

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ANTİ-REFLEKTİF KAPLAMALARDA MEKANİK DAYANIMIN
İYİLEŞTİRİLMESİNE YÖNELİK TiO_x-ZrO_x VE NbO_x-ZrO_x SERAMİK İNCE
FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE YAPI-ÖZELLİK İLİŞKİLERİNİN İNCELENMESİ

ALPEREN SEZGİN

DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. EBRU MENŞUR

MART 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ANTİ-REFLEKTİF KAPLAMALARDA MEKANİK DAYANIMIN
İYİLEŞTİRİLMESİNE YÖNELİK TiO_x - ZrO_x VE NbO_x - ZrO_x SERAMİK İNCE
FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE YAPI-ÖZELLİK İLİŞKİLERİNİN İNCELENMESİ**

ALPEREN SEZGİN

DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. EBRU MENŞUR
II. DANIŞMAN: DR. SENİZ TÜRKÜZ

MART 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**MANUFACTURING AND INVESTIGATION OF STRUCTURE-PROPERTY
RELATIONSHIP OF $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ AND $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ CERAMIC THIN FILMS FOR
ANTI-REFLECTIVE COATING APPLICATIONS**

ALPEREN SEZGİN

A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND
ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. EBRU MENŞUR

2. ADVISOR: DR. SENİZ TÜRKÜZ

MARCH 2024

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12/02/2024 tarih ve 2024/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/03/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Alperen Sezgin'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ebru Menşur

ÜYE : Dr. Öğretim Üyesi Çınar Öncel

ÜYE : Doç. Dr. Neslihan Tamsü Selli

ÜYE : Prof. Dr. Yahya Kemal Tür

ÜYE : Dr. Öğretim Üyesi Derya Kırsever

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında literatürde ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan çok katmanlı anti-reflektif (AR) kaplamalara yönelik TiO_x ve NbO_x yüksek refraktif indeksli ince filmlere alternatif olarak bu yapılara ilave edilecek ZrO_x ile oluşan karışım oksit ince filmlerin optik, mekanik ve yapısal özelliklerinin ve ısıtma işlemiyle ilgili olarak bu özelliklerde meydana gelen değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak seramik hedef malzemelerinden magnetron sıçırma yöntemi ile TiO_x , $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$, NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin hem tek katman olarak hem de çok katmanlı AR yapılar içinde kullanıldığı örnekler hazırlanmıştır.

ZrO_x ilavesi ısıtma işlemi sonrası saf TiO_x ve saf NbO_x ince filmlere kıyasla amorf yapının korunmasına katkıda bulunmuştur. Buna bağlı olarak ısıtma işlemi sonrası refraktif indeks değişiminin de azaldığı gözlenmiştir. ZrO_x ilavesi aynı zamanda enerji bant aralığı değerlerinin artması ile birlikte ince filmlerde absorpsiyon başlangıcının daha düşük dalga boylarına kaymasını sağlayarak görünür bölgedeki absorpsiyon miktarını azaltmıştır.

Tek katman mekanik incelemelerinde ZrO_x ilavesi ile her iki malzeme için de sertlikte artış gözlenmiştir. Belirli koşullarda çizilme kritik yük değerlerinde de artış gözlenmiş ve özellikle ısıtma işlemiyle $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmde tekrarlı çizilme testlerinde kaplamanın tabaka halinde altlıktan ayrılması durumu gözlenmemiştir.

Çoklu katman yapısına sahip AR kaplamalarda TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ için mekanik ve yapısal anlamda tek katman örnekleri ile benzer özellikler tespit edilmiştir. NbO_x çok katmanlı AR örneği tek katman örneği aksine ısıtma işlemi sonrasında kristalin bir yapıda olmakla birlikte daha düşük mekanik dayanıklılık göstermiştir. $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR örneğinde ise böyle bir tespit olmaması bu manada ZrO_x ilavesinin olumlu etkisini ortaya koymuştur.

Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin saf TiO_x ve saf NbO_x ince filmlere kıyasla hem tek katman formunda hem de çok katmanlı AR yapı içerisinde, optik ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesine katkı anlamında iyi birer alternatif olarak öne sürülebileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: TiO_x , NbO_x , ZrO_x , Magnetron sıçırma, Anti-reflektif kaplamalar, İnce film.

ABSTRACT

The aim of this thesis study was to investigate the effect of additional ZrO_x content on the structural, optical and mechanical properties of TiO_x and NbO_x high index thin films for multilayer anti-reflective (AR) coatings also covering the post-heat treatment process. In this scope; single layers of TiO_x , $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$, NbO_x , $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ and multilayer AR coatings including these thin films were prepared by magnetron sputtering method.

It was seen that in ZrO_x added thin film samples, amorphous structure was preserved after heat treatment compared to pure TiO_x and NbO_x thin films. Hence the refractive index values were also remained relatively unchanged. Through the effect of band gap enlargement the ZrO_x incorporation helped the absorption edge to be shifted to shorter wavelengths which promoted less absorption in the visible spectrum.

Mechanical investigations of single layer samples showed an increase in hardness values with incorporation of ZrO_x for both materials. In some certain conditions the critical load for failure increased, especially for nano-wear tests of heat treated $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ thin film sample where no catastrophic failure was observed.

During the mechanical investigations of multilayer AR coatings TiO_x and $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ AR coatings showed almost similar behaviour by means of structural and mechanical properties with their corresponding single layer samples. On the other hand, NbO_x AR coating showed contrary results compared to single layer sample such as crystallinity and decreased mechanical durability after heat treatment. Such behaviour was not observed in $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ multilayer AR coating pointing out the positive effect of ZrO_x addition.

In general, it can be concluded that $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ and $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ thin films can be proposed as advantageous candidates compared to pure TiO_x and NbO_x thin films considering the structural, optical and mechanical properties in both single layer forms and in multilayer AR coatings.

Key Words: TiO_x , NbO_x , ZrO_x , Magnetron sputtering, Anti-reflective coatings, Thin film

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince tecrübelerini ve fikirlerini benimle paylaşan, yarattığı disiplinli ve bir o kadar da samimi çalışma ortamı içerisinde hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Ebru Menşur’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam süresince değerli önerileri için ikinci tez danışmanım Dr. Seniz Türküz ile birlikte sayın tez izleme komite üyelerim Doç. Dr. Neslihan Tamsü Selli ve Doç. Dr. Çınar Öncel’e çok teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince 100/2000 doktora programı kapsamında desteklerinden dolayı Yükseköğretim Kurulu’na teşekkür ederim.

Tez çalışmamın akademik ve iş hayatı açısından uyum içerisinde ilerleyebilmesini ve çalışma için gerekli Ar&Ge altyapısını sağlayan Şişecam’a çok teşekkür ederim. Ölçüm ve karakterizasyon aşamalarındaki katkılarından dolayı Ayşe Kanlı, Ece Kurt, Melih Üstün ve Ezgi Biçer başta olmak üzere Şişecam Bilim, Teknoloji ve Tasarım Merkezi’nde emeği geçen tüm çalışma arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez kapsamında mekanik incelemelerin Palacky Üniversitesi (Olomouc-Çekya) bünyesinde gerçekleştirilmesi için gerekli olanakları sağlayan Radim Čtvrtlík, Lukáš Václavek ve Jan Tomáščík’e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışma süresince de desteğini esirgemeyen anne ve babam Nurayan-Bilal Sezgin’e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmam süresince tarifi mümkün olmayan bir özveri ile yanımda olan, zorlandığım dönemlerde varlığıyla bana umut aşılayan canım hayat arkadaşım Cornelia Sezgin’e ne kadar teşekkür etsem azdır. Son olarak, güler yüzleri ile en büyük motivasyon kaynağım olan, biricik kızlarım Lara Marie Sezgin ve Leonie Ayda Sezgin’e çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Anti-Reflektif (AR) Kaplamalar	1
1.2. Çok Katmanlı AR Kaplamalarda Kullanılan Yüksek Refraktif İndeksli İnce Filmler	4
1.3. Tezin Amacı, İçeriği ve Tezde Kullanılan Teknikler	8
1.3.1. Tezin Amacı ve İçeriği	8
1.3.2. Tezde Kullanılan Teknikler	9
1.3.2.1. Magnetron Saçırma Metodu	9
1.3.2.2. İnce Filmlerde İndentasyon, Çizilme ve Aşınma	12
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	17
2.1. Kaplamalı Örneklerin Elde Edilmesi	17
2.1.1. TiO_x , TiO_x-ZrO_x , NbO_x ve NbO_x-ZrO_x Tek Katman İnce Film Örneklerinin Elde Edilmesi	17
2.1.2. Çok Katmanlı AR Etkiye Sahip Kaplamalı Cam Örneklerinin Elde Edilmesi	19
2.2. Kaplamalı Örneklerin Karakterizasyonu	22
2.2.1. Yapısal Özelliklerin Karakterizasyonu	22
2.2.2. Optik Özelliklerin Karakterizasyonu ve Simülasyon	23
2.2.3. Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu	26
3. DENEYSEL SONUÇLAR	29
3.1. Tek Katman Olarak Üretilen İnce Filmlerin Özellikleri	29
3.1.1. TiO_x ve TiO_x-ZrO_x İnce Filmler	29
3.1.1.1. TiO_x ve TiO_x-ZrO_x İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri	29
3.1.1.2. TiO_x ve TiO_x-ZrO_x İnce Filmlerin Optik Özellikleri	33
3.1.1.3. TiO_x ve TiO_x-ZrO_x İnce Filmlerin Mekanik Özellikleri	38
3.1.2. NbO_x ve NbO_x-ZrO_x İnce Filmler	55
3.1.2.1. NbO_x ve NbO_x-ZrO_x İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri	55
3.1.2.2. NbO_x ve NbO_x-ZrO_x İnce Filmlerin Optik Özellikleri	60
3.1.2.3. NbO_x ve NbO_x-ZrO_x İnce Filmlerin Mekanik Özellikleri	65
3.2. Çok Katmanlı Yapıya Sahip AR Kaplamalar	81
3.2.1. TiO_x ve TiO_x-ZrO_x İçerikli Çok Katmanlı Yapıya Sahip AR Kaplamalar	81
3.2.2. NbO_x ve NbO_x-ZrO_x İçerikli Çok Katmanlı Yapıya Sahip AR Kaplamalar	97

3.2.3. NbO _x Katmanı Üretilebilirlik ve Tekrarlanabilirliği	113
4. GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	115
KAYNAKLAR	120
ÖZGEÇMİŞ	128
TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR	129



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

n	: Refraktif İndeks
k	: Sönümlleme Katsayısı
S	: Rijitlik
τ	: Çizici Uç Geometrisine Bağlı Sabit
E	: Elastisite Modülü
A_c	: Temas Alanı
E_r	: Çizici Uç E Değerine Göre İndirgenmiş Elastisite Modülü
H	: Sertlik
P_{max}	: Uygulanan Maksimum Yük
W_p	: Plastik Deformasyona Bağlı Gerçekleştirilen İş
W_t	: Toplam Deformasyona Bağlı Gerçekleştirilen İş
W_e	: Elastik Deformasyona Bağlı Gerçekleştirilen İş
L_c	: Kritik yük
W	: Watt
$sccm$	: Dakika Başına Santimetre Standart Kübik
α	: Absorpsiyon Katsayısı
$h\nu$	: Gelen Foton Enerjisi
A	: Absorpsiyon Başlangıcı İle İlgili Sabit
E_g	: Enerji Bant Aralığı Değeri
R_a	: Ortalama Pürüzlülük Değeri
AE	: Akustik Emisyon
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
AR	: Anti-Reflektif
DC	: Doğrusal Akım
$GI-XRD$	: Düşük Giriş Açılı X-Işını Difraktometre
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
RF	: Radyo Frekansı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	: Ultraviyole
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1: Tek yüzey ve çift yüzey AR kaplamalı camların yansımaya (sol) ve geçirgenliğe (sağ) eğrileri.	3
Şekil 1.2: Çok katmanlı AR kaplama uygulama örnekleri: a) Otomobil vitrin camı uygulaması (Anıtkabir, Ankara). b) Vitrin camlarında kaplamasız (sağ) ve çok katmanlı AR kaplamalı (sol) cam kullanımı.	3
Şekil 1.3: Magnetron saçtırma metodunun şematik gösterimi.	10
Şekil 1.4: Geniş alana sahip (3 m x 6 m) camların magnetron saçtırma metodu kullanılarak çoklu katmanlı yapıların elde edilmesinde kullanılan bir kaplama hattı.	12
Şekil 1.5: Nano-indentasyon testi sonucu oluşan yük-yer değiştirme eğrisi (sağ) [65].	13
Şekil 1.6: Nano-indentasyon sonrasında W_p , W_e ve W_t değerleri [69].	14
Şekil 1.7: Nano-çizilme testi şematiği [70].	15
Şekil 2.1: Kaplamalı örneklerin eldesinde kullanılan Von Ardenne HISS 300 yatay kaplama cihazı.	17
Şekil 2.2: TiO_x içerikli Çok katmanlı AR yapıların modellenmesi ve deneysel kalınlıkların doğrulanmasında kullanılan optik simülasyon modeli.	20
Şekil 2.3: TiO_x-ZrO_x içerikli Çok katmanlı AR yapıların modellenmesi ve deneysel kalınlıkların doğrulanmasında kullanılan optik simülasyon modeli.	20
Şekil 2.4: NbO_x içerikli Çok katmanlı AR yapıların modellenmesi ve deneysel kalınlıkların doğrulanmasında kullanılan optik simülasyon modeli.	21
Şekil 2.5: NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR yapıların modellenmesi ve deneysel kalınlıkların doğrulanmasında kullanılan optik simülasyon modeli.	21
Şekil 2.6: TiO_x içerikli tek katmanlı ince film örneği için geçirgenlik ve yansımaya optik eğrilerine ait deneysel ve simülasyon verilerinin fit edilmesi.	24
Şekil 2.7: TiO_x-ZrO_x içerikli tek katmanlı ince film örneği için geçirgenlik ve yansımaya optik eğrilerine ait deneysel ve simülasyon verilerinin fit edilmesi.	24
Şekil 2.8: NbO_x içerikli tek katmanlı ince film örneği için geçirgenlik ve yansımaya optik eğrilerine ait deneysel ve simülasyon verilerinin fit edilmesi.	25
Şekil 2.9: NbO_x-ZrO_x içerikli tek katmanlı ince film örneği için geçirgenlik ve yansımaya optik eğrilerine ait deneysel ve simülasyon verilerinin fit edilmesi.	25
Şekil 2.10: NanoTest cihazı şematiği.	28
Şekil 3.1: Isıl işlemlili (T) ve ısılsız işlemsiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x ince film örneklerine ait XRD spektrumları.	29
Şekil 3.2: TiO_x ve TiO_x-ZrO_x ince film örneklerinin ısılsız işlem öncesi ve sonrası SEM yüzey görüntüleri.	30

Şekil 3.3:	TiO _x ve TiO _x -ZrO _x ince film örneklerinin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Ti 2p taraması, b) Zr 3d taraması.	31
Şekil 3.4:	50 saniyelik Ar ile aşındırma işlemi sonrası TiO _x ve TiO _x -ZrO _x ince film örneklerinin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Ti 2p taraması, b) Zr 3d taraması.	32
Şekil 3.5:	Isıl işlemsiz ve ısıtıl işlemlili TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin AFM yüzey görüntüleri (Mikro çatlaklar nedeni ile ısıtıl işlemlili TiO _x örneği AFM görüntüsü 5 x 5 mikronluk alandan alınmıştır.)	33
Şekil 3.6:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin geçirgenlik spektral eğrileri.	34
Şekil 3.7:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin yansıma spektral eğrileri.	35
Şekil 3.8:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin optik kayıp spektral eğrileri.	36
Şekil 3.9:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin dalgaboyuna bağılı refraktif indeks değışimi.	36
Şekil 3.10:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin bant aralığı genişliğı (E _g) değıerlerinin belirlendiğı Tauc grafiğı.	37
Şekil 3.11:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	40
Şekil 3.12:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 200 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	41
Şekil 3.13:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	42
Şekil 3.14:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	43
Şekil 3.15:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağılı AE verileri.	44
Şekil 3.16:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	45
Şekil 3.17:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağılı AE verileri.	46
Şekil 3.18:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu AE verileri ve görsel olarak tespit edilen kritik yükler.	47
Şekil 3.19:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 2,5 µm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	48
Şekil 3.20:	Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO _x ve TiO _x -ZrO _x örneklerin 2,5 µm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	49

