazma içerisinden gelen atom ve moleküllerin yüzeye yapışması: Bu kademede uygun açıda gelen atom veya moleküller yüzeye adsorblanmaktadır. Yüksek enerjili partiküller bu kademede uygun açıyla gelmiyorlarsa yüzeyden seker ve adsorbsiyon gerçekleşemez, bu sırada yüzeyden adsorbe olmuş diğer atom veya molekülleri de koparabilirler.
2. Yüzeye adsorbe olan atomların sahip oldukları enerjilerine bağlı olarak belirli bir mesafede yayınmaları: Yayınan atomlar diğer atomlarla etkileşme mesafesine bu kademede gelirler.
3. Filme adsorbe olan ve yayınarak 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, yönlenme, yüzey topografyası ve büyüme morfolojisi bu kademede 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 yayılır. 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[54,55]. Bu durumda sıcaklığın artışıyla beraber film içerisinde bulunan molibden oranı artacaktır.

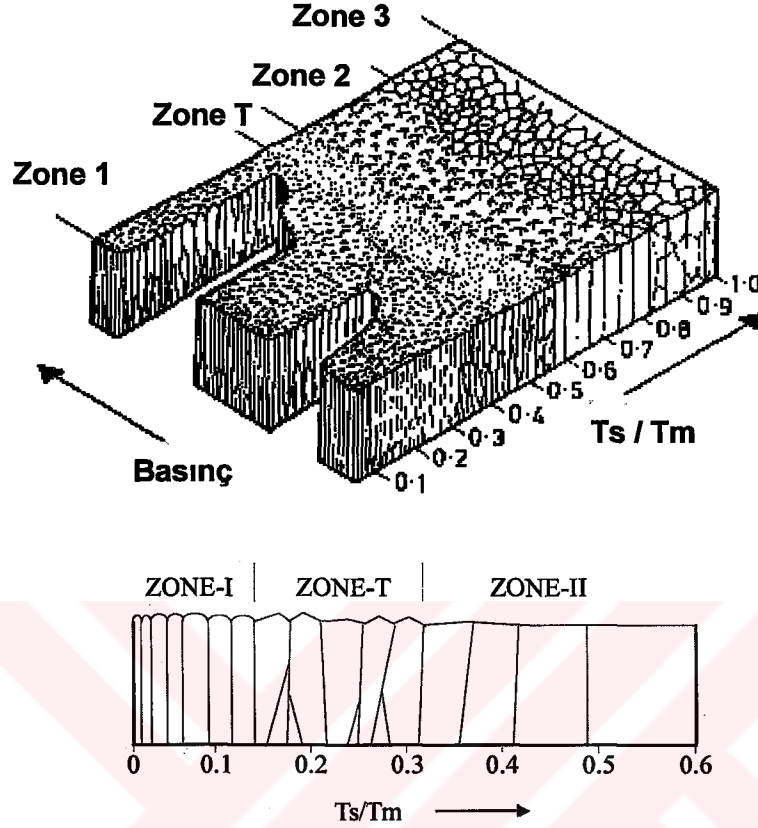
Adsorbsiyon kademesinden sonra yüzey yayınması söz konusudur. Yayınan atomlar birbirleriyle buluştuklarında etkileşime uğrayarak aralarında film katmanlarını oluşturmak üzere bağ oluştururlar. Bu kademeden sonra film büyümesinde merkez teşkil edecek olan çekirdeklenme olur. Çekirdeklenme yoğunluğunun artması, bu çekirdeklerden büyüyen kolonların kalınlıklarını etkilemektedir. İyon enerjilerinin (dolayısıyla yüzeye adsorbe olan atomların) ve reaksiyon yüzeyinin sıcaklığının artması yüzey yayınmasını arttıracak için atomların hareket mesafeleri artacaktır. Bu nedenle çekirdeklenme yoğunluğu da beraberinde artacaktır. Film yüzeyinin sıcaklığının düşmesi halinde yayınma zorlanacak ve her atom yüzeye adsorbe olduğu bölge çevresinde çekirdekler oluşturacak için çekirdek yoğunluğu da beraberinde artacaktır[56]. Çekirdeklenmenin ardından film büyümesi kademesi gelmektedir. Film bir önceki kademedede oluşan çekirdekler üzerine olacağından çekirdek yoğunluğu bu kademedede 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[56].

İnce filmlerin büyüme morfolojileri kaplama parametrelerinden etkilenmektedir. Büyüme morfolojileri çeşitli yapısal ZONE modelleriyle tanımlanmaktadır. Bu modeller Şekil 4.1'de verilmiş olan ZONE I, ZONE T, ZONE II ve ZONE III olarak isimlendirilmiştir. Bu ZONE modellerinde temel alınan kaplama sıcaklığıdır. Kaplama sırasında büyüyen filme klasik sıcaklık ve iyon bombardımanı ile verilen enerjilerin fiziksel olarak çok farklı oldukları ( $1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$ )[9] göz ardı edilmemelidir.

#### 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 çekirdekleneceklerdir. Bu şekilde

çekirdeklenme yoğunluklarını artıracaktır. Yüksek çekirdeklenme yoğunluğu, filmin ince kolonlu ZONE I modelinde büyümesine neden olacaktır.



Şekil 4.1. Thornton'un geliştirmiş olduğu kaplama sıcaklığı- azot basıncı değişiminin kaplama morfolojisine etkileri [57,56]. Ts: Altmalzeme sıcaklığı (°K), Tm: Kaplama metalinin ergime sıcaklığı (°K)

ZONE-I modelinde, film içerisindeki büyüme yüzeye dikey konumda, kesintisiz bir şekilde gelişmektedir. Bu şekilde fiber şekilli gözenekli bir yapı ortaya çıkmaktadır[56].

#### 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[56].

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[56]. 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 yönlenme 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[56]. 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[56].

Kaplama mikroyapısı, oluşan fazlar ve kimyasal kompozisyon iki temel işlem ile kontrol edebilir.[9]

1. Kaplama sırasında parçacıklarla yüzeyin bombardımanı.
2. Kaplamaya ikinci bir bileşenin katılması.

#### 4.2 İyon Bombardımanı

Büyüyen filmin iyonlarla bombardımanı tane büyümesini durdurmakta ve nanokristalin bir yapının oluşmasını sağlamaktadır[50]. Tane boyutu ve kristallerin yönelmesi iyonların enerjileri ve iyon flaksları ile kontrol edilebilir.

Çalışılan gaz basıncına göre, yüzeyi bombardımana tabi tutabilecek parçacıklar değişmektedir. Bombardıman enerjisi iyon bombardımanında BIAS voltajı ( $E_p$ ), hızlı nötral bombardımanında gaz basıncı ( $p$ ) ile kontrol edilir. Parçacık bombardımanı 3 ana sınıfta toplanabilir.[9]

1. İnert gaz iyonları ile bombardıman ( $p > 0,1$  Pa).
2. İyonlar ve hızlı nötrallerle beraber bombardıman ( $10^{-2}$ – $10^{-1}$  Pa aralığında).
3. Metal iyonları ile bombardıman

Bombardıman için kullanılan iyon enerjileri eV ile MeV mertebelerine kadar geniş bir aralıkta yer alabilir. İyon bombardımanını enerjilerine göre iki grupta toplayabiliriz:

1. İyon kaplamalar. (İyon enerjilerinin birkaç eV ile 1000 eV olduğu düşük enerjili iyon bombardımanı)



2. İyon implantasyonu. (iyon enerjilerinin yüksek keV mertebelerinde olduğu iyon bombardımanı)

Düşük enerjili iyon bombardımanı kaplama üretiminde yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. İyon bombardımanının etkisi biriktirilen her atom için verilen enerji ile tanımlanır. Bu enerji, reaktif olmayan klasik bir kaplama sisteminde:

$$E_p = \frac{E_i v_i}{v_m} = \frac{e(U_p - U_s)v_i}{v_m} \quad (4-1)$$
$$T = \text{sabit iken } \propto U_s i_s / a_D$$

eşitliği ile ifade edilir. Formül formül(4-1)' de,  $E_i$  iyonların enerjileri,  $v_i$  ve  $v_m$  iyon ve kaplanacak metal fluksları,  $U_p$  plazma potansiyeli,  $U_s$  kaplanacak parçaya uygulanan BIAS voltajı,  $i_s$  taban malzeme iyon akım yoğunluğu,  $a_D$  kaplama hızı,  $e$  elementel şarj olarak tanımlıdır.

Her malzeme kritik bir enerji ( $E_p=E_c$ ) ile karakterize edilebilir.  $E_p < E_c$  koşulunda üretilen kaplamalar gözenekli, yumuşak ve mat görünümlüdür.  $E_p > E_c$  koşulunda üretilen kaplamalar ise, yoğun, yüzeyi düzgün ve iç gerilimleri olan kaplamalardır. Kaplama mikroyapısı açısından tek başına  $E_p$  değeri bir anlam ifade etmez, aynı  $E_p$  değeri farklı  $E_i$  ve  $v_i/v_m$  kombinasyonlarında elde edilebilir. Bu yüzden bir değerlendirme yaparken  $E_i$  ve  $v_i/v_m$  değerleri de gözönünde bulundurulmalıdır.

#### 4.3 Çok Bileşenli Kaplamalar

Kaplanan ana malzemeye bir veya birden fazla elementin katılarak filmlerin üretilmesi son yıllarda vakum temelli kaplama sistemlerinde kullanılmaya başlanan bir yöntemdir. Bu sayede kaplamayı oluşturan her element veya bileşiğin özelliklerinin kombinasyonundan faydalanmanın yanı sıra, kaplamanın mikroyapısı da kontrol edilebilmektedir. Eklenen elemente ve miktarına bağlı olarak kaplamanın tane boyutları, yönlenmeleri kontrol edilebilmektedir. Nanokristalin yapıların oluşturulmasında aşağıdaki faktörler önemli rol oynamaktadır.

1. Kaplama bileşenlerinin birbiri içerisindeki çözünürlükleri.
2. Kaplama bileşenlerinin katı eriyik veya intermetalik bileşikler yapma kabiliyetleri.
3. Alaşım oluşumunun entalpisi  $\Delta H_f$  (negatif veya pozitif oluşu)

Alaşım filmlerin mikroyapısı bu faktörlere veya bu faktörlerin kombinasyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Bu yaklaşımla nanokristalin kaplama üretiminde iyon bombardımanında olduğı gibi parçalara bias voltajı uygulamaya gerek yoktur. Ayrıca iyon bombardımanında karşılaşılabilecek kaplanacak parçaların ısınma problemi de söz konusu değildir.



## 5. Mo-N KAPLAMA SİSTEMİ

Molibden nitrür fazlarını içeren kaplamaların üretimi “Fiziksel Buhar Biriktirme” (FBB) ve “Kimyasal Buhar Biriktirme” (KBB) gibi yüksek enerjili sistemlerin kullanılmasıyla da mümkün olabilmektedir. Bu sistemler kullanıldığında kararsız Mo-N fazları da üretilebilmektedir. Molibden nitrür fazlarının kaplanma sürecinde yüksek iyonizasyon derecelerine ve enerjili iyonlara ihtiyaç duyulması nedeniyle reaktif katodik ark FBB yönteminin kullanımı son zamanlarda önem kazanmıştır. Bu kaplamaların aşınma ve sürtünme özelliklerine ilişkin az sayıda literatüre rastlanmıştır[58, 19, 59] ve bu çalışmalar bu tez çalışmasının gerçekleştirildiği laboratuvarın ürünleridir.

Kaplama parametrelerine bağlı olarak üretilen Mo-N kaplamalar farklı faz stokiyometrilere sahip olabilmektedir. Özellikle aynı yöntemle üretilen TiN kaplamalar ile karşılaştırıldığında Mo-N sisteminde oluşan fazlar uygulanan bias voltajına, azot basıncına ve sıcaklığa çok hassastır[19]. Bu da endüstriyel anlamda kaplama prosesini zorlaştıran bir etki olarak karşımıza çıkabilir. Faz stokiyometrisi değiştikçe, Mo-N kaplamaların özellikleri farklılaşmakta ve dolayısıyla hizmet verebilecekleri kullanım alanları da değişebilmektedir.

### 5.1 MoN Kaplama Sistemine Ait Fazlar

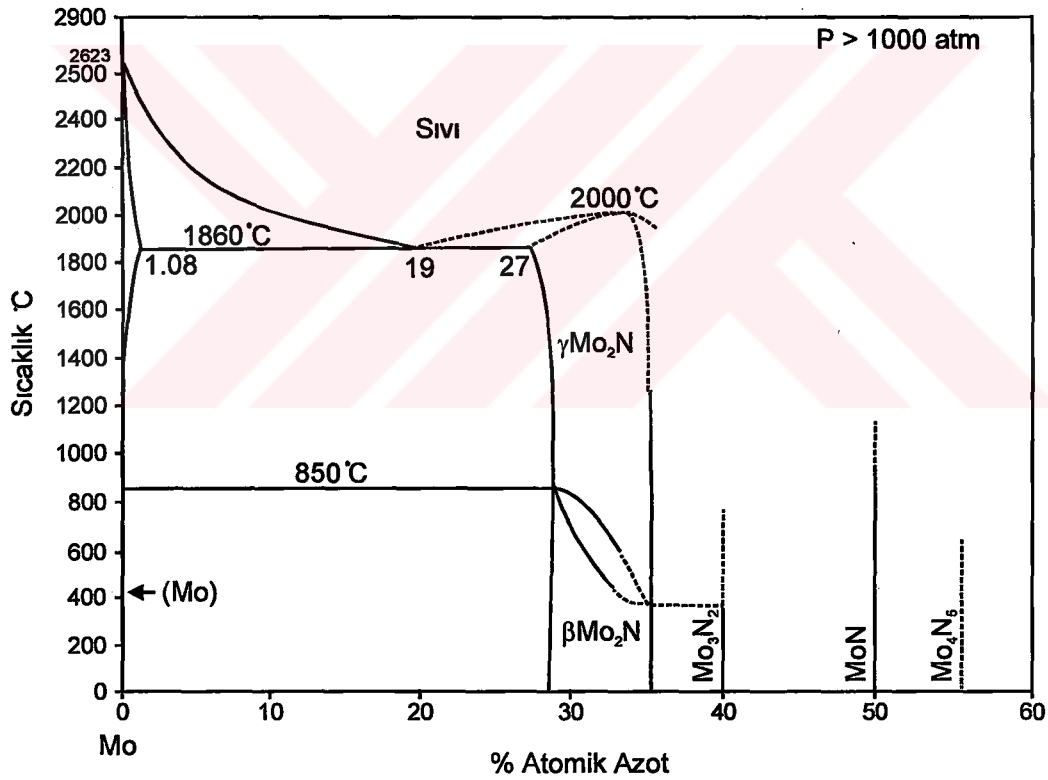
Molibden ve azotun ikili denge diyagramlarındaki tanımlı fazlarına ek olarak kararsız fazlarının kaplanması da fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin (FBB) kullanımı ile mümkün olabilmektedir.

Mo-N ikili denge diyagramında  $\alpha$  katı eriyiği,  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazları ve 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[59] Şekil 5.1 'de görülmektedir. Alt nitrür fazları; düzenli (ordered) tetragonal yapıdadır ve düşük sıcaklıklarda kararlı olan  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N fazı ve yüksek sıcaklıklarda kararlı yetersiz azot içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazları olarak bulunmaktadır. Her iki faz da MoN<sub>x</sub> şeklinde Tablo 5.1'de verilen oldukça geniş bir stokiyometriye sahiptirler. Molibden ve azotun ikili denge diyagramlarındaki tanımlı fazlarına ek olarak kararsız fazlarının kaplanması

da fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin (FBB) kullanımı ile mümkün olabilmektedir. Bu fazlara ek olarak hegzagonal  $\text{MoN}_{0.38}$  fazı gözlenmiş ve  $\epsilon$  fazı olarak isimlendirilmiştir[60].

Tablo 5.1  $\text{MoN}_x$  şeklinde verilen alt nitrürlerin azot stokiyometri (x) limitleri[60].

| Faz                          | Azot Alt Limiti | Azot Üst Limiti |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$  | 0.63            | 0.66            |
|                              | 0.40            | 0.54            |
| $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ | 0.38            | 0.43            |
|                              | 0.40            | 0.54            |
|                              | tanımsız        | 0.66            |
|                              | 0.60            | 0.66            |
| $\zeta\text{-MoN}$           | 0.85            | 1.25            |
|                              | 1.00            | 1.80            |



Şekil 5.1. Mo-N sistemine ait ikili denge diyagramı[59].

Mo-N sistemi üzerine FBB yöntemleriyle yapılmış çalışmalarda temel olarak, tetragonal  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ , kübik  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ , B<sub>1</sub>-kübik MoN, hegzagonal  $\delta\text{-MoN}$  ve tetragonal  $\text{Mo}_{16}\text{N}_7$  fazlarına rastlanmaktadır. Bu fazların birbirlerinden ayırd edilmesinde x-ışınları yöntemi başarılı bir şekilde kullanılmasına rağmen, kübik  $\text{Mo}_2\text{N}$  fazlarının x-ışınları ile ayırd edilmesi,  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  ve B<sub>1</sub>-kübik-MoN fazlarının benzer yapı ve x-

Işınları difraksiyon paternine sahip olması nedeniyle zordur. Bu fazları ayırt etmek amacı ile faydalanılabilecek farklılık latis parametrelerini değerlendirmektedir[60]. Tablo 5.2' de [60] araştırmacılar tarafından bulunan latis parametreleri derlenmiştir. FBB metotları ile üretilen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının latis parametreleri kalıcı basma gerilimlerinden ötürü bilinen değerlerden daha büyük olmaktadır. Bunun tersine, FBB ile üretilmiş  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N fazına ait latis parametreleri standart değerlere çok yakın ya da daha düşük olmaktadır.

Tablo 5.2. Değişik kristal yapısına sahip molibden nitrür fazlarının farklı araştırmacılar tarafından bulunmuş latis parametreleri[60].

| Faz                         | Kristal Yapısı       | a (nm)                                                                                         | c (nm)           | c/a              |
|-----------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|
| $\beta$ -Mo <sub>2</sub> N  | Tetragonal           | 0.4200<br>0.4210                                                                               | 0.8010<br>0.8060 | 1.9070<br>1.9145 |
| $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N | Kübik                | 0.4136-0.4168<br>0.4150-0.4230<br>0.4137-0.4157<br>0.4163<br>0.4162<br>0.4165<br>0.4160-0.4190 |                  |                  |
| $\delta$ -MoN               | Hegzagonal           | 0.5720<br>0.5720                                                                               | 0.5608<br>0.5600 | 0.9796           |
| $\delta'$ -MoN              | Hegzagonal           | 0.5660<br>0.2860                                                                               | 0.5520<br>1.1200 |                  |
| $\zeta$ -MoN                | B <sub>1</sub> Kübik | 0.4212<br>0.4190-0.4253<br>0.4190-0.4200<br>0.4200-0.4270                                      |                  |                  |

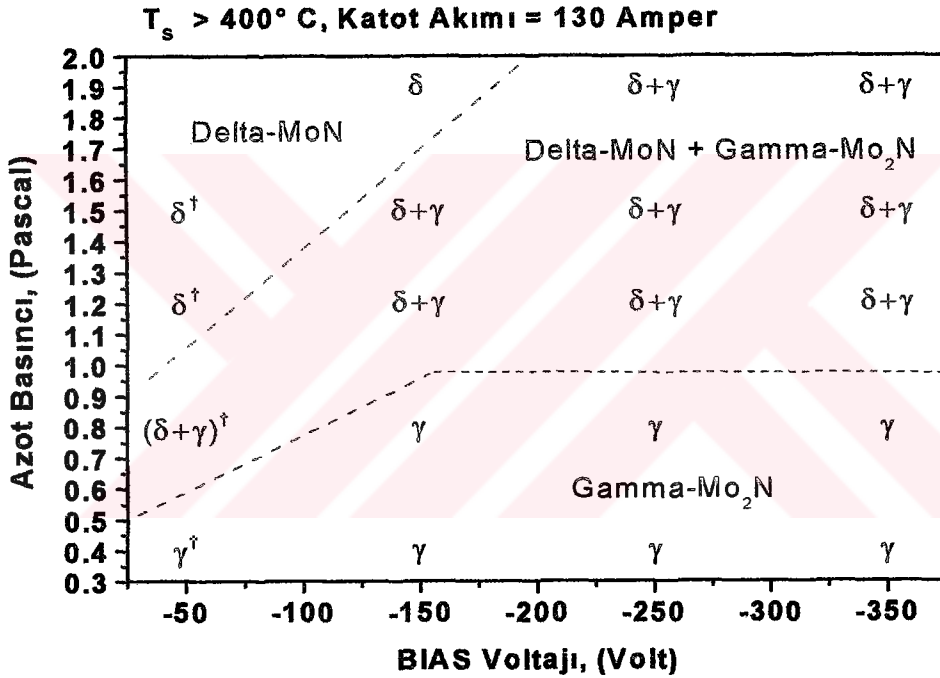
## 5.2 Katodik Ark Fiziksel Biriktirme Metodu ile Üretilen Mo-N kaplamalarda Faz Kararlılık alanları

Kazmanlı doktora çalışmasında[19], katodik ark FBB yöntemi ile Mo-N sistemine ait kaplamalar yaparak, x-ışınları analizleri ile bias voltajı ve azot basıncına bağlı olarak molibden nitrür fazlarına ait kararlılık bölgelerini gösteren bir "Azot Basıncı - Bias Voltajı" faz haritası hazırlamıştır. Şekil 5.2'de verilen faz haritasından azot basıncı ve bias voltajının oluşan faz stokiyometrisi ve kristal yapısı üzerine önemli etkisi olduğu açıkça görülmektedir.

Bias voltajının artması, kaplama içerisinde  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının bulunabildiği basınç sınırını genişletmektedir. Bias voltajının -50V olduğu koşullarda  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının kararlılık sınırı 0.6 Pa civarındayken -250V ve -350V bias voltajlarında 0.95 Pa

değerine ulaşmaktadır. Azot basıncının 0.95 Pa olduğu koşullarda, kaplama sırasında alt malzemelere -50V bias voltajı uygulandığında  $\delta$ -MoN+ $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N karışık molibden nitrür fazı oluşurken bias voltajının -150V ve üzerine çıkmasıyla yapı tamamen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazına dönmektedir.  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazlarının kararlılık bölgelerinin arasında, kaplama parametrelerine bağlı olarak oranlarının değiştiği bir ( $\delta$ -MoN+ $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N) karışık faz bölgesi bulunmaktadır.

Azot basıncının artmasıyla yapı içerisine daha fazla azot girmekte ve böylece kaplamada azot oranı arttıkça  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazından karışık faz bölgesine girilmektedir. Azot oranı stokiyometrik değere ulaştığında (yaklaşık 0.49 ve üzeri) hegzagonal  $\delta$ -MoN fazı oluşmaktadır.



Şekil 5.2. Reaktif ark FBB yönteminde üretilmiş molibden nitrür kaplamalarda oluşan fazların azot basıncı ve bias voltajına bağlı olarak değişen kararlılık haritası. [19]

### 5.3 Mo-N Sisteminde Kaplama Koşullarının Kristal Yapısına Etkisi

Kazmanlı Doktora çalışmasında[19], yüksek sıcaklıklarda ( $T_s > 400^\circ \text{C}$ ) değişik azot basınçlarında ve BIAS voltajlarında yaptığı Mo-N kaplamalarda tercihli yönelmenin olduğu düzlemlerdeki tane boyutlarını Scherrer formülü kullanarak hesaplamıştır (Tablo 5.3). Araştırmacı, tek fazlı kaplamalarda  $\delta$ -MoN fazının tane



boyutu 32 nm iken basıncın 1.9 Pa' dan 1.2 Pa' a azalması ile tane boyutu 21 nm mertebelerine düştüğünü, BIAS voltajının (-150, -350 V) tane boyutu üzerine belirgin bir etkisini olmadığını gözlemlemiştir. Araştırmacının  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazında yaptığı incelemelerde, tane boyutlarının kaplama parametrelerine bağlı olarak 13-26 nm aralığında değiştiğini,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının tane boyutlarının  $\delta$ -MoN fazının tane boyutlarına göre daha küçük olduğu ve bias voltajının azalmasıyla azaldığı görülmektedir. Bununla beraber gaz basıncının değişimine bağlı olarak  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının tane boyutlarında önemli bir değişim bulunmamaktadır.

Tablo 5.3. Ts>400°C kaplama sıcaklığında yapılan molibden nitrür kaplamaların tane boyutları [19].

| P <sub>N<sub>2</sub></sub> | Faz                         | Hkl | Tane Boyutları (nm) |              |              |
|----------------------------|-----------------------------|-----|---------------------|--------------|--------------|
|                            |                             |     | BIAS: -150 V        | BIAS: -250 V | BIAS: -350 V |
| 1.9                        | $\delta$ -MoN               | 200 | 32                  | 30           | 26           |
|                            | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N | 111 | -                   | 15           | 20           |
| 1.5                        | $\delta$ -MoN               | 200 | 28                  | 34           | 27           |
|                            | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N | 111 | 17                  | 19           | 18           |
| 1.2                        | $\delta$ -MoN               | 200 | 21                  | 12           | 16           |
|                            | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N | 111 | 19                  | 18*          | 27           |
| 0.8                        | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N | 200 | 19                  | 21           | 26           |
| 0.4                        | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N | 200 | 13                  | 19           | 27           |

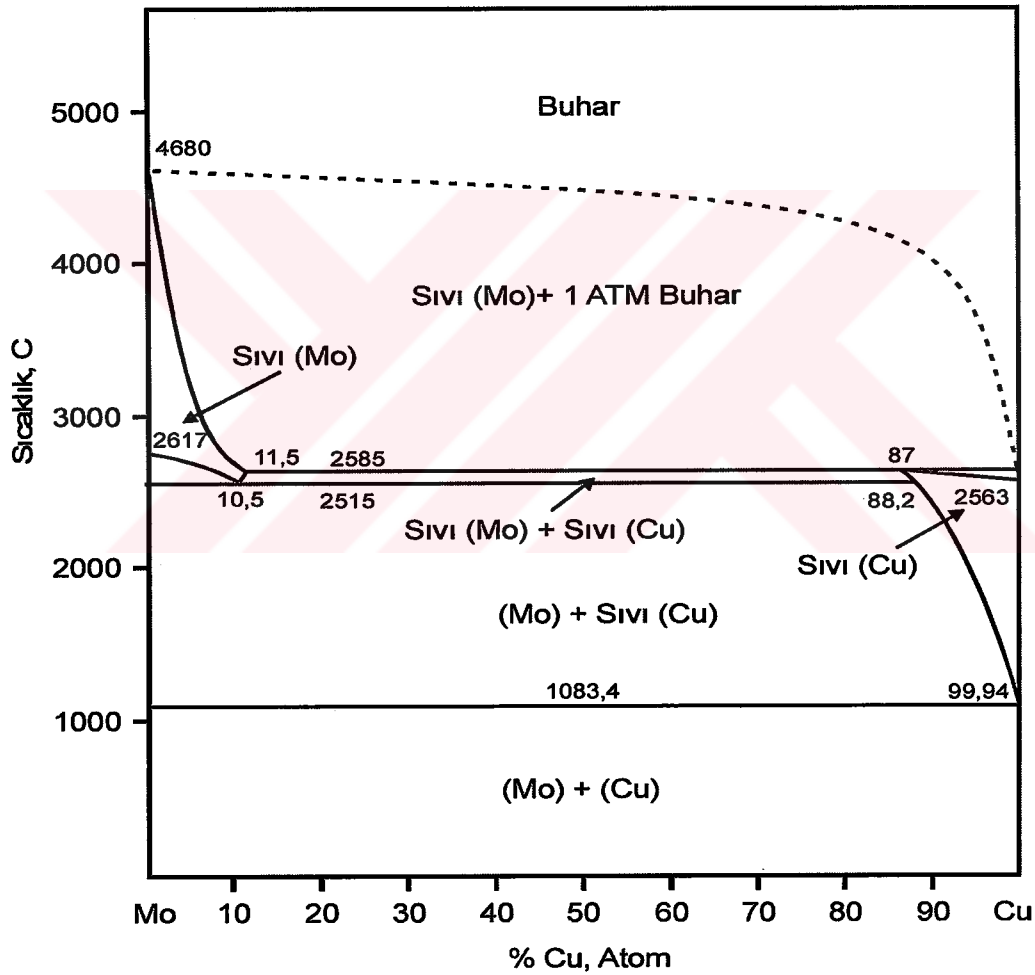
\* : (200) düzlemine ait kristaller.

#### 5.4 Mo-Cu Sistemi

Bakır ve molibdenin katı halde birbirleri içinde çözünürlükleri bulunmamaktadır. Sıvı bakırda molibdenin yaklaşık 1083°C de %0.06 at. çözünürlüğü bulunmaktadır (Şekil 5.3). Sıvı bakırda maksimum molibden çözünürlüğü ise 2585°C' de % 13 tür. İkili faz diyagramında gösterilmemesine rağmen yapılan literatür incelemesinde 900°C de Molibdenin bakır içinde çok az bir çözünürlüğünün bulunduğu ve 950°C de bakırın molibden içerisinde %1.5 (ağ.) çözünürlüğünün olduğu konusunda bilgiler bulunmaktadır [61].

Molibden/Moliden nitrür ve bakırın birbirleri için difüzyon bariyeri olarak kullanımına ilişkin çalışmalar mevcuttur [61, 62]. Luby ve arkadaşlarının [61] bu konuda yaptıkları çalışmada Mo/Cu çoklu katmanların 600° c' ye kadar kararlılığını koruduğu, fakat 650°C ve üstü sıcaklıklarda tane sınırı difüzyonu başladığını belirtmektedirler. Yapılan ısı işlemlerde azotun katalitik bir etki yaratarak molibden ve bakırın birbirleri içine difüze olmalarını hızlandırdığını ve sonucunda bakır ve molibdenin oksitlerinin ve nitrürlerinin oluşmasına yol açtığını ifade etmektedirler.

Ayrıca literatürde metastabil Cu-Mo katı eriyiklerine ilişkin çalışmalar da mevcuttur. Fiziksel buhar biriktirme metodu ile üretilen Mo-Cu sistemi kaplamalar nanokristalin yapıda olmaktadır[63, 64]. Bu özellik kaplamaların mekanik özelliklerinin iyi olmasını sağlamaktadır ve bu sayede uçak ve uzay sanayiinde saf bakırın düşük mukavemetini yenmek için kullanılmaktadır[64]. Xiao ve arkadaşları[63] manyetik sıçratma fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile metastabil  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mo}_x$  katı eriyiğini üretmişler ve x- ışınları difraksiyon ve geçirimli elektron mikroskobu ile değişik oranlarda bakır içeren  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mo}_x$  katı eriyiğinin kristal yapısını tespit etmişlerdir. Kristal yapısı x' in değişimine göre;  $0 \leq x \leq 0,2$  aralığında yüzey merkezli kübik,  $0,2 < x < 0,4$  aralığında yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik,  $0,4 \leq x \leq 1,0$  aralığında ise hacim merkezli kübik yapıda olmaktadır.



Şekil 5.3. Mo-Cu sistemine ait ikili denge diyagramı[59].

Birbirleri içinde çözünürlükleri bulunmamasına rağmen, bakırın molibdeni ıslatma özelliği iyi olduğundan bahsedilmektedir. İlgili literatürde ıslatmada atmosferin çok önemli bir faktör olduğu ve en iyi sonucun hidrojen veya karbonmonoksit ortamında

alındığı, azot ve argon ortamında sonucun iyi olmadığı söylenmektedir [61]. Fakat, bu konuyu destekleyecek başka literatüre rastlanmamıştır.

### 5.5 Cr(N)-Cu, Zr(N)-Cu Ve Ti(N)-Cu Sistemleri

Literatürde Cr(N)-Cu, Zr(N)-Cu ve Ti(N)-Cu sistemlerinde nanokompozit kaplama üretimine ilişkin çalışmalar bulunmaktadır. Bu sistemlerin Mo-Cu sistemi ile benzerlikleri veya farklılıkları Mo-Cu sistemde nanokompozit kaplama üretimi uygulaması hakkında daha iyi fikir verecektir.

Krom ve bakır birbiri içinde çözünmeyen bir sistem olarak değerlendirilebilir. Bakırın krom içerisinde 1077 °C' de ancak %1 at. çözünürlüğü bulunmaktadır[65]. Bu sistemde üretilen CrCu-N nanokompozit kaplamalarda[10] kaplamanın bakır oranı arttıkça ortalama tane boyutu küçülmektedir. En yüksek sertlik ise %1 at. bakır oranında ve 70-90 nm tane boyutunda elde edilmiştir. Zr-Cu sisteminde[11, 12, 13] ise birçok intermetalik bulunmaktadır. Bu sistemde de kaplama içerisindeki bakır oranının artışı ZrN tane boyutlarını küçültmektedir. Nanokompozit kaplamanın sertliği ise kritik bir bakır oranından sonra düşmeye başlamaktadır. En yüksek sertlik değeri %1-2 at. bakır içeren filmlerde tane boyutu 19-38 nm iken elde edilen 55 GPa değeridir. En düşük ZrN ortalama tane boyutu ise %23 at bakır içeren filmlerde 10-15 nm olarak tespit edilmiştir. Bu kaplamanın sertliği ise 23 GPa civarındadır. Yine birbiri içinde çözünürlüğü bulunmayan Ti-Cu[52] sisteminde de zirkonyum ve krom örneklerinde olduğu gibi maksimum sertlik değeri en düşük ortalama tane boyutunda değil, kritik bakır oranı olarak kabul edebileceğimiz %2 at. Cu değerinde elde edilmiştir. Bu bakır oranında ortalama TiN tane boyutu 25 nm ve kaplamanın sertliği 30 GPa civarındadır. Bakır oranının artması TiN tane boyutlarının 5 nm' ye kadar düşmesine ama aynı zamanda sertliğin de 10 GPa değerine düşmesine yol açmaktadır. Bakır içeren ve tane boyutu 10 nm ve altında olan nanokompozitlerle ilgili tek örnek Al-Cu-N nanokompozit kaplamadır. Musil ve arkadaşları [15] tane boyutu 10 nm civarında olan AlN kaplamaya bakır ilavesinin kaplamanın yapısal ve mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Bu kaplama sisteminde en yüksek sertlik değeri olan 47 GPa 9.5 nm tane boyutunda ve % 8.1 (at) bakır oranında elde edilmiştir.

Musil ve arkadaşları [14] nanokompozit kaplamalarda çok yüksek sertlik değeri elde edilmesinin, ikinci faz içerisinde sert nitrür tanelerinin gömülü olduğu durumda değil, sert nitrür fazlarına ait tanelerin segregasyona uğramış ikinci faz tarafından ayrıldığı veya çevrelendiği durumda mümkün olabileceği yorumunu yapmışlardır. Tane boyutu 19-38 nm olan Zr-Cu-N kaplamasında veya diğer büyük taneli nanokompozit

kaplamalarda % 1-2 (at) bakır oranında en yüksek sertlik değeri elde edilirken, tane boyutu 9.5 nm olan Al-Cu-N kaplamasında en yüksek sertlik değerinin % 8.1 (at) bakır oranında elde edilmesi bu yoruma aykırı bir davranış sergilememektedirler. Sertlik artışının ortalama tane boyutunun azalması ile bir ilişkisi bulunmamaktadır. Bu tip nokompozit kaplamalarda elde edilen maksimum sertlik değerleri nanokompoziti oluşturan sert fazın sertliğinden daha fazladır. Bu yaklaşımla zaten sertliği çok yüksek olan Mo-N sistemi kaplamalarda ( $\delta$ -MoN—49.9 GPa,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N—33.1 GPa[19]) bakır içeren nanokompozit kaplamalar üretilebildiği takdirde Mo-N sisteminden daha yüksek sertlikler beklemek mümkündür.

## 5.6 Cu-N Sistemi

Bakır içinde azotun çözünürlüğü yoktur. Ancak yüksek enerjili sistemlerde (plazma destekli vakum buhar biriktirme yöntemleri) metastabil fazların söz konusu olması çok karşılaşılan bir olaydır. Cu-N sisteminde en yaygın bilinen ve üzerinde araştırmalar bulunan faz Cu<sub>3</sub>N fazıdır[66-70]. Cu<sub>3</sub>N yaygın olarak radyo frekansı manyetik sıçratma FBB yöntemi ile kaplama olarak üretilmektedir. Üretilen kaplamaların mikroyapısı incelendiğinde yapının nanokristalin veya amorf olduğu gözlenmiştir[66]. Cu<sub>3</sub>N fazının optik ve elektrik özelliklerinin kaplama koşullarına(gaz kısmi basıncı, kaplama sıcaklığı, BIAS gücü) göre değişimi konusunda yeni yapılan araştırmalar bulunmaktadır. İlk olarak 1970' li yıllarda x-ışınları difraksiyonu ile Cu<sub>3</sub>N kristal yapısı tanımlanmıştır[66]. Cu<sub>3</sub>N kübik anti ReO<sub>3</sub> tipi (latis sabiti 3.815 Å) kristal yapısına sahiptir. Kristal yapısında birçok boşluk bulunan Cu<sub>3</sub>N, bu boşluklara yerleşen başka atomlar sebebiyle elektrik ve optik özelliklerinde büyük değişimler meydana gelebilmektedir. Oda sıcaklığında kararlı olan bu faz 300-350° C sıcaklıktan itibaren Cu ve N<sub>2</sub> ye bozunmaya başlar. Cu<sub>3</sub>N fazı yarı iletken ve görünür ve infrared dalga boylarında optik reflektivitesi saf bakıra göre çok küçüktür. Bu özelliği sayesinde optik data kaydedicilerinde ve yüksek hızlı bütünleşik devrelerde büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Sadece bir defa yazılabilir disklerde, Cu<sub>3</sub>N kaplaması üzerinde lazer ile lokal ısıtmalar yapılarak metalik bakır noktaları oluşturarak bu işlem gerçekleştirilir. Ayrıca Cu<sub>3</sub>N, bütünleşik devrelerde kullanılan Si ince plaka (wafer) üzerine kaplanan bakır yollarda daha yüksek sinyal hızları elde etmek için alüminyum tampon kaplamanın yerini almaktadır[67].