Şekil 3.21: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağlı AE verileri.	50
Şekil 3.22: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu AE verileri ve görsel olarak tespit edilen kritik yükler.	51
Şekil 3.23: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 200 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.	52
Şekil 3.24: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 200 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	53
Şekil 3.25: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 20 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.	54
Şekil 3.26: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 20 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	55
Şekil 3.27: Isıl işlemli (T) ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerine ait XRD spektrumları.	56
Şekil 3.28: NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin ısıt işlem öncesi ve sonrası SEM yüzey görüntüleri.	57
Şekil 3.29: NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin ısıt işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Nb 3d taraması, b) Zr 3d taraması.	58
Şekil 3.30: 50 s Ar ile aşındırma işlemi sonrası NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin ısıt işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Nb 3d taraması, b) Zr 3d taraması.	58
Şekil 3.31: 50 s Ar ile aşındırma işlemi sonrası NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin ısıt işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Nb 3d taraması, b) Zr 3d taraması.	59
Şekil 3.32: Isıl işlemsiz ve ısıt işlemli NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin AFM yüzey görüntüleri.	60
Şekil 3.33: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin yansıma spektral eğrileri.	61
Şekil 3.34: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin geçirgenlik spektral eğrileri.	62
Şekil 3.35: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin optik kayıp spektral eğrileri.	63
Şekil 3.36: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin dalgaboyuna bağlı refraktif indeks değişimi.	64
Şekil 3.37: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerinin Tauc grafikleri.	64

Şekil 3.38: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	67
Şekil 3.39: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 200 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	68
Şekil 3.40: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	69
Şekil 3.41: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	70
Şekil 3.42: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	71
Şekil 3.43: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağlı AE verileri.	72
Şekil 3.44: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu AE verileri ve görsel olarak tespit edilen kritik yükler.	73
Şekil 3.45: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 2,5 µm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	74
Şekil 3.46: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 2,5 µm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu görsel olarak tespit edilen kritik yükler.	75
Şekil 3.47: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 200 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.	76
Şekil 3.48: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 200 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	77
Şekil 3.49: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 300 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.	78
Şekil 3.50: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 300 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	79
Şekil 3.51: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 2,5 µm yarıçaplı uç ve 20 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.	80
Şekil 3.52: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x örneklerin 2,5 µm yarıçaplı uç ve 20 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak	81

gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

Şekil 3.53: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası XRD spektrumları.	82
Şekil 3.54: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem sonrası görsel incelemeler.	83
Şekil 3.55: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzey SEM görüntüleri.	84
Şekil 3.56: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası geçirgenlik eğrileri.	85
Şekil 3.57: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yansıma eğrileri.	85
Şekil 3.58: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	87
Şekil 3.59: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	88
Şekil 3.60: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz çok katmanlı TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ AR kaplamalı örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağlı AE verileri.	89
Şekil 3.61: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	90
Şekil 3.62: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz çok katmanlı TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ AR kaplamalı örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağlı AE verileri.	91
Şekil 3.63: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katman AR örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ile 300 ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu AE verileri baz alınarak elde edilen kritik yükler.	91
Şekil 3.64: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	92
Şekil 3.65: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	93
Şekil 3.66: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katman AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ile 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu görsel kalıcı hasar ve AE veri başlangıçları baz alınarak elde edilen kritik yükler.	93
Şekil 3.67: Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile	94

gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	
Şekil 3.68: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 30 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapıllarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşun aşınma profili görselleri.	95
Şekil 3.69: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 30 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapıllarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	96
Şekil 3.70: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapıllarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	96
Şekil 3.71: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapıllarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşun aşınma profili görselleri.	97
Şekil 3.72: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıll işlem öncesi ve sonrası XRD spektrumları.	98
Şekil 3.73: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıll işlem sonrası görsel incelemeler.	99
Şekil 3.74: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıll işlem öncesi ve sonrası yüzey SEM görüntüleri.	100
Şekil 3.75: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıll işlem öncesi ve sonrası geçirgenlik eğrileri.	101
Şekil 3.76: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıll işlem öncesi ve sonrası yansıma eğrileri.	101
Şekil 3.77: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşun çizik görselleri.	103
Şekil 3.78: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşun çizik görselleri.	104
Şekil 3.79: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz çok katmanlı NbO_x ve NbO_x-ZrO_x AR kaplamalı örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağıll AE verileri.	105
Şekil 3.80: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşun çizik görselleri.	106
Şekil 3.81: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz çok katmanlı NbO_x ve NbO_x-ZrO_x AR kaplamalı örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağıll AE verileri.	107
Şekil 3.82: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x çok katmanlı AR kaplama örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük	108

	ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	
Şekil 3.83:	Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x çok katmanlı AR kaplama örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.	109
Şekil 3.84:	Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x içerikli çok katman AR örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ile 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu görsel kalıcı hasar ve AE veri başlangıçları baz alınarak elde edilen kritik yükler.	109
Şekil 3.85:	Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x çok katmanlı AR örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	110
Şekil 3.86:	Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x çok katmanlı AR örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 30 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.	111
Şekil 3.87:	Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x çok katmanlı AR örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 30 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	112
Şekil 3.88:	Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x çok katmanlı AR örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 50 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.	112
Şekil 3.89:	Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz NbO _x ve NbO _x -ZrO _x çok katmanlı AR örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 50 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.	113
Şekil 3.90:	Farklı zamanlarda elde edilen NbO _x içerikli tek katman ve çoklu AR katman örneklerinin ve ısıls işlem sonrası elde edilen GI-XRD desenleri.	114

TABLÖLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: TiO_x , $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$, NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin eldesinde kullanılan kaplama parametreleri, kalınlık ve verim bilgileri	18
Tablo 2.2: Çok katmanlı AR yapılarında kullanılan düşük ve yüksek indisli ince filmler ve kalınlıkları	22
Tablo 2.3: Nano-çizilme testlerinde uygulanan deney parametreleri	27
Tablo 2.4: Nano-aşınma testlerinde uygulanan deney parametreleri	27
Tablo 3.1: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin AFM incelemeleri sonucu elde edilen ortalama pürüzlülük (R_a) değerleri	33
Tablo 3.2: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin nano-indentasyon deneyleri sonucu elde edilen mekanik özellikler ile ilgili değerleri	38
Tablo 3.3: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlere yapılan nano-çizilme testi uç ve maksimum yük bilgileri	39
Tablo 3.4: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlere yapılan nano-aşınma testi uç ve yük bilgileri	51
Tablo 3.5: NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin AFM incelemeleri sonucu elde edilen ortalama pürüzlülük (R_a) değerleri	60
Tablo 3.6: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin nano-indentasyon deneyleri sonucu elde edilen mekanik özellikler ile ilgili değerleri	65
Tablo 3.7: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlere yapılan nano-çizilme testi uç ve maksimum yük bilgileri	66
Tablo 3.8: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlere yapılan nano-aşınma testi uç ve yük bilgileri	75
Tablo 3.9: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kapmalı örneklerin filmlerin nano-indentasyon deneyleri sonucu elde edilen mekanik özellikler ile ilgili değerleri	86
Tablo 3.10: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış olmak üzere TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplama örneklerine yapılan nano-çizilme testi uç ve maksimum yük bilgileri	86
Tablo 3.11: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kapmalı örneklerin filmlerin nano-indentasyon deneyleri sonucu elde edilen mekanik özellikler ile ilgili değerleri	102
Tablo 3.12: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış olmak üzere NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplama örneklerine yapılan nano-çizilme testi uç ve maksimum yük bilgileri	102

1. GİRİŞ

1.1. Anti-Reflektif (AR) Kaplamalar

Anti-reflektif (AR) kaplamalar kaplandıkları altlıkların elektromanyetik spektrumun istenen belirli bir bölgesindeki mevcut yansıma seviyelerini düşürmek amacı ile endüstride kullanılmaktadır. AR kaplamalar mimari, otomotiv, enerji gibi sektörlerde hem estetik hem de enerji verimliliği kapsamında kullanılabilir. Cam gibi yüksek görünür bölge geçirgenliğine sahip sistemlerde ise AR kaplamalar yansıma düşüşünün yanı sıra geçirgenlik artışına da katkıda bulunması sebebiyle farklı uygulamalarda tercih edilmektedir. Mimari ve otomotiv camları, optik lensler, optik filtreler ve güneş hücreleri AR kaplamaların yer aldığı başlıca uygulamalar arasında yer almaktadır.

AR etki farklı yaklaşımlar ile elde edilebilmektedir. Kaplama veya numune yüzeyinde patern veya tekstürler ile oluşturulan nano yapılar sayesinde gelen ışığın çok fazla sayıda iç yansımaya uğraması sonucu toplam dışa yansıma kayıpları azaltılabilir. Bu yaklaşıma sahip sistemlerin, düşük yansıma etkisi yaratan tekstürleri fiziksel olarak bünyesinde barındıran doğadaki bir takım canlılardan da ilham aldığı bilinmektedir [1]. Bu tür yapıların üretilmesinde aşındırma (etching) gibi konvansiyonel metotlar kullanılabileceği gibi yeni nesil baskı yöntemlerinin de kullanılmaya başlandığı çalışmalar mevcuttur [2].

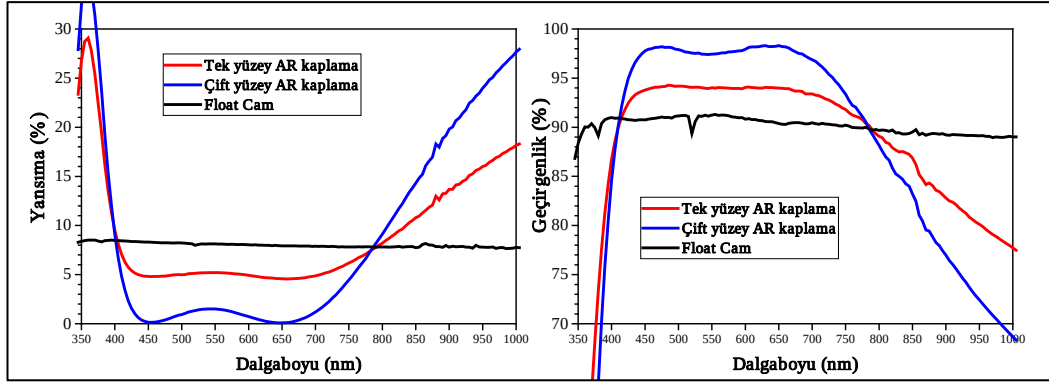
Bir başka yaklaşım da altlık malzemeye yakın veya daha düşük refraktif indekse sahip bir tek katmanlı AR kaplama ile kaplama ve altlık yüzeyinden yansıyan elektromanyetik dalgaların yıkıcı girişim ile birbirini yok etmesi prensibine dayanmaktadır. Kaplamada refraktif indeksin düşürülmesine katkıda bulunmak amacıyla yapının daha boşluklu bir hale getirilmesi bu kapsamda yansıma düşüşüne katkıda bulunmaktadır [3]. Boşluklu yapının elde edilmesi konusunda sol jel gibi solüsyon bazlı kaplamaların kullanımının yaygın olduğu görülmektedir [4]. Ancak bu tip boşluklu yapıya sahip kaplamalarda ortamdaki nemin yüzeye açık şekilde konumlanan boşluklar tarafından absorplanması sonucu sistemin optik performansında değişim gözlemlenebilmektedir. Bu problemin giderilmesine yönelik olarak boşluklu yapıların üzerinde yer alan daha yoğun ve yapısında boşluk

bulundurmayan bir üst katmana sahip kapalı boşluklu yapılara yönelik çalışmalar da literatürde yer almaktadır [5].

Kaplama kalınlığı boyunca refraktif indeks değerinin kademeli olarak değiştirildiği durumda da AR etki elde edilebilmektedir. Kaplama içeriğindeki porozitenin kalınlık boyunca değiştirilmesi [6], SiO_xN_y gibi malzemelerde kaplama içeriğindeki O_2 miktarının kalınlık boyunca değiştirilmesi [7], ya da kaplama içeriğinde bulunan yüksek ve düşük indisli iki farklı malzemenin oranlarının kalınlık boyunca değiştirilmesi [8] gibi yöntemler ile kaplama kalınlığına bağlı refraktif indeks değişimi mümkün olabilmektedir.

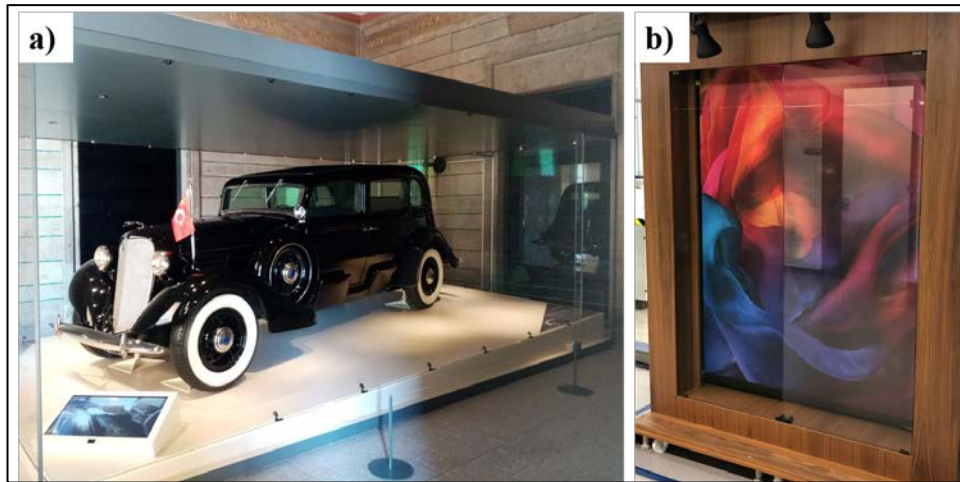
Son olarak AR etki tezin içeriğinde de yer aldığı şekilde düşük (SiO_x , MgF_x , AlO_x , vb...) ve yüksek indisli (TiO_x , NbO_x , TaO_x , vb...) ince filmlerin birbiri üzerine biriktirilmesi yolu ile de elde edilebilmektedir [9]. Bu tip çok katmanlı ince filmlerden oluşan kaplamalarda istenen performansa yönelik olarak optik simülasyonların yardımı ile ilgili düşük ve yüksek indisli ince filmlerin gerekli kalınlık bilgileri öngörülebilmektedir. Çok katmanlı yapılar interferans etki sebebi ile yapısında boşluk içeren kaplamalara göre daha düşük dalgaboyu aralıklarında etkililerdir. Ancak yapısında boşlukların bulunmamasına bağlı olarak daha yüksek mekanik dayanım ve daha düşük neme karşı duyarlılık gibi unsurlar da göz önüne alındığında güneş hücrelerinde kullanılma potansiyelleri oldukça yüksek olarak değerlendirilmektedir [10].

Cam gibi geçirgen altlıklarda gelen ışık hem ön hem de arka yüzeyden yansımakta olup her iki yüzeyin de toplam yansımaya katkısı bulunmaktadır. Bu nedenle görünür bölgede minimum yansımanın elde edilmesi için camın her iki yüzeyinde de AR etkili kaplama kullanılmalıdır. Bahsedilen durum tek tarafı ve çift tarafı 6 katmanlı AR kaplamaya sahip float camların **Şekil 1.1**'de verilen yansıma ve geçirgenlik eğrileri üzerinden gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Tek yüzey ve çift yüzey AR kaplamalı camların yansımaya (sol) ve geçirgenlik (sağ) eğrileri.