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

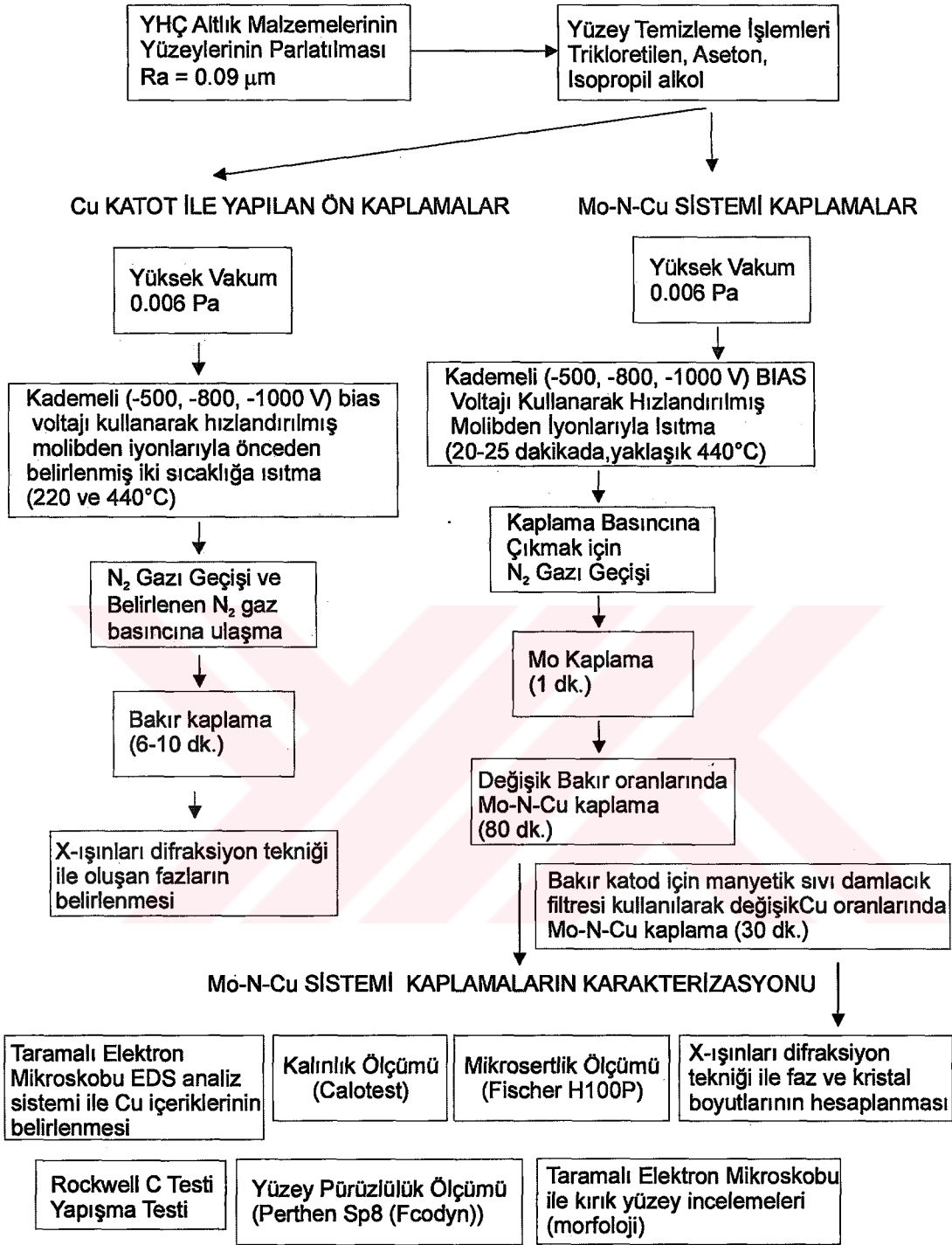
Deneysel çalışmalarda, “Ark Fiziksel Buhar Biriktirme” (FBB) yöntemiyle üretilen  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazlarına %0 dan %20(ağ.) ye kadar değişen bakır ilavesi ile yapılan kaplamaların yapısal özellikleri incelenmiştir. Deneylerde seçilen sıcaklık aralığı ve basınçlarda Cu<sub>3</sub>N fazının oluşumunu incelemek için iki ayrı sıcaklık ve iki ayrı azot basıncı grubunda sadece bakır kaplama yapılmıştır. Üretilen kaplamaların x-ışınları incelemesinden sonra ise uygun sıcaklık ve azot basınçları seçilmiştir. Deneyler sırasında kaplama sıcaklığı ve BIAS voltajı sabit tutularak bu parametrelerin oluşan yeni filmlere etkisi ortadan kaldırılmıştır. İki ayrı basınç grubunda ( $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazları) değişik bakır içeriklerinde kaplamalar üretilmiştir. Kaplama yapısındaki değişik bakır oranlarının kaplama film morfolojisine, tane boyutlarına, yönlenmeye, sertliğe, elastik modüle ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi incelenmiştir.

### 6.1 Deneylerin Yapılışı

Deneylerde, “Katodik Ark - Fiziksel Buhar Biriktirme” (KA-FBB) yöntemiyle üretiminden önce Mo-N faz kararlılık haritasına göre seçilen BIAS voltajı ve azot basınçlarında düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık olmak üzere iki sıcaklık grubunda sadece bakır katodu kullanarak toplam dört kaplama yapılmıştır. Bu kaplamaların x-ışınları incelemesi yapılarak Cu<sub>3</sub>N oluşumunun olup olmadığı gözlenmiştir. Bu deneylerden elde edilen bilgiler ışığında uygun kaplama sıcaklık bölgesi seçilmiştir.

Belirlenen kaplama koşullarında sadece bakır katot akımını değiştirerek kaplamaların üretilmesi planlanmıştır. Düşük bakır içeren kaplamalarda bakır katodun 50 A' in altında kararlı çalışmaması sebebi ile katot önüne delikli bir perde konarak kaplama sisteminin içine giden bakır miktarı azaltılmıştır. Değişik bakır içerikleri bulunan  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazlarındaki kaplamaların üretiminden sonra karakterizasyonu yapılmıştır. Deneysel çalışmaların sistematik düzeni Şekil 6.1 daki akış diyagramında gösterilmiştir.

## Mo-N-Cu Sistemi Kaplamalar İşlem Kademeleri

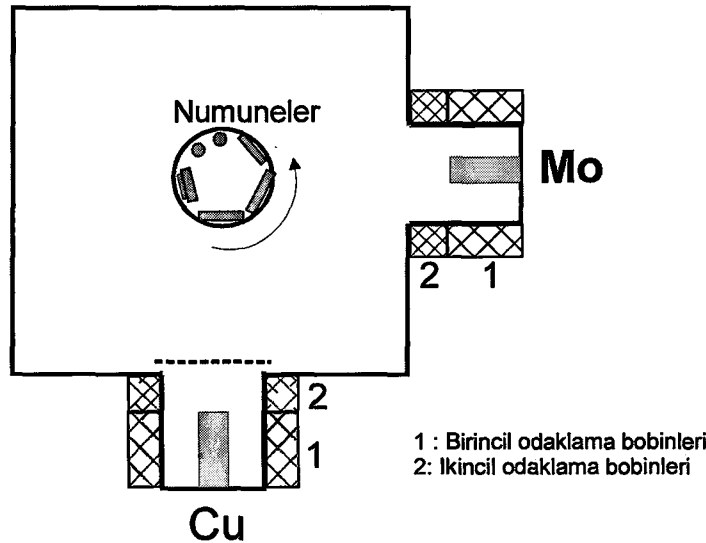


Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan işlem kademeleri

### 6.1.1 Kaplamaların yapıldığı Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Sistemi

Kaplamalar "Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme" (KA-FBB) "Novatec-SIE, Model: NVT-12 KA-FBB" cihazında yapılmıştır. Molibden ve bakır katodu buharlaştırmak

amacıyla Delta Electronica 0-30 V, 0-100 A akım ve potansiyel kontrollü güç kaynakları kullanılmıştır. Molibden katodun buharlaştırılmasında 100 A akım değerinde katodun buharlaşması için gerekli olan potansiyel 40V civarında olduğu için iki güç kaynağı seri olarak bağlanarak sistemin gücü 0-60 V, 0-100 A' e çıkarılmıştır. Katodun arkla buharlaştırılması sırasında ark spotunun katot yüzeyinde homojen olarak dolaşması için katot etrafında iki ayrı ark odaklama bobini bulunmaktadır. Bu bobinlerden birincisinden geçen akım katoda sürülen akıma seri olarak bağlandığından otomatik bir odaklama görevi yaparak ark spotunun yüzeydeki hareketini daha homojen hale getirmektedir. İkinci bobin ise katodun ön kısmında bulunmaktadır. Bu bobine 80V, 0.8 A doğru akım kontrollü bir güç uygulanmıştır. Bu bobinin görevi daha çok katot önünde oluşan iyon flaksını içe doğru bastırarak dar bir alanda daha yoğun bir kaplama alanı oluşturmaktır. Bu sayede bu dar alanda çok daha fazla metal iyonu bulundurmak mümkün olabilmektedir ki bu da birikme hızını yükselten bir etki yapmaktadır. Tüm bu manyetik alan sistemleri katod yüzeyindeki ark spot genişliğini düşürerek ve arkın zincir şeklinde ilerlemesini engelleyerek sıvı metal damlacıkların (droplet) oluşumunu azaltıcı ve oluşan dropletlerin boyutlarını küçültücü bir etki yapmaktadır. 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.

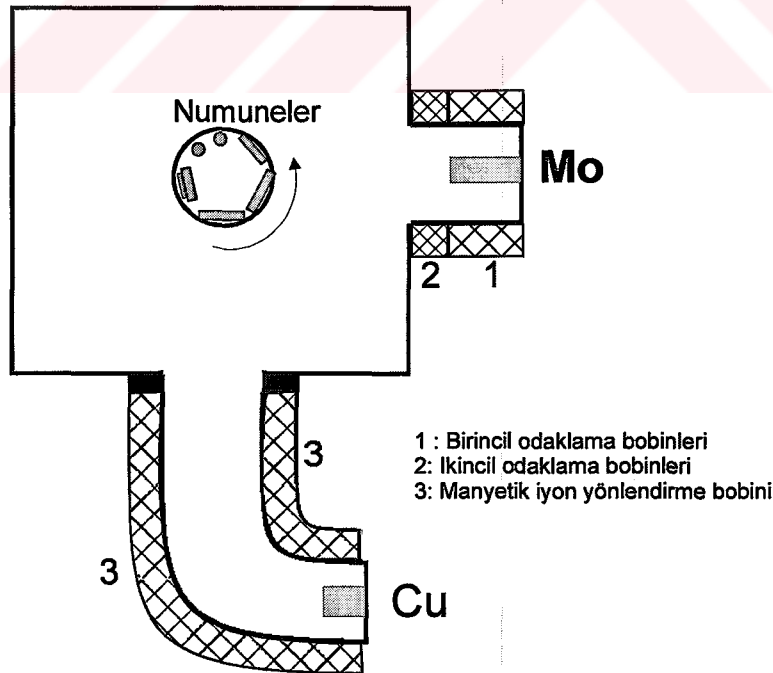


Şekil 6.2. Mo-N-Cu sistemi kaplamaların üretiminde kullanılan katodik ark fiziksel buharlaştırma sistemi.



Bakır ve Molibden katodlar kaplama sisteminde birbirleri ile yaklaşık 90° açı yapacak şekilde (Şekil 6.2) yerleştirilmişlerdir. Mo-N-Cu sisteminde yüzeyde homojen bir tabaka elde edebilmek için taşıyıcı sistemi (sadece bakır katod, kullanılarak yapılan kaplamalar hariç) tüm kaplamalarda güvenli maksimum dönme hızı olan 3,65 devir/dakika hızda döndürülmüştür. Kaplama sisteminde parçaların ısıtılması numunelere 1000 V BIAS voltajı uygulayarak ve molibden katodun çalıştırılması ile yapılmaktadır. Bu sayede numuneler kinetik enerjileri yüksek metal iyon bombardımanına maruz kalmaktadırlar ve çok kısa bir sürede ısınabilmektedirler. Isıtılan parçada yüzeydeki ve parçanın iç kısımlarındaki sıcaklık dengesini sağlayabilmek için ara ara metal iyon bombardımanı kesilmiş ve sıcaklığın numunede dengeye gelmesi beklenmiştir. Yüzey alanı/ hacim oranı yüksek olan parçalar ise bu kademede bu oranın daha düşük olduğu parçalara göre çok daha çabuk ısınırlar veya soğurlar. Morfoloji incelemelerinde kullanılması planlanan 1 mm kalınlığındaki YHÇ (Yüksek Hız Çeliği) disklerde diğer numunelere göre sıcaklık farkının oluşmaması amacıyla bu disklerin arkalarına diğer numunelerle aynı kalınlıkta YHÇ (Yüksek Hız Çeliği) disk yerleştirilmiştir.

Kaplama yüzeyindeki bakır sıvı damlacıklarını ortadan kaldırmak amacıyla manyetik alan sıvı damlacık filtresi kullanılarak değişik bakır katot akımlarında 1 Pa ve 0.2 Pa azot basınçlarında kaplamalar üretilmiştir. Sıvı damlacık filtresi ile yapılan kaplamalarda kullanılan sistem Şekil 6.3.' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Mo-N-Cu sistemi kaplamaların üretiminde kullanılan manyetik sıvı damlacık filtresinin bağlı olduğu katodik ark fiziksel buharlaştırma sistemi

Bu sistemde manyetik boyun bölümü ana kaplama odasından elektriksel olarak izoledir. 3 numaralı bobine uygulanan akım sayesinde bu bölgede güçlü bir manyetik alan yaratılır. Buharlaşan ve ancak iyonize olan parçacıklar bu manyetik alandan etkilenip, 90° dönerek kaplama odasına ulaşırlar. Sıvı damlacıklar ise yüksüzdürler ve bu dönmeyi yapamayarak kaplama odasına ulaşamazlar. Bu sayede sıvı damlacıkların kaplama yüzeyine ulaşması engellenmiş olur.

### 6.1.2 Sadece Bakır Katod Kullanılarak Yapılan Kaplamalar

Mo-N-Cu sistemi kaplamalar için planlanan kaplama koşullarında  $\text{Cu}_3\text{N}$  fazının oluşup oluşmadığının belirlenmesi amacıyla yapılan kaplamalarda kullanılan parametreler Tablo 6.1' de belirtilmiştir. Kaplamalar taşıyıcı döndürülmeden Yüksek Hız Çeliği (YHÇ) diskler üzerine 5 dk süre ile yapılmıştır.

Tablo 6.1. Mo-N-Cu sisteminde kullanılması planlanan kaplama parametrelerinde  $\text{Cu}_3\text{N}$  fazının oluşup oluşmadığının gözlemlendiği sadece bakır katod kullanılarak yapılan kaplama koşulları.

| BIAS Voltajı, (V) | $\text{N}_2$ Kısmi Basıncı, (Pa) | Sıcaklık Aralığı, ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Katod akımı, (A) ve Süre, (dk.) |
|-------------------|----------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|
| 150               | 0,2                              | 230-250                                  | 60, 20                          |
| 150               | 0,2                              | >400                                     | 100, 20                         |
| 150               | 10                               | 230-250                                  | 60, 10                          |
| 150               | 10                               | >400                                     | 100, 10                         |

### 6.1.3 Mo-N-Cu Sistemi Kaplamalar

Taban malzemesi olarak yapılacak karakterizasyonlara uygun Tablo 6.2' deki malzemeler seçilmiştir.

Kaplama öncesinde numuneler (top numuneler hariç)  $R_a \approx 0.09 \mu\text{m}$  yüzey pürüzlüğüne kadar parlatıldıktan ve sıcak alkali deterjan banyosunda ultrasonik olarak yıkandıktan sonra hemen damıtık suyla durulanıp kurutulmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılan işlem kademeleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Tüm kaplamalarda molibden katot üzerinden 100A akım geçirilerek buharlaştırma yapılmış ve odaklama akımı olarak 0.8 A kullanılmıştır. Kaplanacak numuneler, 800-1000 V 'luk negatif bias voltajı ile hızlandırılmış yüksek enerjili molibden iyonlarının bombardımanı ile ısıtılmıştır. Malzemeler 380-400 $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklara kadar ısıtıldıktan sonra kaplamaya başlanmıştır. Kaplama işleminin sonunda numune sıcaklığı 60-80  $^{\circ}\text{C}$  kadar düşmüştür. Kaplama sıcaklığı yüksek sıcaklıklarda hızlı bir düşüş

göstermiş, kaplamanın ilk 20 dakikasından sonra ise yatay bir seyir izlemiştir. Bu nedenle kaplama sıcaklığı olarak bir sıcaklık aralığından bahsedilmiştir.

Tablo 6.2. Karakterizasyon amacı ile kaplanan numunelerin türleri, boyutları ve adetleri.

| Numune                                                                                                                                                               | Ad. | Kullanılması Planlanan deneyler                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------------------------------------------------------------------|
| 48 mm çapında ve 11 mm kalınlığında sertleştirilmiş (Vickers sertliği $\sim 1343 \text{ kg/mm}^2$ ve elastik modülü $\sim 404 \text{ GPa}$ ) Yüksek Hız Çeliği (YHÇ) | 1   | Taramalı elektron mikroskobu EDS analizleri, kalınlık ölçümü, sertlik ölçümü, |
| 32 mm çapında ve 10 mm kalınlığında sertleştirilmiş (Vickers sertliği $\sim 1343 \text{ kg/mm}^2$ ve elastik modülü $\sim 404 \text{ GPa}$ ) Yüksek Hız Çeliği (YHÇ) | 1   | çizik deneyi, yüzey pürüzlülük ölçümleri                                      |
| 1 mm kalınlığında sertleştirilmiş (Vickers sertliği $\sim 1343 \text{ kg/mm}^2$ ve elastik modülü $\sim 404 \text{ GPa}$ ) Yüksek Hız Çeliği (YHÇ)                   | 1   | Taramalı elektron mikroskobu kesit incelemeleri                               |

25- 30 dakikalık ısıtma kademesinin hemen ardından bias voltajı 150V değerine düşürülmüş ve sonra her kaplama için yaklaşık 60 saniye süreyle taban malzeme ile kaplama ara yüzeyi ince bir molibden katmanıyla kaplanmıştır. Bu işlemin amacı kaplama-taban metal bağını kuvvetlendirmektir. Molibden katmanının kaplanmasından sonra katot yüzeyindeki ark kesilmeden, sistem istenilen kaplama basıncına ulaşana kadar plazma içerisine azot gazı verilmiştir. Basınç kararlı hale geldikten sonra 1 dakika süresince kaplamaya devam edilmiş ve ardından bakır katod çalıştırılmıştır. Kaplama sürecinde numuneler 3,65 devir/dakika hızla döndürülmüştür. Kaplamalar 0,2, 1 Pa azot basıncı ve -150, V BIAS voltajı koşullarında yapılmıştır. Kaplamalara bakır katod akımları ise perdesiz sistemde 100, 70, 50, 0 A , perdeli sistemde ise 100, 50, 70 A olarak uygulanmıştır. Kaplama sisteminde katotların minimum kararlı çalışma akımı buharlaştırılan malzemeye bağlı olarak değişse de genellikle 50 A' dir. Perdesiz sistemde minimum bakır katot akımı olarak 50 A kullanıldığında kaplamadaki bakır oranı %3.36 (at)' dir. Sistemde perde kullanılarak kaplama yapısına daha az bakır sokulması hedeflenmiştir. Bu sayede çok daha geniş bir bakır içeriği aralığının incelenmesi mümkün olmuştur. 50 A perdesiz kaplama hariç tüm kaplamalarda İkinci odaklama bobininden 0.8 A akım geçirilmiştir. Cihazın modifiye edilmeden Mo-N-Cu kaplama sisteminde elde edilecek minimum bakır oranını görmek amacı ile perdesiz 50 A kaplamasında ikinci odaklama bobininden akım geçirilmemiştir.

#### 6.1.4 Kaplamaların Karakterizasyonu

Kaplamaların içerdikleri fazların ve tane boyutlarının belirlenmesinde düşük açılı x-ışını difraksiyon yöntemi, bakır içeriğini tespit etmek ve morfoloji incelemesi için taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılım spektrum (EDS) analizleri kullanılmıştır. Belirlenen faz ve bakır oranlarındaki kaplamaların karakterizasyonu için, kalınlık ölçümü için top-krater (calotest), yüzey pürüzlülüğü ölçümü, taban malzemeye yapışmasının yeterli olup olmadığını gözlemek için Rockwell C testi, ultra mikrosertlik ve disk üzerinde top aşınma deney yöntemleri kullanılmıştır.

##### 6.1.4.1 Cu<sub>3</sub>N Fazının Belirlenmesi

Mo-N-Cu sisteminde kullanılması düşünülen kaplama koşullarında sadece bakır katod kullanılarak yapılan kaplamalarda kaplama içerisinde oluşan fazların tayini amacıyla ince film tekniği ile 1° sabit  $\theta$  giriş açısında ve 40 kV/40 mA (voltaj/akım) değerlerinde Cu-K $\alpha$  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 düşük açılı Philips PW 3710 x-ışınları cihazı kullanılmıştır.

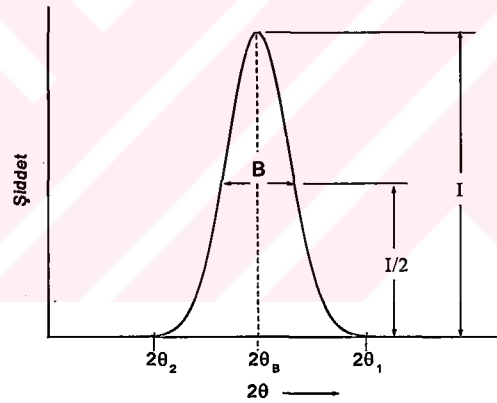
##### 6.1.4.2 Mo-N Fazlarının Tayini ve Ortalama Tane Boyutu Hesaplamaları

Kaplama parametrelerinin değişimi ile kaplama içerisinde hangi molibden nitrür fazının oluştuğunu anlamak için ince film tekniği ile 1° sabit  $\theta$  giriş açısında ve 40 kV/40 mA (voltaj/akım) değerlerinde Cu-K $\alpha$  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 x-ışınları cihazı kullanılmıştır. Kaplama parametresinin faz bileşeni üzerindeki etkisinin yanında oluşan fazların yönlenmesine ve tane boyutlarına olan etkileri de incelenmiştir.

Kaplama parametrelerinin ortalama tane boyutlarına etkisi, Gauss fonksiyonuna (Ek-C.1) uygun olacak şekilde FWHM (Full Width at Half Maximum: difraksiyon pikinin yarı yüksekliğindeki pik genişliği) iterasyon yöntemleriyle[71] yönlenmenin olduğu kristal düzlemlerindeki pik genişlikleri bulunmuş ve bu pik genişlikleri kullanılarak kaplamaların tane boyutları aşağıda verilen Scherrer formülü[36] ile hesaplanmıştır.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6-1)$$

Scherrer formülünde kullanılan  $t$ , tane boyutunu (nm);  $\lambda$ , kullanılan x-ışınlarının dalga boyunu (nm);  $\theta$ , 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, tane boyutları çok hassas olarak hesaplanamamaktadır[72].  $B$  değerinin (FWHM) hesaplanması orjinal verilerin Gauss modeline (Ek-C.1) uygun iterasyon yöntemleri[71] kullanılarak modellenmesiyle mümkün olabilmektedir. FWHM değerlerinin ( $B$ ) hesaplanması amacıyla Philips Profit Version 1.0c bilgisayar programı kullanılmıştır. Modelleme sonucunda ortaya çıkan pik ve bu pike ait “ $B$ ” değeri Şekil 6.4'de şematik olarak gösterilmiştir. Scherrer formülü ile yapılan hesaplamalarda malzeme içerisindeki tanelerin ortalama boyutları hesaplanırken elde edilen sonuçların hassasiyeti ölçülen FWHM değerlerinin hassasiyetine bağlıdır.



Şekil 6.4. Tane boyutu hesaplamalarında kullanılan bir x-ışınları pikine ait  $B$  (FWHM) değerinin şematik gösterilişi.

#### 6.1.4.3 Kalınlık ve Sertlik Ölçümleri

Kaplama kalınlıkları; 20 mm çapında çelik bilya ve  $1\mu\text{m}$  '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 Fischer HP100 Ultra Mikrosertlik cihazında ölçülmüştür.

Ultra mikrosertlik cihazlarında uygulanan yük, istenilen adım ve sürelerde kademeli olarak arttırılıp aynı adımlarla azaltılabilmektedir. Sertlik ucunun malzemeye batması ve ucun malzemeden geri çekilmesi sırasında “uç batma derinliği - yük” eğrileri arasındaki farktan (histerizis) hareketle  $E/(1-\nu^2)$  değeri ( $E$ =Elastisite modülü,  $\nu$ =Poisson oranı), elastik-plastik deformasyon için harcanan enerji ( $We(nj)$ ,  $Wr(nj)$ ) ( $nj$ : nano joule) ve bu değerlerin yüzde oranları( $We$ , %,  $Wr$ ,%) bir bilgisayar programı yardımıyla hesaplanabilmektedir[58, 73]. Sertlik ölçümü sonunda uygulanan yük kaldırıldığında kaplama elastik deformasyon için harcanan enerjiyi ( $We$ ) geri vermektedir. Bu nedenle  $We$  % değeri, elastik düzelme yüzdesi olarak değerlendirilmektedir.

Homojen malzemelerde sertlik değerinin, ucun batma derinliğinden etkilenmeyerek sabit kalması gerekmektedir. Bununla beraber sertlik ucunun yüzeyden itibaren malzeme içerisine girdiği her kademede uç etrafında enerji birikimi olmakta ve küresel bir yapay uç ortaya çıkmaktadır[74]. 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 arayüzeyine ulaşacak ve alttaki malzemeye gerçek bir uç gibi baskı yapacaktır[74]. 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 dikkate alınmıştır. Çok düşük yüklerde elde edilen sertlik değerleri yüke bağlı olarak değişebilir[13]. Bu etkinin gözlenmesi ve yükten bağımsız sertlik değerlerinin tespiti için 10, 15, 20, 25 mN maksimum yükler kullanılmıştır. Yükler 0.5 saniye süreli 120 adımda uygulanmış ve maksimum yüke ulaşıldıktan sonra yük aynı adımlarla azaltılmıştır. Her bir kaplama için en az 45 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.

#### 6.1.4.4 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Yaklaşık olarak  $Ra \approx 0.09 \mu m$  yüzey pürüzlülüğüne sahip numunelerin kaplanması ardından kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değişimini gözlemek amacıyla “Mahr Perthometer S8P” yüzey profilometre cihazı kullanılarak (Focodyn optik uç ile) , değişik oranlarda bakır içeren Mo-N-Cu sistemi kaplamaların  $Ra$  pürüzlülük değerleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır.



Ortalama pürüzlülük değerini veren  $R_a$ ; tüm pürüzlülük profil alanının aritmetik ortalaması olarak tanımlanmaktadır (DIN4762, DIN 4768 ve ISO 4287/1).  $R_a$ 'nın hesaplanmasıyla ilgili teoriler[18] Ek-C.2'de verilmiştir.  $R_a$  değeri yüzey profilinin şekli açısından herhangi bir bilgi vermemesine rağmen yüzey pürüzlülüğünün gerçek büyüklüğünü belirlemek için en çok kullanılan yüzey parametresidir.

#### **6.1.4.5 Kaplamadaki Bakır içeriğinin Tespiti**

Mo-N-Cu sistemindeki kaplamalardaki bakır oranlarının tespiti için "Jeol JSM-5410" taramalı elektron mikroskobuna bağlı bulunan Freedom EDS dedektörü ve Voyager analiz sistemi kullanılmıştır. Çapı 48 mm olan numunelerde yapılan çalışmalarda numune yüzeyinde bölgesel farklılıkların olup olmadığının gözlenmesi için sağ, sol, üst, alt ve orta bölge olmak üzere toplam 5 ayrı analiz alınmıştır. Numune yüzeyindeki damlacıkların matriksteki bakır içeriğinin tayininde hata olarak karşımıza çıkmaması veya en azından minimize edilmesi için minimum 20.000X büyütmede ya da yüzeyde hiç damlacıkların görülmediği büyütmelerde nokta analizleri alınmıştır. Tespit edilmeye çalışılan bakır oranı aralığının düşük olması nedeniyle EDS analizlerinde mümkün olan en düşük hata oranlarına ihtiyaç duyurmaktadır. Bu amaçla taramalı elektron mikroskobunun maksimum hızlandırma voltajı olan 30 kV kullanılmış ve en yüksek pik 4500 sayım olana kadar analize devam edilmiştir.

#### **6.1.4.6 Kaplama Büyüme Morfolojisi Tayini**

Değişik oranlarda bakır içeren  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamaların büyüme morfolojilerini belirlemek amacıyla kaplamaların kırık yüzeyleri "Jeol JSM-5410" taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Kırık yüzey incelemelerinde 1 mm kalınlığındaki YHÇ numuneleri kullanılmıştır.

#### **6.1.4.7 Rockwell C Testi**

Kaplamaların alt malzemeye yapışma özelliğinin incelenmesi için kullanılan yöntemlerden birisi de kaplı numunelere 100 N normal yük kullanılarak standart Rockwell C sertlik izi testi uygulanır. Çok fazla plastik deformasyona sebep olmamak için YHÇ (yüksek hız çeliği) gibi sert taban malzemesine sahip numunelere bu testi uygulamak değerlendirmenin sağlıklı olması açısından önemlidir. İz bölgesinde yapılan optik mikroskop incelemesinde taban malzemeden çok büyük ayrılmalar kaplamanın taban malzemeye iyi yapışmadığının bir göstergesi olarak değerlendirilir. Bu test sonucunda elde edilen izler etrafında, optik mikroskop incelemesi ile çatlakların miktarı ve kaplamanın taban malzemeden



ayrılıp ayrılmadığı incelenerek kaplamaların taban malzemeye yapışmalarının kabul edilebilir mertebelerde olup olmadığı değerlendirilmiştir.

Bu incelemenin yanısıra taramalı elektron mikroskobu ile Rockwell C izleri ve etrafındaki çatlaklar ve kaplamada meydana gelen plastik deformasyon izleri incelenmiştir.

## **6.2 Deney Sonuçları ve İrdelemeler**

Öncelikle  $\text{Cu}_3\text{N}$  fazının oluşmadığı kaplama koşulları seçilerek değişik bakır katod akımlarında kaplamalar yapılmış ve kaplamada meydana gelen mekanik ve yapısal değişimler incelenmiştir. Yapıdaki bakır oranı değişiminin tane boyutları ve morfoloji üzerindeki etkisi incelenmiştir.

### **6.2.1 $\text{Cu}_3\text{N}$ Fazının Belirlenmesi**

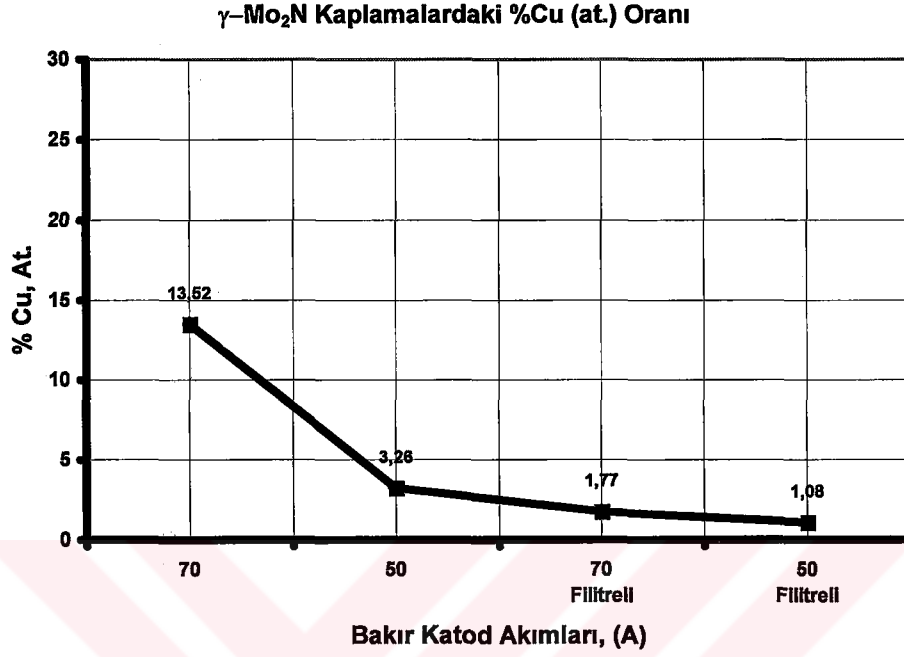
Mo-N-Cu sistemi kaplamaların yapılması planlanan kaplama koşullarında dört farklı kaplama sadece bakır katod kullanılarak yapılmıştır. Kaplamaların x-ışınları difraksiyonlarına baktığımızda sadece düşük sıcaklıkta (240-290 ° C) ve 1 Pa azot basıncında yapılan kaplamada  $\text{Cu}_3\text{N}$  fazına ait (100), (111) ve (200) düzlemlerinin oluştuğu görülmektedir. Aynı x-ışınları difraksiyon paterninde saf bakıra ait piklerin de gözükmesi kaplama yapısında bulunan bakır damlacıklarından kaynaklanmaktadır. Şekil A.1.' de  $\text{Cu}_3\text{N}$  fazının oluştuğu ve oluşmadığı kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri görülmektedir.

Diğer tüm koşullarda yapılan kaplamalarda  $\text{Cu}_3\text{N}$  fazına rastlanmamıştır. Bu bilgiler ışığında  $\delta\text{-MoN}$  ve  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  fazlarının aynı sıcaklıklarda yapılabilmesi sadece yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır. Kaplama sıcaklıklarının aynı tutulmaya çalışılmasının nedeni, sıcaklık parametresinin kaplamanın kristal yapısı, yönelme ve ortalama tane boyutları üzerinde önemli bir etkisinin bulunmasıdır.

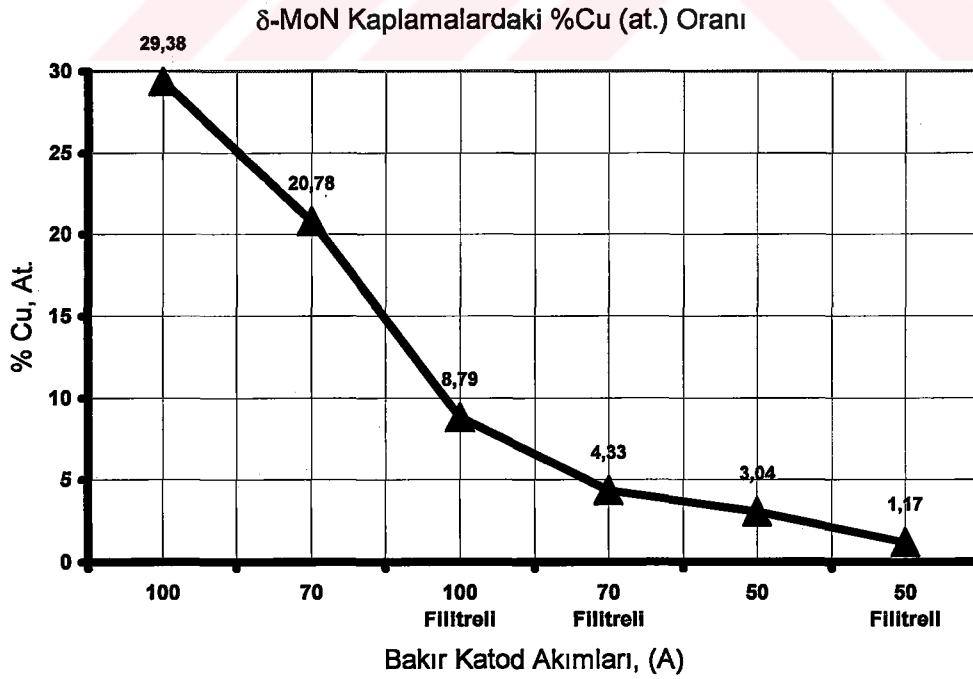
### **6.2.2 Kaplamadaki Bakır İçeriğinin Tespiti**

Taramalı Elektron Mikroskobuna bağlı enerji dağılım spektrometresi ile 30kV hızlandırma voltajında yapılan analizlerde kaplama içerisindeki Mo ve Cu oranları tespit edilmiştir. Kullanılan hızlandırma voltajlarında ve dedektörün hafif elementlere karşı olan zayıflığı nedeniyle kaplamadaki azot analizi yapılmamıştır. Sadece Mo ve Cu oranları tespit edilmiştir. Oluşan  $\delta\text{-MoN}$  ve  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  fazlarının stokiyometrik olduğu kabulü ve buna göre azot hesabı ise özellikle  $\delta\text{-MoN}$  kaplamalarında bakır

oranının artması ile yapıda  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının ortaya çıkması nedeni ile yapılamamıştır. Değişik bakır katot akımlarında (perdeli, perdesiz bakır katod)  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalardaki Mo-Cu-N oranları Şekil 6.5 ve Şekil 6.6' de verilmiştir.



Şekil 6.5.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalarda bakır katod akımına göre film içerisindeki bakır oranları (Hesaplamalara N<sub>2</sub> dahil değildir).



Şekil 6.6.  $\delta$ -MoN kaplamalarda bakır katod akımına göre film içerisindeki bakır oranları (Hesaplamalara N<sub>2</sub> dahil değildir).

Kaplama sırasında bakır katot önüne yerleştirilen delikli filtre yapı içerisine giren bakır oranının %70-80 oranında azalmasına yol açmıştır. Kaplama sistemindeki teknik limitlerden dolayı minimum 50 A katod akımında çalıştırılabilen bakır katod ile yapıya sokulan minimum bakır miktarı bu sayede daha aşağıya çekilebilir. Ayrıca filtre kullanımı % 0-4.6 Cu (at.) oranı aralığında çok daha hassas çalışabilme imkanı tanımaktadır.

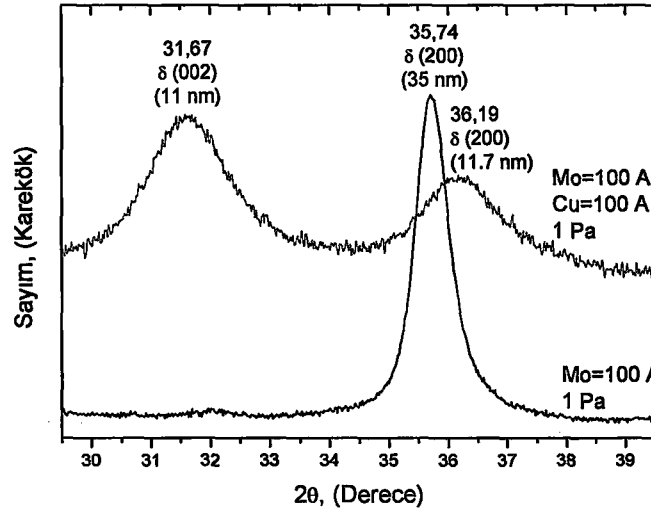
### 6.2.3 Mo-N Fazlarının Tayini

#### 6.2.3.1 1 Pa N<sub>2</sub> Basıncı ve -150 V Bias Uygulanarak Üretilen Mo-N-Cu Kaplamalar

Fazların tayininde PC-PDF veritabanından elde edilen standart difraksiyon kartları (Tablo B.3.) kullanılmıştır. Numunelerin x-ışını difraksiyon patternleri Şekil A.2.-Şekil A.5.' de verilmiştir. Numunelerin x-ışını ile analizi sonucunda 1 Pa basınçta bakırsız kaplamadan elde edilen x-ışını patterninin detaylı incelemesinde hegzagonal yapıdaki  $\delta$ -MoN fazına ait 25-1367 nolu JSPDS kartındaki piklerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu kaplamada  $2\theta=35.7358^\circ$  açısında  $\delta$ -MoN fazı (200) düzlemine ait şiddetli bir pik gözlenmiştir.  $\delta$ -MoN fazına ait diğer piklerin çok zayıf şiddetlerde olması kaplamada (200) düzleminde şiddetli bir yönelmenin bulunduğunu göstermektedir. Bu kaplama için elde edilen x-ışınları difraksiyonunun, Kazmanlı' nın[19] doktora çalışmasında 1.9 Pa basınç ve 150 V BIAS voltajında üretilen  $\delta$ -MoN kaplaması ile tamamen aynı olduğu gözlenmiştir. Kullanılan azot basıncı Kazmanlı' nın azot basıncı- bias voltajına göre oluşturmuş olduğu faz kararlılık haritasında karışık fazın bulunduğu bölgeyi göstermektedir. Fakat söz konusu harita 400° C' den yüksek sıcaklıklar için geçerlidir. Kaplamaların üretildiği sıcaklığın 400° C' den başlayıp, kaplama sonunda yaklaşık 50°-60° C düştüğü göz önüne alındığında düşük sıcaklıklarda bu haritada bir kayma olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Kazmanlı, çalışmasında saf  $\delta$ -MoN fazının düşük sıcaklıklarda 1 Pa basıncında (-150V BIAS) elde edilebildiğini belirtmiştir.

Bu koşulda yapılan kaplamalarda bakır oranının artması ile beraber öncelikle  $\delta$ -MoN fazına ait var olan şiddeti yüksek piklerin şiddetlerinde azalma ve genişleme dikkati çekmektedir. Şekil 6.7' de 1 Pa azot basıncında yapılmış, %0 ve % 29.38 (at) bakır içeren kaplamaların x-ışınları difraksiyon paterninde piklerdeki genişleme örnek olarak gösterilmiştir. Bunun yanında  $\delta$ -MoN fazına ait  $2\theta=49.015^\circ$  açısında bulunan (202) düzlemi, bakır oranının daha da artması ile beraber  $2\theta=31.890^\circ$  de (002) düzlemi ve  $2\theta=66.656^\circ$  de (004) düzlemine ait piklerin şiddetlerinin arttığı

görülmektedir. Bakır oranının artışı ile bu pik şiddetlerinin artışı doğru orantılı bir biçimde gerçekleşmektedir.

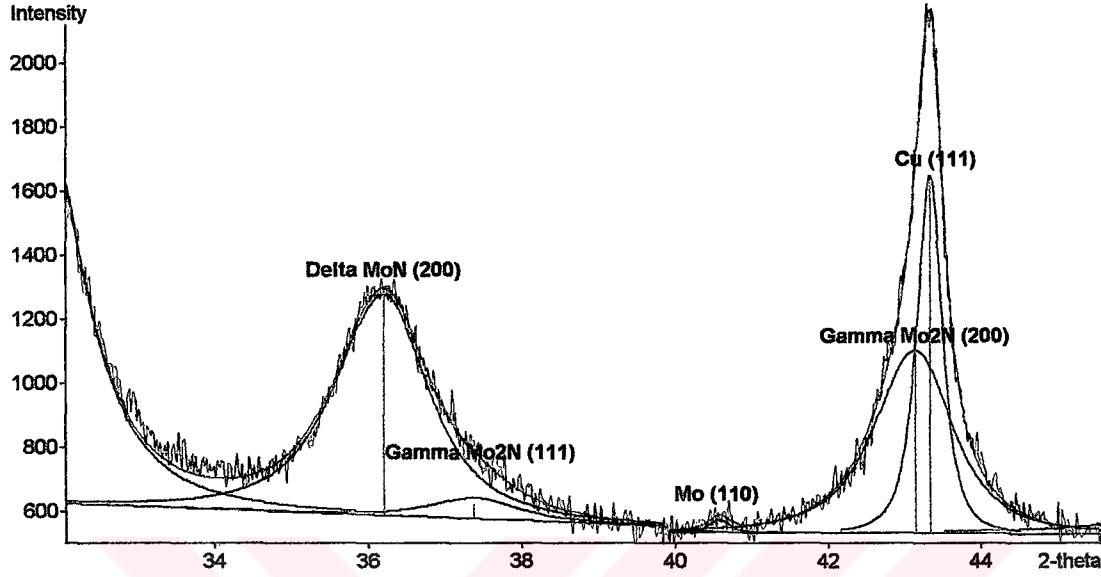


Şekil 6.7 1 Pa azot basıncında yapılmış, yapısında % 0 ve %29.38 Cu (at.) içeren kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paterni.

Aynı koşulda yapılmış % 4,33 (at) bakır içeren kaplama ile beraber  $2\theta=35.819^\circ$  açısındaki  $\delta$ -MoN fazı (200) düzlemine ait pikte asimetrisinin oluşması sebebiyle  $36.995^\circ$  açısında  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (111) düzlemine ait pikin doğduğu düşünülmektedir.  $42.849^\circ$  açısında  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (200) düzlemine ait pikin doğması bu düşüncüyü desteklemektedir. %4.33 (at) bakır içeren kaplamada gözlenen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (200) ve (111) düzlemlerine ait bu pikler bakır oranının daha da artmasıyla şiddetlenmektedirler. Ayrıca % 20.78 ve % 29.38 (at) bakır içeren kaplamalarda bu piklere ilave olarak  $2\theta=62.478^\circ$  açısında  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (220) düzlemine ait pik de ortaya çıkmaktadır. % 8.79 (at) ve üstü bakır içeren kaplamalarda çok zayıf da olsa  $2\theta=40.516^\circ$  açısında saf molibden fazına ait pik görünür hale gelmektedir. Yüksek oranda bakır içeren kaplamalarda bakır oranı arttıkça şiddetlenerek ortaya çıkan  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazına ait piklerin, kaplama sırasında bakır katodun yüksek akımlarda çalıştırılması ve yüksek miktarlarda buharlaştırılması sonucunda kaplama sistemindeki azot kısmi basıncının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Azot kısmi basıncı düştüğünde Kazmanlı'nın [19] doktora çalışmalarında ve yine bu çalışmada oluşturduğu Mo-N sistemine ait faz kararlılık haritasında görüldüğü gibi  $\delta$ -MoN yapısı karışık faz ( $\delta$ -MoN +  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N) ve daha düşük basınçlarda  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N yapısına doğru ilerlemektedir.

Bakır oranının yüksek olduğu karışık fazlarda,  $\delta$ -MoN fazı (200) düzlemine ait pik ile  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (111) düzlemine ait pik ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (200) düzlemine ait pik ile Cu (111) düzlemine ait pikler girişim halinde olmaktadır. Şekil 6.8.' de 1 Pa basınçta

üretmiş % 29.38 (at) Cu içeren kaplamaya ait x-ışını paterninin Gaussian simülasyonuna göre faz bileşenlerinin çözümü örnek olarak verilmiştir. Tüm kaplamalara ait x-ışınları paternlerinin çözümleri eklerdeki Tablo B.1. ve Tablo B.2.' de verilmiştir.



Şekil 6.8. 1 Pa basınçta üretilmiş % 29.38 (at) Cu içeren kaplamaya ait x-ışını paterninin Gaussian simülasyonuna göre faz bileşenlerinin çözümü.

Bakır içermeyen saf  $\delta$ -MoN fazının bulunduğu kaplamaya ait difraksiyon paterninde  $2\theta=110.769^\circ$  civarında düşük şiddetli bir pik gözlenmiştir (Şekil A.2.). Kazmanlı, hesapladığı latis parametreleri ve Bragg eşitliği yardımı ile yaptığı teorik difraksiyon açısı hesaplarında, Cu  $K\alpha$  ışınının hegzagonal kafese ait (421) düzleminde  $2\theta=111.048^\circ$  'de difraksiyona uğradığını hesaplamış ve belirsiz pikin  $\delta$ -MoN (421) düzlemine ait olabileceğini belirtmiştir. Kaplamadaki bakır oranı arttıkça  $111^\circ$  civarındaki bu pik gözlenmeye devam etmekte hatta şiddetinde bir artış söz konusu olmaktadır. %4.33 (at) bakır içeren kaplamalarda  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazına ait iki pikin belirmeye başladığı ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının  $2\theta=111.659^\circ$  de (420) düzlemine ait bir pikinin bulunduğu göz önüne alındığında %4.33 (at) ve üstü bakır içeren kaplamalarda  $111^\circ$  civarındaki pikin hangi faza ait olduğunu söylemek mümkün değildir. %4.33 (at) altında bakır içeren kaplamalarda  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazına ait başka hiç bir pikin bulunmaması bu grup kaplamalar için Kazmanlı' nın yaklaşımının mantıklı olduğunu göstermektedir.

Tablo B.1. ve Tablo B.2.' de verilmiş olan difraksiyon açıları, elde edilmiş fazlarda  $2\theta$  açılarında orijinal verilere göre farklılıklar olduğunu göstermektedir. Kaplama parametrelerinin neden olduğu kalıcı iç gerilmeler, fazların latis parametrelerini ve dolayısıyla düzlemler arası mesafeleri etkilemektedir. Bu nedenle kaplama

parametrelerinin değişimi içerdikleri düzlemlerin difraksiyon aıllarının da değişmesine neden olabilmektedir. Aynı bulgu Kazmanlı'nın[19] doktora çalışmasında ürettiği değişik Mo-N kaplamalarda da mevcuttur.

#### **6.2.3.20.2 Pa N<sub>2</sub> Basıncı ve -150 V Bias Uygulanarak retilen Mo-N-Cu Kaplamalar**

0.2 Pa basınçta bakırsız kaplamadan elde edilen x-ışını patterninin detaylı incelemesinde kübik yapıdaki  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazına ait 25-1366 nolu JSPDS kartındaki piklerle uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu en şiddetli pik (200) düzlemine ait  $2\theta=43.149^\circ$  açısında bulunmaktadır.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazına ait diğer birçok pikin de şiddetli olarak gözlenmesi tercihli bir yönlenmenin bulunmadığını göstermektedir. Kaplamada  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı, (111), (200), (220), (311), (222), (331) ve (420) düzlemlerine ait pikler bulunmaktadır. Bu kaplama için elde edilen x-ışınları difraksiyonu Kazmanlı' nın[19] doktora çalışmasında 0.4 Pa basınç ve 150 V BIAS voltajında üretilen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplaması ile hem oluşan düzlemler hem de şiddetleri açısından benzer özellikler göstermektedir. Bu koşulda yapılan kaplamalarda yapıya %1.77 ve %3.26 (at) bakır ilavesi ile,  $2\theta=36.972^\circ$  açısında bulunan (111) düzleminin en şiddetli pik olduğu ve (311), (420) düzlemlerine ait piklerin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Eğer (200) ve (111) düzlemlerine ait piklerin şiddetleri kıyaslanırsa % 1.77 (at) bakır içeren kaplamada (111) düzlemine ait pik şiddeti (200) düzlemine ait pik şiddetinden 4.08 kat, %3.26 (at) bakır içeren kaplamada ise pik şiddeti 2.82 kat daha fazladır. Bunun yanısıra  $2\theta=40.516^\circ$  açısında Mo fazı (110) düzlemine ait pik belirgin olarak görülmeye başlamıştır. Bakır oranının daha da yüksek olduğu kaplamalarda (%3.26, %13.53 (at) Cu)  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (111) düzlemine ait pik şiddetinde bir artış olduğu fakat bu artışın düşük bakır içeren kaplamalardaki kadar belirgin olmadığı gözlenmiştir. Yüksek bakır içeren kaplamalarda da (200) ve (111) pik şiddetlerini kıyaslayacak olursak % 3.26 (at) bakır içeren kaplamada (111) düzlemine ait pik şiddeti (200) düzlemine ait pik şiddetinden sadece 1.10 kat, %13.52 (at) bakır içeren kaplamada ise pik şiddeti 0.45 kat fazladır. Yüksek bakır içeren (%3.26, %13.53 (at) Cu) kaplamalarda (311), (420) düzlemlerine ait piklerin şiddetlerinin tekrar azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca bu grup kaplamalarda  $2\theta=40.516^\circ$  açısında Mo fazı (110) düzlemine ait pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir.

Yapılan bu gözlemler bakır içeriğinin  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalarda sistematik bir değişime yol açmadığını göstermektedir. Yüksek ve düşük bakır içeren kaplama gruplarına kaplama prosesi açısından daha dikkatli baktığımızda düşük bakır içeren kaplamalarda katod önünde perde kullanıldığını yüksek bakır içeren kaplamalarda ise katod önünde perde kullanılmadığı dikkat çekmektedir. Düşük bakır içeren



kaplamalarda, bakır düşük oranda olsa bile, bakır katotlar 50A-70A gibi yüksek akımlarda çalıştırılmışlardır. Kaplamaya aynı oranda girmese bile kaplama sistemindeki bakır buharı fazladır. Bu buharın daha önceden de bahsedildiği gibi azot kısmi basıncını azalttığı ama kaplama yapısına daha az bakır girdiği ve kaplama yapısını, azot kısmi basıncı azalmasının bakır girişinden daha baskın biçimde etkilediği düşünülmektedir. Kazmanlı' nın doktora çalışması sırasında 0.4 Pa ve 0.8 Pa 150 V BIAS koşullarında yaptığı kaplamalarda 0.4 Pa basınçta üretilen kaplamada azot kısmi basıncı azaldıkça  $2\theta=36.972^\circ$  açısında bulunan (111) düzlemine ve (311), (420) düzlemlerine ait piklerin şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Kaplama basıncı azaldıkça (311), (420) düzlemlerine büyümenin artma yönünde geliştiği kabulünü yapabiliriz. 0.2 Pa basınçta bakır katotların da buharlaştığı bir sistemde kaplama sırasındaki azot kısmi basıncının 0.2 Pa' dan daha düşük değerlerde olduğunu göz önüne alırsak (311), (420) düzlemlerinde büyümenin daha da şiddetli olacağı düşünülebilir.

#### 6.2.4 Kaplamadaki Bakır İçeriğinin Tane Boyutuna Etkisi

X-ışınları paternlerinde iterasyonla elde edilen pik genişlikleri kullanılarak (FWHM), kaplamaların en şiddetli olduğu düzlemlerdeki tane boyutları, eşitlik (6-1)' de verilmiş olan Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 6.3.' de listelenmiştir.

Tablo 6.3. 1 ve 0.2 Pa basınçlarda yapılan değişik oranlarda bakır içeren molibden nitrür kaplamaların tane boyutları.

| PN <sub>2</sub> , (Pa) | % Cu (at) | Tane Boyutları, (nm) |                                   |                                   |
|------------------------|-----------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                        |           | $\delta$ -MoN (200)  | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N (200) | $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N (111) |
| 1                      | 0         | 34,75                | -                                 | -                                 |
| 1                      | 1,17      | 36,37                | -                                 | -                                 |
| 1                      | 3,04      | 27,41                | -                                 | -                                 |
| 1                      | 4,33      | 27,01                | -                                 | 27,88                             |
| 1                      | 8,79      | 22,00                | -                                 | 21,91                             |
| 1                      | 20,78     | 13,76                | -                                 | 8,68                              |
| 1                      | 29,38     | 11,72                | -                                 | 13,21                             |
| 0,2                    | 0         | -                    | 14,71                             | -                                 |
| 0,2                    | 1,08      | -                    | 11,62                             | -                                 |
| 0,2                    | 1,77      | -                    | 12,80                             | -                                 |
| 0,2                    | 3,26      | -                    | 10,33                             | -                                 |
| 0,2                    | 4,4       | -                    | 11,20                             | -                                 |
| 0,2                    | 5,7       | -                    | 11,04                             | -                                 |
| 0,2                    | 11,4      | -                    | 11,24                             | -                                 |
| 0,2                    | 13,52     | -                    | 11,09                             | -                                 |



1 Pa azot basıncında yapılan, bakır içermeyen kaplamada  $\delta$ -MoN (200) düzlemine ait tane boyutu 34 nm' dir. Aynı azot basıncında kaplamaya bakır ilavesi ile  $\delta$ -MoN (200) düzlemine ait tane boyutu küçülmeye başlamış ve % 29.38 (at) bakır oranında 11 nm' ye kadar küçülmüştür.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı ise %4.33 (at) bakır oranına kadar gözlenmemiş bu orandan sonra  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (111) düzlemine ait pik görünür hale gelmiştir. % 4.33 (at) bakır içeren kaplamada  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (111) düzlemine ait tane boyutu 27 nm olarak hesaplanmış, bakır artışı ile birlikte bu düzlemde de tane boyutunun küçüldüğü gözlenmiştir. % 26.38 (at) bakır içeren kaplamada  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı (111) düzlemine ait tane boyutu 13 nm olarak hesaplanmıştır.  $\delta$ -MoN (200) ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (111) düzlemlerine ait bakır oranına bağlı olarak tane boyutu değişimi Şekil 6.9.' de verilmiştir. Aslında kaplamaya bakır ilavesi ile sadece bu düzlemler değil  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazlarına ait tüm düzlemlerdeki tane boyutları küçülmüştür. Tüm düzlemler için hesaplanan tane boyutları Tablo B.1. ve Tablo B.2.' de verilmiştir.

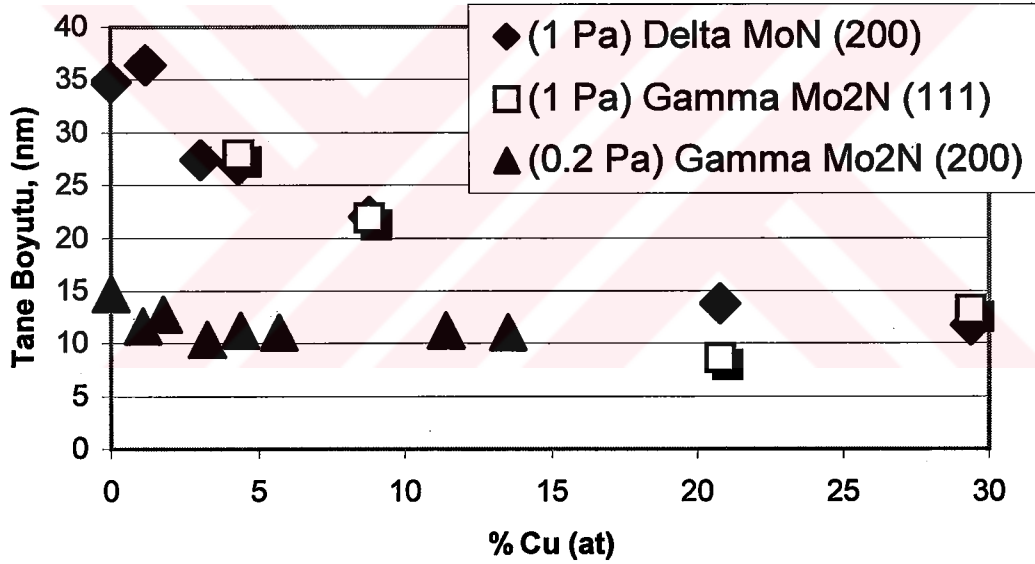
0.2 Pa azot basıncında yapılan bakır içermeyen kaplamada  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (200) düzlemine ait tane boyutu 15 nm' dir. Kaplamaya bakır ilavesi ile  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (200) düzlemine ait tane boyutu az da olsa küçülmüş ve % 13.52 (at) bakır oranında 11 nm olmuştur. Bu kaplamada bakır içeriğinin tane boyutunun küçülmesinde çok etkin bir rol oynamadığı gözlenmektedir.

Bakır içermeyen  $\delta$ -MoN ortalama tane boyutları bakır içermeyen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazına göre daha büyüktür. Her iki kaplamada da bakır ilavesi ile tane boyutunu 10 nm civarına inmiştir.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplama sistemi  $\delta$ -MoN fazına göre daha çok enerjinin bulunduğu koşullarda oluşabilen bir fazdır. Enerjinin azalması bu kristallerin oluşumunu veya büyümesini zorlaştırmaktadır. Nitekim Kazmanlı' nın doktora çalışmasında 0.4 Pa azot basıncında, -350 V -250V ve -150 V BIAS voltajlarında üretilen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalarda tane boyutları sırasıyla 27 nm, 19 nm ve 13 nm' dir. Sonuç olarak  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalarda BIAS voltajının düşmesinin,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N tane boyutunun küçülmesine neden olduğunu görmekteyiz.

#### **6.2.5 Kaplamadaki Bakır İçeriğinin veya Tane Boyutunun 2 $\theta$ Difraksiyon Açılarına Etkisi**

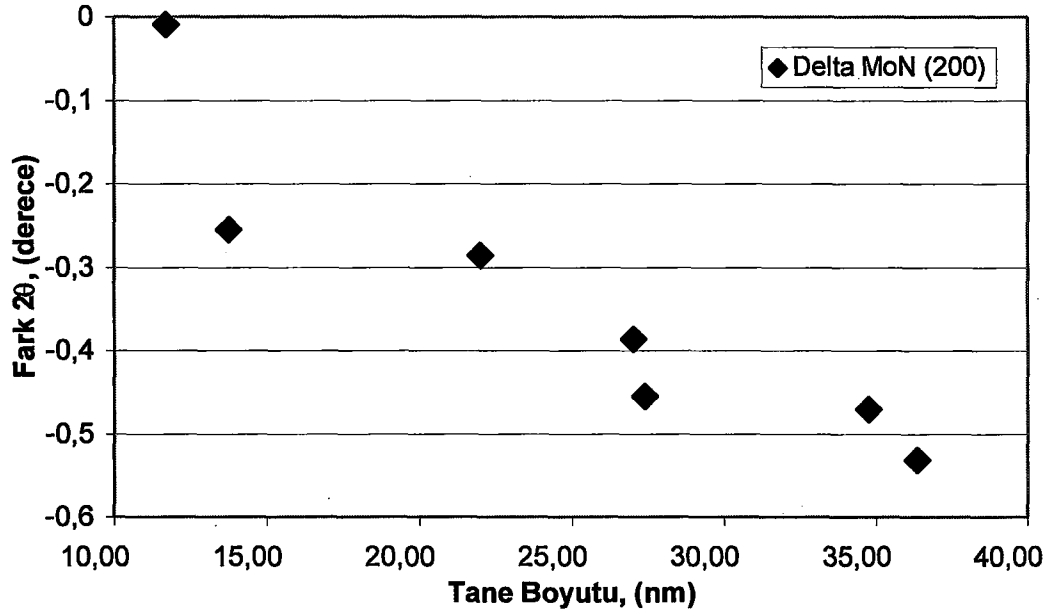
Yapılan kaplamalarda elde edilmiş fazların hesaplanan difraksiyon açıları ile orijinal veriler arasında farklılıklar olduğunu gözlenmektedir. Hesaplanan difraksiyon açıları orijinal verilere göre az veya çok miktarda negatif yönde farklılık göstermektedir. Kaplama parametrelerinin neden olduğu kalıcı iç gerilmeler, fazların latis parametrelerini ve dolayısıyla düzlemler arası mesafeleri etkilemektedir. Bu nedenle kaplama parametrelerinin değişimi içerdikleri düzlemlerin difraksiyon açılarının da

değişmesine neden olmaktadır. Kaplamalardaki bakır oranı veya hesaplanan tane boyutu ile difraksiyon açılarındaki fark arasında bir ilişki olup olmadığı incelendiğinde 1 Pa azot basıncında yapılan molibden nitrür kaplamalarda  $\delta$ -MoN (200) düzlemine ait pik için bakır oranının artması veya tane boyutunun küçülmesi ile difraksiyon açılarının orijinal verilere doğru kaydığı gözlenmiştir (Şekil 6.10). Musil ve arkadaşları[14], tane boyutlarının 10 nm ve altına düştüğü durumlarda, tane sınırları dislokasyonların oluşumunu engellediği ve yapıdaki makro iç gerilmeleri düşürdüğünü belirtmektedirler. He ve arkadaşları[52] da %12 (at) bakır içeren Ti-Cu-N nanokompozit kaplamalarda TiN (111) düzlemine ait pikin % 1.5 (at) bakır içeren veya hiç bakır içermeyen kaplamalara göre orijinal yerine kaydığını gözlemlemişler ve bu değişimi kaplamadaki basma gerilmelerinin azalmasının bir göstergesi olarak değerlendirmişlerdir. Bu bilgiler ışığında kaplamanın bakır içeriği arttıkça tane boyutunun küçüldüğü ve kaplamadaki kalıcı iç gerilmelerin de azaldığı düşünülmektedir.



Şekil 6.9. 1 Pa ve 0.2 Pa azot basınçlarında üretilmiş Molibden nitrür kaplamaların en şiddetli piklerine göre hesaplanmış tane boyutlarının kaplamadaki bakır oranına göre değişimi.

Aynı azot basıncında (1 Pa), % 4.33 (at) bakır oranından sonra elde edilen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (111) düzlemine ait pikte, bakır oranına veya tane boyutuna bağlı bir ilişki gözlenememiştir. 0.2 Pa azot basıncında  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının elde edildiği kaplamalarda da  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (111) düzlemine ait pikte kaplamadaki bakır oranı veya tane boyutu ile hesaplanan difraksiyon açıları arasında bir ilişki gözlenmemiştir. Fakat bu basınçta üretilen bakırsız kaplamanın tane boyutunun 15 nm gibi düşük bir değerde olduğu gözardı edilmemelidir.



Şekil 6.10. 1 Pa azot basıncında üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren molibden nitrür kaplamaların tane boyutuna bağlı olarak  $\delta$ -MoN (200) düzlemine ait piklerin açıları ile orijinal  $2\theta$  açısına göre farkı.

#### 6.2.5.1 Kaplamalardaki Bakır İçeriğinin veya Tane Boyutunun Yönlenmeye Etkisi

Değişik oranlarda bakır içeren 1 Pa ve 0.2 Pa azot basınçlarında üretilmiş molibden nitrür kaplamalarda bakır ilavesi ile kristalografik yönlenme arasındaki ilişkinin belirgin bir şekilde anlaşılabilmesi için x-ışınları difraksiyon paternindeki en kuvvetli ilk iki pik aşağıdaki bağıntıda görüldüğü gibi birbirine oranlanmıştır[19].

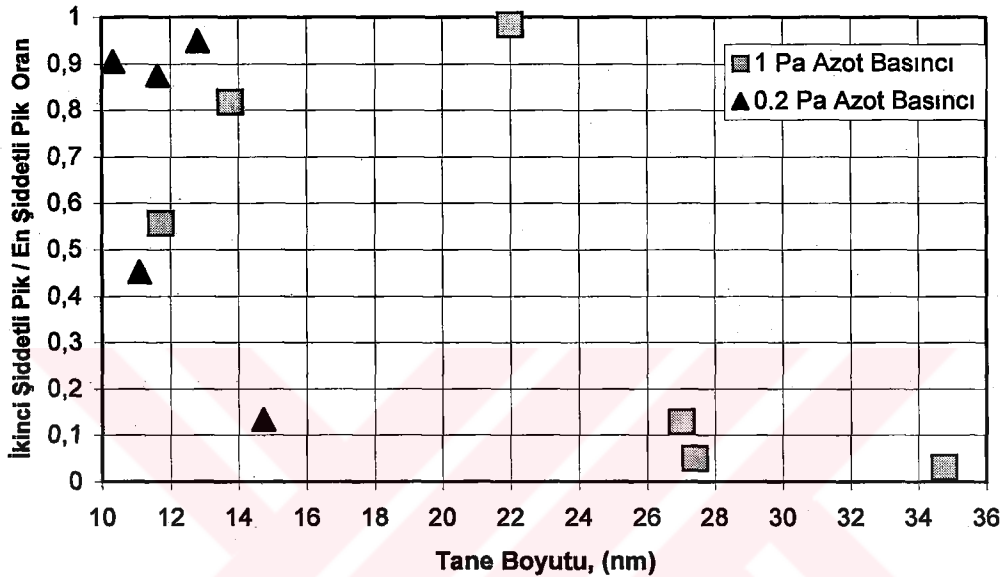
$$f = \frac{I_2}{I_1} \quad (6-1)$$

Eşitlik (6-1)'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 yönlenme azalmakta ve sıfıra yaklaştıkça tek düzlemde kuvvetli bir yönlenme olmaktadır.

Eşitlik (6-1)'deki formül kullanılarak 1 ve 0.2 Pa basınçlarda yapılmış kaplamalar için " $f$ " değerleri hesaplanmış ve Şekil 6.11' da verilmiştir.

Her iki basınçta üretilen kaplamalarda da tane boyutu küçüldükçe ki kaplamadaki bakır oranı arttıkça tane boyutu küçülmektedir, yönlenme büyük oranlarda

azalmaktadır. 1 Pa azot basıncında üretilen kaplamalarda yapıya giren bakır  $2\theta=31.890^\circ$  de  $\delta$ -MoN fazına ait (002) düzleminin büyümesini teşvik ettiğinden belirli bir bakır oranından sonra bu pik iyice şiddetlenmiş ve yapıda bu düzlemde bir yönleme ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu yüzden " $f$ " değeri yüksek bakır oranlarında veya küçük tane boyutlarında tekrar sıfıra gitme eğilimine başlamıştır. 0.2 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda yapıya bakırın girmesi bakırsız kaplamada var olan yönelenmenin ortadan kalkması için yeterli olmaktadır.



Şekil 6.11. 1 ve 0.2 Pa azot basınçlarında üretilmiş değişik bakır oranlarına sahip kaplamaların tane boyutuna göre " $f$ " değerleri değişimi.

#### 6.2.5.2 Kaplamalardan Elde Edilen X-Işınları Difraksiyon Paternlerinde Cu Piklerinin İncelenmesi

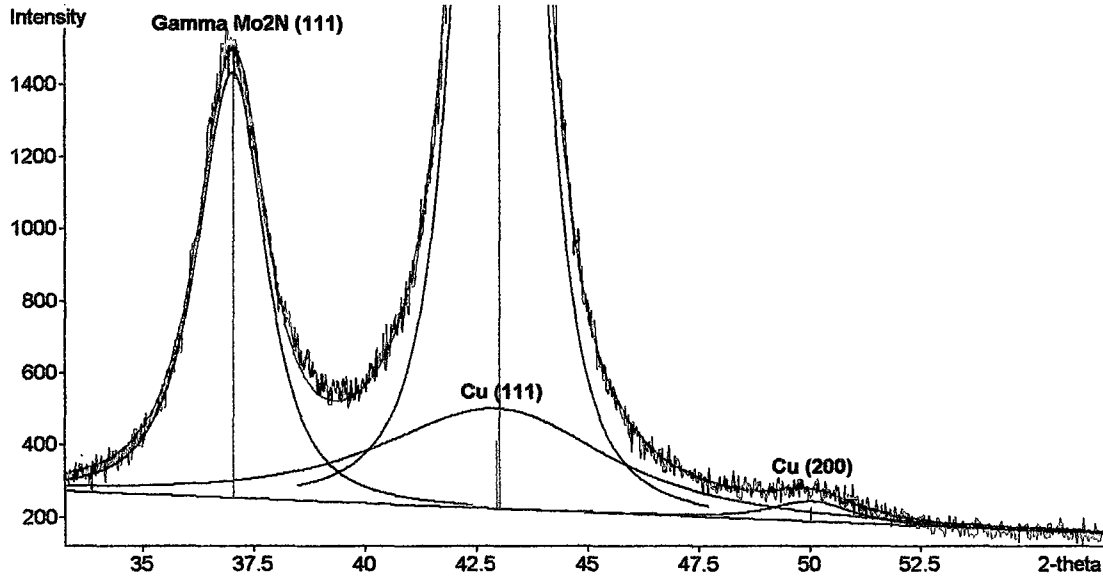
1 Pa ve 0.2 Pa basınçlarda üretilen tüm kaplamalardan elde edilen x-ışınları paternlerinde bakır miktarına bağlı olarak şiddeti değişen ama keskin ve dar bakır pikleri gözlenmiştir. X-ışınları paternlerinin Gaussian simülasyonuna göre faz bileşenlerinin çözümünden sonra Scherrer formülüne göre yapılan tane boyutu hesaplamalarında bakır için elde edilen tane boyutları yaklaşık 40-70 nm civarındadır. Bu piklerin kaplama işlemi sırasında kaplama yüzeyine yapışmış bakır sıvı metal damlacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kaplamanın yapısına atomik düzeyde girmesi beklenen bakırın varlığı konusunda söz konusu x-ışınları difraksiyon paternleri hiçbir bilgi vermemektedir. Hem bu etkiyi gözlemek hem de bakır sıvı damlacıklarından kaynaklanan yüzey pürüzlülüğü artışını engellemek amacı ile manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak 1 Pa ve 0.2

Pa azot basınçlarında değişik oranlarda bakır içeren( 1 Pa' da % 1.6, %5.3, %10.8 (at) Cu ve 0.2 Pa' da % 4.4, %5.7, %11.4 (at) Cu) kaplamalar üretilmiştir. Üretilen bu kaplamaların x-ışınları difraksiyon paternleri incelendiğinde bakır oranına bağlı olarak  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazlarına ait pikler ve şiddetleri, tane boyutu, difraksiyon açıları ve yönlenme açısından sıvı damlacık filitresi kullanılmadan üretilen kaplamalarla arasında bir fark olmadığı gözlenmiştir. Fakat x-ışınları difraksiyon patternlerini, bakır pikleri açısından incelediğimizde ciddi farklar söz konusudur. Bu kaplamalarda bakır sıvı damlacıkları bulunmadığından, söz konusu pikler bize kaplama yapısına atomik düzeyde girmiş bakırın varlığı ve özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bakır pikleri 1 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda % 10.8 (at) bakır içeren kaplamada, 0.2 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda ise % 11.4 (at) bakır içeren kaplamada görülebilmektedir. Görülen bütün bakır piklerinin, şiddetleri çok zayıf ve çok geniştir. 0.2 Pa basınçta üretilmiş % 11.4 (at) Cu içeren kaplamaya ait x-ışını paterninin Gaussian simülasyonuna göre faz bileşenlerinin çözümü Şekil 6.12' de verilmiştir. Bakırın piklerinin görülebildiği kaplamalarda Scherrer formülüne göre yapılan tane boyutu hesaplamalarında, 1 Pa azot basıncında yapılan kaplamada bakıra ait (111) düzleminde tane boyutu 5.3 nm, 0.2 Pa azot basıncında yapılan kaplamada ise (111) düzleminde tane boyutu 2.9 nm olarak hesaplanmıştır. %10 (at) bakır oranına kadar bakır piklerinin görülmemesi ancak bakırın kendi başına kristal yapıda bulunmamasından ileri gelebilir. Bakır içeren diğer nanokompozit kaplamaların x-ışınları difraksiyonlarında da, benzer bir şekilde bakır fazına ait bir pik görülmediğine işaret edilmiştir. En yüksek sertlik değerlerinin elde edildiği, büyük taneli (19-38 nm) %1-2 bakır içeren Zr-Cu-N[12] nanokompozit kaplamada veya tane boyutu 8 nm civarında olan %8 (at) bakır içeren Al-Cu-N[15] nanokompozit kaplamalarda da bakır fazına ait piklere rastlanmadığı ifade edilmiştir.

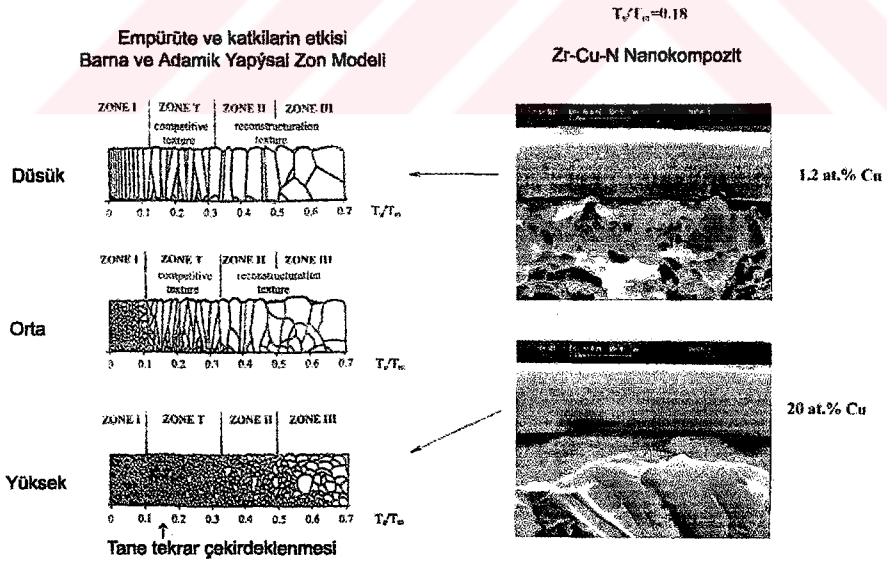
Bakır' ın molibden içerisinde çözünürlülüğü bulunmamaktadır ve difraksiyon patternlerinde de çözülmemiş hiç bir pik bulunmamaktadır. Bu bilgiler ışığında bakırın kaplamadaki kristal yapılarında var olan hatalı bölgelere yerleştiği düşünülmektedir. En olası hatalı bölgelerden birisi ise tane sınırlarıdır. Bu sayede oluşan Mo-N tanelerinin büyümesinin engellenmesi ve boyutlarının küçülmesi söz konusu olabilir. Diğer fazların hesaplanan tane boyutlarının bakır içeriğine bağlı olarak yaklaşık 10 nm' ye kadar düşmesi bu görüşü destekler niteliktedir. Yaklaşık %10 (at) bakır oranından sonra ise hatalı bölgelerin doyuma ulaştığını düşünersek, bakırın tek başına bir tane olarak büyümesi olanaklı olabilir. Kaplamalardaki bakır oranı arttıkça  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazlarının tane boyutlarının küçülme hızının azaldığı görülmektedir.  $\delta$ -MoN fazı (200) düzlemine ait veriler yardımı ile yapılan iterasyon sonucu elde edilen eğrinin denklemi kullanılarak yapılan hesapta tane boyutu küçülme hızındaki düşüş özellikle %10 (at) bakır içeriğinden sonra belirgin hale

gelmektedir. Bu gözlem, % 10 (at) bakır oranından hatalı bölgelerin doygunluğa ulaştığı ve yapıda bakır tanelerinin oluşmaya başladığı görüşünü daha da desteklemektedir.