Magnetron saçtırma metodu ile elde edilen çok katmanlı AR kaplamalar özellikle mimari gibi geniş alanların (3 m x 6 m) ve yüksek adetli üretimlerin söz konusu olduğu sektörlerde tercih edilmektedir. Mimari uygulamalarda AR kaplamalı camlar vitrin ve bazı ön cephe uygulamalarında kullanılmakta olup yüksek geçirgenlik, düşük yansımaya ve düşük ışık saçılması (pusluluk) performansları ile öne çıkmaktadır [11]. Kaplamasız bir vitrin camında ortalama %8 değerinde görünür bölge yansımaya değeri iç kısımda sergilenen objenin verimli bir şekilde gözlenebilmesini engelleyici bir etki göstermektedir. Çok katmanlı AR kaplamalar %0-1 aralığındaki görünür bölge yansımaya seviyeleri ile bu etkiyi önemli ölçüde azaltabilmektedir. Vitrin camlarında çok katmanlı AR kaplamaların kullanımına ilişkin örnekler Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2: Çok katmanlı AR kaplama uygulama örnekleri: a) Otomobil vitrin camı uygulaması (Anıtkabir, Ankara). b) Vitrin camlarında kaplamasız (sağ) ve çok katmanlı AR kaplamalı (sol) cam kullanımı.

AR kaplamalı camlar diğer mimari cam uygulamalarında olduğu gibi kullanım yerine bağlı olarak darbe dayanımı ve kırılma sonrası kesici parça barındırmaması gibi güvenlik önlemleri amaçlı temperlenme işlemine tabi tutulabilmektedir [12]. Temperleme işleminde cam kalınlığı ve toplam alana bağlı olarak 650-700 °C aralığında ısınma ve devamında soğutma ile cam yüzeyinde basma gerilmeleri ve iç kısımlarda çekme gerilimi oluşturmaktadır. Bu gerilim farkı rüzgar yükü ve darbe dayanımını arttırıcı etki göstermektedir [13]. Temperleme prosesine bağlı olarak çok katmanlı AR kaplamaların da yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterebilmesi ve bu işlem sonrasında kaplamalı yüzeylerde püsluluk, çatlama ya da benzeri görselliği etkileyecek hatalar meydana getirmemesi gereklidir.

AR kaplamalı camlarda kaplamanın mekanik dayanımı da önemli bir unsurdur. Üretimden son ürüne kadar geçen kesim ve temperleme gibi işlemlerde kaplamalı camlar elleçleme ya da yabancı partiküller tarafından çizilme gibi riskleri vardır. Aynı zamanda vitrin camı olarak kullanım yerinde ise düzenli olarak silinme gibi dayanım gerektiren süreçler de göz ardı edilmemelidir.

Yukarıda belirtilen unsurlar göz önünde bulundurulduğunda çok katmanlı AR kaplamayı oluşturan katmanların yüksek ısıl işlem dayanımı, düşük absorpsiyon ve yüksek mekanik dayanım özelliklerine sahip olması beklenmektedir.

1.2. Çok Katmanlı AR Kaplamalarda Kullanılan Yüksek Refraktif İndeksli İnce Filmler

Yüksek refraktif indekse sahip ince filmlerin optik özellikler, mekanik dayanım ve ısıl işlem dayanımı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Bölüm 1.1’de belirtildiği üzere çok katmanlı AR kaplamalara yönelik olarak TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , HfO_2 , ZrO_2 gibi ince filmler kullanılabilmektedir [14]. Bu malzemeler arasında TiO_2 ve Nb_2O_5 maliyet ve yüksek refraktif indeks özellikleri birlikte değerlendirildiğinde öne çıkmaktadır.

TiO_2 ince filmler yukarıda bahsedilen diğer malzemeler arasında en yüksek refraktif indeks değerine sahip olmasının yanı sıra yüksek sertlik değeri ve mekanik dayanıma [15]-[17] sahip olması nedeni ile pek çok katmanlı AR yapısına yönelik çalışmada yer almaktadır [10], [18]-[21]. Öte yandan oda sıcaklığında üretilen TiO_2 ince filmlerde 400 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıl işlem sonrasında amorf yapıdan anataz kristalin yapısına geçiş yapmakta ve bu yapısal değişiklik ile birlikte mikro

çatlak oluşumu gözlenebilmektedir [22]. Bu mikro çatlaklar çoklu katman AR yapılarında çevresel etkilere ve belirli koşullarda mekanik dayanımın azalmasına yönelik risk teşkil etmektedir. Bunu yanı sıra mikro çatlaklar ışık saçılma etkisi yaratarak puslu bir görünüme yol açabilmektedir.

Nb_2O_5 ince filmler yüksek refraktif indeks değerlerinin yanı sıra düşük absorpsiyon davranışı ve kimyasal dayanımları ile de pek çok optik bileşene yönelik çalışmalarda tercih edilmiştir [23]-[30]. Niyobyum oksit ince filmler NbO, NbO_2 ya da Nb_2O_5 şeklinde farklı oksijen seviyelerinde görülebilmektedir [31]. Kaplamada kullanılan oksijen miktarına bağlı olarak kaplama sonrası ısıtıl işlem uygulamalarında niyobyum oksitlerin proses penceresinin hassasiyeti sebebi ile farklı değeriğe sahip oksitler ve onların polimorfları aynı yapı içerisinde görüldüğü çalışmalar mevcuttur [32]-[34]. Magnetron saçtırma yöntemi ile NbO ya da NbO_2 içermeyen yüksek oksidasyona seviyesine sahip ince filmlerin eldesinde metalik Nb hedef kullanılması durumunda yüksek oksijen proses gazı beslenmesi gerekliliğinden dolayı kaplama verimliliği düşebilmekte [35], ya da sitokiyometrik Nb_2O_5 target kullanımına bağlı olarak hedef malzemesinin yeterli iletkenliğe sahip olmaması kaynaklı RF tipi geniş alanlarda uygulamaları sınırlı güç kaynağı kullanımı gerekliliği oluşmaktadır [25], [26], [28], [29].

Yukarıda bahsedilen oda sıcaklığında magnetron saçtırma tekniği sonrası ısıtıl işlem prosesinin getirdiği faz değişikliklerinin önüne geçilmesi ve amorf yapının korunabilmesi için TiO_x ve NbO_x ince film yapılarına olumlu etki sağlayabilecek ilave oksit malzemeler ve bu yeni yapıların optik ve mekanik özelliklerinin incelenmesi bu anlamda ön plana çıkmaktadır. ZrO_2 bu anlamda 5,0 – 5,3 eV değerlerinde yüksek enerji bant aralığı seviyesi [36]-[38] ve yüksek sertlik değerleri [39], [40] ile önemli bir aday olarak görülmektedir. Yaklaşık 2.1 değerinde olan refraktif indeks değeri [37], [38], [40] ile aynı zamanda karışım oksit yapılarında refraktif indeks değeri daha kabul edilebilir bir düşüş yaratacağı öngörülmektedir.

Literatürde TiO_2 - ZrO_2 ya da Zr doplu TiO_2 ince filmlerle ilgili atımlı lazer biriktirme [41], spin kaplama [42], [43], daldırarak (dip) kaplama [44]-[47] ya da sol-jel [48]-[51] gibi farklı kaplama metotları ile yapılmış çalışmalar görülmektedir. Ancak bu çalışmaların fotokatalitik aktivite, nano-filtrasyon ya da elektrokromizm gibi yüksek yüzey alanının ön planda olduğu sistemlere hitap ettiği görülmektedir.

TiO_x-ZrO_x sistemine yönelik AR çok katlı katmanlara yönelik literatürde yakın zamanda gerçekleştirilen bir çalışma Hudaya ve arkadaşlarına [52] ait olup metalo-organik kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle SiO₂ ve TiZrO₂ çok katmanlı yapısına yöneliktir. Ancak çoklu katmanın ısı işlem performansı, mekanik özellikleri ile birlikte tek katman TiZrO₂ ile ilgili mekanik ve optik özellikleri ya da farklı proses parametrelerinin etkisi çalışmada yer almamaktadır.

Ti-Zr-O sisteminde ZrO₂ katkısının kristalizasyonu engelleyici etki gösterdiği pek çok çalışma bulunmaktadır. Yalnızca anataz formunda TiO₂ içerikli kaplamalara Zr ya da ZrO₂ eklenmesi ile oluşan karışım oksitlerde yapının amorf kaldığı gözlenmiştir [42], [53]-[56]. Literatürde saf TiO₂, saf ZrO₂ ve bu iki oksitin karışımlarının aynı çalışma içerisinde incelendiği örnekler de bulunabilmektedir. Zou ve arkadaşları [50] sol-jel yöntemi ile saf TiO₂, saf ZrO₂ ve 1:1, 1:3, 3:1 Ti/Zr mol oranlarında hazırladıkları kaplamaların özelliklerini incelemişlerdir. 450 °C kalsinasyon sıcaklığında saf TiO₂ örnekte anataz, saf ZrO₂ örnekte ise tetragonal fazları tespit etmişlerdir. 1:1 ve 1:3 Ti/Zr oranlarına sahip çözeltilerle hazırlanan örneklerde ise anataz TiO₂ ya da tetragonal ZrO₂ yapısı görülmemiştir. Kim C. ve Jeong H. [43] yaptıkları sol-jel kaplamalarda aynı etkiyi görmüş ve enerji bant aralığı değerinde artış raporlamışlardır. ZrO₂ ilavesinin TiO₂ filmlerde amorf-anataz dönüşümünü engelleyici etkisinin yanı sıra aynı zamanda anataz-rutil faz dönüşümünde de benzer şekilde dönüşüm sıcaklığını arttırmak suretiyle faz dönüşümünü geciktirdiği gözlenmiştir [54], [56]. Zhou ve arkadaşları daldırma yöntemi ile elde ettiği kaplamalarda 400 °C kalsinasyon sıcaklığında saf TiO₂ örnekte anataz yapısını gözlediklerini ancak yapıya Zr ilavesi ile amorf yapının korunduğunu tespit etmişlerdir. 800 °C kalsinasyon sıcaklığında ise saf TiO₂ örnekte rutil fazı görülürken yapıya Zr ilavesi ile anataz-rutil faz dönüşümünün engellenerek yapıda yalnızca anataz fazının görüldüğünü bildirmişlerdir [56]. Schiller ve arkadaşları da her iki faz dönüşüm sıcaklıklarında artış gözlemlerken Zr içeren TiO₂ örneklerde yapının tamamen rutil fazdan oluşmasının ancak 1200 °C sıcaklıkta mümkün olduğunu belirtmişlerdir [54].

Ti-Zr-O sisteminde Zr etkisinin optik özelliklere etkisinin incelendiği çalışmalar ile saf TiO₂'e oranla daha iyi absorpsiyon davranışı sergilediği çalışmalar literatürde mevcuttur. Linnik ve arkadaşları [41] atımlı lazer biriktirme metodu ile elde ettikleri kaplamalarda yapıya ZrO₂ ilavesi ile saf TiO₂ örneğe kıyasla enerji bant aralığı artışı ile birlikte UV ve görünür bölgede daha düşük absorpsiyon görüldüğünü tespit

etmişlerdir. Gao ve arkadaşlarının çalışmalarında da benzer şekilde Zr etkisi ile birlikte TiO_2 örneklerde absorpsiyon başlangıcı daha düşük dalgalarda meydana geldiği görülmüştür [53]. Bolbol ve arkadaşları [42] döndürerek (spin) kaplama metodu ile farklı molar oranlarda %Zr içeren çözeltilerle hazırlanan Zr doplu TiO_2 kaplamalı örnekleri incelemişlerdir. Bu çalışmada Zr etkisi ile TiO_2 refraktif indeks ve sönümlenme katsayısı (k) değerlerinde düşüş meydana geldiğini gözlenmiş olup enerji bant aralığı değerinin belirli bir Zr oranına kadar artış gösterdiğini ancak belirli bir miktar üzerinde ise tekrar bu değerde düşüş gözlemlenmiştir. Benzer davranış MBiri ve arkadaşları [47] ile Pirzada ve arkadaşlarının [49] çalışmalarında da görülmektedir.

Chang ve arkadaşları [57] RF saçtırma yöntemi ile ZrTiO_4 seramik target kullanarak gerçekleştirdikleri kaplamalı örneklerde biriktirmede kullanılan ortam sıcaklığı arttıkça refraktif indeks değerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca yine bu çalışmada oda sıcaklığında kaplanan ve daha sonra 650 °C sıcaklıkta ısıtılacak şekilde uygulanmış örnekte mikro çatlak oluşumu sebebiyle görünür bölgede geçirgenlik düşüşü görüldüğü kaydedilmiştir.

Niyobyum oksit ve zirkonyum oksit içeren karışım oksit kaplamalar ile ilgili literatürde kaynaklar oldukça sınırlıdır. Naik ve arkadaşları [58] $\text{Zr}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}$ hedef malzemesi ile magnetron saçtırma metodu ile kaplama sonrasında filmleri 500-700 °C sıcaklık aralığında ısıtılacak şekilde $\text{Zr}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_2$ ince film örnekleri oluşturmuşlardır. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça enerji bant aralığı değerinin 4,32 eV değerinden 4,61 değerine yükseldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca ince film örneğinde 650 °C sıcaklığa kadar olan tüm ısıtılacak uygulamalarında herhangi kristalin bir faz tespit etmemişlerdir.

Ti-Zr-O ve Nb-Zr-O içerikli yüksek refraktif indekse sahip ince filmler ile ilgili literatür göz önünde bulundurulduğunda, oda sıcaklığında magnetron saçtırma tekniği ile elde edilen $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin TiO_x ve NbO_x ince filmler ile karşılaştırmalı olarak ısıtılacak işlem öncesi ve sonrası yapısal, mekanik ve optik özelliklerinin birlikte değerlendirildiği ve bu ince filmlerin çok katmanlı AR kaplamalardaki davranışlarının irdelendiği detaylı bir çalışma bulunmadığı görülmektedir.

1.3. Tezin Amacı, İçeriği ve Tezde Kullanılan Teknikler

1.3.1. Tezin Amacı ve İçeriği

Bu tez çalışmasında literatürde ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan çok katmanlı AR kaplamalara yönelik TiO_x ve NbO_x yüksek refraktif indeksli ince filmlere alternatif olarak bu yapılara ilave edilecek ZrO_x ile oluşan karışım oksit ince filmlerin optik, mekanik ve yapısal özelliklerinin ve ısıtılma işlemi bağli olarak bu özelliklerde meydana gelen değışimlerin incelenmesi amaçlanmıştır.

TiO_2 ince filmler literatürde pek çok optik bileşen ile ilgili çalışmalarda tercih edilmekte ancak yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemi sonrasında amorf-anataz dönüşümü ve artan iç gerilim sebebi ile yüzeyde mikro çatlak oluşumu gösterebilmektedir. Bu mikro çatlaklar gelen ışıktaki saçılma etkisi yaratarak görünür bölge geçirgenliğini düşürmekte ve puslu bir görünüm oluşturabilmektedir. Isıtılma işlemi bağli faz dönüşümü genellikle TiO_2 ve Nb_2O_5 de dahil olmak üzere pek çok ince filmlerde aynı zamanda refraktif indeks değeri de değışimine sebep olarak optik performansta farklılık yaratmaktadır. Tez kapsamında önerilen ZrO_x ilavesinin TiO_x ve NbO_x ince filmlerde ısıtılma işlemi sonrası amorf yapının korunumuna ve buna bağli olarak bahsedilen refraktif indeks ve görsel değışime etkilerinin de incelenmesi amaçlanmıştır.

ZrO_x aynı zamanda yaklaşık 2,1 refraktif indeks değeri ve oldukça yüksek enerji bant aralığı değeri ile de yüksek geçirgenlik uygulamalarında tercih edilmektedir. TiO_x ve NbO_x ince filmlerin yapısına ZrO_x ilave edilmesi ile birlikte oluşacak olan TiO_x-ZrO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlerdeki absorpsiyon davranışının da tez kapsamında incelenmesi amaçlanmıştır.

Önerilen TiO_x-ZrO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlerdeki ZrO_x ilavesinin sertlik ile birlikte çizilme ve aşınma davranışı gibi mekanik özelliklere olan etkilerinin incelenmesi de tez kapsamında amaçlanmıştır.

Yukarıda bahsedilen incelemeler doğrultusunda TiO_x-ZrO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlerin çok katmanlı AR kaplama yapısında kullanılması durumundaki etkilere de tezde yer verilmiştir.