Şekil 6.12 0.2 Pa basınçta üretilmiş % 11.4 (at) Cu içeren kaplamaya ait x-ışını paterninin Gaussian simülasyonuna göre faz bileşenlerinin çözümü.

### 6.2.5.3 Bakır İçeriğine Bağlı Olarak Kaplama Morfolojisindeki Değişimler



Şekil 6.13. Düşük ve yüksek oranda bakır içeren Zr-Cu-N kaplamaların kesitleri ile bu kaplamaların Barna ve Adamik' in yapısal zon modelinde oturduğu bölgeler.[14]

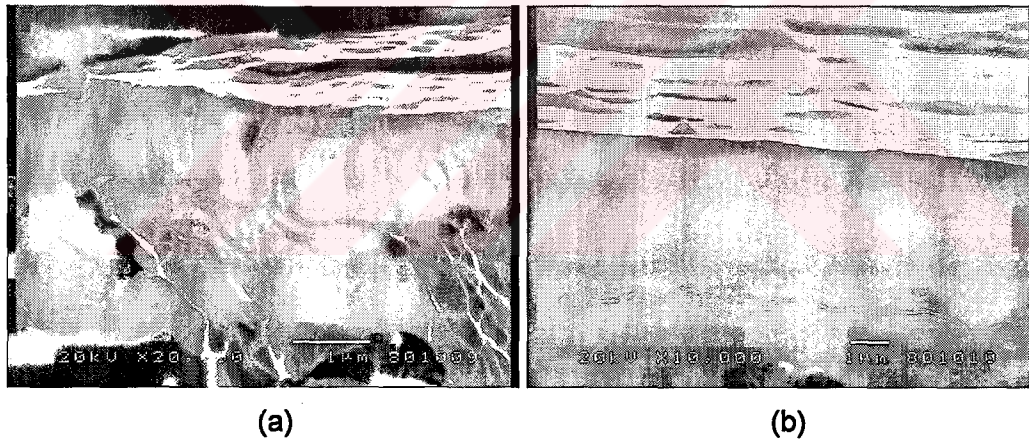
Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kırık yüzey incelemelerinde, bakır içermeyen  $\delta$ -MoN kaplamada ZONE T[57,56] yapısına uyan boşlukların bulunduğu



tipik kolonsal yapı gözlenmiştir.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının bulunduğu kaplamada ise kolonların belli olduğu daha yoğun bir yapı gözlenmiştir.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalar ZONE II yapısına uymaktadırlar.

Kaplama yapısına empürilerin veya ilave elementlerin girmesi zon modelleri çok ciddi bir biçimde değiştirmektedir. Empürite veya ilaveler tane büyümesini durdur ve tekrar çekirdekleşmeyi teşvik eder. Bu durum tanelerin küre biçiminde büyümelerine neden olur. Şekil 6.13' de düşük ve yüksek oranda bakır içeren Zr-Cu-N kaplamaların kesitleri ile Barna ve Adamik [56]' in yapısal zon modelinde hangi bölgelere oturduğu görülmektedir.

Şekil 6.14' de örnek olarak, 1 Pa azot basıncında üretilen % 0 ve % 29.38 (at) bakır içeren molibden nitrür kaplamaların kesit fotoğraflarından da rahatlıkla gözleneceği üzere, bakır miktarının artması kolonsal yapının tamamen yok olmasına neden olmaktadır. Bu bilgiler ve x-ışınları paternlerinden hesaplanan tane boyutlarını da göz önüne aldığımızda, üretilen kaplamalardaki bakır oranı artışı tane boyutlarının küçülmesine ve tanelerin küresel biçimde büyümesine neden olmaktadır. (Şekil A.6. -Şekil A.29.)



Şekil 6.14. 1 Pa azot basıncında yapılmış, bakır içermeyen (a) ve %29.38 (at) bakır içeren (b) molibden nitrür kaplamalara ait kırık yüzey görüntüleri.

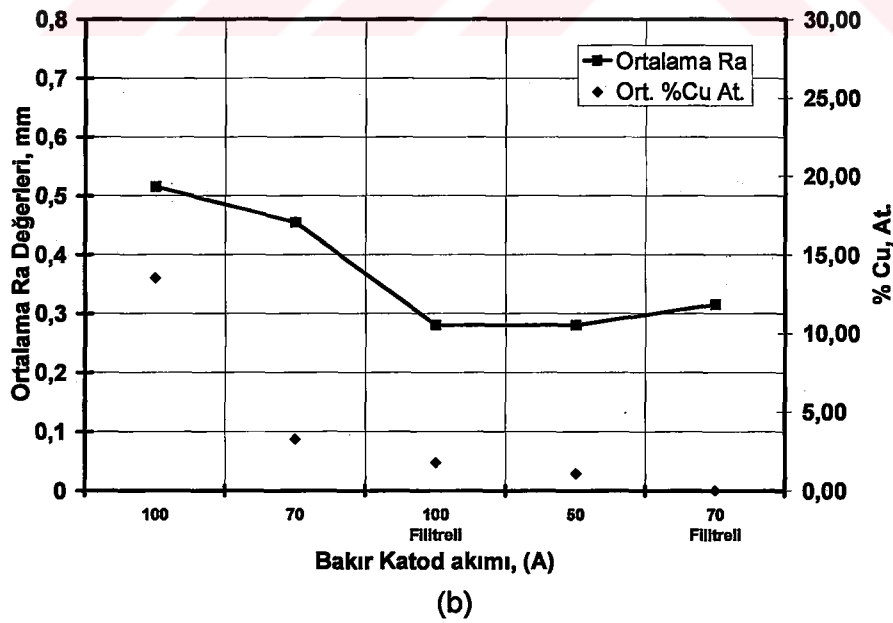
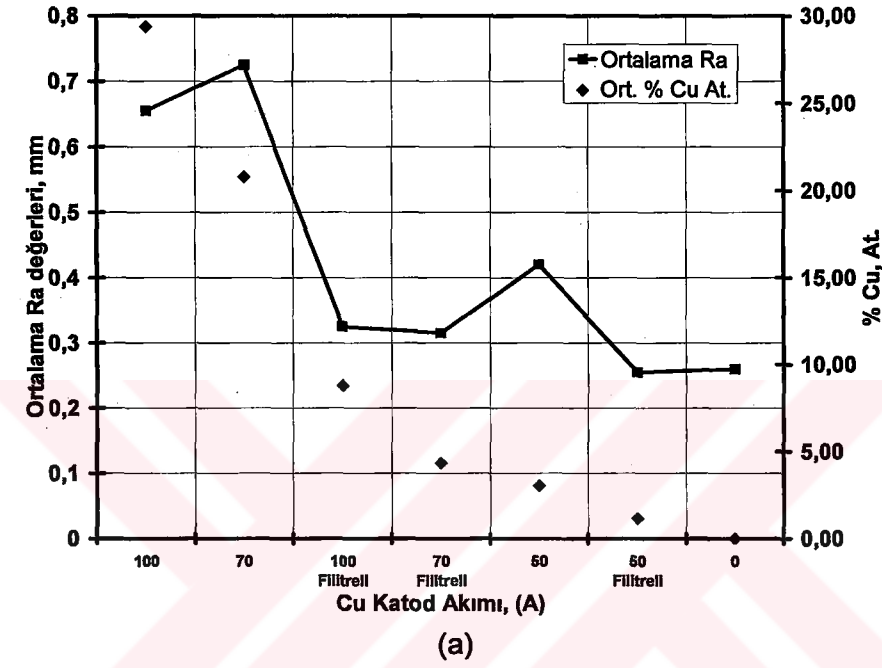
#### 6.2.6 Kaplama Kalınlıkları

Kalınlık ölçümleri sonucunda elde edilen kaplama kalınlıkları Tablo 6.4'de verilmiştir. Bu tabloya bakıldığında  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazını içeren kaplamaların kalınlıkları  $\delta$ -MoN fazında üretilmiş kaplamalardan daha düşüktür.  $\delta$ -MoN fazını içeren kaplamaların kalınlıkları 2,3 - 4,1  $\mu$ m arasında değişirken,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazını içeren kaplamalarda bu değer 1,4 - 2,1  $\mu$ m arasındadır.



## 6.2.7 Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

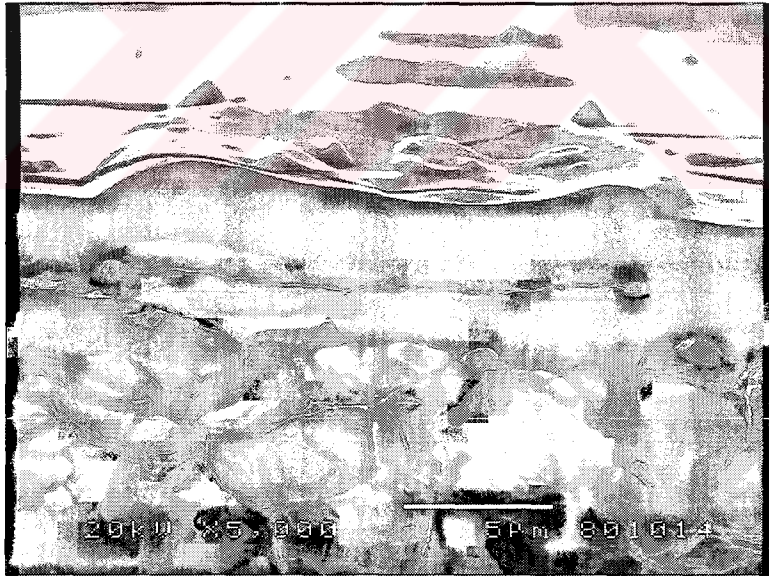
Kaplama işlemi sırasında bakır oranının daha hassas ayarlanması ve kaplamaya daha düşük oranda bakır içeren kaplamalar üretmek amacıyla bazı kaplamalarda delikli bir filtrenin kullanıldığı daha önce belirtilmişti. Filtreli ve filtresiz kaplamalar ayrı ayrı incelendiğinde bakır oranının ve katod akımlarının düşmesi ile beraber ortalama yüzey pürüzlülüğü değerlerinin de azaldığı görülmektedir. (Şekil 6.15).



Şekil 6.15.  $\delta$ -MoN (a) ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (b) fazlarını içeren Mo-N-Cu sistemide yapılan kaplamaların ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin (Ra,  $\mu$ m) katod akımlarına ve % Cu at. içeriklerine göre değişimi.

Kaplamalarda yüzey pürüzlülüğünü arttıran en önemli parametre kaplama içindeki ve yüzeyindeki bakır sıvı damlacıklarının neden olduğu pürüzlülüktür. Şekil A.6. - Şekil A.29.' da Mo-N-Cu sisteminde üretilen kaplamaların yüzeylerinden 50° açı ile alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri bulunmaktadır. Bakır katod önüne yerleştirilen filitre yüzey pürüzlülüğünü ciddi oranlarda aşağıya çekmiştir. Filtreli kaplamalarda katod akım değişiminin yüzey pürüzlülüğüne ciddi bir etkisi olmadığı görülmektedir.

Dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta ise, açılı taramalı elektron mikroskobu (Şekil A.6. -Şekil A.29.) görüntülerinde yüzeyde bakır olarak tahmin edilen damlacıkların aslında bakır değil ana kaplamanın kendisi olduğudur.Şekil 6.16' deki kesit taramalı elektron mikroskobu fotoğrafı durumu tamamen açıklamaktadır. Kaplama sırasında yüzeye çok sıcak ve tamamen sıvı bir halde gelen bakır damlacık yüzeye çarpıp dağılmakta ve bunun üzerine kaplama birikmeye devam etmektedir. Bakır ile kaplama arasındaki oluşan boşluğun ise bakırın zamanla soğuyarak hacimsel olarak büzülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kaplamadaki bakır içeriği arttıkça bu şekilde oluşan adaların miktarı artmakta ve dolayısı ile ölçülen yüzey pürüzlülüğü değeri de artış göstermektedir. Sonuç olarak oluşan bu adacıklara neden olan bakırdır fakat oluşan adacıklar bakır olmadığından sertlikleri düşük değil yüksektir.



Şekil 6.16. % 29.38 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasına ait damlacık görüntüsü.

Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak yapılan bakır içeren ve içermeyen kaplamalarda yüzey pürüzlülüğünde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu kaplamaların üretimi sırasında bakır katottan kaynaklanan bakır sıvı damlacıkları Manyetik sıvı damlacık filtresi ile başarı ile tutulmuştur. Şekil A.30. - Şekil A.33.' de

değişik oranlarda bakır içeren  $\delta$ -MoN-Cu ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu sistemine ait kaplamaların taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları görülmektedir.

#### 6.2.8 Sertlik Deneyleri

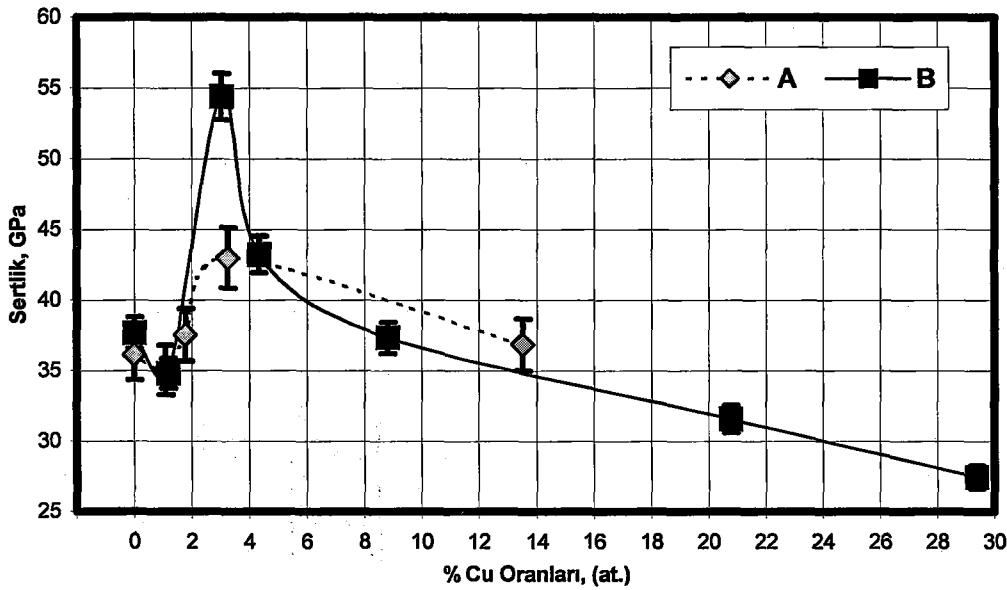
Kaplamaların yükten bağımsız olarak sertliklerini belirlemek için ölçümler, 10-15-20 ve 25 mN maksimum yüklerde Vickers uç kullanılarak yapılmıştır. Maksimum yük 120 kademedede 0,5 saniye aralıklarla uygulanmış ve aynı şekilde azaltılmıştır. Ucu batma derinlikleri kimi kaplama kalınlıkları için yüksektir. Kaplama kalınlığının 1/7 sinden daha fazla batma derinliğine sahip ölçümler değerlendirmeye alınmamıştır. Kaplama kalınlıkları göz önüne alındığında seçilebilecek maksimum yük değerinin 15 mN olduğu görülmüş ve bu yükte alınan ölçümler değerlendirmeye alınmıştır.

Tablo 6.4' de tüm kaplamaların değişik 25-10 mN yükler altındaki sertlikleri, ucu batma derinlikleri, kaplama kalınlığı ve % Cu At. oranları verilmiştir.

En yüksek sertlik % 3.04 (at.) bakır içeren 333 numune kodlu  $\delta$ -MoN-Cu kaplamasında elde edilmiştir. Bu kaplamanın sertliği 15 mN maksimum yük altında 5657,7 +/- 148 kg/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Bu değere ulaşan kaplama çok sert kaplama grubuna girmektedir. Kaplamaların sertliği bakırsız kaplamadan bakır oranının yükselmesi ile birlikte ~% 3.04 Cu (at.) değerine kadar yükselmekte daha sonra düşmeye başlamaktadır(Şekil 6.17). En yüksek bakır içeren kaplamada sertlik aynı kaplamanın bakırsız olanına göre daha düşük değerlere gelmektedir. Saf  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasında da benzer durum gözlenmiştir. En yüksek sertlik % 3.26 Cu at. içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamasında elde edilmiş ve 15 mN maksimum yükte 4470 kg/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Kaplamadaki bakır oranının artması (~%3.26 Cu at. e kadar) kaplama sertliğinin artmasına daha sonra ise düşmesine yol açmaktadır.(Şekil 6.17). Film içerisindeki bakır oranı sertlik açısından kritik bir öneme sahiptir. Yaklaşık % 3 Cu (at.) oranında her iki fazı içeren kaplamalarda en yüksek sertlik değerleri bulunmuştur. Burada hatırlanması gereken nokta bakır analizlerinde azot ihmal edilmiş olmasıdır. Hesaplamalara azotun ilave edilmesi durumunda % 3' lük bakır oranı daha düşük seviyelere gelecektir.

Bakır içeren diğer nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertliğin elde edildiği bakır oranlarına bakıldığında en yüksek sertlik değerlerinin ortalama %1-2 (at) bakır oranında elde edildiği görülmektedir. Zr-Cu-N [12, 13] nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertlik değeri olan 49 Gpa, % 1-2 (at) bakır oranında bulunmuştur. CrCu-N[10] nanokompozit kaplamalarda ise en yüksek sertlik değeri (35 Gpa), %1 (at.) bakır içeriğinde bulunmuştur. Bakır içeren bir diğer nanokompozit kaplama olan TiN-

Cu[52]' da ise en yüksek sertlik değeri (30 GPa) % 1.5(at) Cu oranında elde edilmiştir.



Şekil 6.17. 0.2 Pa (A) ve 1 Pa (B) azot basıncında yapılan kaplamalardaki sertlik değerinin filmdeki bakır oranına göre değişimi.

Ölçülen sertlik değerlerini hesaplanan tane boyutlarını göz önüne alarak incelediğimizde, 1 Pa azot basıncında yapılmış kaplamalarda en yüksek sertlik değeri 54.41 GPa, 27.41 nm tane boyutunda bulunmuş ikinci yüksek sertlik değeri olan 43.23 GPa ise 27 nm tane boyutunda elde edilmiştir (Şekil 6.18). Tane boyutları açısından fark olmayan bu iki kaplamada sertlik değeri açısından 11.18 GPa gibi önemli bir fark bulunmaktadır. Bu iki kaplama arasındaki en önemli fark ikinci sert kaplamada kaplama yapısı içerisinde  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının oluşmaya başlamasıdır. 27 nm den sonra tane boyutlarının küçülmesi ile beraber sertlik değerinde düşüş gözlenmektedir. Benzer bulgular bakır içeren diğer nanokompozit kaplamalarda da mevcuttur. En yüksek sertlik değeri, Zr-Cu-N [12, 13] nanokompozit kaplamalarda tane boyutunun 19-38 nm olduğu koşullarda, CrCu-N[10] nanokompozit kaplamalarda 70-90 nm de ve diğer nanokompozit kaplama olan TiN-Cu[52]' da ise 22 nm' de elde edilmiştir. Bahsedilen bütün çalışmalarda kaplamadaki bakır oranının artışı ile tane boyutu ve sertlik değerleri düşmüştür.

0.2 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda ise en yüksek sertlik değeri 43 GPa, bu basınç grubu için hesaplanan en küçük tane boyutu olan 10.33 nm' de elde edilmiştir. Bu kaplamada bakır oranı % 3.3 (at) Cu' dur. Kaplamadaki bakır oranının bu değerden az veya çok olması durumunda sertlik değeri 35-37 GPa arasında değişmiştir. Dikkat edilmesi gereken diğer bir nokta ise en sert kaplama ile

kaplamaların ortalama sertlikleri arasında önemli bir farkın olmadığıdır. Al-Cu-N nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertlik değeri olan 47 GPa, 9.5 nm tane boyutunda ve % 8 (at) bakır oranında elde edilmiştir[15]. Tane boyutu küçük olan (10 nm civarı)  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı kaplamalarda da en yüksek sertlik değerini % 8 (at) civarında bakır içeren kaplamalarda görülmesi beklenebilir. Fakat bu koşulda yapılmış kaplamalarda sertlik değerinin incelenemediği bakır oranları ancak %3.39 (at) ve %13.52 (at) ' dir.

Tablo 6.4. Mo-N-Cu sisteminde yapılan tüm kaplamaların 10-25 mN aralığında normal yük kullanılarak ölçülen sertlik değerleri, vickers ucun batma derinlikleri, kaplama kalınlığı ve % Cu at. oranları.

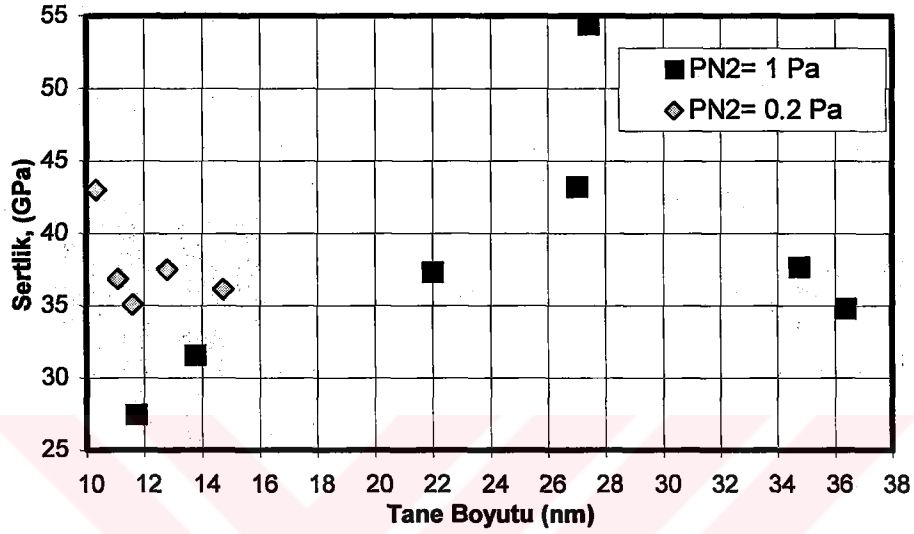
| PN <sub>2</sub><br>(Pa)z | Kap.K.<br>( $\mu$ m) | % Cu<br>(At.) | 25 mN<br>Hv | 25 mN<br>BD( $\mu$ m) | 20 mN<br>Hv | 20 mN<br>BD( $\mu$ m) | 15 mN<br>Hv | 15 mN<br>BD( $\mu$ m) | 10 mN<br>Hv | 10 mN<br>BD( $\mu$ m) | Maks.<br>BD( $\mu$ m) | 15 mN<br>Gpa |
|--------------------------|----------------------|---------------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| 1                        | 4,1                  | 29,38         | 2752        | 0,28                  | 2756        | 0,25                  | 2856        | 0,22                  | 3097        | 0,17                  | 0,024                 | 27,47        |
| 1                        | 3,3                  | 20,78         | 3387        | 0,26                  | 3396        | 0,24                  | 3284        | 0,21                  | 3374        | 0,17                  | 0,024                 | 31,59        |
| 1                        | 3                    | 8,79          | 3819        | 0,25                  | 4792        | 0,21                  | 4275        | 0,19                  | 4773        | 0,15                  | 0,021                 | 37,34        |
| 1                        | 2,7                  | 4,33          | 3797        | 0,25                  | 4118        | 0,22                  | 4104        | 0,19                  | 4021        | 0,16                  | 0,023                 | 43,23        |
| 1                        | 3,2                  | 3,04          | 5350        | 0,23                  | 5448        | 0,21                  | 5657        | 0,18                  | 6374        | 0,15                  | 0,021                 | 54,41        |
| 1                        | 2,4                  | 1,17          | 3972        | 0,25                  | 3910        | 0,23                  | 3621        | 0,2                   | 3989        | 0,16                  | 0,023                 | 34,83        |
| 1                        | 2,31                 | 0,00          | 3570        | 0,26                  | 3783        | 0,23                  | 3920        | 0,2                   | 3766        | 0,16                  | 0,023                 | 37,70        |
| 0.2                      | 2,16                 | 13,52         | 2775        | 0,29                  | 3438        | 0,24                  | 3832        | 0,2                   | 3625        | 0,17                  | 0,024                 | 36,85        |
| 0.2                      | 1,6                  | 3,26          | 4299        | 0,25                  | 4281        | 0,23                  | 4470        | 0,2                   | 4659        | 0,16                  | 0,023                 | 43,00        |
| 0.2                      | 1,5                  | 1,77          | 3639        | 0,26                  | 3741        | 0,24                  | 3903        | 0,2                   | 4145        | 0,16                  | 0,023                 | 37,54        |
| 0.2                      | 1,4                  | 1,08          | 3597        | 0,27                  | 3465        | 0,24                  | 3647        | 0,21                  | 3709        | 0,17                  | 0,024                 | 35,08        |
| 0.2                      | 1,67                 | 0,00          | 4085        | 0,26                  | 3625        | 0,24                  | 3759        | 0,2                   | 3668        | 0,17                  | 0,024                 | 36,15        |

BD : Vickers ucun yük altında batma derinliği.

Maks. BD : Kaplama kalınlığına göre hesaplanan doğru sertlik ölçümü için kabul edilen maksimum batma derinliği

Sertlik değerlerini tercihli yönlenmeleri göz önüne alarak incelediğimizde ise, 1 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda en yüksek ve ikinci yüksek sertliğin sertliğin elde edildiği kaplamada  $\delta$ -MoN (200) düzleminde şiddetli bir yönlenme söz konusudur. Bu iki kaplama arasında 11.18 GPa gibi ciddi bir sertlik farkı da bulunmaktadır. Fakat yine dikkat edilmelidir ki ikinci yüksek sertliğe sahip kaplamada  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı da oraya çıkmaktadır. Bakır oranı % 4.33 (at)' den yüksek olan kaplamalarda, sertliğin düşüşü ile beraber yönlenme yok olmaktadır. Nitekim Musil ve arkadaşları[12, 13] da çok yüksek sertliğin (55 GPa) elde edildiği Zr-Cu-N nanokompozit kaplamalarda, ZrN (111) düzleminde tercihli yönlenmeyi, yüksek oranda bakır içeren kaplamalarda ise düşük sertliğin (23 GPa) yanısıra tercihli yönlenmenin yok olduğunu gözlemişlerdir. Benzer bir bulgu da He[52] ve arkadaşlarının yaptığı Ti-Cu-N nanokompozit kaplama çalışmasında görülmektedir. Ti-Cu-N nanokompozit kaplamalarda elde edilen en yüksek sertlik değerinde kaplama % 1-2 (at) bakır içermekte ve TiN (111) düzleminde tercihli bir yönlenme

bulunmaktadır. Kaplamadaki bakır oranının artması ile beraber sertlik düşmüş ve tercihli yönlenme ortadan kalkmıştır. 0.2 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda ise yönlenme ile sertlik arasında bir ilişki gözlenememiştir. Bu kaplama grubunda, sadece bakır içermeyen  $\delta$ -MoN kaplamasında tercihli yönlenme söz konusudur. Kaplamaya bakırın girişi ile beraber diğer düzlemlere ait pik şiddetleri artmış ve yönlenme ortadan kalkmıştır.



Şekil 6.18 0.2 Pa (A) ve 1 Pa (B) azot basıncında yapılan kaplamalarda tane boyutu sertlik ilişkisi.

Sertlik değerlerini taramalı elektron mikroskobu ile yapılan kesit incelemeleri ile ilişkilendirdiğimizde ise, 1 Pa azot basıncında yapılmış kaplamalarda en yüksek sertlik değerinin elde edildiği % 3 (at) bakır içeren kaplamanın çok yoğun kolonsal bir yapıya sahip olduğu dikkat çekmektedir. İkinci yüksek sertlik değerine sahip olan % 4.33 (at) bakır içeren kaplamada ise bu kolonsal yapının yavaş yavaş ortadan kalktığı gözlenmiştir. Bu iki kaplama arasında 11.18 GPa gibi ciddi bir sertlik farkı da bulunmaktadır. Bakır içeriğinin daha da artması ise kolonsal yapının tamamen yok olmasına neden olmaktadır. Bakır oranının %3 (at)' den daha düşük olduğu kaplamaların kesitlerine baktığımızda ise, kolonsal yapının net olarak görüldüğü yoğun olmayan bir kaplama yapısı ile karşılaşmaktayız. Bakır içermeyen kaplamada ise yoğunluk daha da azalmakta ve kolonsal yapı daha net görülmektedir.(Şekil 6.19)

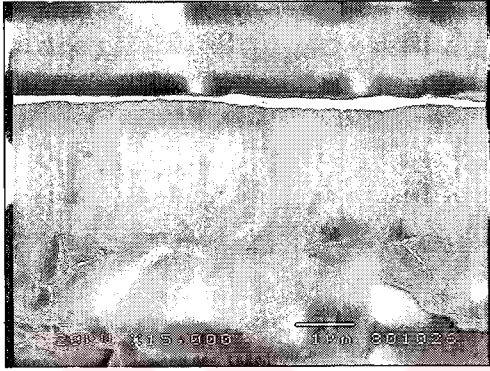




(a)



(b)

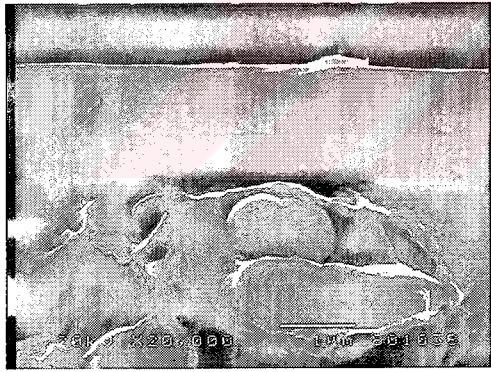


(c)

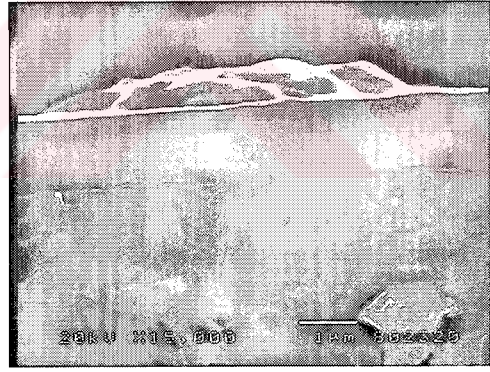


(d)

Şekil 6.19. 1 Pa azot basıncında üretilmiş % 3 (at) Cu (a), % 4.33 (at) Cu (b), % 1.2 (at) Cu (c) ve bakır içermeyen (d) kaplamaların kesit görüntüleri.



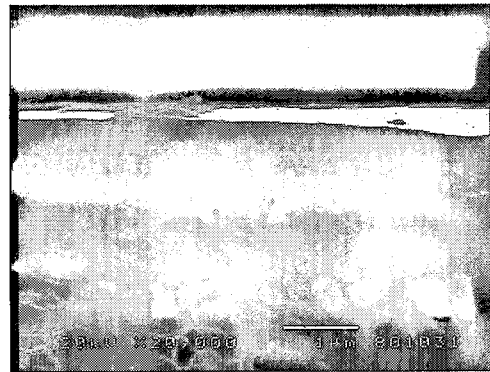
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.20 0.2 Pa azot basıncında üretilmiş % 3.26 (at) Cu (a), % 1352. (at) Cu (b), % 1.08 (at) Cu (c) ve bakır içermeyen (d) kaplamaların kesit görüntüleri.

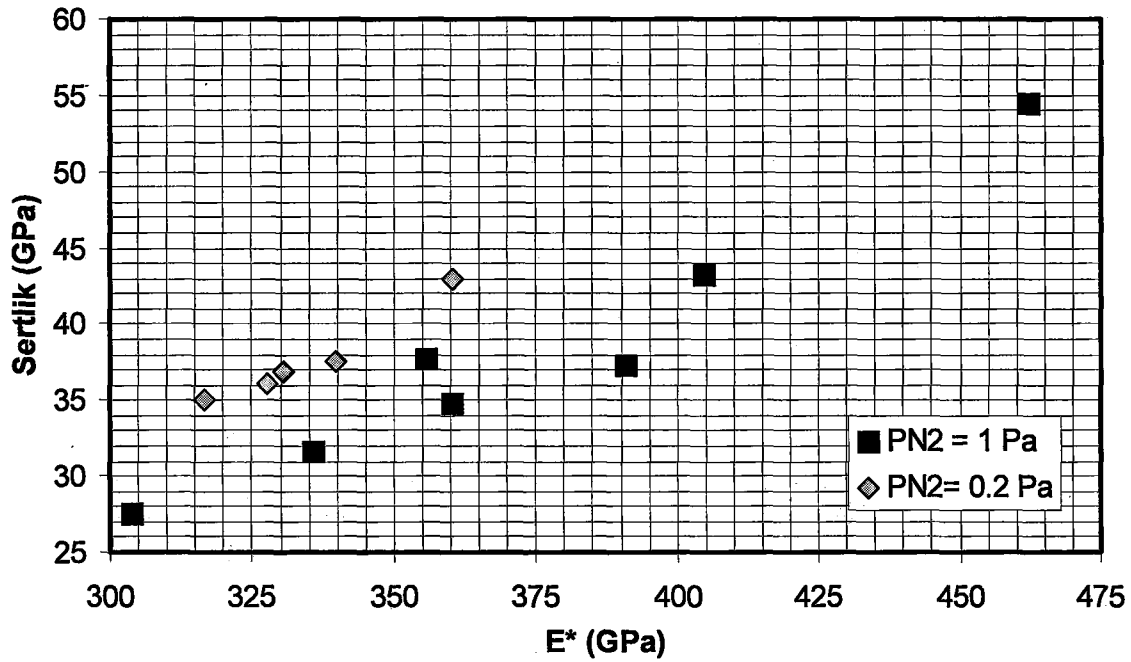
Musil ve arkadaşları[12, 13] da çok yüksek sertliğin (55 GPa) elde edildiği Zr-Cu-N nanokompozit kaplamalarda yüzeyi düzgün, kolonsal büyümenin görüldüğü yoğun bir yapı, yüksek bakır içeren (sert kaplama, 23 GPa) kaplamalarda ise kolonsal büyümenin olmadığı yoğun bir yapı gözlemişlerdir.

Araştırmacılar, en yüksek sertliğin elde edildiği düşük bakır oranlarında, bakırın sadece bazı tane düzlemlerinde tanelerin büyümesini engellediği, yüksek miktardaki bakırın ise, tüm tanelerin büyümelerini daha tanelerin birleşme (coalescence) aşamasında engellediğini, tanelerin bakır ile çevrelendiği yoğun bir yapının meydana geldiği düşünmektedirler.

0.2 Pa azot basıncında yapılmış kaplamalarda en yüksek sertlik değerinin elde edildiği % 3.26 (at) bakır içeren kaplamanın kolonların çok zor görüldüğü yoğun bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir. En yüksek bakır oranına sahip (% 13.52 (at) Cu) kaplamada ise kolonsal büyümenin tamamen yok olduğu bir yapı mevcuttur. Bakır oranının %3 (at)' den daha düşük olduğu kaplamaların kesitlerine baktığımızda ise, yoğun fakat geniş kolonların (ZONE II) net olarak görüldüğü bir kaplama yapısı ile karşılaşmaktayız. (Şekil 6.20)

$H^3/E^2$  oranı malzemelerin plastik deformasyona karşı gösterdiği direncin göstergesi olarak kullanılmaktadır[7]. Bu oran arttıkça malzemelerin yüklemeler altında plastik deformasyona karşı direncinin yükseldiği kabul edilmektedir. Aynı sertlik değerinde bu oranın yüksek olması düşük elastisite modülü değeri ile sağlanabilir. Elastisite modül değerinin düşük olması malzemeye uygulanan yükün, yüksek elastisite modülüne sahip malzemeye göre çok daha geniş bir alana dağılmasını sağlar. Bu sayede uygulanan yük dar bir alanda konsantre olmamaktadır. Sert, aşınmaya dirençli kaplamalarda da yüksek sertliğin yanısıra bu oranın yüksek olması istenmektedir.

İki basınç grubunda üretilen aynı sertliğe sahip kaplamaları kıyasladığımızda, 0.2 Pa basınçta üretilen kaplamalarda  $E^*$  ( $E^*=E/(1-\nu^2)$ ) (E: Elastik modül,  $\nu$ : Poisson oranı), değerinin daha düşük olduğunu görmekteyiz(Şekil 6.21). Ya da başka deyişle aynı sertliğe sahip kaplamalarda 0.2 Pa basınçta üretilen kaplamanın  $H^3/E^2$  oranını daha yüksektir.(Şekil 6.22).

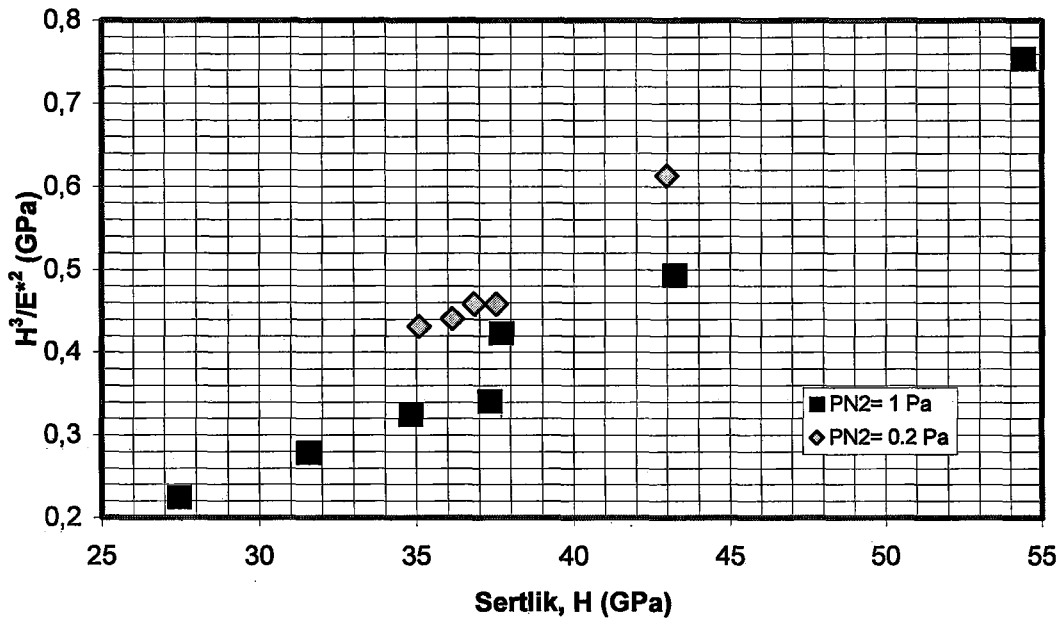


Şekil 6.21. 0.2 ve 1 Pa azot basıncında üretilen Mo-N-Cu kaplamalardaki sertlik-  $E^*$  ( $E^*=E/(1-\nu^2)$ ) değişimi.

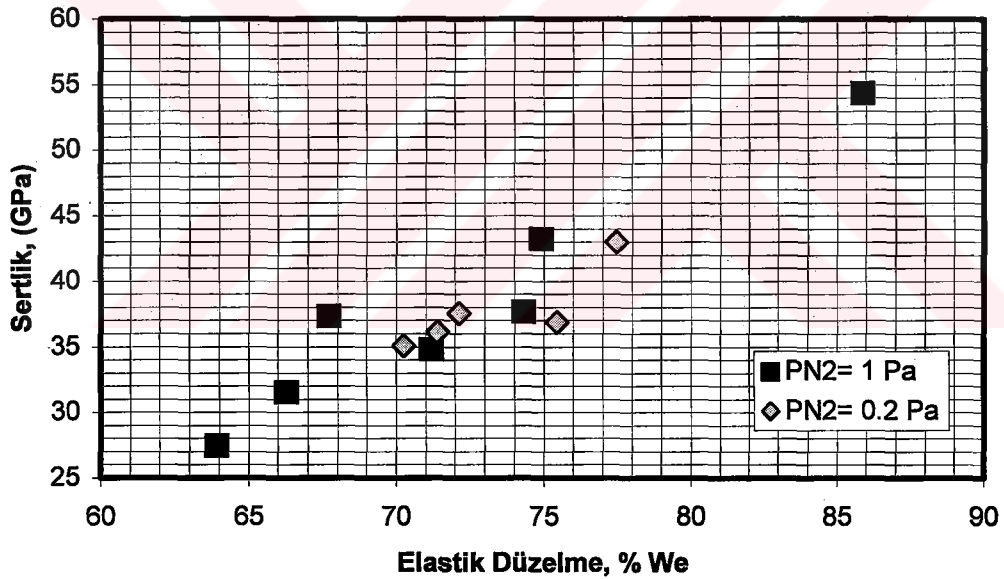
Musil[14] ve arkadaşlarının yaptığı Al-Cu-N, ile Zr-Cu-N, Ti-Al-N ve Ti-Mo-N nanokompozit kaplamalar arasındaki kıyaslamada da aynı sertlikte en düşük elastik modül değeri veya en yüksek  $H^3/E^2$  değerini Al-Cu-N nanokompozit kaplama vermektedir. Bu kaplamayı diğerlerinden ayıran özellik ise Al-Cu-N kaplamanın başlangıç hali (bakır içermeyen) tane boyutunun küçük olma eğiliminde (10 nm civarı) ve en yüksek sertliğin elde edildiği tane boyutunun 9,5 nm olmasıdır. Bu kıyaslama sonucunda Musil sert faz/yumuşak faz kombinasyonuna sahip nanokompozit kaplamalarda küçük taneli çok sert yapılarda büyük taneli çok sert yapılara göre plastik deformasyona daha dayanıklı kaplamalar üretilebileceği yargısına varmaktadır.

0.2 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda tane boyutu aralığı 14-10 nm arasında değişmektedir. En sert kaplama 10 nm tane boyutunda elde edilmiştir. Al-Cu-N kaplamalar ile  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamalar tane boyutları açısından benzer özellikler taşımaktadır. 1 Pa azot basıncında üretilen ve değişik oranlarda bakır içeren molibden nitrür kaplamalar ise Zr-Cu-N kaplamalar ile benzer özellikler göstermektedir. Aynı sertlikte 0.2 Pa basınçta üretilen kaplamaların 1 Pa basınçta üretilen kaplamalara göre daha düşük  $E^*$  değerlerine sahip olması Musil' in bu yargısını destekler niteliktedir.





Şekil 6.22 0.2 ve 1 Pa azot basıncında üretilen Mo-N-Cu kaplamalardaki sertlik-  $H^3/E^{*2}$  ( $E^*=E/(1-\nu^2)$ ) değişimi.



Şekil 6.23 0.2 ve 1 Pa azot basıncında üretilen kaplamalardaki sertlik- % Elastik düzeltme ilişkisi.

Kaplamalara sertlik- % elastik düzeltme açısından baktığımızda aynı sertlik değerinde 0.2 Pa azot basıncında yapılan kaplamaların veya küçük taneli kaplamaların % elastik düzelmesinin daha yüksek olduğunu görmekteyiz (Şekil 6.23). Küçük taneli yapılarda elastik düzelmenin yüksek olması Griffith teorisi[34] ile açıklanmaktadır. Bu modele göre nano çatlakların dallanma ve sapma olasılıkları çok yüksek olduğundan büyüme olasılıkları da azdır. Yüksek yüklerde meydana gelebilecek çatlak boylarının küçük olması, uygulanan gerilimin kaldırılması sonunda

açılan çatlak boşluklarının tekrar kapanarak absorbe ettikleri enerjiyi geri vermelerini sağlamaktadır.

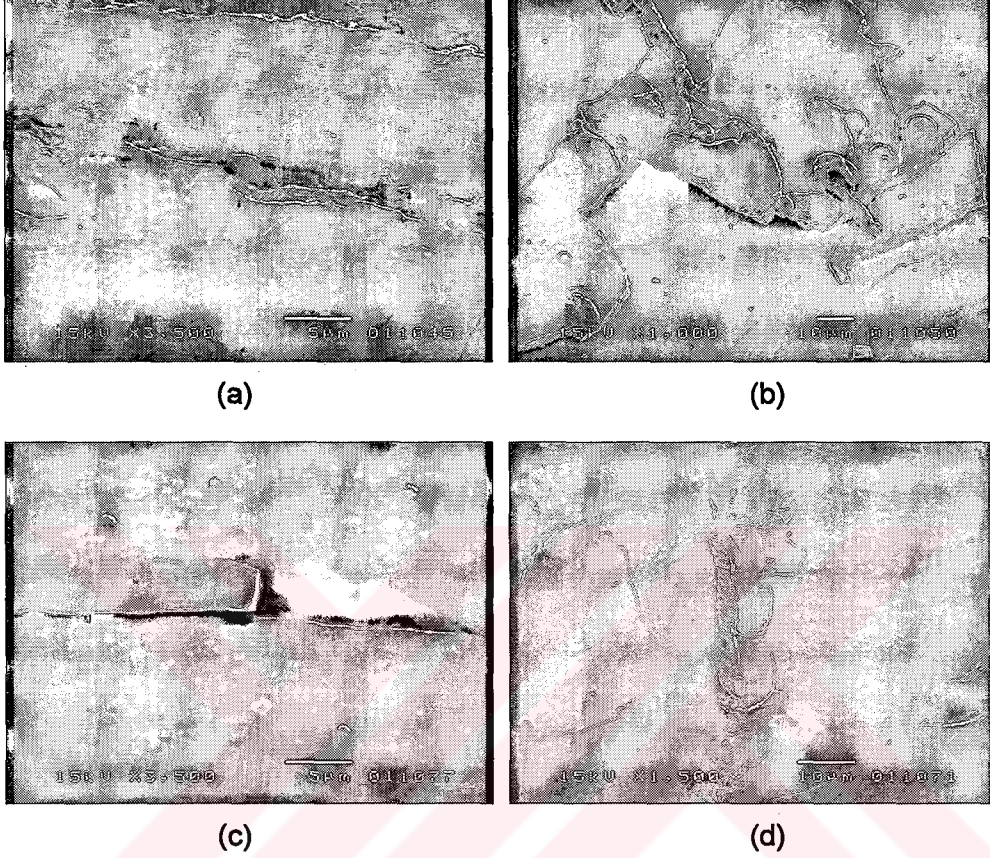
#### 6.2.9 Rockwell C Testi

Rockwell C izinin oluşturulması sırasında izin etrafındaki kaplamada yüzeye paralel basma yönünde çok şiddetli gerilmeler oluşur. Bu gerilmeler özellikle kaplamanın üst bölümünde tabana yakın bölgelere göre daha şiddetlidir. İzin vurulduğu bölgede ise kaplama yüzeyine çok şiddetli basınç oluşmasının yanısıra meydana gelen plastik deformasyon yüzünden yüzeye paralel çekme yönünde gerilmeler söz konusu olmaktadır. Kaplamanın taban malzemeye iyi yapışmaması durumunda oluşan bu koşullar özellikle iz etrafında kaplamanın taban malzemeden ayrılmasına sebep olurlar. İz etrafında ize dairesel veya dik çatlakların oluşması kaplamanın mekanik özelliklerine bağlı olarak değişiklikler gösterse de yapışma için en önemli kriter taban malzemeden kopmalardır.

Oluşturulan Rockwell C izlerinde yapılan optik mikroskop çalışmasında 1 Pa azot basıncında yapılmış % 3 (at) bakır içeren en sert Mo-N-Cu kaplama dışında hiçbir kaplamada iz etrafında kaplamada dökülme gözlenmemiştir. En sert kaplamada daha sonra yapılan taramalı elektron mikroskobu incelemesinde kaplamanın taban malzemen tamamen ayrılmadığı optik mikroskop incelemelerinde görülen ayrılma bölgelerinde hala kaplamanın bulunduğu gözlenmiştir. Bu kaplamanın en sert kaplama olduğunu ve kalınlığının 3.2  $\mu\text{m}$  olduğunu göz önünde bulundurduğunda, bu ayrılmaların kaplamanın çok kalın ve gevrek karakterde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak en sert kaplamanında ayrılma bölgelerinin taban malzemeden olmamasından dolayı taban malzemeye yapışmasının kabul edilebilir olduğunu söylemek mümkündür.

Yapılan elektron mikroskobu incelemesinde, dikkati çeken bazı bulgular mevcuttur. Bilindiği gibi Rockwell C izi oluşturulduktan sonra yük kaldırıldığında taban malzemedede bir toparlanma söz konusudur. Bu toparlanma sırasında kaplama yüzeyinde dikine oluşan çatlaklar genişlemektedir. 1 Pa azot basıncında yapılmış bakır içermeyen  $\delta$ -MoN kaplama yoğun olmayan kolonsal bir yapıya sahiptir. Bu gruptaki diğer kaplamalarda yoğun kolonsal yapı veya küresel tanelerin oluşturduğu bir yapı, 0.2 Pa azot basıncında yapılan kaplamalarda ise çok yoğun kolonsal bir yapı ile küresel tanelerin oluşturduğu bir yapının söz konusu olduğu bölüm 6.2.5.3 de bahsedilmişti. Kolonsal yapıda en zayıf bölgeler kolonların birleşme bölgeleridir. Kolonsal olmayan veya yoğun olan bir yapıda ise kaplamada mukavemet açısından her yönde homojenlik söz konusudur. Çatlak bölgelerinin detaylı incelemesinde

yoğun olmayan kolonsal yapıdaki kaplamada kolonlara dik çatlaklar ve bu çatlakların açılması söz konusu iken diğer tüm kaplamalarda gerilmenin daha şiddetli olduğu üst bölgelerden tabana ulaşmayan pasta dilimi şeklinde kopmalar söz konusudur. (Şekil 6.24)



Şekil 6.24 Rockwell C izi etrafında oluşan çatlaklar, (a) 1 Pa basınçta üretilen bakır içermeyen  $\delta$ -MoN, (b) 1 Pa basınçta üretilen % 3 (at) Cu içeren en sert kaplama, (c) 0.2 Pa basınçta üretilen bakır içermeyen kaplama, (d) 1 Pa basınçta üretilen %20.78 (at) Cu içeren kaplama.



### 6.3 Genel İrdelemeler

Ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak birbiri içerisinde çözünürlüğü bulunmayan molibden–bakır sistemi kaplamalar iki farklı reaktif azot gazı basıncında ve değişik bakır katot akımlarında üretilmişlerdir. Kaplama üretimi sırasında BIAS voltajı, parçaların dönme hızı, sıcaklık gibi kaplama yapısını etkileyebilecek parametreler sabit tutularak sadece kaplama yapısına giren bakırın kaplama özelliklerinde meydana getirdiği değişiklikler sistematik olarak incelenmiştir. Gerek nc-MeN/nitrür [2, 3, 4, 5, 6] gerekse nc-MeN/metal [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17] nanokompozit kaplamalarda ilave edilen ikinci faz miktarının kaplama özelliklere olan etkisinin diğer kaplama parametrelerinden bağımsız olarak incelendiği sistematik bir çalışma He[52] ve arkadaşlarının TiN-Cu sistemi üzerine yaptıkları inceleme dışında bulunamamıştır. Üretilen kaplamalar, bakır içermeyen molibden nitrür kaplamaların tane boyutları başlangıç olacak şekilde tane boyutu büyük ve küçük nanokompozit kaplamalar olarak iki ayrı gruba ayrılmışlardır. 1 Pa azot basıncında üretilen  $\delta$ -MoN kaplaması tane boyutu büyük kompozit kaplama grubunu oluştururken, 0.2 Pa azot basıncında üretilen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplama tane boyutu küçük kompozit kaplama grubunu oluşturmaktadır. Her iki kaplama grubunun özellikleri yapıya giren bakır miktarına bağlı olarak farklı veya benzer değişiklikler göstermiştir.

$\delta$ -MoN kaplamalarda yapıya giren bakır miktarına bağlı olarak  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazı da oluşmaya başlamaktadır. Bakır miktarının artması ile beraber kaplama yapısındaki  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N faz miktarı da artmaktadır. Karışık faz oluşumu ( $\delta$ -MoN+ $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N), kaplama sistemindeki bakır buharının azot kısmi basıncını azaltarak kaplama basıncının karışık faz oluşum bölgesine doğru kaymasından kaynaklandığı düşünülmektedir.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalarında ise yüksek bakır oranlarında yapıda az miktarda molibden fazının oluştuğu tespit edilmiştir.

Kaplama yapısına bakır girişi  $\delta$ -MoN koşulunda yapılan kaplamalarda tane boyutlarında 34 nm den 10 nm' ye belirgin bir düşüşe neden olurken  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalarda tane boyutu sadece 14 nm' den 10 nm ye düşmüştür.  $\delta$ -MoN koşulunda yapılan kaplamalarda tane boyutunun düşmesini  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının yapıya girmesi de ekilemektedir. Kazmanlı'nın[19] doktora çalışmasında -150 V BIAS voltajında ürettiği saf  $\delta$ -MoN fazı ve karışık faz tane boyutlarını göz önüne aldığımızda saf  $\delta$ -MoN fazı (200) düzlemi tane boyutu 32 nm iken karışık fazlarda  $\delta$ -MoN (200) düzleminde elde edilen tane boyutu minimum 21 nm' ye düşmüştür. Halbuki bakır içeren kaplamalarda  $\delta$ -MoN fazı (200) düzleminde tane boyutu 35 nm

iken maksimum bakır oranı %29.38 (at) değerinde tane boyutu 11.72 nm' ye düşmüştür. Bunun yanısıra kaplamada oluşmaya başlayan  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının (111) düzleminde hesaplanan tane boyutu bakır miktarının artışı ile birlikte 27 nm' den 13 nm' ye düşmüştür. Bu veriler  $\delta$ -MoN koşulu kaplamalarda tane boyutunu küçültmekte bakırın etkin bir rol oynadığını göstermektedir. Kaplama işlemi sırasında bakırın, diğer tanelerin oluşma aşamasında tane sınırlarına doğru göç ettiği ve tane sınırlarının oluşmasında katkıda bulunarak büyümelerini engellediği düşünülmektedir. Yüksek bakır oranlarında bakır oranı değişimine göre tane küçülme hızı azalmaktadır.  $\delta$ -MoN fazı (111) düzlemi tane boyutlarının ulaşabildiği minimum değer 10 nm civarındadır. Bu değere % 29.38 (at) bakır oranında ulaşılmıştır.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N koşulunda üretilen kaplamalarda da ulaşılan en küçük tane boyutu 10 nm civarındadır. Tane boyutunu düşürmek için çekirdeklenme hızını arttırmak ve tane büyüme hızını düşürmek iki önemli parametredir. Bakırın çekirdeklenme hızını arttıran bir etki yaptığını düşündüğümüzde en yüksek çekirdeklenme hızında deneysel bölümde verilen kaplama koşullarında 10 nm tane boyutu limit değer olarak düşünülmektedir.

$\delta$ -MoN koşullarında üretilen kaplamalarda bakır içeriğinin artması ile beraber tane boyutunun da etkin biçimde düşmesine paralel olarak bakırsız kaplamalarda var olan  $\delta$ -MoN (200) düzlemindeki tercihli yönelme ortadan kalkmaktadır.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N koşullarında yapılan kaplamalarda yapıya bakırın girmesi bakırsız kaplamada var olan yönelmenin ortadan kalkması için yeterli olmaktadır. Bakır, tane küçültme sırasında diğer düzlemlerdeki büyümeleri teşvik etmektedir.

Yapılan iki grup kaplamada da x-ışınları difraksiyon piklerindeki 2 $\theta$  açılarında negatif yönde kaymalar söz konusudur.  $\delta$ -MoN kaplamalarda bakır içeriğinin artması ile beraber 2 $\theta$  açıları orijinal yerlerine doğru ilerlemektedirler. Musil ve arkadaşları[14], tane boyutlarının 10 nm ve altına düştüğü durumlarda, tane sınırları dislokasyonların oluşumunu engellediği ve yapıdaki makro iç gerilmeleri düşürdüğünü belirtmektedirler. He ve arkadaşları[52] da %12 (at) bakır içeren Ti-Cu-N nanokompozit kaplamalarda TiN (111) düzlemine ait pikin % 1.5 (at) bakır içeren veya hiç bakır içermeyen kaplamalara göre orijinal yerine kaydığını gözlemlemişler ve bu değişimi kaplamadaki basma gerilmelerinin azalmasının bir göstergesi olarak değerlendirmişlerdir. Bu bilgiler ışığında kaplamanın bakır içeriği arttıkça tane boyutu küçülmekte ve kaplamadaki kalıcı iç gerilmeler de azalmaktadır.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının elde edildiği kaplamalarda bakır oranı veya tane boyutu ile hesaplanan difraksiyon açıları arasında bir ilişki gözlenmemiştir. Fakat bu basınçta üretilen bakırsız kaplamanın tane boyutunun zaten 15 nm gibi düşük bir değerde

olduğundan, bakır ilavesinin, tane boyutunun düşmesinde etkin bir rol oynayamadığı görüşü gözardı edilmemelidir.

$\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N koşullarında üretilen bakır sıvı damlacığı içermeyen her iki kaplamanın x-ışınları difraksiyon paternlerinde yaklaşık %10 (at) bakır oranına kadar bakıra ait bir pik gözlenememiştir. Bu oranlardan sonra gözlenen bakır piklerinden yapılan hesaba göre bakır tane boyutları  $\delta$ -MoN koşulu kaplama için 5.3 nm  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N koşulu kaplama için ise 2.9 nm olarak hesaplanmıştır.

Bakır' ın molibden içerisinde çözünürlülüğü bulunmamaktadır ve difraksiyon paternlerinde çözömlenememiş hiç bir pik bulunmamaktadır. Bakırın kaplamadaki diğer kiristal yapılarında var olan hatalı bölgelere yerleştiği düşünülebilir. En olası hatalı bölgelerden birisi ise tane sınırlarıdır. Bu sayede oluşan diğer tanelerin büyümesini de engellemesi ve diğer tanelerin boyutlarının küçülmesi de söz konusu olabilir. Büyük taneli (19-38 nm) %1-2 bakır içeren Zr-Cu-N[12] nanokompozit kaplamada veya tane boyutu 8 nm civarında olan %8 (at) bakır içeren Al-Cu-N[15] nanokompozit kaplamalarda da bakır fazına ait pikler görülmemektedir. Musil ve arkadaşları da [13] x-ışınları difraksiyon paternlerinde bakır pikinin görülmemesinin, bakırın kaplama içinde amorf yapıda bulunmasından ya da tanelerin çok küçük ve bakır miktarının az olmasından kaynaklanabileceğini belirtmektedir. Bakır, kaplama yapısında hem tane sınırlarında amorf yapıda hem de belirli bir bakır oranından sonra küçük taneler halinde bulunabilir. % 10 bakır oranı ise bu tanelerin büyüklüğü ve miktarının x-ışınlarında görülebilir hale geldiği oran olarak düşünülebilir.

$\delta$ -MoN Kaplamalarda en yüksek sertlik değeri %3 (At) bakır içeren tane boyutu 27 nm olan kaplamada bulunmuştur. Bakır içeren diğer nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertliğin elde edildiği bakır oranlarına ve tane boyutlarına bakıldığında en yüksek sertlik değerlerinin ortalama %1-2 (at) bakır oranında ve 20-40 nm civarında tane boyutlarında elde edildiği görölmektedir. Zr-Cu-N [12, 13] nanokompozit kaplamalarda en yüksek sertlik değeri olan 49 Gpa, % 1-2 (at) bakır oranında 19-38 nm tane boyutunda bulunmuştur. CrCu-N[10] nanokompozit kaplamalarda ise en yüksek sertlik değeri (35 Gpa), %1 (at.) bakır içeriğinde 70 nm tane boyutunda bulunmuştur. Bakır içeren bir diğer nanokompozit kaplama olan TiN-Cu[52]' da ise en yüksek sertlik değeri (30 Gpa) % 1.5(at) Cu oranında ve 22 nm tane boyutunda elde edilmiştir. Burada dikkati çeken, en yüksek sertliğin elde edildiği bütün nanokompozit kaplamalarda bakır miktarının %1-2 (at) ve tane boyutunun 20-40 nm civarında olmasıdır. Musil ve arkadaşları [14] nanokompozit kaplamalarda çok yüksek sertlik değerinin elde edilmesinin, ikinci faz içerisinde sert nitrür tanelerinin gömülü olduğu durumda değil, sert nitrür fazlarına ait tanelerin segregasyona

uğramış ikinci faz tarafından ayrıldığı veya çevrelendiği durumda mümkün olabileceği yorumunu yapmışlardır.  $\delta$ -MoN koşulunda yapılan kaplamalarda en yüksek sertliğin %3 (at) bakır oranı ve 27 nm tane boyutunda bulunması bu görüşü desteklemektedir. Musil ve arkadaşları[15] Al-Cu-N nanokompozit kaplamasında en yüksek sertlik değerini (47 GPa) 9.5 nm tane boyutunda ve % 8 (at) bakır oranında elde etmişlerdir. Tane boyutunun küçülmesi ile beraber sert AlN tanelerini birbirinden ayırmak veya çevrelemek için gerekli bakır miktarının arttığı düşünülürse, bu kaplama da Musil ve arkadaşlarının en yüksek sertlik için yaptıkları yoruma aykırı davranmamaktadır.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N koşulunda yapılan kaplamalarda tane boyutunun Al-Cu-N kaplamalarda olduğu gibi 10 nm civarında olması bu kaplamada da en yüksek sertliğin % 8 (at) bakır civarında elde edilebileceği beklentisini doğurmaktadır. Fakat  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N koşulunda yapılan sertliğin değerlendirilebildiği kalınlıktaki kaplamalarda bakır oranı %3.26 dan %13.52 değerine geçmektedir. Bu grup kaplamalarda en yüksek sertliğin elde edilebilmesi amacı ile yeterli kalınlıkta %8 (at) civarında bakır içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalar üretilmeye ve incelenmeye değer bir konudur. Ayrıca  $\delta$ -MoN-Cu kaplamaları tane boyutu büyük ( $>>10$  nm),  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamaları tane boyutu küçük süper sert nanokompozit kaplamalar olarak ikiye ayırmak mümkündür.

Nanokompozit kaplamalarda çok yüksek sertlik değerlerini net olarak açıklayan bir mekanizma halen bulunmamaktadır. Sertlik artışına ilişkin teorilerden yola çıkarak bazı değerlendirmeler yapılsa da, sertlik artış mekanizmasını tam olarak açıklığa kavuşturamamaktadırlar. İki sert faz içeren nanokompozit kaplamalar üzerine çalışan Veprek' in [6] yaklaşımı sertlik artışının Griffith teorisi [34] ile ilişkili olduğudur. Bu teoride, malzemede oluşan çatlakların davranışı ile tane boyutları arasında bir ilişki kurarak tane boyutu küçülmesinin Hall Petch eşitliğinde olduğu gibi mukavemet ve sertliğin artmasına neden olduğu ileri sürülmektedir. Kaplamalardaki tane boyutu küçülmesinin plastik deformasyona karşı direnci arttırdığı  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu ve  $\delta$ -MoN-Cu sistemlerinde net olarak gözlenmektedir. Tane boyutu küçük olan  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplama sistemi aynı sertlik değerlerinde tane boyutu büyük olan  $\delta$ -MoN-Cu sistemine göre plastik deformasyona daha dirençlidir. Fakat Mo-N-Cu sistemine sertlik artışını sağlayan mekanizmanın tane boyutları ile net bir ilişkisi gözlenememiştir. Bu sistemde dikkati çeken tane boyutlarına göre kritik bir bakır oranında yüksek sertliğin elde edilmesidir. Musil ve arkadaşlarının [14] öne sürdüğü sert nitrür tanelerinin çok ince yumuşak bir faz ile birbirinden ayrıldığı durumda en yüksek sertliklerin elde edildiği yorumu gözardı edilmemesi gereken bir yaklaşımdır. Yüksek bakır oranlarında tane sınırının kalınlaşması ile beraber, tane boyutunun küçülmesine karşın kaplamaların sertliğini düşürmektedir. Tane sınırlarının kalın olması durumunda plastik deformasyonun tane sınırlarında gerçekleştiği dikkate alınırsa yumuşak olan tane sınırındaki fazın plastik deformasyona uğraması

beklenen bir durumdur. Süperlatis kaplamalardaki sertlik artışını açıklamada çok kabul gören Koehler' in [35] öne sürdüğü teoriye göre; farklı kayma modüllerine sahip iki katmanlı yapılarda dislokasyonlar bloke olurlar. Yumuşak malzemelerdeki dislokasyonlar sert malzemelerdeki dislokasyonlardan daha düşük deformasyon enerjisine sahiptirler. Böyle bir durumda sert katmandan yumuşak katmana ilerleyen dislokasyonların yüksek kayma modülüne sahip katmana geçmesi için düşük kayma modülüne sahip katmanda ilerlemesi için gerekli gerilmeden daha yüksek gerilmelere ihtiyaç vardır. Bu yüzden dislokasyonlar düşük kayma modülüne sahip katmanda kalmayı tercih ederler. Koehler aynı zamanda katmanların dislokasyon oluşumunu engelleyebilecek incelikte olmaları gerektiğini belirtmektedir. Koehler' in süperlatis kaplamalar için öne sürdüğü bu teori, nc-MeN/Cu nanokompozit kaplama sistemine uygulanabilir özellikler taşımaktadır. Mo-N-Cu nanokompozit sisteminde ölçülen çok yüksek sertlik değerlerinin bu mekanizma ile açıklanabileceği düşünülmektedir.

En yüksek sertliğin elde edildiği bakır içeren tüm nanokompozit kaplamalarda şiddetli bir yönlenme söz konusudur.  $\delta$ -MoN koşulunda üretilen kaplamalarda da en yüksek sertliğin elde edildiği kaplamada tercihli yönlenme bulunmaktadır. Tercihli yönlenmenin sertlik artışına olumlu bir etkisi olduğu Polakova ve arkadaşlarının [75] yaptığı çalışmada çok net görülmektedir. Sözü edilen çalışmada tercihli bir yönlenmenin varolmadığı Zr-Y-N kaplamalarda taban malzeme ve kaplama arasına ara tabaka olarak Cr-Ni N kaplanması ile ZrN (200) düzleminde tercihli bir yönlenme oluşturulmuştur. Tercihli yönlenmenin olmadığı kaplamada sertlik değeri 41 GPa iken yönlenmenin olduğu kaplamada sertlik 47 GPa değerine yükselmektedir. Tane boyutu küçük olan Al-Cu-N veya  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamalarda tercihli bir yönlenme söz konusu değildir. Bu grubu oluşturan küçük taneli nanokompozit kaplamalarda da arakatmanlar yardımı ile tercihli yönlenmenin sağlanıp sağlanmayacağı ve böylesine küçük tane boyutlarında yönlenmenin sertliğe nasıl bir etki yapacağı incelemeye değer bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Plastik deformasyona karşı direnç ile  $H^3/E^2$  (H: Sertlik, E: Elastisite modülü) arasında doğru orantılı bir ilişkinin bulunduğundan bölüm 6.2.8.' de bahsedilmişti. Aynı sertlik değerinde, bu oranın yüksek olmasını sağlayan elastisite modülü değerinin düşük olmasıdır. Üretilen  $\delta$ -MoN-Cu ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamaları bu açıdan incelediğimizde aynı sertlik değerinde  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamalarda daha düşük elastisite modülü değerlerinin elde edildiği görülmektedir.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamalar tane boyutu küçük (10 nm) süper sert kaplama grubundadır. Küçük taneli süper sert nanokompozit kaplamalarda büyük taneli nanokompozit kaplamalara göre süper sertliğin yanısıra plastik deformasyona karşı yüksek mukavemetin de elde edilebildiği

düşünülmektedir. Nitekim küçük taneli Al-Cu-N[15] süper sert kaplaması da aynı sertlik değerlerinde büyük taneli süper sert kaplamalara göre[14] daha düşük elastikite modülü değerlerine sahiptir.





## 7. SONUÇLAR

Deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen bulgular ve literatüre yapılan orijinal katkılar aşağıda sıralanmıştır.

1. Katodik ark FBB yöntemi ile  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazlarına bakır ilave ederek nanokompozit kaplamalar üretilmiştir. Üretilen kaplamalarda kaplama yapısını değiştirebilecek işlem parametreleri hiç değiştirilmeden sadece bakır girişinin kaplama özelliklerinde meydana getirdiği değişim sistematik olarak incelenmiştir.
2. Katodik ark FBB metodu ile nanokompozit kaplamaların üretilmesi mümkündür. Şu ana kadar yapılmış çalışmalarda katodik ark FBB yöntemi ile üretilmiş hiçbir nanokompozit kaplamaya rastlanmamıştır. Katodik ark FBB metodu ile nanokompozit kaplamaların üretilmesi bu çalışmayı orijinal kılmaktadır.
3.  $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamalara bakır ilavesi ile nanokompozit kaplamaların üretimi mümkündür. Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalara, şu ana kadar yapılmış hiçbir çalışmada rastlanmamıştır. Bu çalışma, Mo-N-Cu nanokompozit kaplamalar konusunda yapılan ilk ve orijinal çalışmadır.
4. Nanokompozit kaplamalar, bakırsız orijinal tane boyutlarına göre büyük taneli (tane boyutu 10 nm' den büyük) ve küçük taneli (tane boyutu 10 nm civarında veya küçük) nanokompozit kaplamalar olarak iki gruba ayrılmışlardır.  $\delta$ -MoN-Cu kaplamaları büyük taneli ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamalar küçük taneli nanokompozit kaplamalar grubuna girmektedir. Büyük taneli nanokompozit kaplamalar grubuna giren  $\delta$ -MoN-Cu kaplamalara bakır tane boyutunu küçültmede etkin bir rol oynarken, küçük taneli nanokompozit kaplamalar grubuna giren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamalarda bakır tane boyutunun küçülmesinde çok etkin bir rol üstlenmemiştir.
5.  $\delta$ -MoN-Cu kaplamalarda yapıya bakırın girmesi ile beraber x-ışınları difraksiyon patternlerindeki piklerde mevcut kaymalar yok olmakta ve pikler orijinal yerlerine doğru gitmektedirler. Basma iç gerilmelerinin yol açabileceği mevcut kaymaların yok olması kaplamalara bakır girişi ile beraber, basma iç gerilmelerinin azalmasının bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

6. Her iki kaplama sisteminde de ( $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N ) yapıya bakır girişı ile beraber  $\delta$ -MoN (200) ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (200) düzlemlerinde varolan tercihli yönlenmeler ortadan kalkmıştır.
7. Bakırın bulunmadığı  $\delta$ -MoN sisteminde (200) tanelerinin boyutları 35 nm dir. Sisteme bakır ilavesi ile (200) tane boyutları 11 nm ye düşmektedir. Bakırın bulunmadığı  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N sisteminde ise yapıya bakır girişı ile (200) tane boyutu 14 nm' den 11 nm' ye düşmüştür.
8. Bakır sıvı damlacığı bulunmayan kaplamalardan alınan x-ışınları difraksiyon paternlerinde her iki kaplamada da ( $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N) yaklaşık % 10 (at) bakır oranına kadar bakır pikleri görülmemiştir. Bu orandan sonra ise şiddetleri çok zayıf ve geniş bakır pikleri görülmüştür.
9. Her iki kaplama sisteminde de ( $\delta$ -MoN ve  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N) en yüksek sertlik değerleri yaklaşık %3 Cu (At.) oranlarında elde edilmiştir.  $\delta$ -MoN-Cu kaplamasında elde edilen en yüksek sertlik değeri 54.41 GPa,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamasında elde edilen en yüksek sertlik değeri 43 GPa' dır. Elde edilen bu sertlik değerleri bakır içermeyen orijinal kaplamalara göre çok yüksektir.
10. Büyük taneli nanokompozit kaplamalarda elde edilen en yüksek sertlik değeri tane boyutu ilişkisi literatürdeki diğer bakır içeren nanokompozit kaplamalar ile uyum içerisinde.
11. Küçük taneli nanokompozit kaplamalar grubuna giren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamalarda incelenen numunelerde bakır oranı %3.26 (at) değerinden %13.52 (at) değerine atlamaktadır. Bakır içeren küçük taneli nanokompozit kaplamalar grubuna giren Al-Cu-N sisteminde en yüksek sertlik değerinin yaklaşık % 8 (at) bakır oranında elde edilmesi ve bu kritik bakır oranına sahip  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamaların bulunmaması nedeniyle  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu sistemi kaplamalarda en yüksek sertlik değerlerine ulaşamadığı düşünülmektedir.
12. Bakır içermeyen  $\delta$ -MoN kaplamalar ZONE T yapısına uygun bir morfolojiye sahiptir.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N fazının bulunduğu kaplamada ise kolonların belli olduğu daha yoğun bir yapı(ZONE II) görülmüştür. Her iki kaplamada da bakır oranının artması yapının daha yoğun hale gelmesine, kolonsal yapının giderek yok olmasına yol açmaktadır.
13. Plastik deformasyona karşı direnç ile orantılı olan  $H^3/E^2$  oranı  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamalarda,  $\delta$ -MoN-Cu kaplamalara göre aynı sertlik değerlerinde daha yüksektir.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N-Cu kaplamalar aynı sertlik değerinde  $\delta$ -MoN-Cu kaplamalara

göre yükü çok daha geniş bir alana dağıtarak yükün dar bir alanda konsantre olmamasını sağlamaktadırlar.



## KAYNAKLAR

- [1] Siegel, R.W., Hu, E., Roco, M.C., 1999. *Nanostructure Science and Technology – A worldwide Study*, Prepared under guidance of the IWGN, NSTC, WTEC, Loyola College in Maryland.
- [2] Veprek, S., Nesladek, P., Niederhofer, A., Glatz, F., Jilek, M., Sima, M., 1998. Recent Progress in the Superhard Nanocrystalline Composites: Towards Their Industrialization and Understanding of The Origin of the Superhardness, *Surf. and Coat. Technol.*, **108-109**, 138-147.
- [3] Veprek, S., Reiprich, S., 1995. A concept for the Design of Novel Superhard coatings, *Thin Solid Films*, **268**, 64-71.
- [4] Mitterer, C., Mayrhofer, P.H., Beschliesser, M., Losbichler P., Warbichler, P., Hofer, F., Gibson, P.N., Gissler, W., Hruby, H., Musil, J., Vitek, V., 1999. Microstructure and Properties of Nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C Coatings, *Surf. and Coat. Technol.*, **120-121**, 405-411.
- [5] Veprek, S., 2000. Ultra Hard Nanocomposite Coatings With Hardness of 80 to 105 GPa, *Int. Cinf. On Trends and Appl. Of Thin Films, TAFT 2000, Nancy France, Societe Francaise du Vide*, Paris March, **2000**, 185-195.
- [6] Veprek, S., Niederhofer A., Moto, K., Bolom, T., Mannling H.D., Nesladek, P., Dollinger, G., Bergmaier, A., 2000, Composition, Nanostructure and Origin of the Ultrahardness in nc-TiN/ a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ a- and nc-TiSi<sub>2</sub> Nanocomposites with Hv= 80 to ≥ 105 GPa, *Surf. Coat. Technol.*, **133-134**, 152-159.
- [7] Musil, J., 2000. Hard and Superhard Nanocomposite Coatings, *Surf. and Coat. Technol.*, **125**, 322-330.
- [8] Misina, M., Musil, J., Kadlec, S., 1998. Composite TiN-Ni Thin Films by Reactive Magnetron Sputter Ion-Plating, *Surf. and Coat. Technol.*, **110**, 168-172.
- [9] Musil, J., Vitek, J., 1998. Magnetron Sputtering of Films with Controlled Texture and Grain Size, *Materials Chem. and Phys.*, **54**, 116-122.
- [10] Musil, J., Leipner, I., Kolega, M., 1999. Nanocrystalline and Nanocomposite CrCu and CrCu-N Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Surf. and Coat. Technol.*, **115**, 32-37.