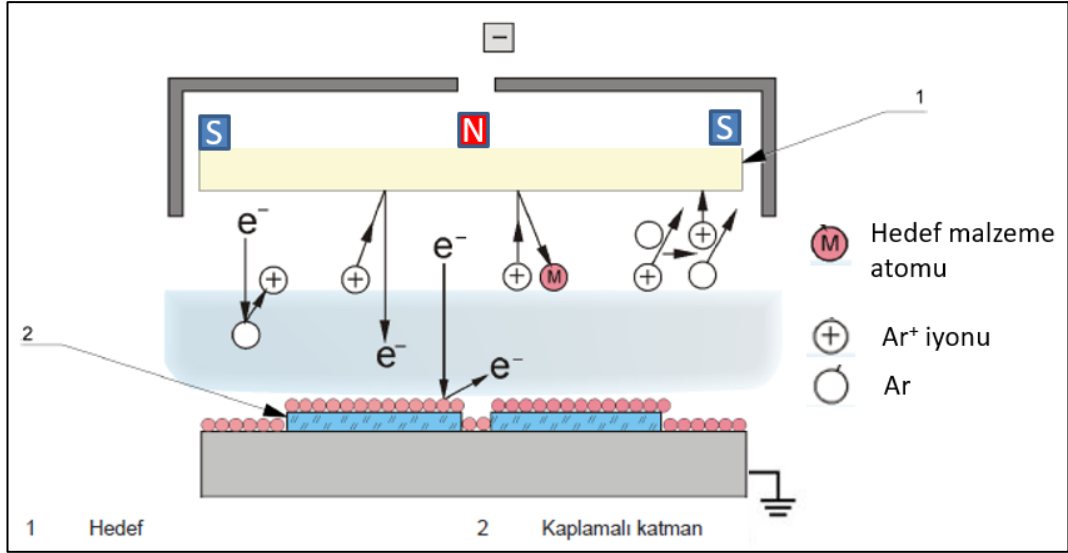
Tez içeriği kapsamı mimari uygulamalarda kullanılan çok katmanlı AR yapılara yönelik olduğu için ısıtım işlem koşulları olarak cam temperleme uygulamalarına uygun ısıtım işlem koşulları tez kapsamında değerlendirilmiştir.

1.3.2. Tezde Kullanılan Teknikler

Tez çalışması kapsamında incelenen örneklerin elde edilmesinde ve karakterizasyonunda pek çok yöntem kullanılmıştır. Bu bölümde tek katman ince filmlerin ve çok katmanlı AR kaplamaların üretiminde kullanılan magnetron saçtırma yöntemi ile bu örneklerin mekanik özelliklerin incelenebilmesi için kullanılan yöntemlere yer verilmiştir.

1.3.2.1. Magnetron Saçtırma Metodu

Magnetron saçtırma metodu fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (PVD) arasında yer alan bir ince film biriktirme metodudur. Bu kaplama metodunda kaplanmak istenen malzeme katı formda olup “hedef” ya da “katot” olarak isimlendirilmektedir. Temel olarak saçtırma prosesinde vakum ortamında Ar gibi inert bir gaz ile plazma oluşturulmaktadır. Bir güç kaynağı ile hedef malzemeye negatif potansiyel fark uygulandığında plazma içerisinde yer alan Ar^+ iyonları negatif yüklü hedef malzemeye doğru hızlanarak yüksek enerji ile hedef malzeme yüzeyine çarpmakta ve enerjisini transfer ederek hedef malzemesinden atom kopartmaktadır. Hedef malzemesi yüzeyinden kopan atomlar altlık malzeme üzerine ince bir film şeklinde birikmektedir. Bahsedilen çarpışma sonucu aynı zamanda hedef malzemedan ikinci elektronlar da açığa çıkmaktadır. Bu ikincil elektronlar plazmanın devamlılığı açısından çok önemlidir. Magnetron saçtırma metodunda mıknatıslar kullanılarak hedef yüzeyine paralel şekilde oluşturulan manyetik alan sayesinde bahsedilen ikinci elektronlar hedef yüzeyine yakın bölgede hapsedilmekte ve böylece yoğun bir plazma oluşumu için gerekli iyonizasyon devam ettirilebilmektedir [59]. Magnetron saçtırma metoduna ait şematik gösterim **Şekil 1.3**'te verilmiştir.



Şekil 1.3: Magnetron saçtırma metodunun şematik gösterimi.

Magnetron saçtırma yönteminde hedef malzeme olarak metal, alaşım ve seramik gibi pek çok farklı tipte malzeme kullanılabilmektedir. Kullanılan hedef malzemenin iletkenlik durumuna göre farklı türde güç tipleri tercih edilebilmektedir. İletken hedef malzemeler için doğrusal akımlı (DC) güç kullanılabılırken, daha yalıtkan malzemeler için atımlı doğrusal akım (Pulsed-DC) ya da radyo frekanslı (RF) güç kullanılabilmektedir. Yalıtkan malzemelere DC güç uygulandığında yüzeylerinde şarj birikmesi oluşmakta ve bir süre sonra bu şarj birikmesi ark oluşumuna neden olmaktadır. Bu tip alternatif akımların kullanılması sırasında hedef malzeme pozitif yüklenmekte ve buna bağlı olarak plazmada yer alan elektronlar hedef malzeme yüzeyine yönlendirilerek yüzeydeki şarj birikiminin boşalmasını sağlamaktadır. Ancak her iki yöntemde de kaplama verimliliği yani birim zaman başına kaplanan miktar azalmaktadır. Özellikle RF tipi güç kaynakları kaplama veriminde düşüş, maliyet ve ekipman kompleksliği açısından büyük alan uygulamalarında kullanılmamaktadır [60].

Magnetron saçtırma metodunda saçtırma işlemini gerçekleştirecek Ar gazı yanı sıra biriktirilmek istenen ince filmin içeriğine göre O₂ ya da N₂ gibi reaktif gazlar da kullanılabilmektedir. Böylece oksit, nitrür ya da oksi-nitrür bileşiminde ince filmler elde edilebilmektedir [61]. Oksit ince filmlerin eldesinde metalik ya da seramik hedef malzemesi kullanılabilmektedir. Metalik hedef malzemesi kullanıldığı durumda reaktif gaz olan O₂ akışına bağlı olarak filmler opak ya da geçirgen olmaktadır. Histerisis davranışı gözlenen bu proseste genellikle geçirgen ince filmler belirli bir

kritik O₂ akış seviyesinden sonra geçirgen hale gelmektedir. Ancak bu O₂ seviyesinde hedef malzemesi yüzeyinin oksitlenmesi sebebiyle kaplama verimi oldukça düşmektedir. Bu durum hedef malzemenin zehirlenmesi olarak adlandırılmaktadır. Kaplama veriminde düşüş yaşanmaması için bu tip reaktif saçtırma proseslerinde proses gazı olan O₂ akış değerinin anlık olarak proses voltajını ya da O₂ kısmi basıncını sabit tutulacak şekilde otomatik olarak ayarlanabildiği kontrol sistemleri kullanılmalıdır [60], [62], [63]. Seramik hedef kullanımında hedef malzeme biriktirmek istenen film içeriğine sitokiyometrik anlamda daha yakın olduğu için metalik hedef malzemeye kıyasla daha az miktarda O₂ kullanımı gerektirmektedir. Kaplama veriminde düşüş aynı şekilde gözlenmektedir ancak bu düşüş daha kademeli olarak gerçekleşmektedir ve proses kontrol sistemi kullanımını gerektirmeyebilir [64].

Magnetron saçtırma metodunda yüksek kalitede ince filmlerin elde edilebilmesi için vakum seviyesi oldukça kritiktir. Proses öncesi basıncın 10⁻⁶ mbar seviyelerine inmiş olması gereklidir. Bu vakum seviyesi filmin istenen bileşimde elde edilebilmesine ve plazmanın daha sağlıklı oluşmasına yardımcı olur.

Magnetron saçtırma metodunda cam gibi geniş alanlı örneklerin kaplanması tercih edilen bir yöntemdir. Metalik ya da seramik hedef malzemelerinin kullanılabilmesi, hedef malzemenin diğer buharlaştırma teknikleri aksine ısıtılması gerekmemesi, yüksek teknolojiye sahip güç kaynağı ve gaz akış kontrol üniteleri sayesinde otomatizasyon kolaylığı, yüksek katman kalınlığı homojenitesi ve tekrarlanabilirlik gibi avantajlar bu anlamda değerlendirilebilmektedir. Yaklaşık 3 m x 6 m ebadındaki cam altlıkların kaplanabildiği geniş alan magnetron saçtırma metodunun kullanıldığı bir kaplama hattı **Şekil 1.4**'te örnek olarak verilmiştir.

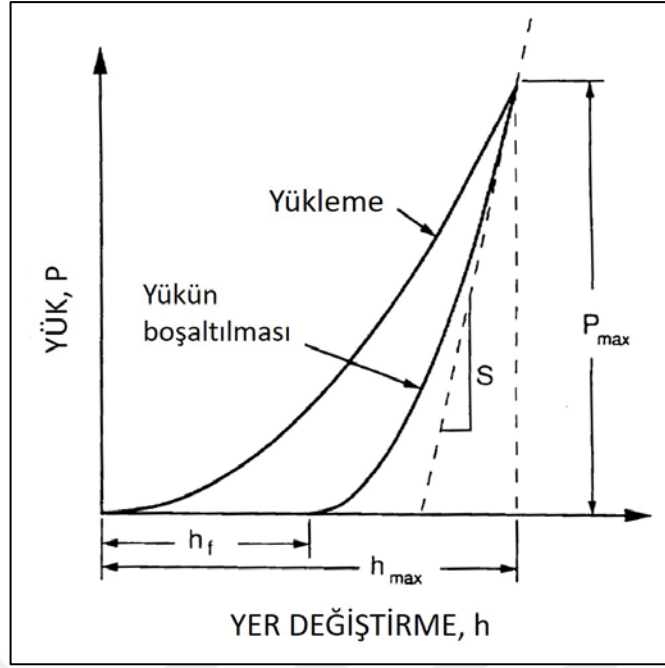


Şekil 1.4: Geniş alana sahip (3 m x 6 m) camların magnetron saçtırma metodu kullanılarak çoklu katmanlı yapıların elde edilmesinde kullanılan bir kaplama hattı.

Geniş alanda yatay kaplama cihazlarında altlığın kendisi ya da altlık taşıyıcı, silindirler vasıtasıyla belirli bir hızda hedef malzeme altından geçirilmektedir. Altlığın bu lineer hareketi ve camın eni boyunca farklı noktalardan beslenebilen proses ve reaktif gazlar ile camın eni boyunca da katman kalınlık homojenitesi yüksek seviyede elde edilebilmektedir.

1.3.2.2. İnce Filmlerde İndentasyon, Çizilme ve Aşınma

Nano-indentasyon testinde geometrisi bilinen bir elmas uç örnek yüzeyinin iç kısmına doğru bastırılmakta ve buna paralel olarak derinlik bilgisi de sürekli olarak kaydedilmektedir. Nano-indentasyon testinin ilk aşamasında normal yük sıfırdan başlanarak belirlenen bir maksimum değere kadar kademeli olarak arttırılır. Maksimum yük değerine ulaşıldıktan sonra sürünme eyleminin gerçekleşmesi için belirli bir süre beklenir. Son aşamada ise yük boşaltılarak tekrar sıfır değerine geri gelmektedir. Nano-indentasyon testinde sonuçlar yük-yer değiştirme eğrisinin analiz edilmesi ile elde edilmektedir. Nano-indentasyon testi sonucu oluşan tipik bir yük-yer değiştirme eğrisi Şekil 1.5'te [65] verilmiştir.



Şekil 1.5: Nano-indentasyon testi sonucu oluşan yük-yer değiştirme eğrisi [65].

Şekilde S_t (ya da S) olarak ifade edilen rijitlik (stiffness) terimi, yükün boşalma aşamasının başlangıç noktasındaki eğimi olarak tanımlanmakta olup elastisite modülü (E) ile denklem (1.1)'de görüldüğü gibi ilişkilidir.

$$S = \frac{dP}{dh} = \tau E \sqrt{A_c} \quad (1.1)$$

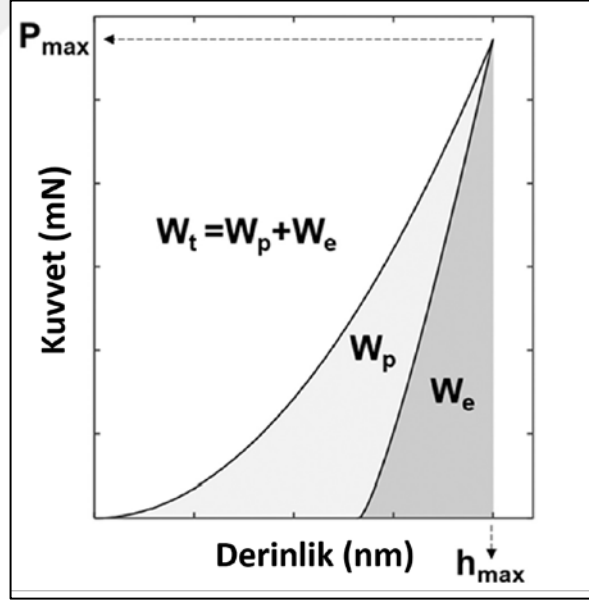
Burada S rijitlik, τ tip geometrisine bağlı bir sabit, E elastisite modülü ve A_c temas alanını temsil etmektedir. İndentasyonda kullanılan ucun da esneklik payının da hesaba katıldığı durumda E terimi yerine indirgenmiş elastisite modülü (E_r) terimi olarak da ifade edilmekte olup aşağıdaki denklem (1.2) ile açıklanmaktadır. Tez kapsamında da bu bahsedilen indirgenmiş elastisite modülü olan E_r değerleri verilmiştir.

$$E_r = \left(\frac{1}{E} + \frac{1}{E_{uç}} \right)^{-1} \quad (1.2)$$

Nano-indentasyon sonucu elde edilen sertlik değeri (H) uç geometrisinin de bir fonksiyonudur ve denklem (1.3) ile açıklanmaktadır. Burada P_{max} maksimum yük değerini ve A_c değeri de yine temas alanını temsil etmektedir.

$$H = \left(\frac{P_{max}}{A_c} \right) \quad (1.3)$$

Sertlik değeri malzemelerde mekanik dayanım ve sürtünme davranışı hakkında yorum yapılabilmesini sağlayan bir kavramdır. Uzun yıllar yüksek sertliğe sahip malzemelerde aşınma esnasındaki kontak alanının daha az olması sebebiyle daha iyi aşınma ve çizilme davranışı sergilediği şeklinde yorumlanmıştır [66]. Daha sonra kaplamalı malzemelerde elastisite modülünün de aşınma davranışı üzerinde oldukça etkili olmasının getirisi ile literatürde aşınma dayanımının H/E oranı ile daha iyi öngörülebildiği çalışmalar öne çıkmıştır [67], [68]. H/E oranı kırılma öncesi elastik toparlanma özelliği ile ilişkilendirilmiş olup, nano-indentasyon sonucu elde edilebilen W_p/W_t plastisite endeksi ile ters orantılı olarak ilişkilendirilebilmektedir. W_p indentasyon süresince gerçekleştirilen plastik deformasyona bağlı iş miktarını, W_t değeri ise indentasyon süresince elastik deformasyon sonucu oluşan iş (W_e) ve plastik deformasyon sonucu gerçekleştirilen iş miktarının (W_p) toplamını ifade etmektedir. İlgili terimlerin nano-indentasyon testi sonucu oluşan eğri üzerinde gösterimi **Şekil 1.6**'da verilmektedir [69].