- [11] **Musil, J., Zeman, P.,** 1999, Structure and Microhardness of Magnetron Sputtered ZrCu and ZrCu-N Films, *Vacuum*, **52**, 269-275.
- [12] **Zeman, P., Cerstvy, R., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C., Musil, J.,** 2000, Structure and Properties of Hard and Superhard Zr-Cu-N Nanocomposite Coatings, *Materials Sci. and Eng.*, **A289**, 189-197.
- [13] **Musil, J., Zeman, P., Hruby, H., Mayrhofer, P.H.,** 1999, ZrN/Cu Nanocomposite Film – A Novel Superhard Material, *Surf. and Coat. Technol.*, **120-121**, 179-183.
- [14] **Musil, J., Vicek, J.,** 2001. Magnetron Sputtering of Hard Nanocomposite Coatings and Their Properties, *Surf. and Coat. Technol.*, **142-144**, 557-566.
- [15] **Musil, J., Hruby, H., Zeman, P., Zeman, H., Cerstvy, R., Mayrhofer, P.H., Mitterer, C.,** 2001. Hard and Superhard Nanocomposite Al-Cu-N Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Surf. and Coat. Technol.*, **142-144**, 603-609.
- [16] **Musil, J., Karvankova, P., Kasl, J.,** 2001. Hard and Superhard Zr-Ni-N Nanocomposite Films, *Surf. and Coat. Technol.*, **139**, 101-109.
- [17] **Regent, F., Musil, J.,** 2001. Magnetron Sputtered Cr-Ni-N and Ti-Mo-N Films: Comparison of Mechanical Properties, *Surf. and Coat. Technol.*, **142-144**, 146-151.
- [18] **Sander, M.,** 1989. *A Practical Guide to the Assessment of Surface Texture*, Feinprüf Perthen GmbH, Göttingen-Germany.
- [19] **Kazmanlı, M.K.,** 2000. Mo-N kaplamaların Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Sung, M. S., Sung, M.,** 1996. Carbon Nitride and Other Speculative Superhard Materials, *Materials Chem. and Phys.*, **43**, 1-18.
- [21] **Veprek, S.,** 1997. Conventional and New Approaches towards the Design of Novel Superhard Materials, *Surf. and Coat. Technol.*, **97**, 15-22.
- [22] **Kayalı, E. S., Ensari C.,** 1986. Metallere Plastik Şekil verme İlke ve Uygulamaları, İTU Kimya Metalurji Fakültesi Yayın No: 86-1, İstanbul.
- [23] **Veprek, S.,** 1995. Plasma Chemical-Vapor-Deposition and Properties of Hard C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Thin-Films, *J. of Vac. Sci. Technol.*, **A13**, 2914-2919.
- [24] **Kayalı, E. S., Çimenoğlu H.,** 1986. Malzemelerin Yapısı ve Mekanik Davranışları, İTU Kimya Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [25] **Teng, Z., Teng F. and Wang Y.,** 1995. Some Applications of the Hall-Petch Relationship for Single-Phase Imperfect Polycrystals, *Materials Characterization*, **34**, 237-240.

- [26] Erb, U., 1995. Electrodeposited Nanocrystals: Synthesis, Structure, Properties and Future Applications, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **34-3**, 275-280.
- [27] Greneche, J.M., 1999. Interfaces, Surfaces and Grain Boundaries in nanophase Materials Evidenced by Mossbauer Spectrometry, *Jornal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **1**, 159-166.
- [28] Shah, S., Chokshi A.H., 1998. The Significance of Diffusional Flow in Ultrafine-grained Materials, *Colloids and Surfaces*, **133**, 57-61.
- [29] Bush, M.B., Kim, H.S., 1999. On The Modelling of Ultra-Fine Grained Materials, *Jornal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **2-6**, 437-442.
- [30] Wolf, D., 1998. Modeling Diamond Films Offers Clues to Grain-Boundary Strength, *Tech Transfer Highlights, Argonne National Laboratory*, Vol.9, N 2, ISBN1062-1784.
- [31] Gleiter, H., 2000. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure, *Acta Mater.*, **48**, 1-29.
- [32] Arzt, E., 1998. Size Effects in Materials Due to Microstructural and Dimensional Constraints: A Comparative Review, *Acta Mater.*, **46, 16**, 5611-5626.
- [33] Scattergood, R.O., Koch, C.C., 1992, *Scripta Metall.*, **27**, 1195.
- [34] Hertzberg, R.W., 1989. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 3rd ed., Willey, New York.
- [35] Hirth, J.P., Lothe.J., 1982. *Theory of Dislocations*, John Wiley & Sons, New York, second edition.
- [36] Cullity, B.D., 1967. *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts-USA.
- [37] Chu, X. and Barnett, S. A., 1995. Model of Superlattice Yield Stress and Hardness Enhancements, *J. Appl., Phys.*, **77/9**, 4403-4411.
- [38] Holleck, H. and Schier, V., 1995. Multilayer PVD Coatings for Wear Protection, *Surf. and Coat. Technol.*, **76-77**, 328-336.
- [39] Mirkarimi, P.B., Shinn M., Barnett, S.A., Kumar, S. and Grimsditch, M., 1992. Elastic Properties of TiN/(V<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)N Superlattice Measured by Brillouin Scattering, *J. Appl. Phys.*, **71(10)**, 4955-4958.
- [40] Shinn M. and Barnett, S.A., 1994. Effect of Superlattice Layer Elastic-Moduli on Hardness, *Appl. Phys. Lett.*, **64(1)**, 61-63.
- [41] Mirkarimi, P.B., Barnett, S.A., Hurbbard, K.M., Jervis, T.R. and Hultman, L., 1994. Structure and Mechanical-Properties of Epitaxial TiN/(V<sub>0.3</sub>Nb<sub>0.7</sub>)N (100) Superlattices, *J. Mater. Res.*, **9(6)**, 1456-1467.



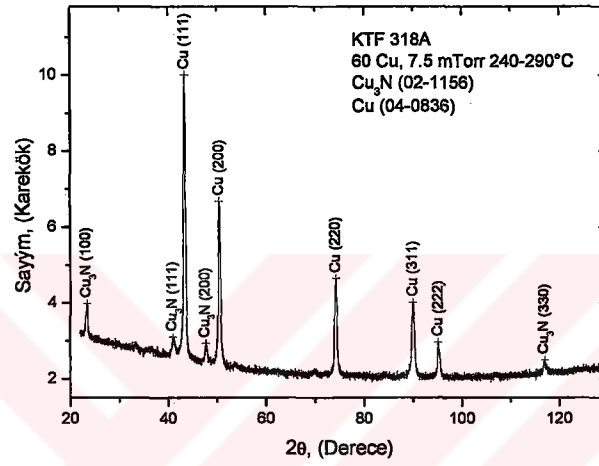
- [42] **Chu, X., Wong, M.S., Sproul, W.D. and Barnett, S.A.**, 1993. Mechanical Properties and Microstructures of Polycrystalline Ceramic/Metal Superlattices: TiN/Ni and TiN/Ni<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>, *Surf. Coat. Technol.*, **61(1-3)**, 251-256.
- [43] **Madan, A., Wang, Y.Y., Barnet, S.A., Engström, C., Ljungcrantz, H., Hultman, L. and Grinditch, M.**, 1998. Enhanced mechanical hardness in epitaxial nonisostructural Mo/NbN and W/NbN Superlattices, *J. Appl. Phys.*, **84(2)**, 776-785.
- [44] **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/ $\delta$ -Mn, Cr/ $\delta$ -Mn, and Fe/ $\delta$ -Mn Superlattices on Ge(001), *J. Appl. Phys.*, **81(1)**, 169-174.
- [45] **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.
- [46] **Sproul W.D.**, 1996. Physical Vapor Deposition Tool Coatings, *Surf. and Coat. Technol.*, **81**, 1-7.
- [47] **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.
- [48] **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<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>, *Surf. and Coat. Technol.*, **61**, 251-256.
- [49] **Leedy, K.D., Rigsbee, J.M.**, 1996. Microstructure of Radio-Frequency Sputtered Ag<sub>1</sub>-Xs<sub>ix</sub>, *Journal of Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 2202-2206.
- [50] **Musil, J., Vlack, J.**, 1999. Magnetron Sputtering of Alloy and Alloy-Based Films, *Thin Solid Films*, **343-344**, 47-50.
- [51] **Rebouata, L., Tavares, C. J., Aimo, R., Wang, Z., Pischow, K., Alves, E., Rojas, T. C., Odriozala J.A.**, 2000. Hard Nanocomposite Ti-Si-N Coatings Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering, *Surf. and Coat. Technol.*, **133-134**, 234-239.
- [52] **He, J.L., Setsuhara, Y., Shimizu, I., Miyake, S.**, 2001. Structure Refinement and Hardness Enhancement of Titanium Nitride Films by Addition of Copper, *Surf. Coat. Technol.*, **137**, 38-42.
- [53] **Schiotz, J., Di Tolla, F.D., Jacobsen, K.W.**, 1998, Softening of Nanocrystalline Metals at Very Small Grain Sizes, *Nature*, **391**, 561.
- [54] **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.

- [55] **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.
- [56] **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.
- [57] **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.
- [58] **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.
- [59] **Nilüfer, İ.B., 1998.** Molibden Nitrür Kaplamaların Aşınma Davranışları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] **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.
- [61] **Luby, S., Majkova, E., Jergel, M., Brunel, M., Leggieri, G., Luches, A., Majni, G., Mengucci, P., 1996** Stability of interfaces in Mo/Cu Multilayered Metallization, *Thin Solid Films*, **277**, 138-143.
- [62] **Chuang, J-C., Tu, S-L., Chen, M-C., 1999.** Sputter Deposited Mo and Reactively Sputter Deposited Mo-N Films as Barrier Layers Against Cu Diffusion, *Thin Solid Films*, **346**, 299-306.
- [63] **Xiao, H.Z., Yang, L-C., Lai, S.L., Ma, Z., Rockett, A., 1995.** Structural Properties of Metastable Cu-Mo Solid Solution Thin Films Synthesized By Magnetron Sputtering, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **32-3**, 353-358.
- [64] **Goudeau, Ph., Mimault, J., Girardeau, Th., Reklouï, K., Proux, O., Branger, V., 1996.** Residual Stresses Influence on the Structural Evolution of Cu-Mo Solid Solutions Studied by X-ray Diffraction, *Thin Solid Films*, **275**, 25-28.
- [65] **Chiang, K.T., Ampaya, J.P., 1996.** Oxidation Kinetics of Cu-30vol%Cr Coating, *Surf. Coat. Technol.*, **78**, 243-247.
- [66] **Nosaka, T., Yoshitake, M., Okamoto, A., Ogawa, S., Nakayama, Y., 1999.** Copper Nitride Thin Films Prepared by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, **348**, 8-13.

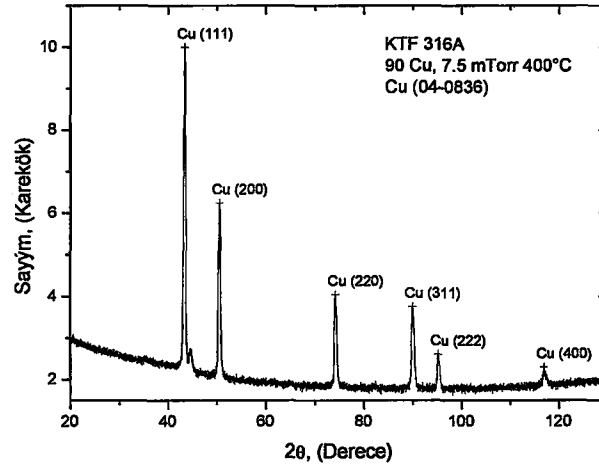
- [67] **Kim, K.J., Kim, J.H., Kang, J.H., 2001. Structural Characterization of Cu<sub>3</sub>N Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering, *Journal of Crystal Growth*, **222**, 767-772.**
- [68] **Nosaka, T., Yoshitake, M., Okamoto, A., Ogawa, S., Nakayama, Y., 2001. Thermal Decomposition of Copper Nitride Thin Films and Dots Formation by Electron Beam Writing, *Appl. Surf. Sci.*, **169-170**, 358-361.**
- [69] **Maruyama, T., Morishita, T., 1995. Copper Nitride Thin Films Prepared by Radio-Frequency Reactive Sputtering, *Jour. of Phys.*, **78**, 4101-4107.**
- [70] **Liu, Z.Q., Wang, W.J., Wang, T.M., Chao, S., Zheng, S.K., 1998. Thermal Stability of Copper Nitride Films Prepared by rf Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, **325**, 55-59.**
- [71] **Press, H.W., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T., 1988. Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge.**
- [72] **Brundle, C.R., Evans, Jr.C. A. and Wilson S., 1992. *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, Boston.**
- [73] **Nicholson, E.D. and Field, J.E., 1994. The Mechanical and Thermal Properties of Thin Films, *J. Hard Mater.*, **5(3)**, 89-132.**
- [74] **Rother, B. and Jehn, H.A., 1996. Coating and Interface Characterization by Depth-Sensing Indentation Experiments, *Surf. Coat. Technol.*, **85**, 183-188.**
- [75] **Polakova, H, Kubasek, M., Cerstvy, R., Musil, J., 2001. Control of Structure in Magnetron Sputtered Thin Films, *Surf. and Coat. Technol.*, **142-144**, 201-205.**
- [76] **Veprek, S., 1998. New Development in Superhard Coatings: The Superhard Nanocrystalline-Amorphous Composites, *Thin Solid Films*, **317**, 449-454.**

## EKLER

### Ek - A : Şekiller

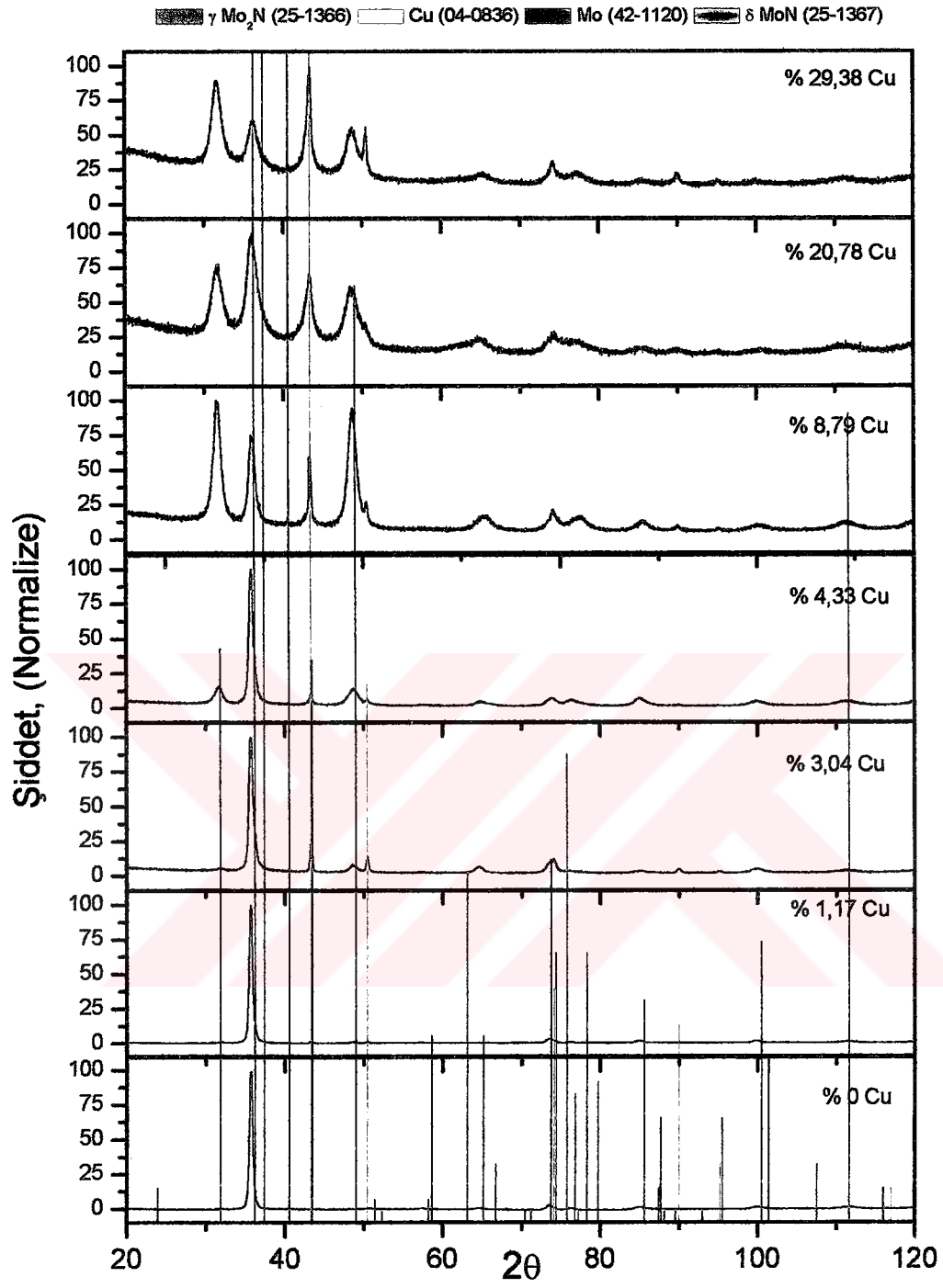


(a)

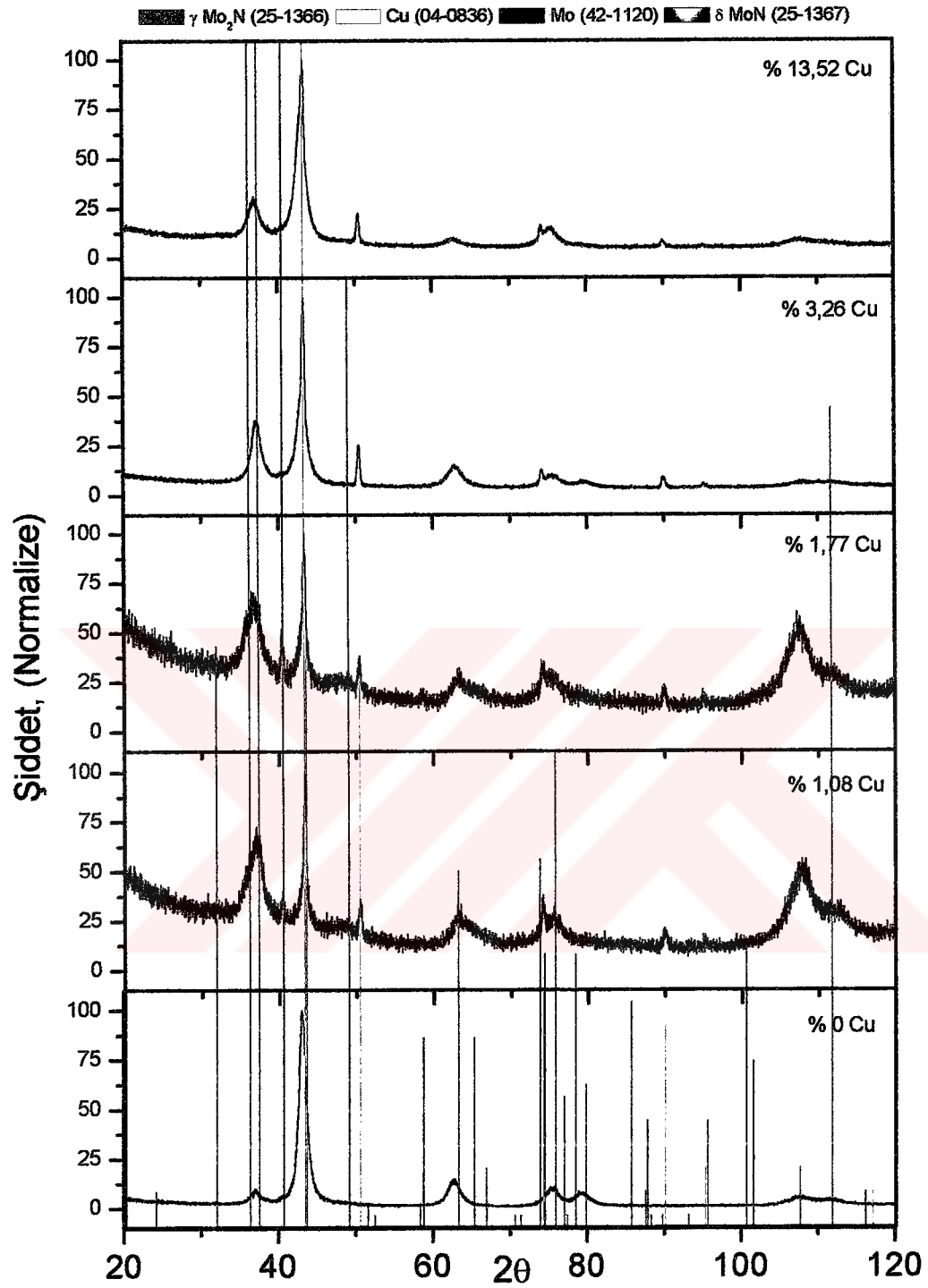


(b)

Şekil A.1. Cu<sub>3</sub>N fazının oluştuğu düşük sıcaklık ve 1 Pa basınçta yapılan (a) ve Cu<sub>3</sub>N fazının oluşmadığı diğer koşullarda yapılan(b) bakır kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paternleri.

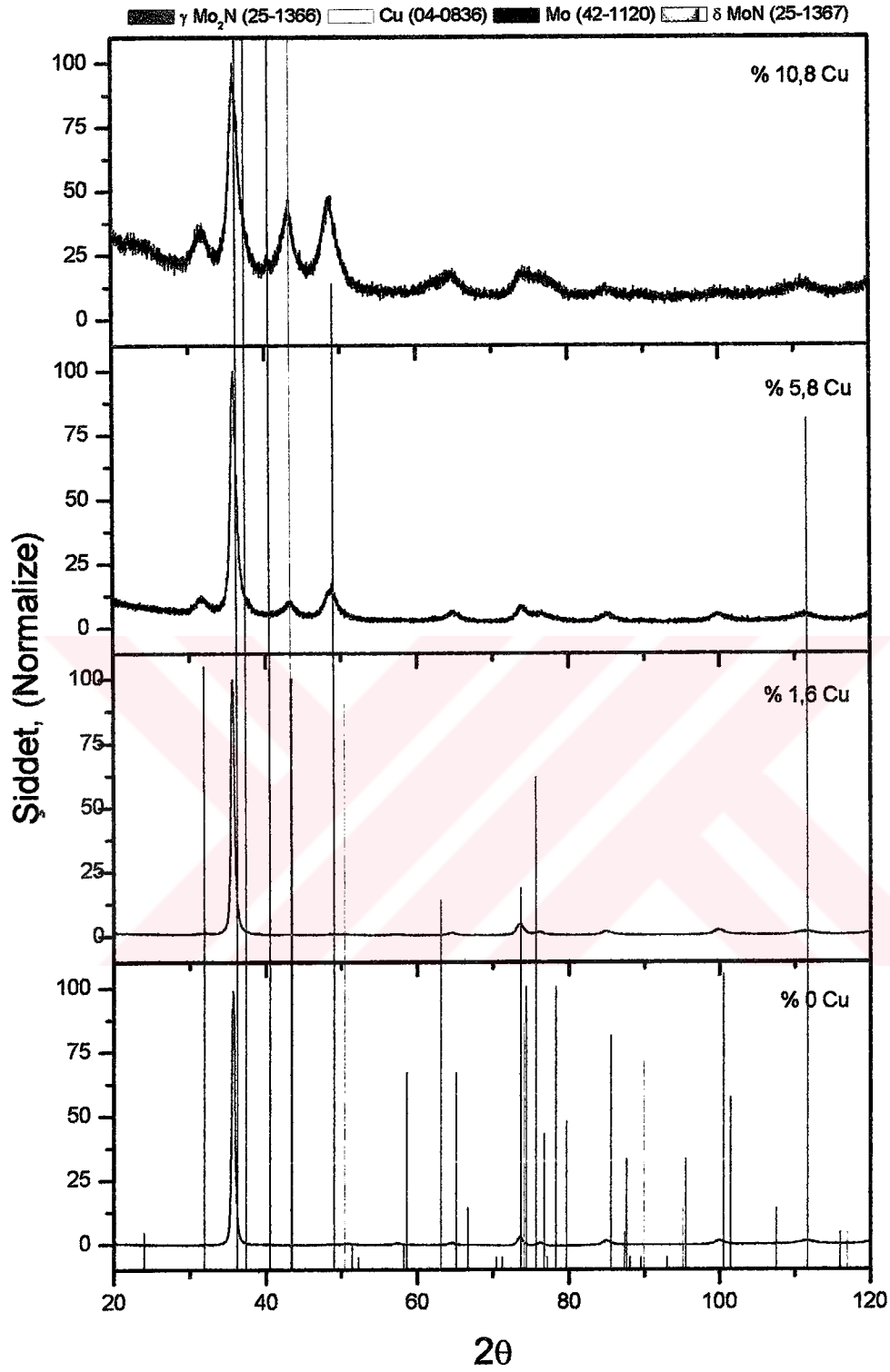


Şekil A.2.  $\delta$ -MoN kaplama koşullarında üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paternleri.

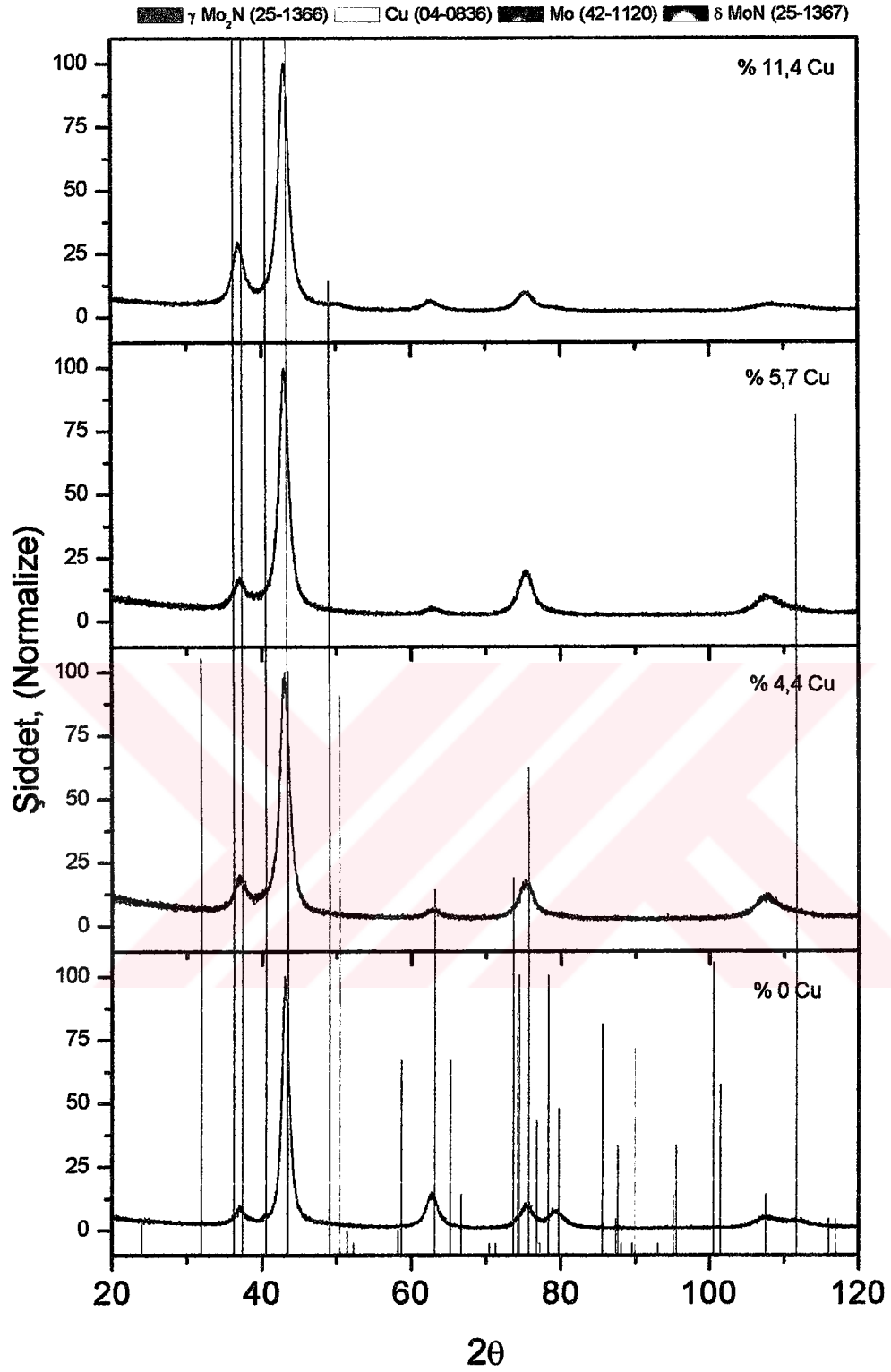


Şekil A.3.  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  kaplama koşullarında üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paternleri.

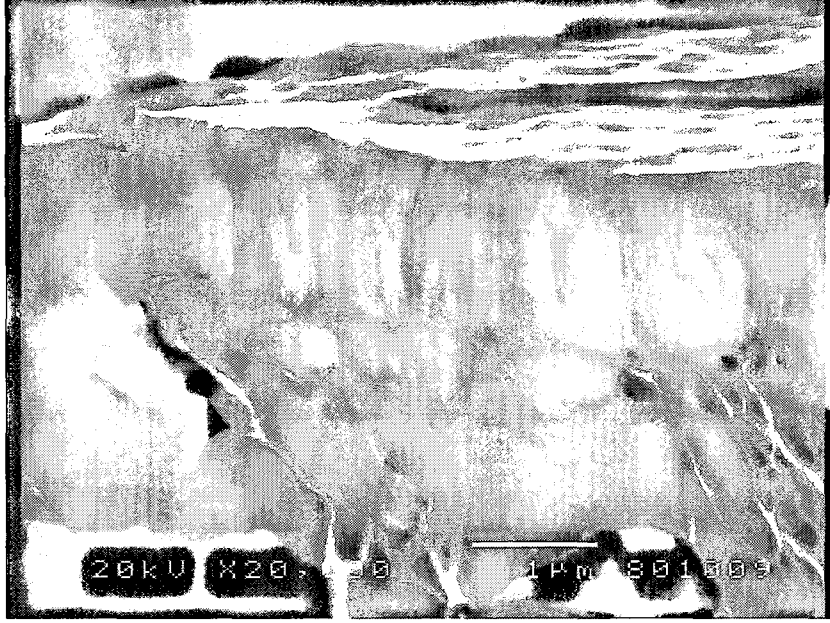




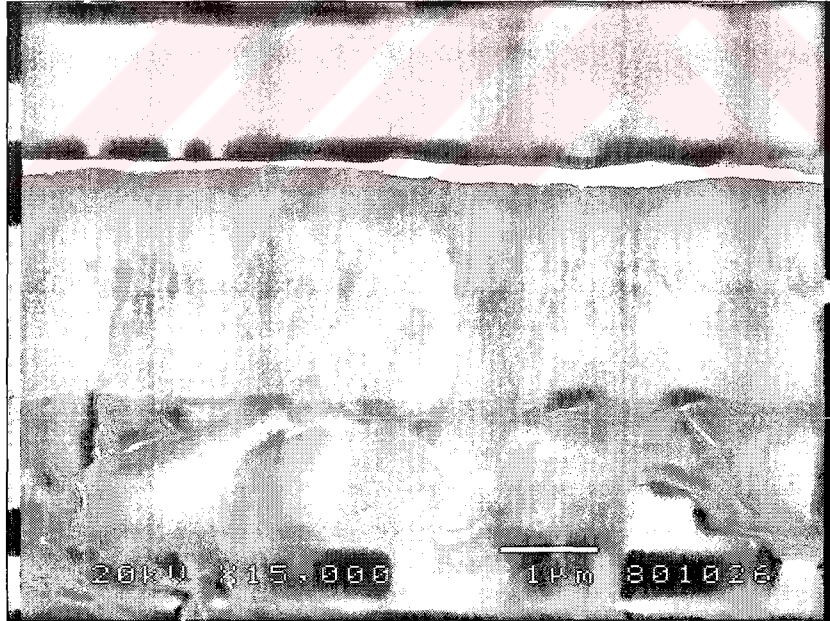
Şekil A.4. δ-MoN kaplama koşullarında bakır için manyetik damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paternleri.



Şekil A.5.  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplama koşullarında bakır için manyetik damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş değişik oranlarda bakır içeren kaplamalara ait x-ışınları difraksiyon paternleri.

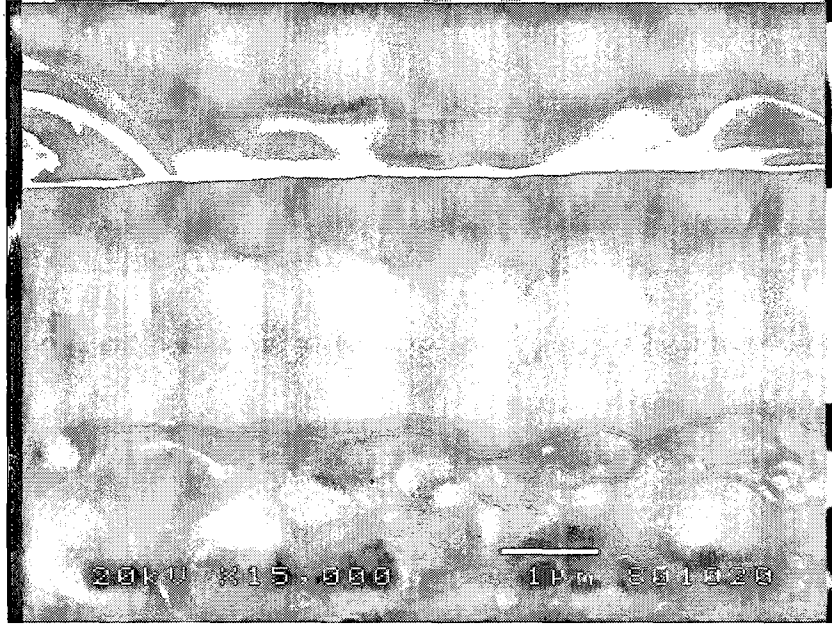


Şekil A.6. Bakır içermeyen  $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (1 Pa  $N_2$  basıncı, manyetik filtresiz)

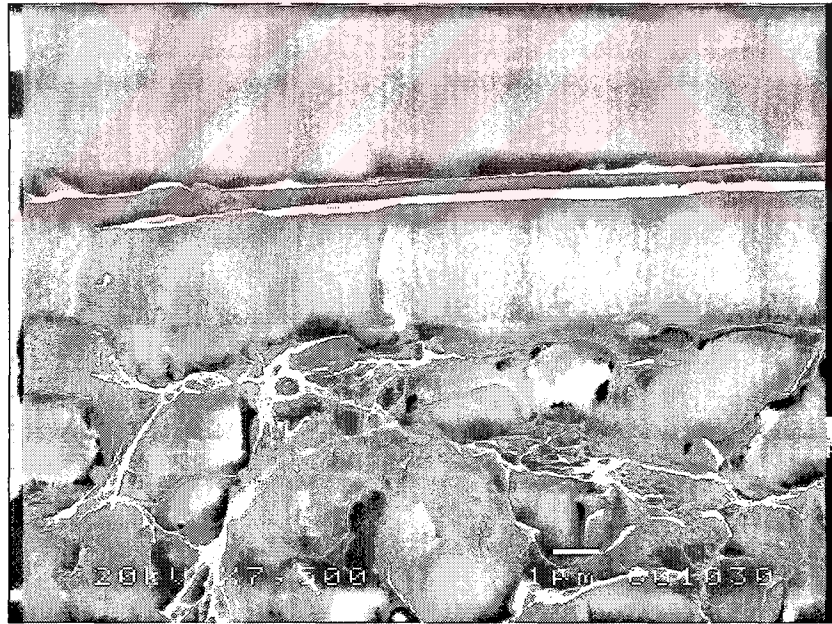


Şekil A.7. % 1.17 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (1 Pa  $N_2$  basıncı, manyetik filtresiz)

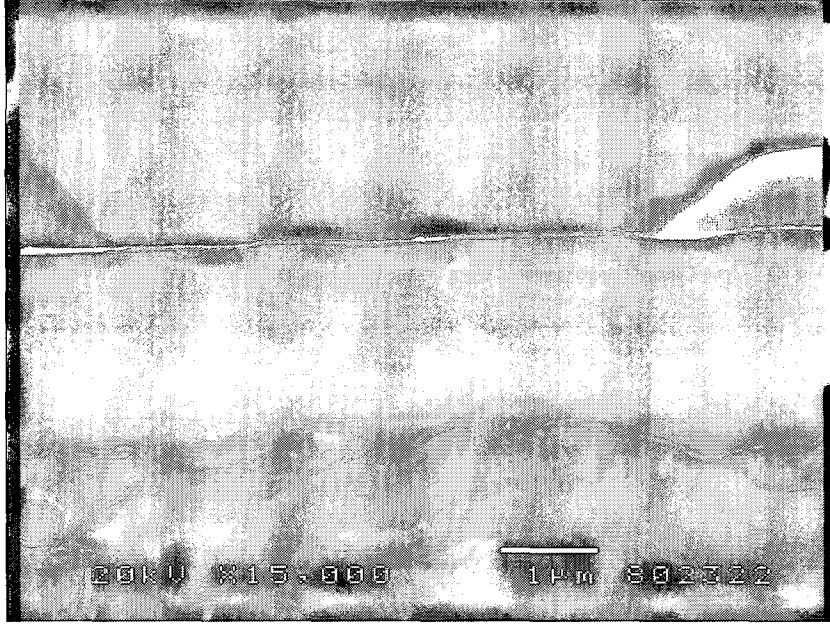




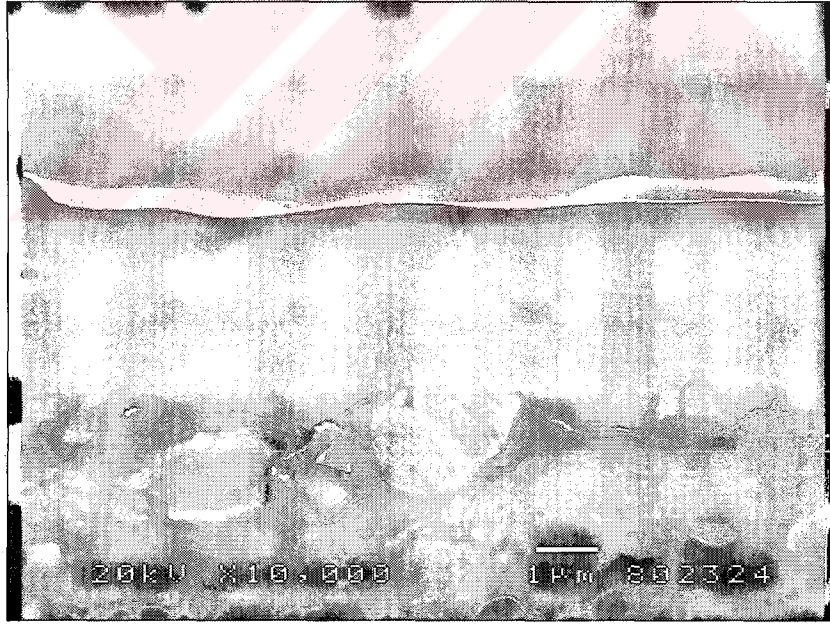
Şekil A.8. % 3.04 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (1 Pa  $N_2$  basıncı, manyetik filtresiz)



Şekil A.9. % 4.33 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (1 Pa  $N_2$  basıncı, manyetik filtresiz)

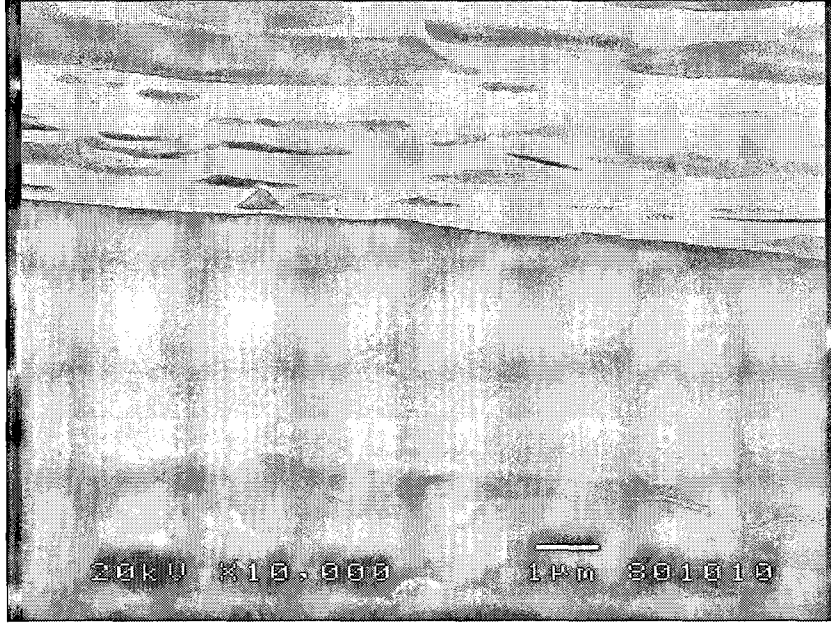


Şekil A.10. % 8.79 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (1 Pa  $N_2$  basıncı, manyetik filtresiz)

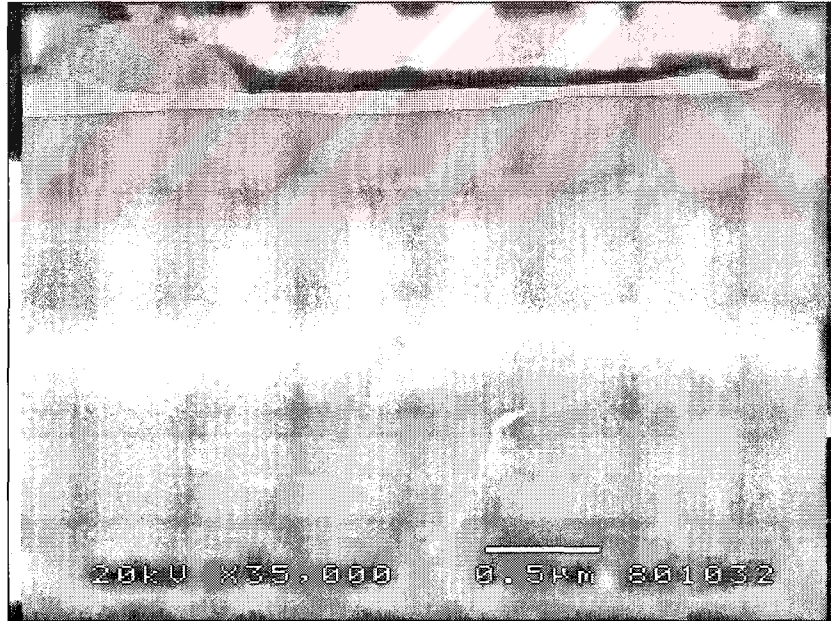


Şekil A.11. % 20.78 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (1 Pa  $N_2$  basıncı, manyetik filtresiz)



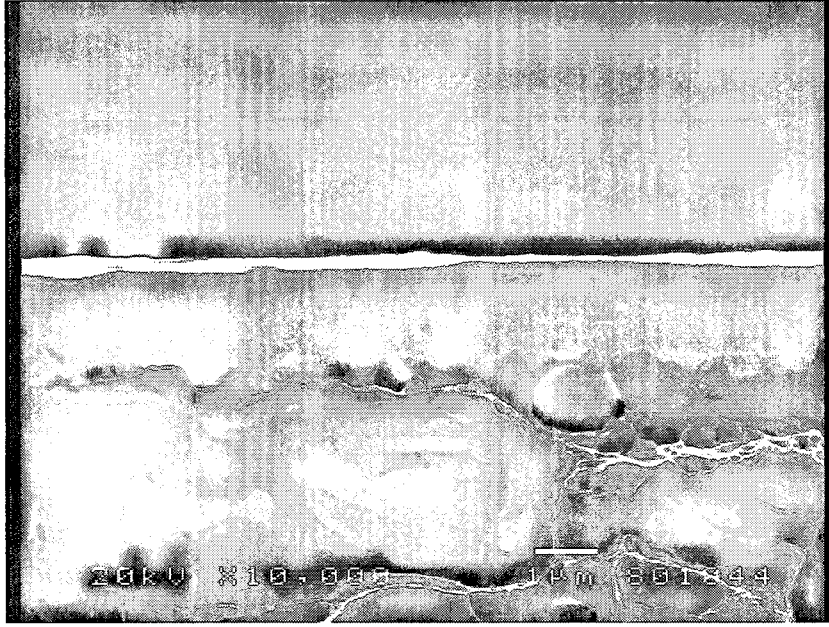


Şekil A.12. % 29.38 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (1 Pa  $N_2$  basıncı, manyetik filtresiz)



Şekil A.13. Bakır içermeyen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (0.2 Pa  $N_2$  basıncı, manyetik filtresiz)

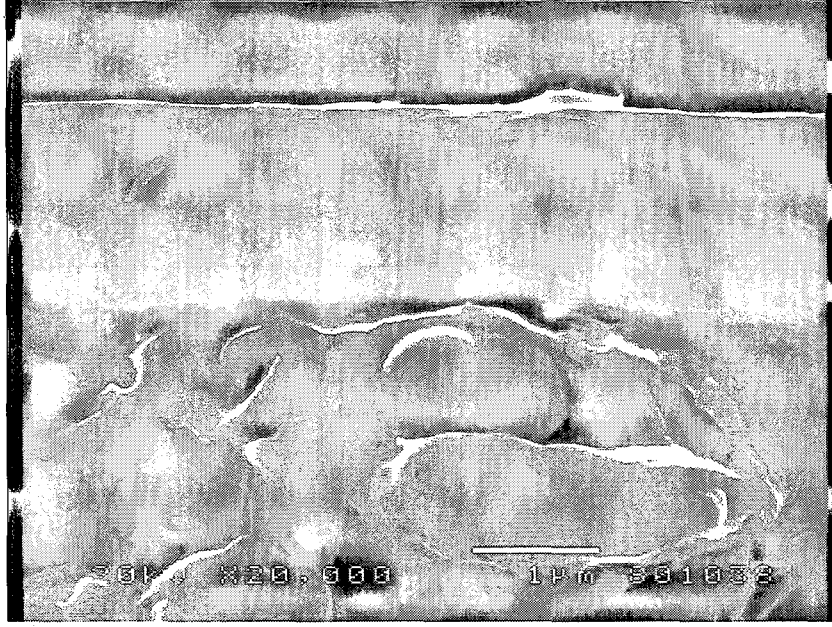




Şekil A.14. % 1.08 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)



Şekil A.15. % 1.77 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)

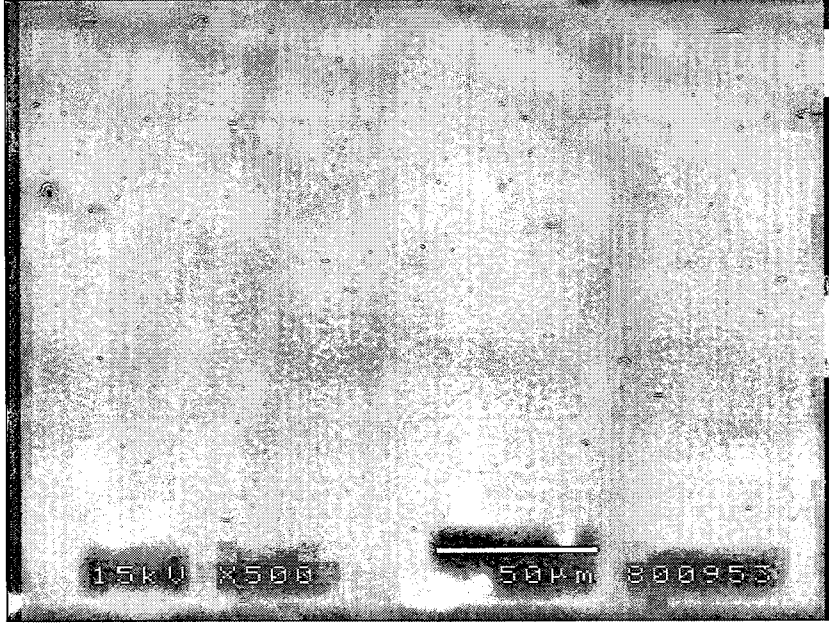


Şekil A.16. % 3.26 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)

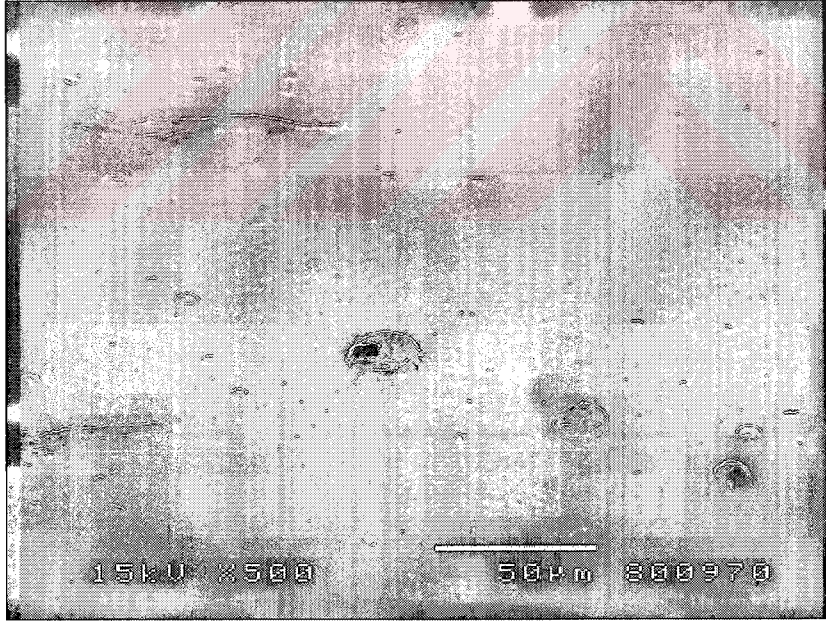


Şekil A.17. % 13.52 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasına ait kırık yüzey görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)



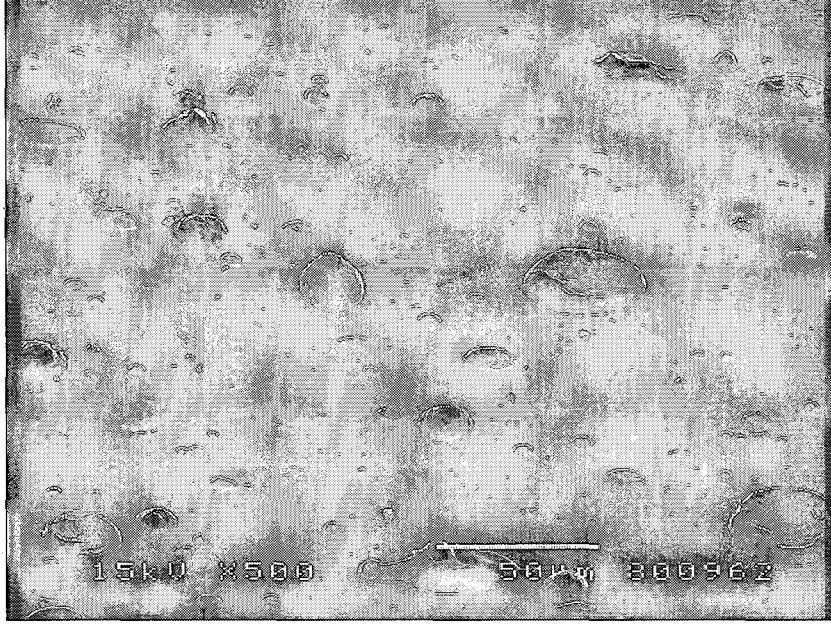


Şekil A.18. Bakır içermeyen  $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)

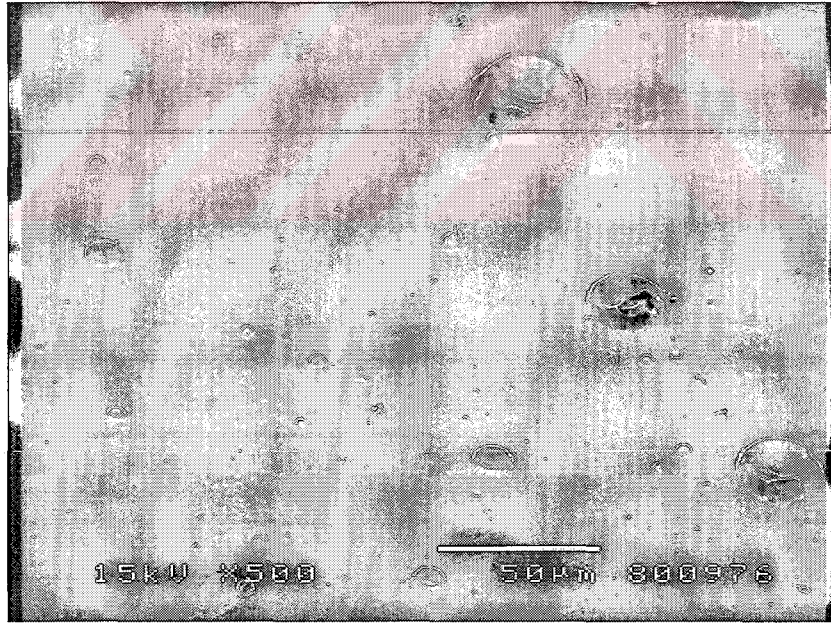


Şekil A.19. % 1.17 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)



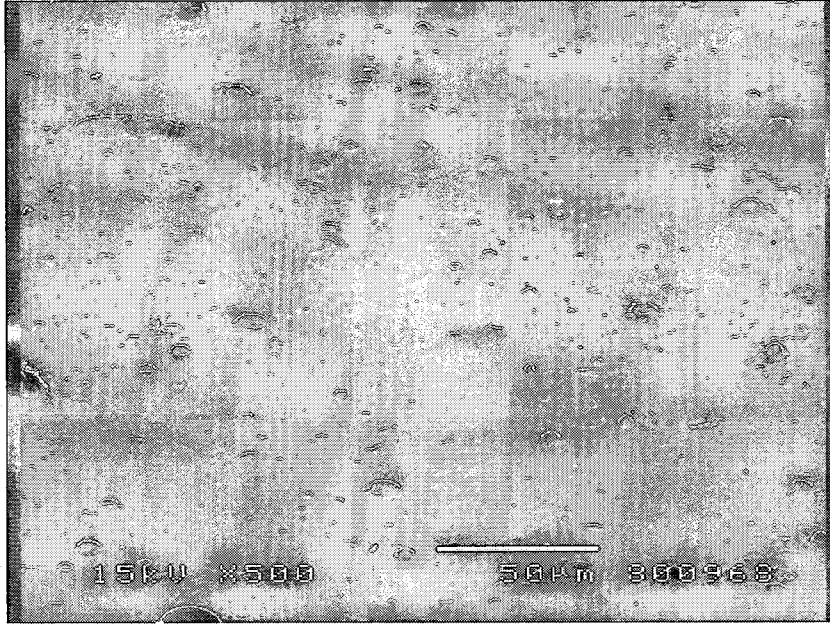


Şekil A.20. % 3.04 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)

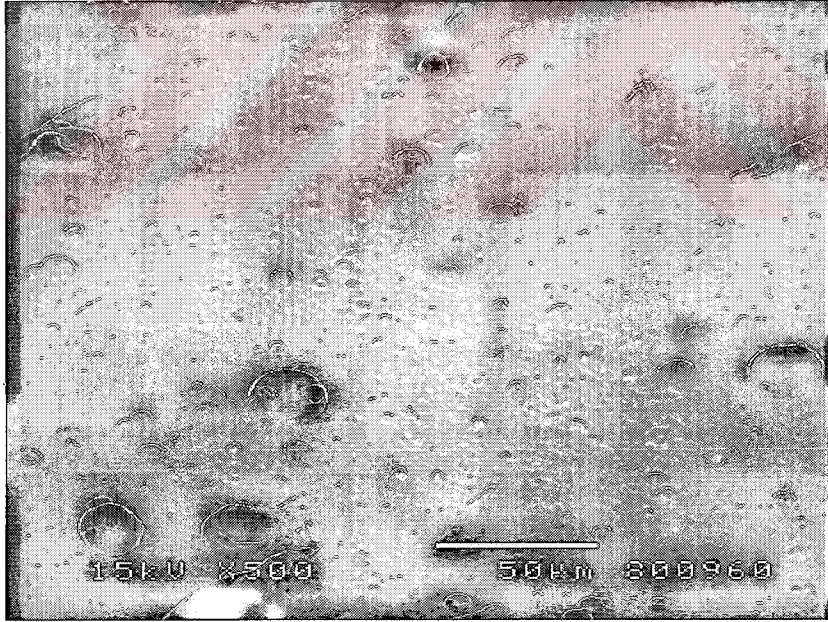


Şekil A.21. % 4.33 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)



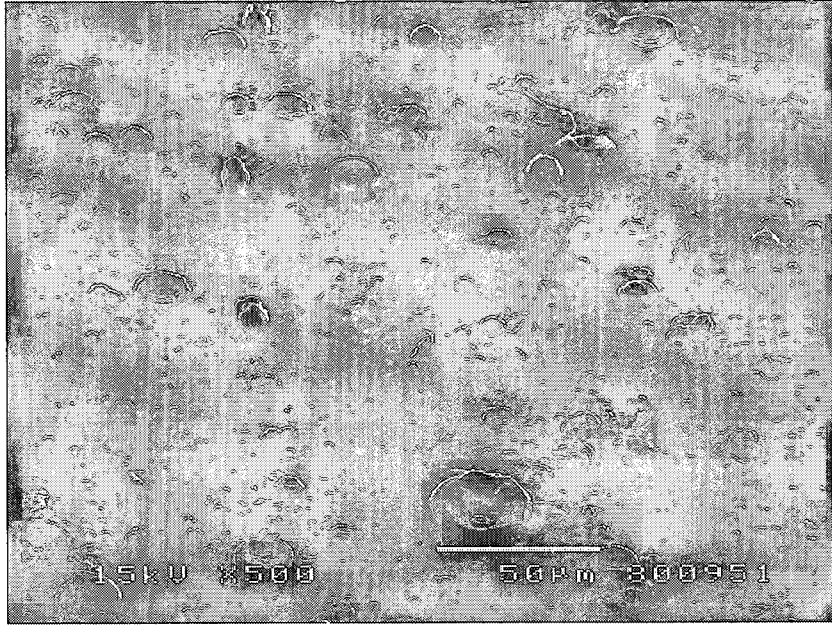


Şekil A.22. % 8.79 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)

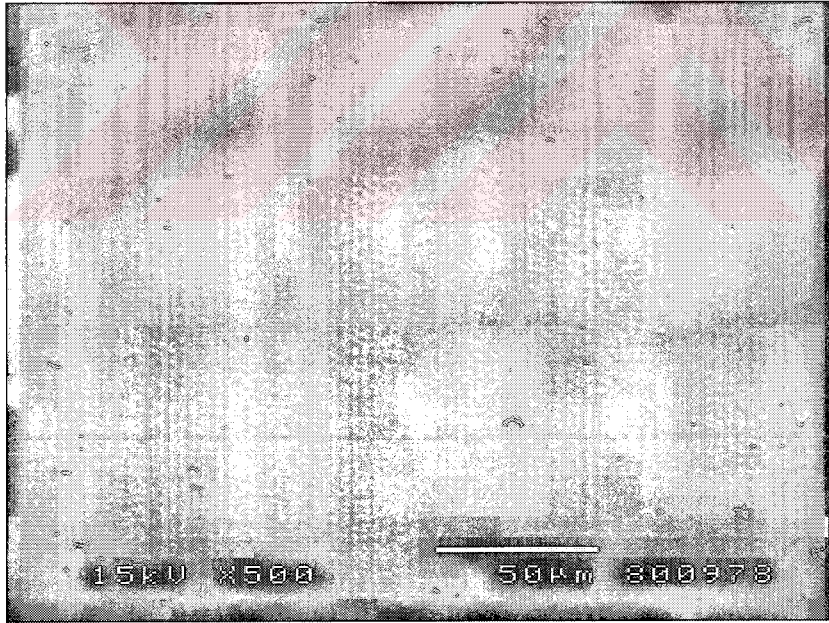


Şekil A.23. % 20.78 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)



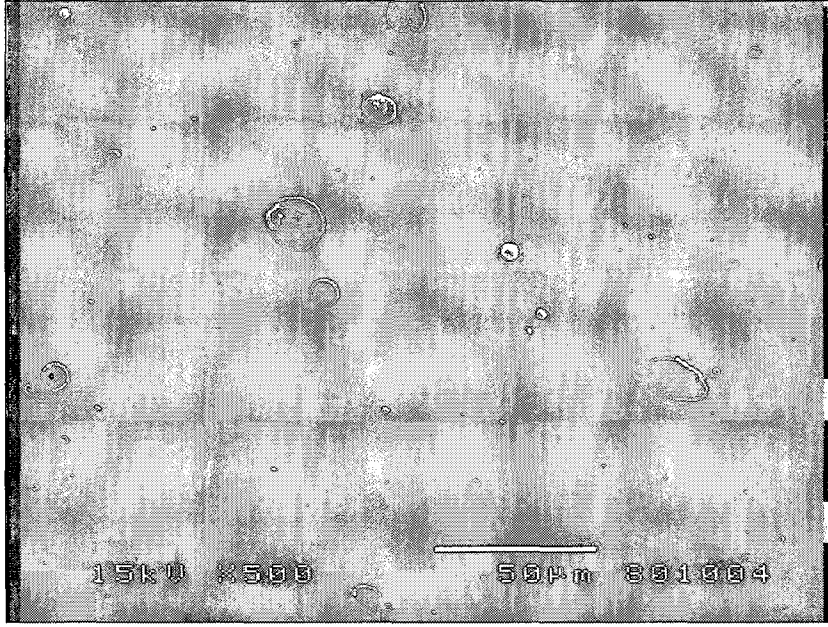


Şekil A.24. % 29.382 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)

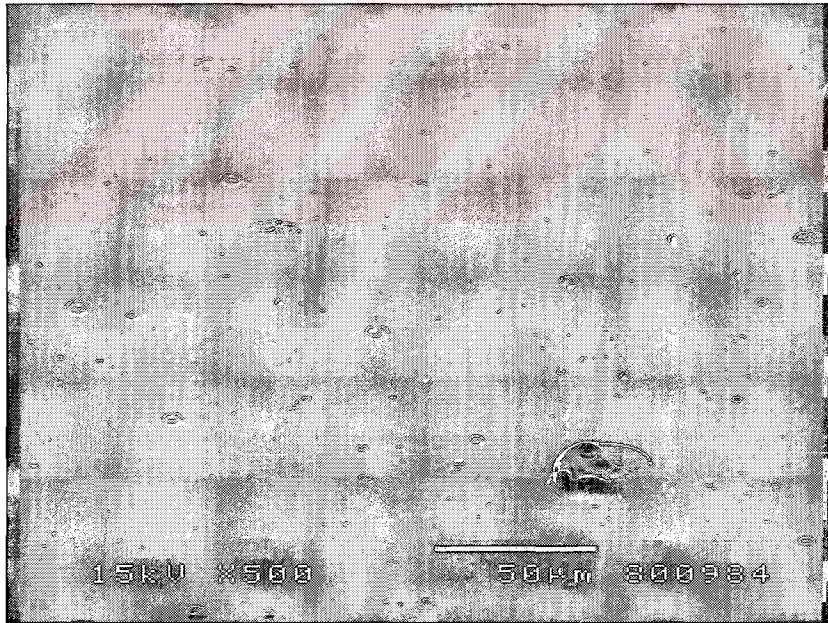


Şekil A.25. Bakır içermeyen  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)





Şekil A.26. % 1.08 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasının 0° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)

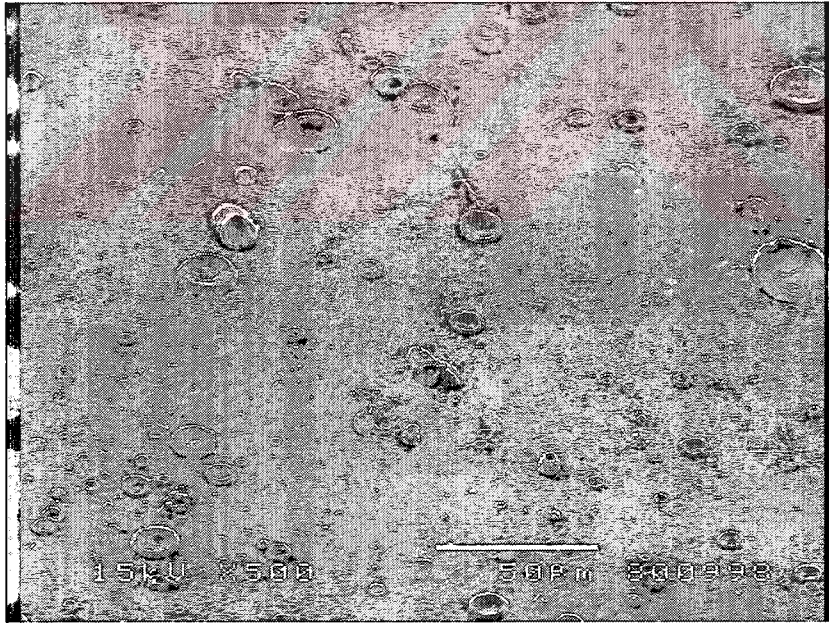


Şekil A.27. % 1.77 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)



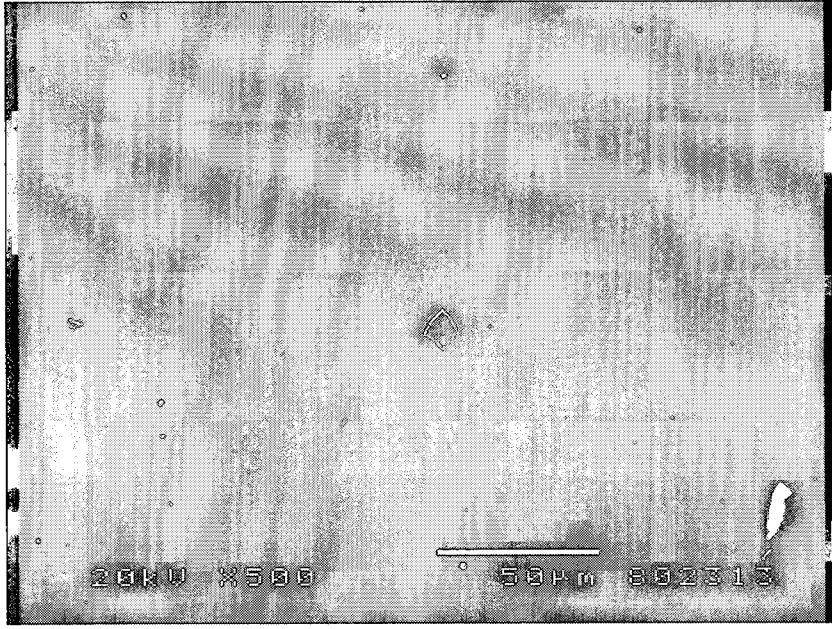


Şekil A.28. % 3.26 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)

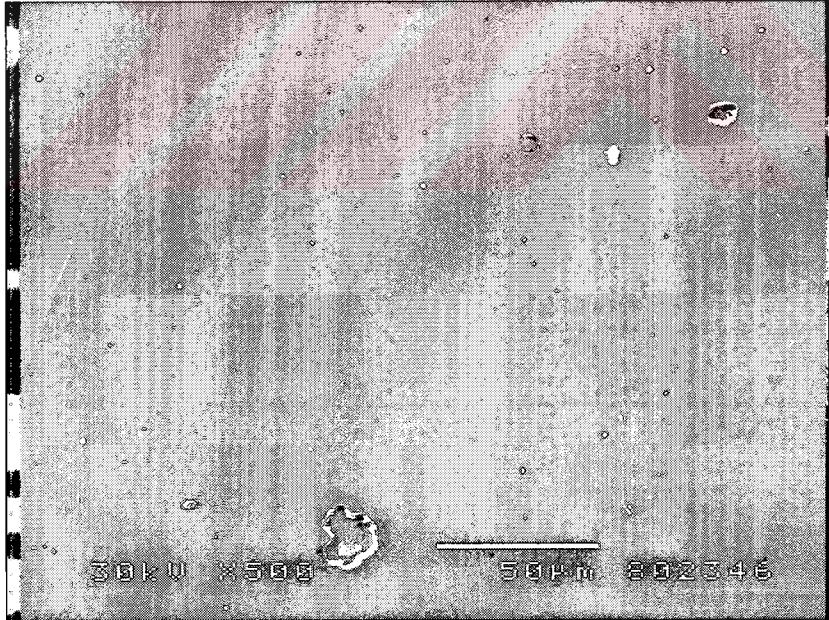


Şekil A.29. % 13.52 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasının 50° açı ile çekilmiş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı, manyetik filtresiz)



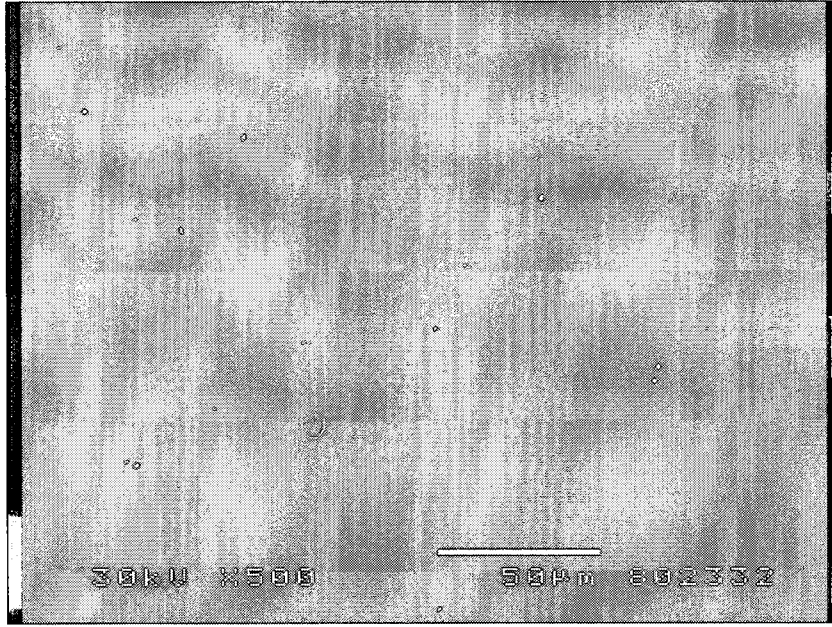


Şekil A.30. Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş % 1.6 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa  $N_2$  basıncı)

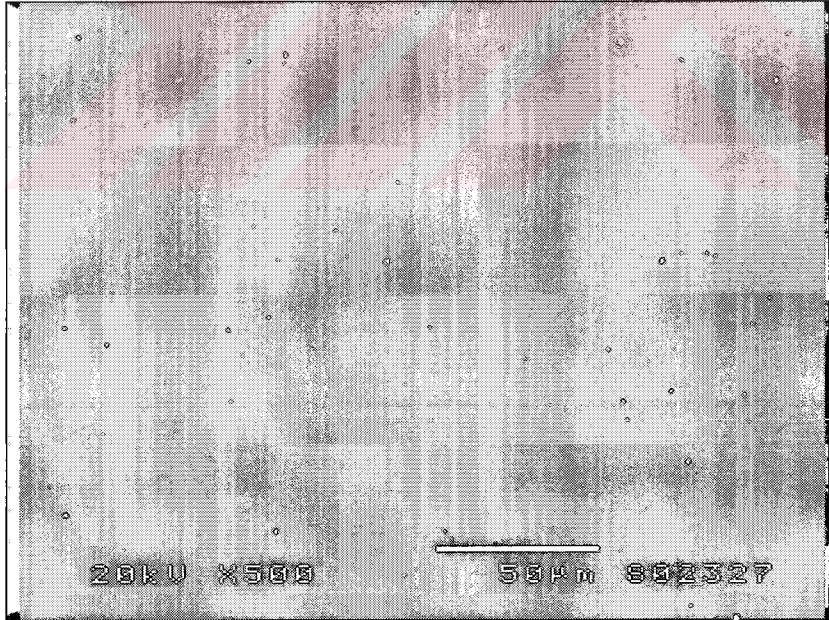


Şekil A.31. Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş % 10.8 Cu (at.) içeren  $\delta$ -MoN kaplamasına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (1 Pa  $N_2$  basıncı)





Şekil A.32. Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş % 1.2 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı)



Şekil A.33. Manyetik sıvı damlacık filtresi kullanılarak üretilmiş % 11.4 Cu (at.) içeren  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N kaplamasına ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. (0.2 Pa N<sub>2</sub> basıncı)

## Ek – B : Tablolar

Tablo B.1. 1 Pa azot basıncında yapılmış değişik oranda bakır içeren MoN kaplamalara ait x-ışınları paternlerinin Gauss simülasyonuna göre çözümlenmiş pik verileri ve Scherer formülü ile hesaplanmış tane boyutları

| Faz - (hkl)                                  | Difraksiyon Açısı (°2θ) | FWHM (°2θ) | Tane Boyutu (nm) | Pik Yüksekliği (Sayım) | Pik Alanı (Sayım.Derece) |
|----------------------------------------------|-------------------------|------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 0 (at) Cu</b>    |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                  | 32,029                  | 0,4778     | 34,6             | 111                    | 4713                     |
| δ MoN-(200)                                  | 35,736                  | 0,4804     | 34,7             | 14907                  | 464910                   |
| Mo-(110)                                     | 40,450                  | 0,0452     | 374,6            | 95                     | 392                      |
| δ MoN-(211)                                  | 50,810                  | 0,7154     | 24,6             | 80                     | 3351                     |
| δ MoN-(301)                                  | 57,370                  | 0,9624     | 18,8             | 89                     | 5037                     |
| δ MoN-(220)                                  | 64,671                  | 1,0033     | 18,7             | 109                    | 6465                     |
| δ MoN-(222)                                  | 73,613                  | 0,9592     | 20,7             | 482                    | 29035                    |
| δ MoN-(400)                                  | 76,290                  | 1,1056     | 18,3             | 180                    | 12076                    |
| δ MoN-(402)                                  | 85,052                  | 1,3702     | 15,7             | 269                    | 22749                    |
| δ MoN-(224)                                  | 100,029                 | 1,3996     | 17,7             | 228                    | 19591                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                    | 111,590                 | 2,4150     | 11,7             | 184                    | 26564                    |
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 1.17 (at) Cu</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                  | 32,056                  | 0,6206     | 26,6             | 99                     | 5718                     |
| δ MoN-(200)                                  | 35,675                  | 0,4589     | 36,4             | 15700                  | 691624                   |
| Cu-(111)                                     | 43,274                  | 0,2705     | 63,2             | 236                    | 6033                     |
| δ MoN-(202)                                  | 48,711                  | 1,3136     | 13,3             | 94                     | 11469                    |
| Cu-(200)                                     | 50,424                  | 0,2655     | 66,1             | 141                    | 3508                     |
| δ MoN-(211)                                  | 50,938                  | 1,2000     | 14,7             | 52                     | 5684                     |
| δ MoN-(301)                                  | 57,271                  | 1,0227     | 17,7             | 85                     | 8005                     |
| δ MoN-(220)                                  | 64,650                  | 1,1233     | 16,7             | 64                     | 6605                     |
| Cu-(220)                                     | 73,315                  | 0,5715     | 34,7             | 280                    | 15100                    |
| δ MoN-(222)                                  | 73,763                  | 0,9659     | 20,6             | 308                    | 28091                    |
| δ MoN-(400)                                  | 76,179                  | 1,2811     | 15,8             | 132                    | 15759                    |
| δ MoN-(402)                                  | 84,944                  | 1,3913     | 15,5             | 213                    | 27880                    |
| Cu-(220)                                     | 89,934                  | 0,4681     | 48,0             | 21                     | 829                      |
| δ MoN-(224)                                  | 99,810                  | 1,4048     | 17,6             | 237                    | 31327                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                    | 111,441                 | 2,4193     | 11,7             | 170                    | 37748                    |
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 3.04 (at) Cu</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                  | 32,076                  | 0,7923     | 20,9             | 125                    | 6090,9                   |
| δ MoN-(200)                                  | 35,752                  | 0,6091     | 27,4             | 7610                   | 296334,9                 |
| Cu-(111)                                     | 43,279                  | 0,2580     | 66,3             | 1304                   | 32101,9                  |
| δ MoN-(202)                                  | 48,674                  | 1,0674     | 16,3             | 383                    | 25660,8                  |
| Cu-(200)                                     | 50,416                  | 0,3288     | 53,4             | 602                    | 18802,3                  |
| δ MoN-(301)                                  | 57,378                  | 0,6066     | 29,9             | 28                     | 1447,8                   |
| δ MoN-(220)                                  | 64,631                  | 1,1792     | 15,9             | 349                    | 25927,6                  |
| δ MoN-(222)                                  | 73,481                  | 0,8619     | 23,0             | 464                    | 25249,4                  |
| Cu-(220)                                     | 74,132                  | 0,6468     | 30,8             | 615                    | 25161,7                  |
| δ MoN-(400)                                  | 76,065                  | 0,6113     | 33,0             | 79                     | 4403                     |
| δ MoN-(402)                                  | 85,186                  | 1,6579     | 13,0             | 110                    | 11175,6                  |
| Cu-(220)                                     | 89,982                  | 0,4516     | 49,7             | 236                    | 6686,4                   |
| Cu-(222)                                     | 95,135                  | 0,2588     | 91,0             | 111                    | 1765,6                   |
| δ MoN-(224)                                  | 99,929                  | 1,7009     | 14,5             | 225                    | 23336,8                  |
| Mo-(310)                                     | 101,231                 | 1,8889     | 13,3             | 27                     | 2909,2                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                    | 111,381                 | 3,1195     | 9,0              | 115                    | 21113                    |