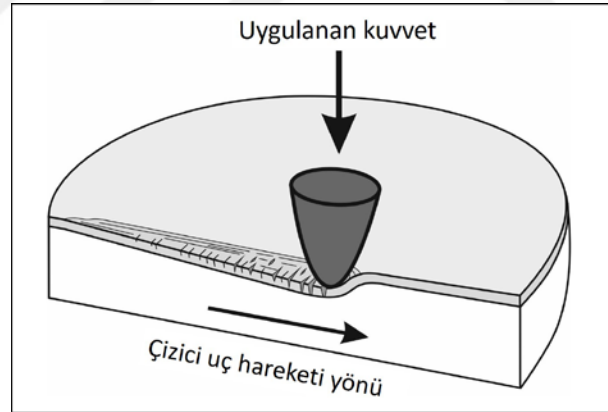
Şekil 1.6: Nano-indentasyon sonrasında W_p , W_e ve W_t değerleri [69].

H/E değerine benzer şekilde H^3/E^2 değerinin de plastik deformasyona karşı direnç ya da ilişkilendirildiği çalışmalar mevcuttur [68], [69]. Genel olarak literatür değerlendirildiğinde bu performans kriterlerinin mikron mertebelerinde yani teze konu

olan kaplamalara göre çok daha kalın kaplama sistemleri için incelendiği görülmektedir. Ancak yine de tez kapsamında gerçekleştirilen nano-indentasyon testi sonucu elde edilen H ve E_r verilerinden yola çıkarak hesaplanan bu oranlar ileride gerçekleştirilecek literatür çalışmalarına katkı sağlayabilmesi açısından verilmiştir.

Nano-indentasyon testi ile elde edilebilen bu öngörüsül performans kriterlerinin varlığına rağmen gerçek çizilme ve aşınma dayanımı söz konusu olduğunda kaplamanın altlık olarak kullanılan malzeme ile adhezyonu gibi önemli unsurlar yalnızca H ve E değerlerinin bilinmesi ile açıklanamamaktadır. Bu nedenle nano-çizilme ve nano-aşınma gibi gerçek çalışma koşullarına daha uyumlu test metotları bu tip davranışların incelenmesinde daha avantajlı olmaktadır.

Nano-çizilme testinde çizici uç yüzeyde aynı doğrusal yönde sabit bir hız ile ilerletilmektedir. Yüzeye uygulanan kuvvet sürekli ve lineer bir şekilde arttırılmaktadır. Uygulanacak maksimum kuvvetin miktarı kaplama kalınlığı, altlık malzeme gibi unsurlara bağlı olarak deneysel olarak belirlenmelidir. Genellikle konik yapıda Rockwell tipi uçlar tercih edilmektedir. Nano-çizilme testinin şematik gösterimi Şekil 1.7’de verilmektedir [70].



Şekil 1.7: Nano-çizilme testi şematığı [70].

Nano-çizilme testi esnasında çizici ucun alt kısmında gerilim bölgesi oluşmaktadır. Bu gerilim bölgesinin bileşenleri; sürtünme kaynaklı gerilimler, kaplamanın bükülmesi sonucu oluşan gerilimler ve yüzeyi oluşturan katmanlarda mevcut olan kalıntı gerilimlerin bir bileşimi olarak düşünülebilir [71], [72]. Yükün lineer olarak arttırıldığı tipteki nano-çizilme testlerinde amaç nasıl bir tip hasar oluştuğu ve bu hasar başlangıcının meydana geldiği kritik yük (L_c) değerinin belirlenebilmesidir. Bu

sonuçlar kaplamanın kalitesi, adhezyon durumu ve tribolojik davranışını hakkında yorumlamaların yapılabilmesine olanak sağlamaktadır [73]. Kritik yük değeri­nin tespit edilebilmesi için en genel uygulanan yöntem test sonrası çizik bölgesinin mikroskop altında incelenmesidir. Bu durumda kaplamanın altlık yüzeyinden ayrılması sonucu altlığın görünür hale gelmesi kalıcı hasar olarak değeri­lendirilebilir ve kritik yük belirlenebilir. Başka bir hasar tespit yöntemi çizici ucun anlık pozisyonunun kontrol edildiğı mesafe sensöründe meydana gelen ani değışimler olarak değeri­lendirilmektedir. Ayrıca test esnasında meydana gelen hasar sonucu meydana gelebilecek akustik emisyon sinyali (AE) verilerindeki hareketlilik de kritik yük değeri­lerinin belirlenmesinde kullanılabilmektedir [74], [75]. AE verilerinde kalıcı hasar dışındaki durumlarda da aktivite görüldüğünden aynı anda gelişebilecek farklı tipte hasar türlerinin değeri­lendirilmesi hususunda başka tespit yöntemleri ile desteklenmesi gerekebilmektedir.

Nano-çizilme testlerinde farklı tipte hasar tipleri oluşabilir. Kaplamanın plastik deformasyonunun çizilme davranışını domine ettiğı durumlarda kaplama test süresince inceleyerek altlık malzeme görünür hale gelebilir, yüksek yükler dışında çatlak oluşumu gözlenmeyebilir. Kaplamada plastik deformasyonun az olduğı durumlarda kırılğan davranıştan dolayı kaplamada çatlak başlangıcı görülebilir ve bu çatlaklar altlık malzemede de tetiklenebilir [76].

Farklı uygulama alanlarında faaliyet gösteren kaplama altlık sistemlerin mekanik dayanımlarının belirlenebilmesi için nano-çizilme testinin farklı yük uygulama ve çizik formasyonlarına sahip varyasyonları literatürde görülebilmektedir [77]. Bunlardan biri de sabit bir yükün belirli çevrim sayılarında yüzeye uygulanması şeklinde olan nano-aşınma testidir. Gerçek hayattaki pek çok tribolojik etkileşimde de artan bir yük uygulaması yerine sabit bir yükün aynı yüzeyde çevrimsel olarak uygulandığı görülmektedir. Tez kapsamında değeri­lendirilen tek katmanlı ince filmler ve çok katmanlı AR yapılarının da benzer şekilde çevrimsel yüklere maruz kalacağı düşünülmektedir. Bu duruma örnek olarak AR kaplamalı bir cam ürününün silinmesi, ya da endüstriyel bir makine parkurunda tekrarlı fırça darbelerine maruz kalarak temizlenmesi verilebilir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kaplamalı Örneklerin Elde Edilmesi

2.1.1. TiO_x , $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$, NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ Tek Katman İnce Film Örneklerinin Elde Edilmesi

TiO_x , $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$, NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin eldesinde altlık olarak 6 mm soda-kireç camı ve 0,89 mm borosilikat esaslı cam kullanılmıştır. 6 mm soda-kireç camı örnekleri yapısal ve mekanik karakterizasyonlarda kullanılırken, optik karakterizasyonlar için daha düşük absorpsiyona sahip borosilikat altlıklı 0,89 mm cam örnekler tercih edilmiştir. Kaplamada kullanılan altlıklar sırasıyla derişik bazik (KOH) ve asidik (H_2SO_4) çözeltileri içerisinde ultrasonik banyoda yıkanmış, daha sonra şebeke suyu ve ardından deiyonize su ile durulandıktan sonra kurutma işlemlerine tabi tutularak kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

Tek katmanlı ve çok katmanlı örnekler Şekil 2.1’de görülen Von Ardenne HISS 300 (Almanya) modeli yatay kaplama cihazında magnetron saçırma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Cihaz için kullanılan hedef malzeme ebatları 750 mm x 100 mm şeklindedir.



Şekil 2.1: Kaplamalı örneklerin eldesinde kullanılan Von Ardenne HISS 300 yatay kaplama cihazı.

Yatay bir hat şeklinde tasarlanan bu tip kaplama cihazlarında altlık kaplanması istenen hedef malzemenin altından belirlenen hız ve çevrim sayısında geçebilmektedir. Altlığın bu doğrusal hareketi sayesinde geniş alana sahip altlık malzemelerde yüksek seviyede katman homojenitesi elde edilebilmektedir. Magnetron saçtırma prosesi esnasında TiO_x ve TiO_x-ZrO_x ince filmlerin eldesinde seramik $TiO_{1,7}$ ve $TiO_{1,7}-ZrO_2$ (%32 ağırlık. ZrO_2) hedef malzemeler kullanılmıştır. NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlerin eldesinde ise $Nb_2O_{4,5}$ ve $Nb_2O_{4,5}-ZrO_{1,7}$ (%35 ağırlık. $ZrO_{1,7}$) bileşimli hedef malzemeleri kullanılmıştır. Kaplama prosesinde sıçratma işlemi doğrusal akım (DC) güç kaynağı kullanılarak yüksek saflıkta Ar ve O_2 gaz atmosferinde, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesi proses bölgesindeki basınç seviyesinin $5,0 \times 10^{-4}$ Pa seviyesinden daha düşük olduğu teyit edilmiştir. Her bir ince film kaplama adımı öncesinde hedef malzemeler 2 dakika süre ile çalıştırılarak yüzeylerinin temizlenebilmesi ve prosesin stabil bir voltaj rejimine girebilmesi sağlanmıştır. İnce film örneklerinde kullanılacak reaktif gaz olan O_2 miktarı filmlerdeki absorpsiyon kabul edilebilir seviyede düşük olduğu görülen akış miktarı olarak belirlenmiştir. İnce filmlerin elde edilmesi için kullanılan kaplama parametreleri ve kaplama sonrası Veeco Dektak mekanik profilometre cihazı ile elde edilen kaplama kalınlık bilgileri ve bu bilgilere bağlı verim (rate) değerleri **Tablo 2.1**'de verilmiştir.

Tablo 2.1: TiO_x , TiO_x-ZrO_x , NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlerin eldesinde kullanılan kaplama parametreleri, kalınlık ve verim bilgileri.

Örnek	Güç (W)	Basınç (Pa)	Ar akışı (sccm)	O_2 akışı (sccm)	Kalınlık (nm)	Verim ($nm \times m \times dk^{-1} \times kW^{-1}$)
TiO_x	3	0,26	270	11	90	2,3
TiO_x-ZrO_x	2	0,25	270	8	77	2,3
NbO_x	1,5	0,24	270	18	145	4,2
NbO_x-ZrO_x	1,5	0,23	270	14	122	3,2

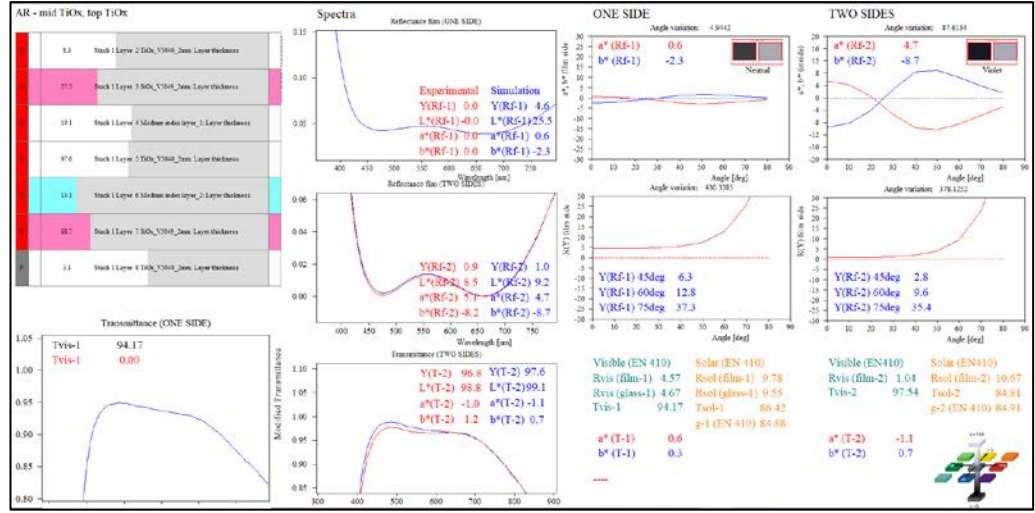
Isıl işlemin yapısal, optik ve mekanik özelliklere etkisinin incelenebilmesi adına soda kireç cama ve 0,89 mm borosilikat esaslı cama kaplanan örnekler Linn HighTherm laboratuvar tipi ısıtma fırınında 660 °C sıcaklıkta 6 dakika süre boyunca ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

2.1.2. Çok Katmanlı AR Etkiye Sahip Kaplamalı Cam Örneklerinin Elde Edilmesi

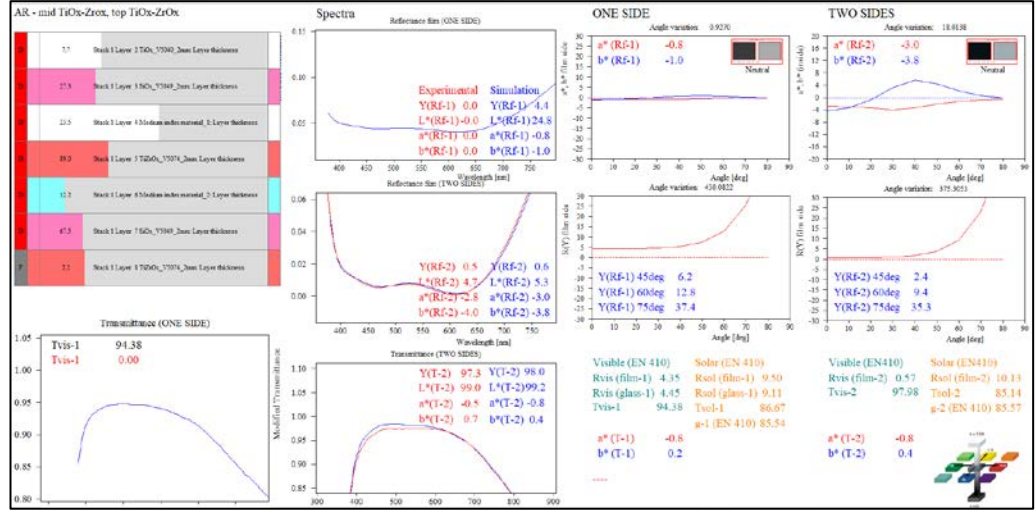
Çok katmanlı yapılar tasarlanırken teze konu olan TiO_x , $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$, NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ tek katmanlarının yapının orta kısmında kalın ($\sim 90\text{-}100$ nm) ve son katman olarak ($\sim 2\text{-}3$ nm) olarak yer alacak şekilde tasarlanmıştır. AR etkinin sağlanabilmesi için düşük indisli malzeme olarak SiO_x ince film tercih edilmiştir. Ayrıca stabilizasyonu için orta indeksli iki katman da kullanılmıştır. Çok katmanlı AR yapılarının tasarımında yine CODE ince film simülasyon programı kullanılmıştır. Tek katmanların optik karakterizasyonu ve simülasyonu ile elde edilen malzeme sabitleri programın veri tabanına kaydedildikten sonra model ortamında katmanların dizilimi gerçekleştirilmiştir. Modelde dizilime bağlı olarak ilgili dizilimin camın bir veya iki yüzüne de kaplanması durumunda dalgaboyuna bağlı geçirgenlik ve yansıma eğrileri öngörülebilmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak görünür bölgede %96 geçirgenlik ve %1 yansıma seviyesine sahip yapılar ortaya çıkarılmıştır.

Çok katmanlı yapıların kaplama işlemleri de yine Von Ardenne HISS 300 yatay kaplama cihazında magnetron saçtırma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir katmanın istenen kalınlığa bağlı olarak numune taşıyıcı hızı belirlenerek çok katmanlı kaplama reçeteleri oluşturulmuştur. Kaplama öncesi proses bölgesindeki basınç seviyesinin $5,0 \times 10^{-4}$ Pa seviyesinden daha düşük olduğu teyit edilmiştir. Çok katmanlı yapıyı oluşturan her bir ince film katmanı adımı öncesinde hedef malzemeler 2 dakika süre ile çalıştırılarak yüzeylerinin temizlenebilmesi ve prosesin stabil bir voltaj rejimine girebilmesi sağlanmıştır.