Tablo B.1. (Devamı)

| Faz - (hkl)                                  | Difraksiyon Açısı (°2θ) | FWHM (°2θ) | Tane Boyutu (nm) | Pik Yüksekliği (Sayım) | Pik Alanı (Sayım.Derece) |
|----------------------------------------------|-------------------------|------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 4.33 (at) Cu</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                  | 31,706                  | 0,9707     | 17,0             | 683                    | 42095,5                  |
| δ MoN-(200)                                  | 35,820                  | 0,6181     | 27,0             | 5295                   | 209208,4                 |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                    | 36,996                  | 0,6009     | 27,9             | 142                    | 7988,9                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                    | 42,849                  | 0,2524     | 67,6             | 49                     | 752                      |
| Cu-(111)                                     | 43,301                  | 0,3837     | 44,6             | 369                    | 8936,2                   |
| δ MoN-(202)                                  | 48,698                  | 1,4294     | 12,2             | 617                    | 55123,2                  |
| Cu-(200)                                     | 50,458                  | 0,3404     | 51,6             | 126                    | 2658,2                   |
| δ MoN-(211)                                  | 50,712                  | 1,7801     | 9,9              | 53                     | 5694,7                   |
| δ MoN-(301)                                  | 57,389                  | 0,6203     | 29,2             | 30                     | 1639,4                   |
| δ MoN-(220)                                  | 64,807                  | 1,3920     | 13,5             | 159                    | 13793,9                  |
| δ MoN-(004)                                  | 66,096                  | 0,7479     | 25,3             | 64                     | 2930,9                   |
| δ MoN-(222)                                  | 73,700                  | 1,2026     | 16,5             | 268                    | 20287,8                  |
| Cu-(220)                                     | 74,228                  | 0,4910     | 40,6             | 70                     | 3138,8                   |
| δ MoN-(400)                                  | 76,330                  | 1,8333     | 11,0             | 207                    | 23705,4                  |
| δ MoN-(204)                                  | 78,072                  | 1,8398     | 11,1             | 55                     | 6032,9                   |
| δ MoN-(402)                                  | 84,957                  | 1,3573     | 15,9             | 277                    | 23698,4                  |
| δ MoN-(321)                                  | 85,989                  | 1,3771     | 15,8             | 61                     | 5111,8                   |
| Cu-(311)                                     | 89,936                  | 0,4839     | 46,4             | 26                     | 1081,2                   |
| Cu-(222)                                     | 95,131                  | 0,5205     | 45,2             | 10                     | 412                      |
| δ MoN-(224)                                  | 100,003                 | 2,0364     | 12,1             | 173                    | 22059,3                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                    | 111,408                 | 2,8935     | 9,7              | 169                    | 29554,6                  |
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 8.79 (at) Cu</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                  | 31,626                  | 1,0890     | 15,2             | 1821                   | 126116,2                 |
| δ MoN-(200)                                  | 35,921                  | 0,7593     | 22,0             | 1219                   | 58946,2                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                    | 36,410                  | 0,7634     | 21,9             | 282                    | 13416,8                  |
| Mo-(110)                                     | 40,444                  | 0,0487     | 347,7            | 90                     | 408,5                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                    | 43,209                  | 1,1487     | 14,9             | 110                    | 7721,7                   |
| Cu-(111)                                     | 43,289                  | 0,3138     | 54,5             | 915                    | 18187,6                  |
| δ MoN-(202)                                  | 48,709                  | 1,2300     | 14,2             | 1794                   | 140320,3                 |
| Cu-(200)                                     | 50,462                  | 0,3903     | 45,0             | 288                    | 7013,9                   |
| δ MoN-(220)                                  | 65,054                  | 1,5789     | 11,9             | 147                    | 14276,6                  |
| δ MoN-(004)                                  | 65,970                  | 1,5781     | 12,0             | 104                    | 9930,6                   |
| δ MoN-(222)                                  | 73,690                  | 1,3761     | 14,4             | 49                     | 3908,5                   |
| Cu-(220)                                     | 74,136                  | 1,0072     | 19,8             | 153                    | 14250,3                  |
| δ MoN-(204)                                  | 77,372                  | 2,9155     | 7,0              | 202                    | 35854,4                  |
| δ MoN-(402)                                  | 85,520                  | 1,8849     | 11,5             | 135                    | 15637,7                  |
| Cu-(311)                                     | 89,938                  | 0,7121     | 31,5             | 66                     | 2803,6                   |
| Cu-(222)                                     | 95,032                  | 0,8239     | 28,6             | 24                     | 1625                     |
| γ MoN-(224)                                  | 100,314                 | 2,7327     | 9,1              | 78                     | 12756                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                    | 111,398                 | 3,2335     | 8,7              | 105                    | 20641,2                  |

Tablo B.1. (Devamı)

| Faz - (hkl)                                                                              | Difraksiyon Açısı (°2θ) | FWHM (°2θ) | Tane Boyutu (nm) | Pik Yüksekliği (Sayım) | Pik Alanı (Sayım.Derece) |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 20.78 (at) Cu</b>                                            |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                                                              | 31,680                  | 1,5710     | 10,5             | 793                    | 78607,7                  |
| δ MoN-(200)                                                                              | 35,951                  | 1,2136     | 13,8             | 970                    | 73948,7                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                                                                | 36,686                  | 1,9288     | 8,7              | 388                    | 45190,4                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                                                                | 43,193                  | 1,4978     | 11,4             | 485                    | 44450                    |
| Cu-(111)                                                                                 | 43,301                  | 0,4977     | 34,3             | 229                    | 10359,8                  |
| δ MoN-(202)                                                                              | 48,681                  | 1,8535     | 9,4              | 692                    | 80625,1                  |
| Cu-(200)                                                                                 | 50,413                  | 0,8089     | 21,7             | 169                    | 8183,3                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                                                                | 62,478                  | 2,7039     | 6,9              | 48                     | 10485,3                  |
| δ MoN-(220)                                                                              | 64,683                  | 1,4686     | 12,8             | 76                     | 6292,4                   |
| δ MoN-(004)                                                                              | 65,430                  | 2,1129     | 8,9              | 57                     | 9961,3                   |
| δ MoN-(222)                                                                              | 74,031                  | 1,4920     | 13,3             | 94                     | 12058,2                  |
| Cu-(220)                                                                                 | 74,275                  | 0,5671     | 35,1             | 12                     | 416,5                    |
| δ MoN-(204)                                                                              | 76,680                  | 4,5945     | 4,4              | 148                    | 39023                    |
| δ MoN-(402)                                                                              | 85,410                  | 2,2681     | 9,5              | 37                     | 6425,7                   |
| Cu-(311)                                                                                 | 89,745                  | 1,6244     | 13,8             | 26                     | 2837,9                   |
| Cu-(222)                                                                                 | 95,028                  | 0,5323     | 44,2             | 14                     | 461,6                    |
| δ MoN-(224)                                                                              | 100,349                 | 3,4343     | 7,2              | 18                     | 3788                     |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                                                                | 110,964                 | 3,4012     | 8,2              | 42                     | 11226,3                  |
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 29.38 (at) Cu</b>                                            |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                                                              | 31,670                  | 1,4448     | 11,4             | 1292                   | 118193,5                 |
| δ MoN-(200)                                                                              | 36,197                  | 1,4266     | 11,7             | 688                    | 61767,8                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                                                                | 37,370                  | 1,2701     | 13,2             | 44                     | 4766,6                   |
| Mo-(110)                                                                                 | 40,540                  | 0,2672     | 63,4             | 29                     | 651,6                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                                                                | 43,143                  | 1,2032     | 14,2             | 570                    | 42835,5                  |
| Cu-(111)                                                                                 | 43,335                  | 0,3917     | 43,6             | 1115                   | 27694,1                  |
| δ MoN-(202)                                                                              | 48,760                  | 1,7489     | 10,0             | 721                    | 77281,8                  |
| Cu-(200)                                                                                 | 50,470                  | 0,4631     | 37,9             | 596                    | 17387,8                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                                                                | 62,062                  | 2,3714     | 7,8              | 21                     | 4001,7                   |
| δ MoN-(220)                                                                              | 65,230                  | 2,2072     | 8,5              | 124                    | 16708,2                  |
| δ MoN-(222)                                                                              | 73,791                  | 1,5908     | 12,5             | 45                     | 4122,1                   |
| Cu-(220)                                                                                 | 74,113                  | 0,8351     | 23,8             | 166                    | 12760,5                  |
| δ MoN-(204)                                                                              | 77,031                  | 3,5507     | 5,7              | 151                    | 32817,8                  |
| δ MoN-(402)                                                                              | 85,550                  | 1,4353     | 15,1             | 28                     | 3278,6                   |
| Cu-(311)                                                                                 | 89,957                  | 0,7429     | 30,2             | 150                    | 6830,7                   |
| Cu-(222)                                                                                 | 95,104                  | 0,3074     | 76,6             | 58                     | 1589,4                   |
| δ MoN-(224)                                                                              | 99,926                  | 1,9380     | 12,7             | 21                     | 3232                     |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                                                                | 110,769                 | 3,9176     | 7,1              | 47                     | 15753,6                  |
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 1.6 (at) Cu (Manyetik Sıvı Damlacık Filtresi kullanıldı)</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                                                              | 31,749                  | 1,7011     | 9,7              | 81                     | 12534                    |
| δ MoN-(200)                                                                              | 35,686                  | 0,4969     | 33,6             | 17536                  | 557699                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                                                                | 36,693                  | 1,2911     | 13,0             | 295                    | 35996                    |
| δ MoN-(301)                                                                              | 57,310                  | 0,6626     | 27,3             | 80                     | 3235                     |
| δ MoN-(220)                                                                              | 64,613                  | 0,7986     | 23,5             | 181                    | 9034                     |
| δ MoN-(222)                                                                              | 73,605                  | 1,0770     | 18,4             | 745                    | 50964                    |
| δ MoN-(400)                                                                              | 76,186                  | 1,4843     | 13,6             | 184                    | 17082                    |
| δ MoN-(402)                                                                              | 85,023                  | 1,5259     | 14,1             | 246                    | 23625                    |
| δ MoN-(224)                                                                              | 100,052                 | 1,6022     | 15,4             | 319                    | 32197                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                                                                | 111,510                 | 2,6693     | 10,6             | 209                    | 34082                    |

Tablo B.1. (Devamı)

| Faz - (hkl)                                                                               | Difraksiyon Açısı (°2θ) | FWHM (°2θ) | Tane Boyutu (nm) | Pik Yüksekliği (Sayım) | Pik Alanı (Sayım.Derece) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 5.3 (at) Cu (Manyetik Sıvı Damlacık Filtresi kullanıldı)</b>  |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                                                               | 31,729                  | 1,6166     | 10,2             | 118                    | 11768,9                  |
| δ MoN-(200)                                                                               | 35,898                  | 0,7324     | 22,8             | 1923                   | 89781,9                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                                                                 | 36,474                  | 1,2876     | 13,0             | 189                    | 22865,2                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                                                                 | 43,305                  | 1,7066     | 10,0             | 103                    | 10669                    |
| δ MoN-(202)                                                                               | 48,771                  | 1,8305     | 9,5              | 238                    | 27342,9                  |
| δ MoN-(220)                                                                               | 64,720                  | 2,5768     | 7,3              | 49                     | 11383,3                  |
| δ MoN-(222)                                                                               | 73,971                  | 1,5512     | 12,8             | 112                    | 10759,8                  |
| δ MoN-(400)                                                                               | 76,546                  | 2,5757     | 7,9              | 41                     | 9334,7                   |
| δ MoN-(402)                                                                               | 85,232                  | 1,7932     | 12,0             | 62                     | 6709,3                   |
| δ MoN-(224)                                                                               | 100,059                 | 2,0195     | 12,2             | 62                     | 7598,5                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                                                                 | 111,385                 | 3,3093     | 8,5              | 52                     | 10336,5                  |
| <b>PN<sub>2</sub> = 1 Pa, % 10.8 (at) Cu (Manyetik Sıvı Damlacık Filtresi kullanıldı)</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| δ MoN-(002)                                                                               | 31,829                  | 1,8086     | 9,1              | 151                    | 16900,8                  |
| δ MoN-(200)                                                                               | 36,005                  | 1,1878     | 14,1             | 713                    | 53622,6                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                                                                 | 36,970                  | 1,7711     | 9,5              | 182                    | 20072,5                  |
| Mo-(110)                                                                                  | 40,430                  | 0,3100     | 54,6             | 21                     | 560,8                    |
| Cu-(111)                                                                                  | 43,051                  | 3,1986     | 5,3              | 61                     | 17505,3                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                                                                 | 43,265                  | 1,3655     | 12,5             | 196                    | 16714,3                  |
| δ MoN-(202)                                                                               | 48,632                  | 1,9393     | 9,0              | 310                    | 37717,3                  |
| Cu-(200)                                                                                  | 49,831                  | 3,9095     | 4,5              | 35                     | 11869,5                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                                                                 | 62,028                  | 3,5857     | 5,2              | 22                     | 6677,1                   |
| δ MoN-(220)                                                                               | 64,867                  | 2,6974     | 7,0              | 77                     | 12653,6                  |
| δ MoN-(222)                                                                               | 74,295                  | 2,1220     | 9,4              | 78                     | 10100,2                  |
| δ MoN-(400)                                                                               | 76,981                  | 3,5758     | 5,7              | 49                     | 15119                    |
| δ MoN-(402)                                                                               | 85,188                  | 2,2264     | 9,7              | 22                     | 4002,9                   |
| Cu-(311)                                                                                  | 89,240                  | 3,8580     | 5,8              | 8                      | 2092,5                   |
| δ MoN-(224)                                                                               | 100,434                 | 2,9320     | 8,5              | 12                     | 2774,4                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                                                                 | 110,898                 | 3,4848     | 8,0              | 26                     | 7613,6                   |

Tablo B.2. 0.2 Pa azot basıncında yapılmış değişik oranda bakır içeren MoN kaplamalara ait x-ışınları paternlerinin Gauss simülasyonuna göre çözümlenmiş pik verileri ve Scherer formülü ile hesaplanmış tane boyutları.

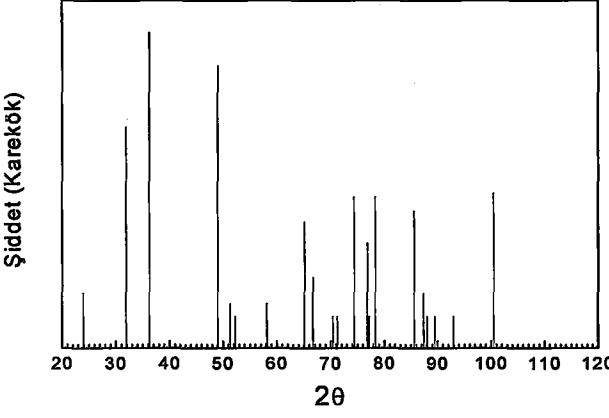
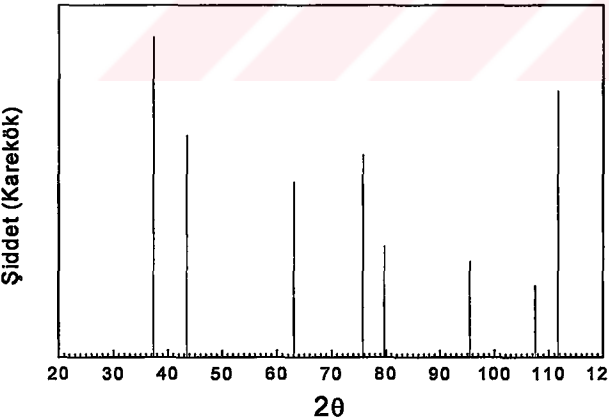
| Faz - (hkl)                                    | Difraksiyon Açısı (°2θ) | FWHM (°2θ) | Tane Boyutu (nm) | Pik Yüksekliği (Sayım) | Pik Alanı (Sayım.Derece) |
|------------------------------------------------|-------------------------|------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| <b>PN<sub>2</sub> = 0.2 Pa, % 0 (at) Cu</b>    |                         |            |                  |                        |                          |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                      | 37,090                  | 1,7859     | 9,4              | 108                    | 18034,9                  |
| Mo-(110)                                       | 40,421                  | 0,7444     | 22,7             | 30                     | 2043,5                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                      | 43,150                  | 1,1611     | 14,7             | 2649                   | 196524,9                 |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                      | 62,774                  | 1,9117     | 9,7              | 353                    | 42602,2                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(311)                      | 75,466                  | 2,0133     | 10,0             | 239                    | 30383                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(222)                      | 79,406                  | 2,4250     | 8,5              | 173                    | 26333,3                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(331)                      | 107,689                 | 3,3911     | 7,9              | 100                    | 21203,3                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                      | 111,576                 | 3,5744     | 7,9              | 43                     | 14125,9                  |
| <b>PN<sub>2</sub> = 0.2 Pa, % 1.08 (at) Cu</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                      | 36,970                  | 2,2355     | 7,5              | 184                    | 25572                    |
| Mo-(110)                                       | 40,423                  | 0,2408     | 70,3             | 40                     | 862,03                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                      | 43,070                  | 1,4705     | 11,6             | 45                     | 5899,82                  |
| Cu-(111)                                       | 43,311                  | 0,3401     | 50,3             | 290                    | 6214,98                  |
| Cu-(200)                                       | 50,469                  | 0,3064     | 57,3             | 77                     | 1443,71                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                      | 63,583                  | 2,6682     | 7,0              | 57                     | 9135,68                  |
| Cu-(220)                                       | 74,081                  | 0,2854     | 69,7             | 55                     | 1421,55                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(311)                      | 75,371                  | 2,9740     | 6,8              | 38                     | 10024,8                  |
| Cu-(311)                                       | 89,968                  | 0,5921     | 37,9             | 39                     | 1370,82                  |
| Cu-(222)                                       | 95,126                  | 0,3136     | 75,1             | 15                     | 405,73                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(331)                      | 107,807                 | 3,4436     | 7,8              | 161                    | 33827,53                 |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                      | 112,190                 | 2,9466     | 9,7              | 46                     | 8128,46                  |
| <b>PN<sub>2</sub> = 0.2 Pa, % 1.77 (at) Cu</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                      | 36,773                  | 2,5074     | 6,7              | 158                    | 24259,87                 |
| Mo-(110)                                       | 40,454                  | 0,2761     | 61,3             | 88                     | 1506,86                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                      | 42,949                  | 1,3348     | 12,8             | 56                     | 6764,34                  |
| Cu-(111)                                       | 43,314                  | 0,3758     | 45,5             | 242                    | 5731,26                  |
| Cu-(200)                                       | 50,428                  | 0,3079     | 57,0             | 57                     | 1077,23                  |
| Mo-(200)                                       | 58,582                  | 0,2617     | 69,6             | 12                     | 266,32                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                      | 63,671                  | 2,8588     | 6,5              | 42                     | 7164,41                  |
| Cu-(220)                                       | 74,116                  | 0,4440     | 44,8             | 38                     | 1532,24                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(311)                      | 75,464                  | 2,9897     | 6,7              | 32                     | 8352,29                  |
| Cu-(311)                                       | 89,931                  | 0,3608     | 62,2             | 35                     | 743,38                   |
| Cu-(222)                                       | 94,975                  | 0,2854     | 82,4             | 13                     | 304,87                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(331)                      | 107,502                 | 3,6009     | 7,5              | 150                    | 33658,05                 |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                      | 111,767                 | 2,7392     | 10,3             | 22                     | 5085,28                  |
| <b>PN<sub>2</sub> = 0.2 Pa, % 3.26 (at) Cu</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                      | 37,272                  | 1,7000     | 9,9              | 1121                   | 120977,8                 |
| Mo-(110)                                       | 40,429                  | 0,4162     | 40,7             | 73                     | 2770,7                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                      | 43,064                  | 1,6535     | 10,3             | 1015                   | 158859,5                 |
| Cu-(111)                                       | 43,304                  | 0,3410     | 50,1             | 2258                   | 49065,1                  |
| Cu-(200)                                       | 50,450                  | 0,3463     | 50,7             | 820                    | 18000,2                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                      | 62,967                  | 2,1963     | 8,5              | 396                    | 54673,4                  |
| Cu-(220)                                       | 74,163                  | 0,5399     | 36,9             | 261                    | 8814,1                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(311)                      | 75,664                  | 1,9580     | 10,3             | 235                    | 28726,2                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(222)                      | 79,668                  | 2,9007     | 7,1              | 104                    | 18422,6                  |
| Cu-(311)                                       | 89,972                  | 0,4837     | 46,4             | 211                    | 6365,3                   |
| Cu-(222)                                       | 95,170                  | 0,5264     | 44,7             | 74                     | 2353,4                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(331)                      | 107,448                 | 2,2762     | 11,8             | 40                     | 7884,9                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                      | 110,789                 | 4,7500     | 5,9              | 50                     | 20916,1                  |

Tablo B.2. (Devamı)

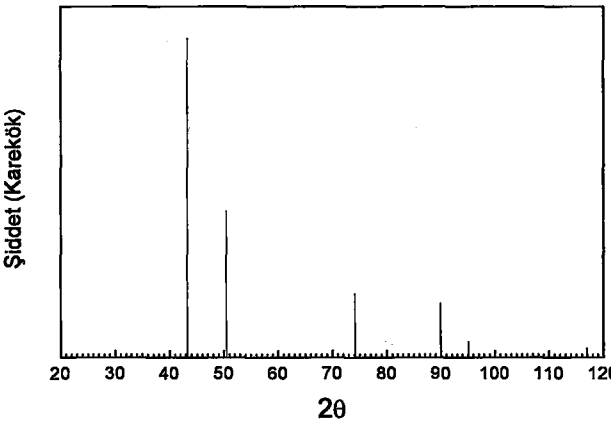
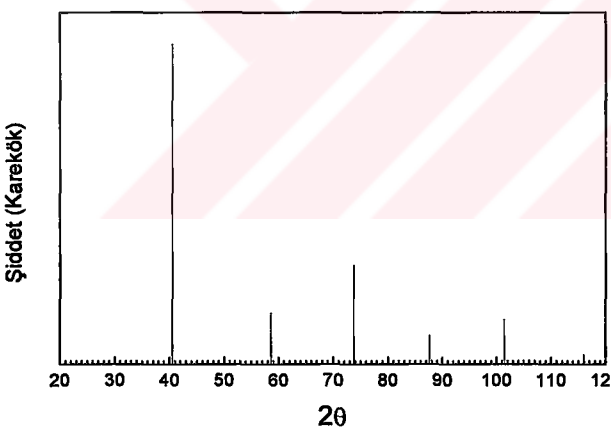
| Faz - (hkl)                                                                                 | Difraksiyon Açısı (°2θ) | FWHM (°2θ) | Tane Boyutu (nm) | Pik Yüksekliği (Sayım) | Pik Alanı (Sayım.Derece) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| <b>PN<sub>2</sub> = 0.2 Pa, % 13.52 (at) Cu</b>                                             |                         |            |                  |                        |                          |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                                                                   | 37,083                  | 1,8790     | 8,9              | 667                    | 78596,1                  |
| Mo-(110)                                                                                    | 40,459                  | 0,5000     | 33,9             | 62                     | 2756,2                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                                                                   | 43,046                  | 1,5403     | 11,1             | 1478                   | 216414,1                 |
| Cu-(111)                                                                                    | 43,323                  | 0,3249     | 52,6             | 1354                   | 27919,2                  |
| Cu-(200)                                                                                    | 50,481                  | 0,3696     | 47,5             | 547                    | 12745,2                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                                                                   | 62,814                  | 2,2682     | 8,2              | 129                    | 17840,3                  |
| Cu-(220)                                                                                    | 74,095                  | 0,2984     | 66,7             | 164                    | 4509                     |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(311)                                                                   | 75,378                  | 2,4662     | 8,1              | 342                    | 52628,5                  |
| Cu-(311)                                                                                    | 89,988                  | 0,5706     | 39,4             | 119                    | 4135,6                   |
| Cu-(222)                                                                                    | 95,100                  | 0,5120     | 46,0             | 21                     | 831,4                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(331)                                                                   | 107,651                 | 3,5252     | 7,6              | 81                     | 25657,1                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                                                                   | 111,472                 | 3,3153     | 8,5              | 33                     | 9041,7                   |
| <b>PN<sub>2</sub> = 0.2 Pa, % 4.4 (at) Cu (Manyetik Sıvı Damlacık Filtresi kullanıldı)</b>  |                         |            |                  |                        |                          |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                                                                   | 37,243                  | 2,1990     | 7,6              | 283                    | 39189,4                  |
| Mo-(110)                                                                                    | 40,349                  | 0,3290     | 51,4             | 85                     | 2581,4                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                                                                   | 43,013                  | 1,5252     | 11,2             | 1467                   | 213923                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                                                                   | 62,916                  | 2,0688     | 9,0              | 71                     | 9038,9                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(311)                                                                   | 75,420                  | 2,3468     | 8,6              | 334                    | 49241,3                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(222)                                                                   | 79,470                  | 1,9861     | 10,4             | 30                     | 3508,8                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(331)                                                                   | 107,493                 | 3,2895     | 8,2              | 126                    | 38788,4                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                                                                   | 111,089                 | 2,9916     | 9,4              | 31                     | 8273,2                   |
| <b>PN<sub>2</sub> = 0.2 Pa, % 5.7 (at) Cu (Manyetik Sıvı Damlacık Filtresi kullanıldı)</b>  |                         |            |                  |                        |                          |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                                                                   | 37,264                  | 2,2750     | 7,4              | 172                    | 36638,3                  |
| Mo-(110)                                                                                    | 40,547                  | 0,2402     | 70,5             | 73                     | 1609,8                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                                                                   | 43,034                  | 1,5463     | 11,0             | 1636                   | 241814,3                 |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                                                                   | 62,959                  | 2,0737     | 9,0              | 57                     | 7187,6                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(311)                                                                   | 75,394                  | 2,3509     | 8,5              | 294                    | 65041,2                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(331)                                                                   | 107,889                 | 3,2265     | 8,4              | 184                    | 37114                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                                                                   | 111,155                 | 1,5424     | 18,2             | 31                     | 4181                     |
| <b>PN<sub>2</sub> = 0.2 Pa, % 11.4 (at) Cu (Manyetik Sıvı Damlacık Filtresi kullanıldı)</b> |                         |            |                  |                        |                          |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(111)                                                                   | 37,047                  | 1,7796     | 9,4              | 1180                   | 133503,9                 |
| Cu-(111)                                                                                    | 42,960                  | 5,9009     | 2,9              | 185                    | 102127,7                 |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(200)                                                                   | 43,038                  | 1,5191     | 11,2             | 3100                   | 450805,6                 |
| Cu-(200)                                                                                    | 50,029                  | 2,0634     | 8,5              | 37                     | 6797,3                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(220)                                                                   | 62,759                  | 2,5316     | 7,4              | 172                    | 27042,3                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(311)                                                                   | 75,396                  | 2,5272     | 7,9              | 371                    | 58678,3                  |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(222)                                                                   | 79,030                  | 2,7231     | 7,6              | 34                     | 8027,9                   |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(331)                                                                   | 107,773                 | 3,9241     | 6,9              | 72                     | 25911                    |
| γ Mo <sub>2</sub> N-(420)                                                                   | 111,527                 | 4,3804     | 6,4              | 50                     | 19528,4                  |



Tablo B.3. Hegzagonal  $\delta$ -MoN, kübik  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N, kübik Mo ve kübik Cu' a ait Cu-k $\alpha$  ışınımlarıyla elde edilmiş standart x JCPDS-ICDD PDF-2 ışını paterni verileri.

| Kart No: 25-1367                                                                    |  | Cu-k $\alpha$ ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )            | 2 $\theta$ | Şiddet | h k l |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------------------------------------------|------------|--------|-------|
| <b><math>\delta</math> - MoN</b>                                                    |  |                                                              |            |        |       |
| <u>Hegzagonal</u>                                                                   |  | $a = 5.725 \text{ \AA}, c = 5.608 \text{ \AA}, c/a = 0.9796$ |            |        |       |
|    |  |                                                              | 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 |
| Kart No: 25-1366                                                                    |  | Cu-k $\alpha$ ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )            | 2 $\theta$ | Şiddet | h k l |
| <b><math>\gamma</math> - Mo<sub>2</sub>N</b>                                        |  |                                                              |            |        |       |
| <u>Kübik</u>                                                                        |  | $a = 4.163 \text{ \AA}$                                      |            |        |       |
|  |  |                                                              | 37.376     | 100    | 1 1 1 |
|                                                                                     |  |                                                              | 43.450     | 48     | 2 0 0 |
|                                                                                     |  |                                                              | 63.106     | 30     | 2 2 0 |
|                                                                                     |  |                                                              | 75.725     | 40     | 3 1 1 |
|                                                                                     |  |                                                              | 79.708     | 12     | 2 2 2 |
|                                                                                     |  |                                                              | 95.453     | 9      | 4 0 0 |
|                                                                                     |  |                                                              | 107.525    | 5      | 3 3 1 |
|                                                                                     |  |                                                              | 111.659    | 69     | 4 2 0 |

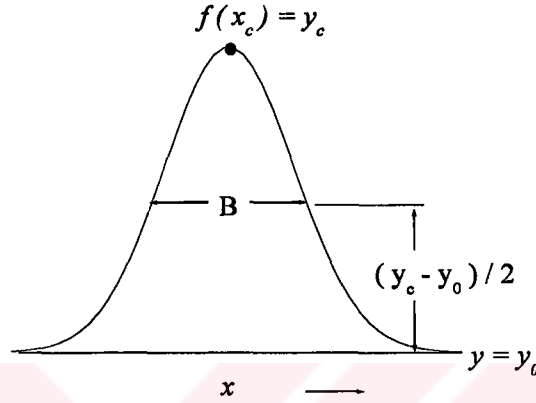
Tablo B.3. (Devamı)

| <div>Kart No: 04-0836</div> <div>Cu</div> <div>Cu-<math>\alpha</math> (<math>\lambda = 1.54056 \text{ \AA}</math>)</div> <div>Kübik</div> <div><math>a = 3.6150 \text{ \AA}</math></div> <div></div>   | <table><tr><th>2θ</th><th>Şiddet</th><th>h k l</th></tr><tr><td>43,298</td><td>100</td><td>1 1 1</td></tr><tr><td>50,434</td><td>46</td><td>2 0 0</td></tr><tr><td>74,133</td><td>20</td><td>2 2 0</td></tr><tr><td>89,934</td><td>17</td><td>3 1 1</td></tr><tr><td>95,143</td><td>5</td><td>2 2 2</td></tr><tr><td>116,923</td><td>3</td><td>4 0 0</td></tr></table>                                                    | 2θ    | Şiddet | h k l | 43,298 | 100 | 1 1 1 | 50,434 | 46 | 2 0 0 | 74,133 | 20 | 2 2 0 | 89,934 | 17 | 3 1 1 | 95,143  | 5  | 2 2 2 | 116,923 | 3 | 4 0 0 |         |    |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|-------|--------|-----|-------|--------|----|-------|--------|----|-------|--------|----|-------|---------|----|-------|---------|---|-------|---------|----|-------|
| 2θ                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Şiddet                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | h k l |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 43,298                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 100                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1 1 1 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 50,434                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 46                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 2 0 0 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 74,133                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 20                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 2 2 0 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 89,934                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 17                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 3 1 1 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 95,143                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 2 2 2 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 116,923                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 4 0 0 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| <div>Kart No: 42-1120</div> <div>Mo</div> <div>Cu-<math>\alpha</math> (<math>\lambda = 1.54056 \text{ \AA}</math>)</div> <div>Kübik</div> <div><math>a = 3.1472 \text{ \AA}</math></div> <div></div> | <table><tr><th>2θ</th><th>Şiddet</th><th>h k l</th></tr><tr><td>40,516</td><td>100</td><td>1 1 0</td></tr><tr><td>58,609</td><td>16</td><td>2 0 0</td></tr><tr><td>73,684</td><td>31</td><td>2 1 1</td></tr><tr><td>87,598</td><td>9</td><td>2 2 0</td></tr><tr><td>101,413</td><td>14</td><td>3 1 0</td></tr><tr><td>115,969</td><td>3</td><td>2 2 2</td></tr><tr><td>132,647</td><td>24</td><td>3 2 1</td></tr></table> | 2θ    | Şiddet | h k l | 40,516 | 100 | 1 1 0 | 58,609 | 16 | 2 0 0 | 73,684 | 31 | 2 1 1 | 87,598 | 9  | 2 2 0 | 101,413 | 14 | 3 1 0 | 115,969 | 3 | 2 2 2 | 132,647 | 24 | 3 2 1 |
| 2θ                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Şiddet                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | h k l |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 40,516                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 100                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 1 1 0 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 58,609                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 16                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 2 0 0 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 73,684                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 31                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 2 1 1 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 87,598                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 9                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 2 2 0 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 101,413                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 3 1 0 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 115,969                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 2 2 2 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |
| 132,647                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 24                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 3 2 1 |        |       |        |     |       |        |    |       |        |    |       |        |    |       |         |    |       |         |   |       |         |    |       |

## 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.'de verilmiştir.



Şekil C.1 GAUSS Simülasyonunda kullanılan modele ait fonksiyonun grafiği

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

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.

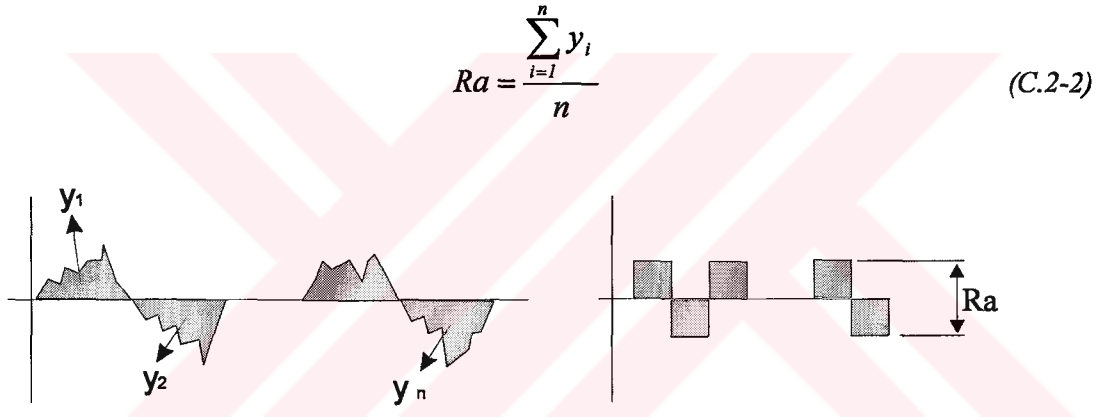
$$y_c = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \quad (C.1-3)$$

### 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.'de verilmiş olan şematik profilin  $R_a$  değeri (C.2-2) eşitliğindeki gibidir.



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

## ÖZGEÇMİŞ

O. Levent ERYILMAZ, 19 Nisan 1969 yılında Soma'da doğdu. İlk, orta ve Lise eğitimini İzmir'de tamamlamasının ardından 1987 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümüne girdi. Lisans programını 1993 yaz yarıyılında tamamladıktan sonra aynı yıl, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği anabilim dalı, Malzeme Programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı. Yüksek lisans eğitimini Şubat 1994'de tamamlayarak, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği anabilim dalı, Malzeme Programında Doktora eğitimine başladı. Mayıs 1997 tarihinde İTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak işe başladı. Mart-Ağustos 1997 tarihlerinde "NATO-TU PVD Coatings" projesi çerçevesinde kısa dönemli eğitim almak üzere Argonne Ulusal Laboratuvarı, Chicago, IL, ABD'ye gitti. Haziran-Aralık 1998 tarihlerinde yine aynı laboratuvarın davetlisi olarak Argonne Ulusal Laboratuvarı, Chicago, IL, ABD'ye giden O. Levent ERYILMAZ halen İTÜ Metalurji Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir. O. Levent ERYILMAZ' ın halen uluslararası A sınıfı dergilerde yayımlanmış 10 adet makalesi, ulusal ve çoğu uluslararası 18 adet bildirisi bulunmaktadır. O. Levent ERYILMAZ yaptığı yayınlara toplam 29 adet atıfta bulunulmuştur. Ayrıca 1997 yılında başvuru ve işlemleri halen devam eden "*Method to Produce Ultra-Low Friction Films*" isimli patent başvurusu bulunmaktadır. O. Levent ERYILMAZ' ın 1997 yılında yaptığı NFC (Near Frictionless Carbon) kaplama çalışması, 1998 yılında "*R&D 100*" ödülünü ve yine 1998 yılında "*Discovery Magazine*" dersininin açmış olduğu yarışmada da ikincilik ödülünü almıştır.