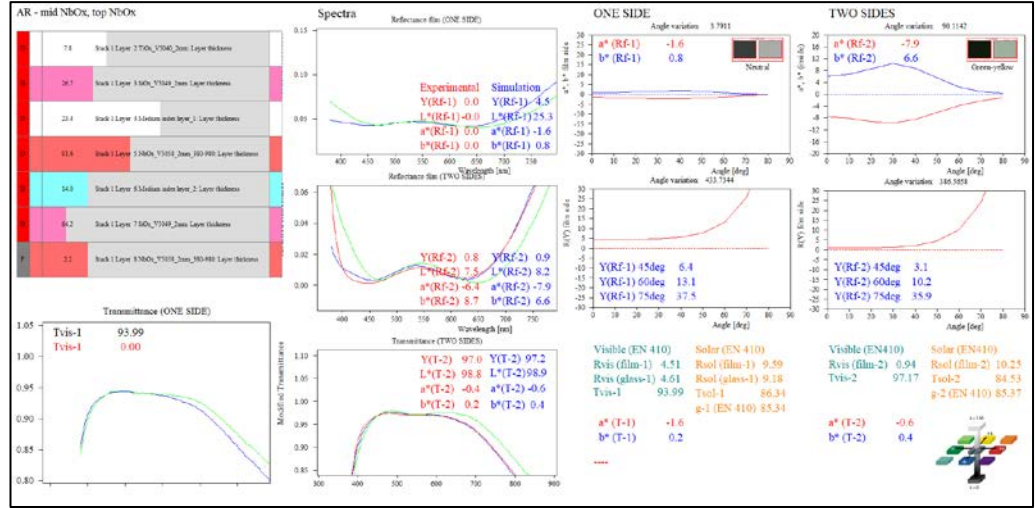
TiO_x , $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$, NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ orta ve son katmana sahip çok katmanlı AR yapılara ait optik simülasyon modellerinin ekran görüntüleri sırasıyla **Şekil 2.2**, **Şekil 2.3**, **Şekil 2.4** ve **Şekil 2.5**'te verilmiştir.



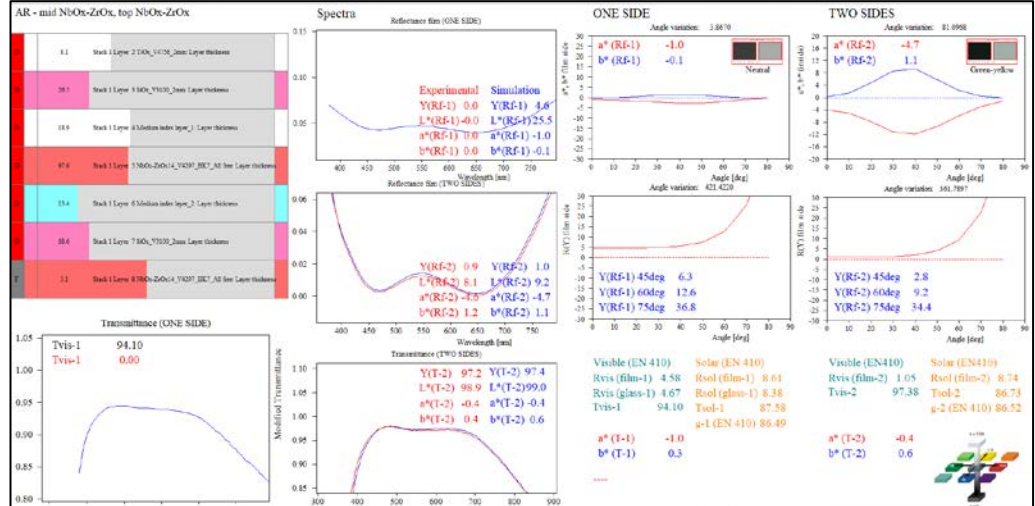
Şekil 2.2: TiO_x içerikli Çok katmanlı AR yapıların modellenmesi ve deneysel kalınlıkların doğrulanmasında kullanılan optik simülasyon modeli.



Şekil 2.3: TiO_x-ZrO_x içerikli Çok katmanlı AR yapıların modellenmesi ve deneysel kalınlıkların doğrulanmasında kullanılan optik simülasyon modeli.



Şekil 2.4: NbO_x içerikli Çok katmanlı AR yapıların modellenmesi ve deneysel kalınlıkların doğrulanmasında kullanılan optik simülasyon modeli.



Şekil 2.5: NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR yapıların modellenmesi ve deneysel kalınlıkların doğrulanmasında kullanılan optik simülasyon modeli.

Çok katmanlı yapıya sahip AR kaplamalı cam örnekleri oluşturulduktan sonra geçirgenlik ve yansıma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçümler sonucu oluşan deneysel eğriler tekrar ilgili modele yüklenmiştir.

Model üzerinde her bir katmanın kalınlıkları ile minimal düzenlemeler yapılarak deneysel eğriler (ekran görüntülerinde kırmızı renk ile gösterilmektedir) ile simülasyon eğrilerinin (ekran görüntülerinde mavi renk ile gösterilmektedir) birbiri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Her bir malzemeye ait çok katmanlı AR yapıda yer alan

düşük ve yüksek indisli katman kalınlıkları altlı olan camdan itibaren sırası ile **Tablo 2.2**'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Çok katmanlı AR yapılarında kullanılan düşük ve yüksek indisli ince filmler ve kalınlıkları.

Yapı 1	Kalınlık (nm)	Yapı 2	Kalınlık (nm)	Yapı 3	Kalınlık (nm)	Yapı 4	Kalınlık (nm)
Cam		Cam		Cam		Cam	
TiO _x	8	TiO _x	8	TiO _x	8	TiO _x	9
SiO _x	27	SiO _x	27	SiO _x	28	SiO _x	27
NbO _x	92	TiO _x -ZrO _x	89	TiO _x	98	NbO _x -ZrO _x	98
SiO _x	64	SiO _x	68	SiO _x	68	SiO _x	69
NbO _x	2	TiO _x -ZrO _x	2	TiO _x	3	NbO _x -ZrO _x	3

Tek katman örneklerine benzer şekilde ısıtılmanın optik, yapısal ve mekanik özelliklere etkilerinin incelenebilmesi için çok katmanlı AR örnekleri de 660 °C sıcaklıkta 6 dakika süre boyunca ısıtılma tabi tutulmuştur.

2.2. Kaplamalı Örneklerin Karakterizasyonu

2.2.1. Yapısal Özelliklerin Karakterizasyonu

Tek katman ve çok katmanlı AR yapıya sahip örneklerin faz yapılarının değerlendirilmesi için düşük giriş açılı X-ray ışını difraksiyonu (GI-XRD) yöntemi kullanılmıştır. PANalytical Empyrean marka cihazda X-ışını kaynağı olarak CuK_α radyasyonu ($\lambda=0.15418$ nm) kullanılmıştır. Numune ölçümlerinde giriş açısı 0,5° olarak belirlenmiştir. XRD paternleri 45 kV kaynak voltajı ve 40 mA kaynak akımı kullanılarak 2 θ değerleri 20-80° aralığında olmak üzere kaydedilmiştir.

Örneklerin yüzey SEM görüntüleri Oxford Instruments marka cihaz ile 1,5 – 2 kV çalışma voltajı aralığında ve 50.000 büyütme ile alınmıştır. Tek katman örneklerinin yüzey topografi ölçümleri AFM tekniği kullanılarak Digital Instruments Nanoscope Veeco cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Antimon katkılı Si uç ile gerçekleştirilen ölçümlerde hafifçe vurma metodu (light tapping mode) kullanılmıştır. Ölçümler 1 μ m x 1 μ m ölçülerinde bir alandan alınmıştır.

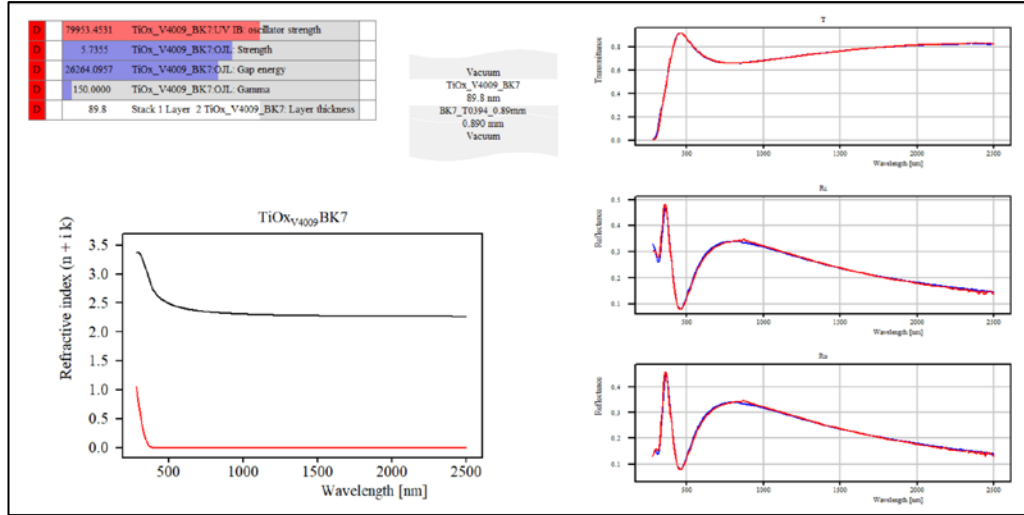
Tek katman örneklerinde yer alan Ti, Nb ve Zr atomlarının en dış yüzey ve yüzeyin hemen altındaki kimyasal durumlarının incelenebilmesi için XPS tekniği kullanılmıştır. ThermoFisher Scientific K-Alpha+ spektrometre ile gerçekleştirilen analizlerde mikro odaklı ve monokromatik Al K α X-ışını kaynağı (400 μ m odak boyutu) kullanılmıştır. Derinliğe bağlı XPS analizlerinin gerçekleştirilmesi için 1000 eV enerjili Ar⁺ iyonları ile örnek yüzeyi kademeli olarak aşındırılmıştır. 10 saniyelik yüzey aşındırma sekansları kullanılarak 2 mm x 1mm lik bir alan aşındırılmıştır. Şarja bağlı olarak meydana gelen kaymalar C1s 284.6 eV referans pikine göre düzeltilmiştir. Veri toplama ve fit işlemleri Thermo Advantage yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Optik Özelliklerin Karakterizasyonu ve Simülasyon

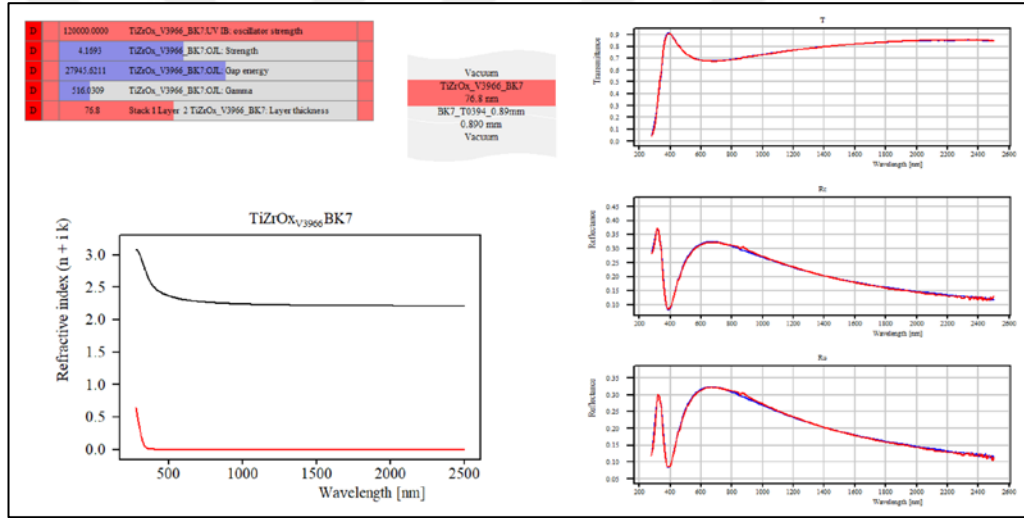
Tek katman ve çok katmanlı örneklerin toplam geçirgenlik ve toplam yansıma ölçümleri 280-2500 nm dalgaboyu aralığında 5 nm adım aralıkları ile gerçekleştirilmiştir. Ekipman olarak ışık toplama küresine sahip Perkin Elmer Lambda 1500 optik spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

Tek katman olarak alınan örneklerin optik katsayılarının belirlenebilmesi için CODE (Coating Design Software) yazılımı kullanılmıştır. Yazılım içerisinde ince filmlerin n (refraktif indeks reel kısım) ve k (söndürme katsayısı imajiner kısım) katsayılarının dalgaboyuna bağlı değerlerinin dielektrik fonksiyonlar ile belirlenebilmesi için farklı destekleyici yaklaşımlar kullanılabilmektedir. Tez kapsamında elde edilen ince filmler için bantlar arası geçişlerin baz alındığı OJL yaklaşımı [78] ve malzeme çekirdeğindeki mikroskobik titreşimlerin baz alındığı harmonik salınım [79] yaklaşımları kullanılmıştır.

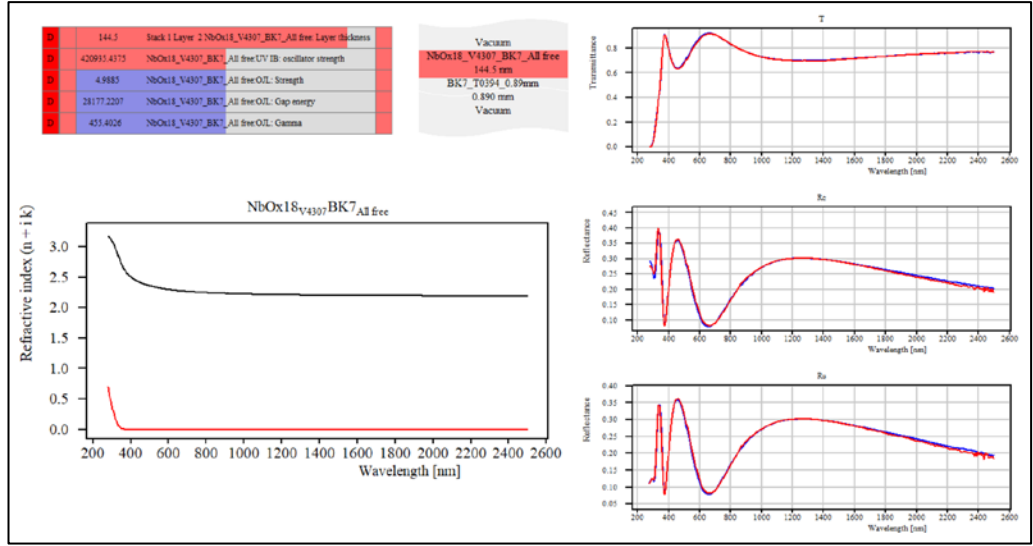
Fit prosedürü her iki yaklaşıma ait parametrelerin geçirgenlik ve yansıma deneysel ve simülasyon eğrilerinin birbirine eşleşecek şekilde yeniden düzenlenmesi prensibine dayanmaktadır. Her bir ince film malzemesine yönelik fit işlemi sonrası elde edilen model ekran görüntüleri sırasıyla **Şekil 2.6**, **Şekil 2.7**, **Şekil 2.8** ve **Şekil 2.9**'da verilmiştir. Şekillerde yansıma ve geçirgenlik grafiklerinde yer alan mavi renkli eğri simüle edilen optik eğriler, kırmızı eğriler ise optik spektrofotometre ile ölçülen deneysel verilerdir.



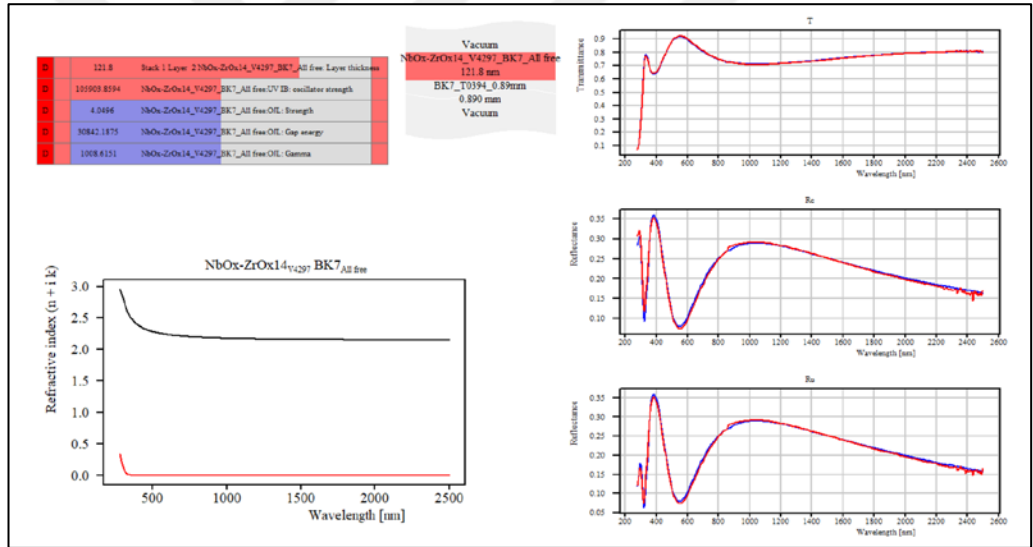
Şekil 2.6: TiO_x içerikli tek katmanlı ince film örneği için geçirgenlik ve yansımaya optik eğrilerine ait deneysel ve simülasyon verilerinin fit edilmesi.



Şekil 2.7: $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli tek katmanlı ince film örneği için geçirgenlik ve yansımaya optik eğrilerine ait deneysel ve simülasyon verilerinin fit edilmesi.



Şekil 2.8: NbO_x içerikli tek katmanlı ince film örneği için geçirgenlik ve yansımaya optik eğrilerine ait deneysel ve simülasyon verilerinin fit edilmesi.



Şekil 2.9: NbO_x-ZrO_x içerikli tek katmanlı ince film örneği için geçirgenlik ve yansımaya optik eğrilerine ait deneysel ve simülasyon verilerinin fit edilmesi.

İnce film örneklerinin enerji bant aralığı değerleri soğurma katsayısına bağlı denklem (2.1)'de belirtilen Tauc formülü kullanılarak hesaplanmıştır [80]. Denklemde yer alan $h\nu$ gelen foton enerjisi, α absorpsiyon katsayısı, A bir sabit, E_g değeri enerji bant aralığı, n ise bantlar arası direkt veya indirekt geçişe bağlı bir katsayıdır.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.1)$$

TiO_x için n değeri 2, NbO_x için ise 1/2 olarak alınmıştır. $(\alpha h\nu)^n$ değerine karşılık gelen $h\nu$ değerlerinin grafiği çizildikten sonra $(\alpha h\nu)^n$ eğrisinin lineer bölümünün $\alpha=0$ değerine denk gelen noktaya kadar ekstrapolasyonu sonucu elde edilen değer enerji bant aralığı değeri olarak kabul edilmiştir.

Tek katman ince film örneklerinde absorpsiyon davranışına bağlı olarak meydana gelen yüzde optik kayıpların belirlenebilmesi için denklem (2.2) kullanılmıştır.

$$100 = \text{optik kayıp} + \text{geçirgenlik} + \text{yansıma} \quad (2.2)$$

Optik kayıp eğrileri her bir dalgaboyu için denklem (2.2)'ye göre elde edilmiştir. Opak veya yarı saydam tipte olmayan optik bileşenler için optik kayıp ince film ve altlık malzemenin absorpsiyon davranışı ile doğrudan ilişkilidir. İnce film örneklerinin absorpsiyonunda altlık malzeme etkisinin elimine edilmesi için düşük absorpsiyona sahip BK7 tipi borosilikat camlar tercih edilmiştir.

2.2.3. Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu

Tek katmanlı ve çok katmanlı AR yapıya sahip örneklerin mekanik özelliklerinin incelenmesinde nano-indentasyon, nano-çizilme ve nano-aşınma testleri kullanılmıştır.

Tez kapsamında nano-indentasyon testleri için Berkovich tipi uç kullanılmıştır. Yük değeri olarak tek katmanlı örneklerde 0,3 mN ve çok katmanlı örneklerde 0,4 mN tercih edilmiştir. Yükleme ve yük boşaltma aşamaları için 10 saniyelik süreler tanımlanmıştır. Sürünme eyleminin gerçekleşmesi için 10 saniyelik bekleme süresi tercih edilmiştir. İndentasyon işlemi bir örnek için 10 tekrarlı şekilde yapılmış olup her bir indentasyon bölgesi arasında 30 µm mesafe bırakılmıştır. Yalnızca Oliver Pharr metodunun [65] kullanılabildiği standart şekilli eğriler analiz edilmiştir.

Tez kapsamında nano-çizilme testlerinde öncelikle 0,1 mN yük ile 450 µm mesafe boyunca test öncesi yüzey topografisi elde edilmiştir. Test başlangıcında 50 µm mesafe boyunca yine 0,1 mN değerinde yük uygulandıktan sonra kalan 400 µm mesafe boyunca çizici uç yüzey boyunca ilerletilirken yük miktarı sürekli arttırılmıştır. Çizici ucun topografi ve test ölçümlerindeki hareket hızı 10 µm/sn olarak belirlenmiştir. Test sonrasında yine düşük yükte test sonrası son topografi elde edilmiştir. Tek katman ince

film örnekleri ve çok katmanlı AR yapısına sahip kaplama örneklerine göre seçilen çizici uç yarıçapı ile uygulanan yük ve yük artış miktarları **Tablo 2.3**'te verilmiştir.

Tablo 2.3: Nano-çizilme testlerinde uygulanan deney parametreleri.

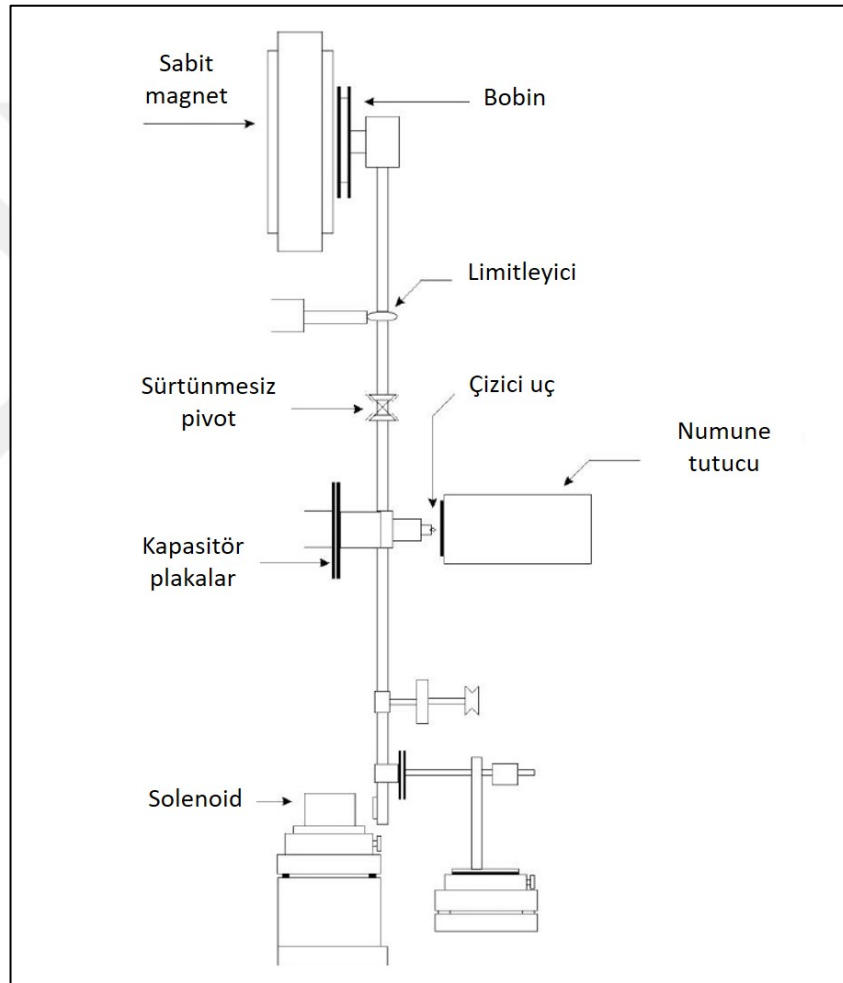
Tek katmanlı örnekler			Çok katmanlı AR örnekler	
Çizici uç yarıçapı (µm)	Maks. Yük (mN)	Yük artışı (mN/sn)	Maks. Yük (mN)	Yük artışı (mN/sn)
10	100	2,6	100	2,6
	200	5,2	300	7,8
	500	13	500	13
5	100	2,6	100	2,6
	300	7,8	300	7,8
2,5	50	1,3	-	-

Tez kapsamındaki nano-aşınma testlerinde de aynı şekilde öncelikle 0,1 mN yük ile 450 µm mesafe boyunca test öncesi yüzey topografisi elde edilmiştir. Toplamda 10 çevrimlik bir sabit yük ile çizilme hareketi 10 µm/s hızla gerçekleştirilmiştir. Her iki çizilme çevrimi sonrasında yüzey topografisinin belirlendiği bir düşük yüklü topografi çevrimleri gerçekleştirilmiştir. Tüm çizik testlerinin tamamlanması ardından tekrar düşük yük ile yüzeyin son topografisi ölçülmüştür. Nano-aşınma testleri kapsamında çizici uç yarıçapı ile uygulanan yük ve yük artış miktarları **Tablo 2.4**'te verilmiştir.

Tablo 2.4: Nano-aşınma testlerinde uygulanan deney parametreleri.

Tek katmanlı örnekler			Çok katmanlı AR örnekler	
Çizici uç yarıçapı (µm)	Sabit Yük (mN)	Yük artışı (mN/sn)	Sabit Yük (mN)	Yük artışı (mN/sn)
10	200	40	-	-
	300	60	-	-
5	-	-	30	6
	-	-	50	10
2,5	20	4	-	-

Tez kapsamındaki nano-indentasyon, nano-çizilme ve nano-aşınma testlerinde MicroMaterials firmasının çok amaçlı kullanıma uygun NanoTest modeli cihazı kullanılmıştır. Sarkaç yapısındaki cihazın şematik görünümü **Şekil 2.10**'da verilmiştir. Kuvvet elektromanyetik olarak uygulanmaktadır. Bobinin mıknatısa yaklaştırılması ve oluşan akım sayesinde sarkacın sürtünmesiz mil ile döner bir şekilde hareketi sağlanmaktadır. Ucun yer değıştirme bilgisi kapasitif bir sensor ile ölçölmektedir. Nano-izilme ve nano-aşınma testleri esnasında AE verileri de kaydedilmiştir.



Şekil 2.10: NanoTest cihazı şematığı.

3. DENEYSEL SONUÇLAR

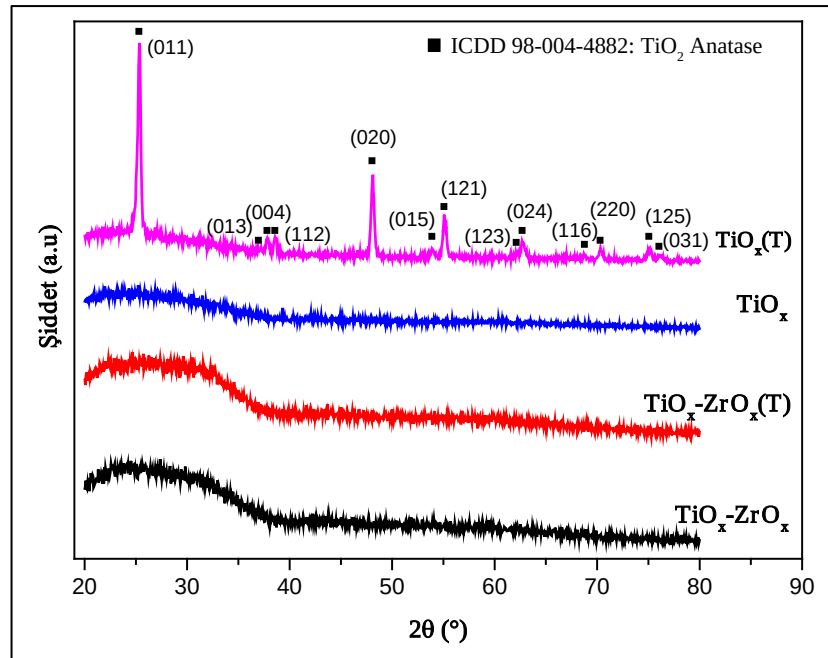
3.1. Tek Katman Olarak Üretilen İnce Filmlerin Özellikleri

Bu bölümde her bir malzemenin magnetron saçtırma yöntemi ile altlık üzerine tek katman olarak biriktirilmesi sonucu elde edilen filmlerin yapısal, optik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar TiO_x ile $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ve NbO_x ile $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ olmak üzere gruplandırılarak 2 ana başlıkta incelenmiştir.

3.1.1. TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ İnce Filmler

3.1.1.1. TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

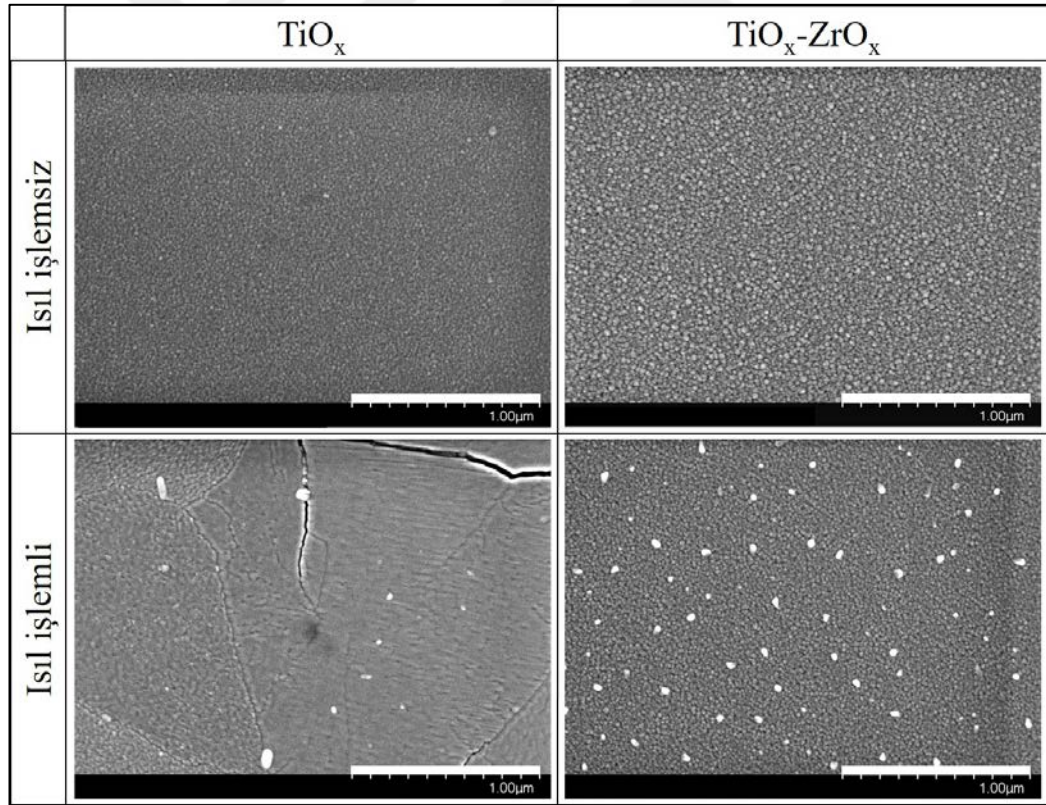
Isıl işlemli ve ısılsız TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin faz içeriklerinin tespiti amacı ile düşük giriş açılı XRD incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Dört örneğe ait XRD spektrumları Şekil 3.1’de verilmiştir. Isıl işlemli örnekler, ilgili ince film örneği isminin yanına “(T)” eklentisi koyularak belirtilmiştir.



Şekil 3.1: Isıl işlemli (T) ve ısılsız TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerine ait XRD spektrumları.

Şekil 3.1 incelendiğinde ısıtıl işlem görmemiş TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Isıl işlem sonrasında ise TiO_x ince film örneği kristallenerek TiO_2 anataz yapısına sahip olurken $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneği herhangi bir kristalizasyona uğramadan amorf yapısını korumuştur. Bu iki farklı oksit karışımından oluşan yapının saf TiO_x ve ZrO_x yapılarına kıyasla kristalizasyon sıcaklığını arttırdığına yönelik literatürde çalışmalar mevcuttur [45], [81]-[83]. Burada oksijenin paylaşılması sonucu aynı tür (Ti^{+4} veya Zr^{+4}) etrafında daha az O_2 bulunması sebebi ile kristallenmenin geciktiği de düşünülmektedir. Abernathy ve arkadaşları ZrO_2 'nin benzer şekilde Ta_2O_5 ince filmlerin kristalizasyonunu da benzer şekilde engelleyici etkisini incelemiştir [84].

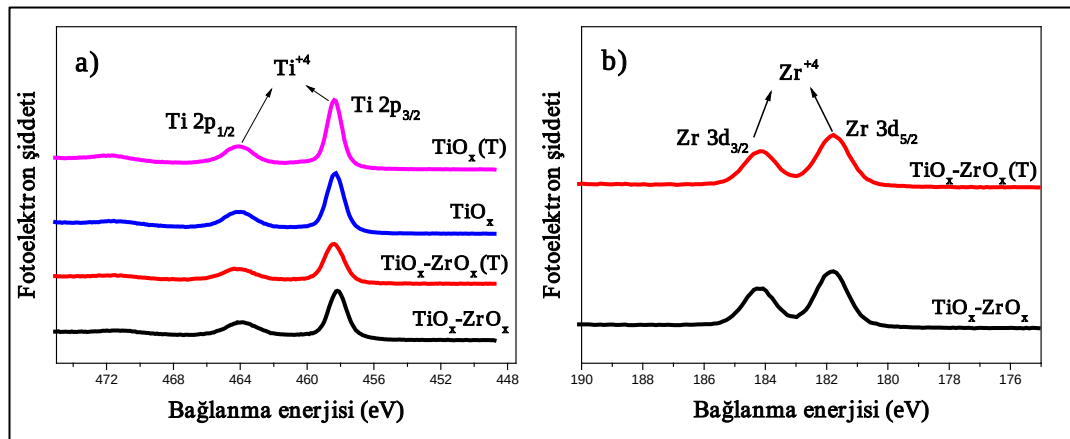
Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin SEM incelemelerinde alınan yüzey görüntüleri **Şekil 3.2**'de verilmiştir. Her dört örneğin de kolonsal yapının görüldüğü bir üst yüzey görünümüne sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 3.2: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası SEM yüzey görüntüleri.

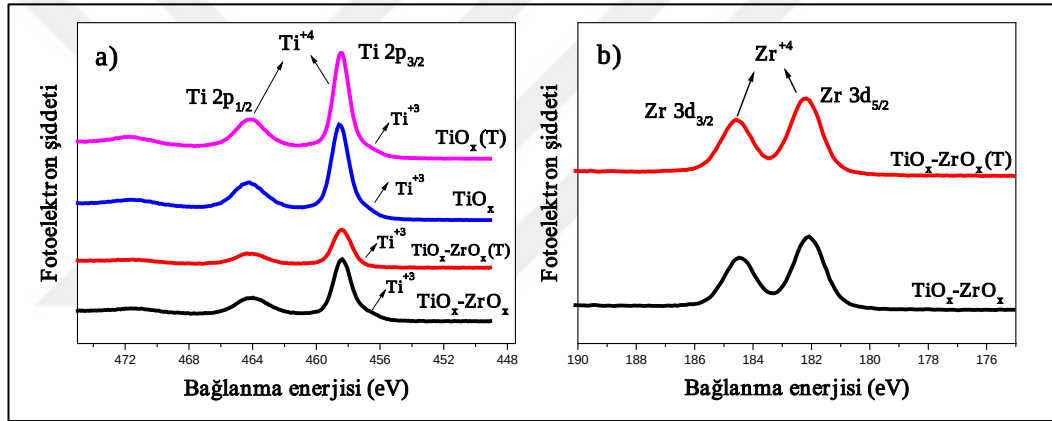
Bu nodüler yüzey yapısı oda sıcaklığında magnetron saçtırma kaplama tekniğinde tipik olarak görülen kolonsal büyümenin üstten görünümünü temsil etmekte olup literatürde TiO_2 'ye yönelik yapılan çalışmalarda da benzer yapı görülmektedir [85]-[87]. Isıl işlem görmüş TiO_x örneğinde çatlak oluşumu göze çarpmaktadır. Bu çatlakların ısıtılma işlemi esnasında kristallenme sonucu iç gerilimlerin yükselmesi sebebi ile meydana geldiği düşünülmektedir [22]. $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneğinde ise kristallenmenin önüne geçilmesi ile birlikte yapısal değişim kaynaklı olduğu düşünülen bu tip çatlaklar görülmemiştir.

Isıl işlemli ve ısıtılma işlemli TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin yüzeylerinden alınan XPS incelemeleri sonucu elde edilen Ti 2p ve Zr 3d taramaları Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekil 3.3 sol bölümde yer alan Ti 2p taraması incelendiğinde tüm ince film örneklerinde $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ pikleri görülmüştür. $2p_{3/2}$ pikinin yaklaşık olarak 458 eV civarında yer alması ve iki pik arasında 5.7 eV fark olması, Ti^{+4} formu ile karakteristik olup ince film örneklerinin en üst yüzeylerinin TiO_2 yapısında olduğunu göstermektedir [88]-[90]. Şekil 3.3 sağ bölümde yer alan Zr 5d taraması incelendiğinde de benzer şekilde hem ısıtılma işlemli hem de ısıtılma işlemli $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinde Zr $5d_{3/2}$ ve Zr $5d_{5/2}$ pikleri görülmüştür. $5d_{5/2}$ pikinin 182 eV bağlanma enerji seviyesinde yer alması ve her iki pik arasındaki 2.4 eV değerlik fark, zirkonyumun Zr^{+4} formuna ait karakteristik özellikler olup film yüzeyinde ZrO_2 yapısının varlığını ortaya koymakta olup literatürde de benzer şekilde çalışmalar mevcuttur [46], [88], [91].



Şekil 3.3: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin ısıtılma işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Ti 2p taraması, b) Zr 3d taraması.

XPS ile yüzey incelemelerinin ardından 50 s süre boyunca Ar iyonları ile kaplama yüzeyinden cama doğru aşındırma işlemi gerçekleştirilmiş ve sonrasında tekrar analiz alınmıştır. Böylece ince filmin yüzeyi ve iç kısmı ile ilgili yapısal özelliklerin karşılaştırılması amaçlanmıştır. 50 s süre ile aşındırma sonrası alınan XPS analizi sonucu elde edilen Ti 2p ve Zr 3d taramalarına ait sonuçlar **Şekil 3.4**'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ince film örneklerinin iç bölgelerinde de aynı şekilde TiO_2 ve ZrO_2 formlarını ifade eden Ti^{+4} ve Zr^{+4} değerliklerine ait çift pikler gözlenmiştir. Buna ilave olarak daha düşük bağlanma enerji seviyesinde (457 eV) Ti^{+3} iyonuna ait üçüncü bir pik varlığı da tespit edilmiştir. Bu durum literatürde de görülmekte olup Ar ile aşındırma işlemi sırasında Ti^{+4} iyonlarının indirgenerek Ti^{+3} oluşumuna sebep olması ile ilişkilendirilmektedir [90], [92].

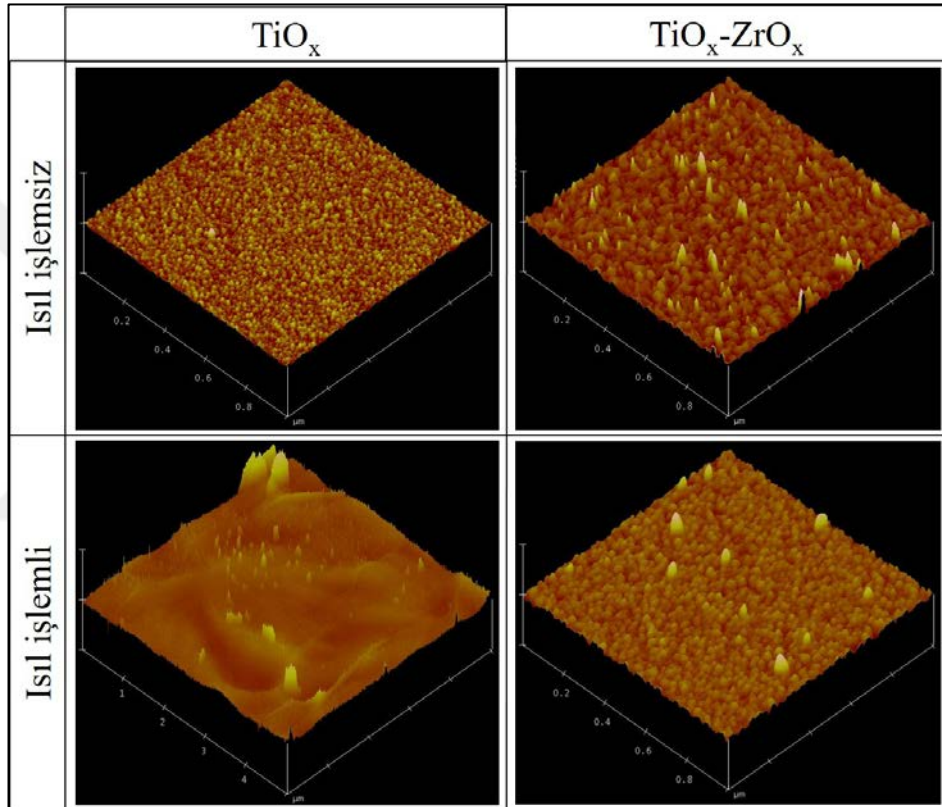


Şekil 3.4: 50 saniyelik Ar ile aşındırma işlemi sonrası TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin ısıtılma işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Ti 2p taraması, b) Zr 3d taraması.

Kaplamalı cam örneklerinin yüzey morfolojisine ait bilgiler AFM incelemeleri ile elde edilmiştir. Isıl işlemlili TiO_x ince film örneğinde bulunan mikro çatlaklar nedeniyle 1 x 1 mikronluk alandan verimli ölçüm alınamamış olup 5 x 5 mikronluk alandan ölçüm alınmıştır. **Şekil 3.5**'te verilen görüntüler incelendiğinde TiO_x örneğinde ısıtılma işlem sonrası görülen çatlaklara bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün arttığı da gözlenmiştir. Örnekler için yüzey pürüzlülüğü değerleri **Tablo 3.1**'de verilmiştir.

Tablo 3.1: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin AFM incelemeleri sonucu elde edilen ortalama pürüzlülük (R_a) değerleri.

Örnek	R_a (nm)
TiO_x	0,66
TiO_x (T)	1,54
$\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$	1,17
$\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ (T)	1,07

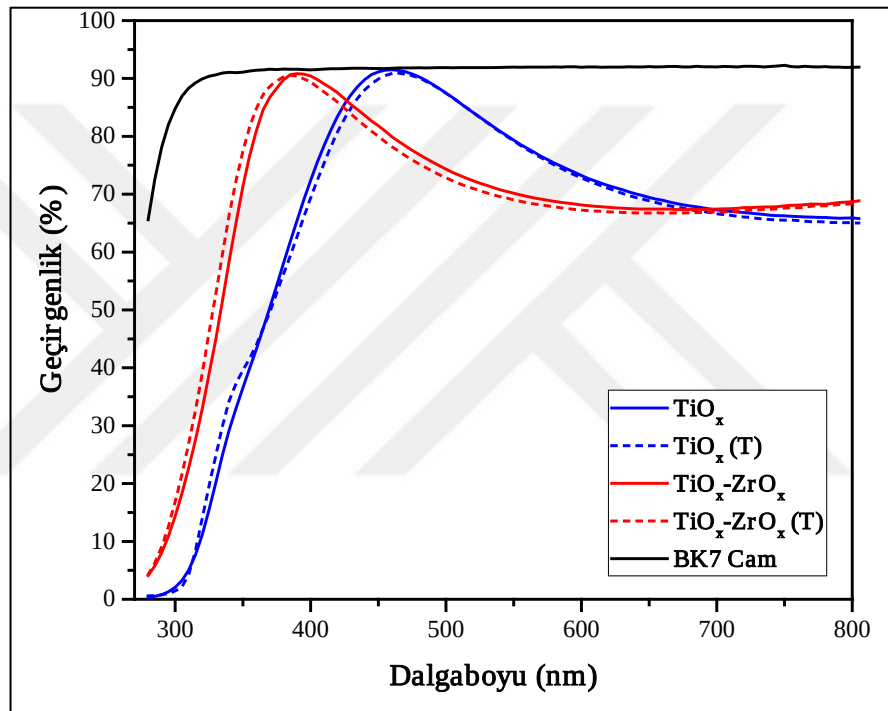


Şekil 3.5: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin AFM yüzey görüntüleri (Mikro çatlaklar nedeni ile ısıtılmış TiO_x örneği AFM görüntüsü 5 x 5 mikronluk alandan alınmıştır.)

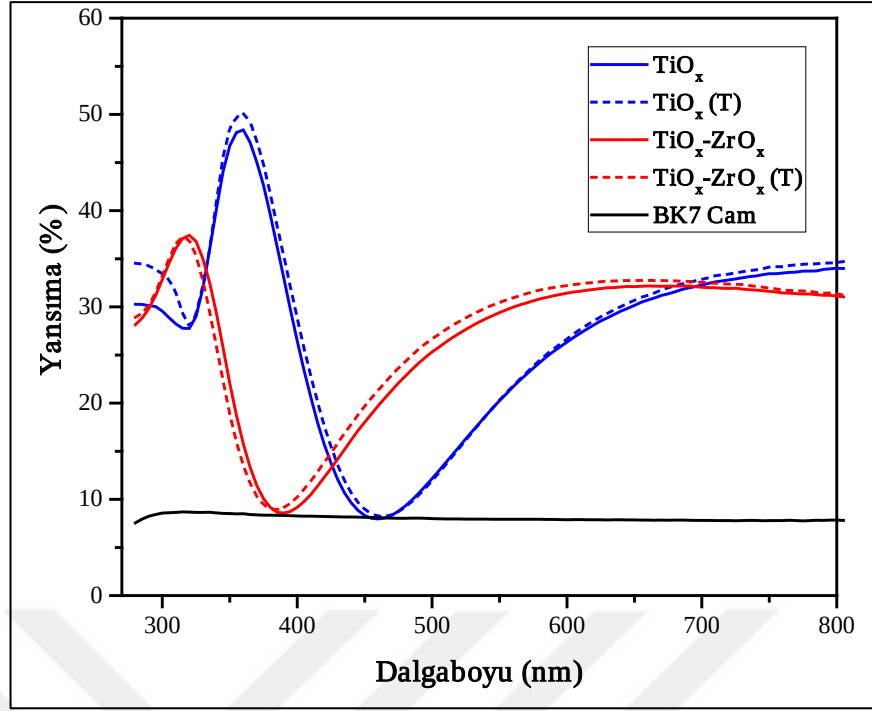
3.1.1.2. TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Isıl işlemlı ve ısıtılmış TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlerin optik özelliklerinin incelenebilmesi için Perkin Elmer Lambda 1050 spektrofotometre cihazı ile geçirgenlik, kaplama tarafı yansıma ve kaplamasız taraf yansıma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İnce film özelliklerinin altlık malzemeden mümkün oldukça

bağımsız olarak elde edilebilmesi için düşük absorpsiyona sahip BK7 kompozisyonlu borosilikat camlar üzerine kaplanan örnekler kullanılmıştır. Örneklerin geçirgenlik ve kaplama tarafı yansıma spektral eğrileri sırası ile **Şekil 3.6** ve **Şekil 3.7**'de verilmiştir. Isıl işlemlili örnekler, ilgili ince film örneği isminin yanına “(T)” eklentisi koyularak belirtilmiştir. Geçirgenlik maksimum ve yansıma minimum noktalarının her iki malzeme için farklı lokasyonda bulunması farklı ince film kalınlık değerlerinin farklı olmasının bir sonucudur. Her iki örneğin de yüksek geçirgenliğe sahip olması çok katmanlı AR yapılarında kullanılması için uygun olduklarını göstermektedir.



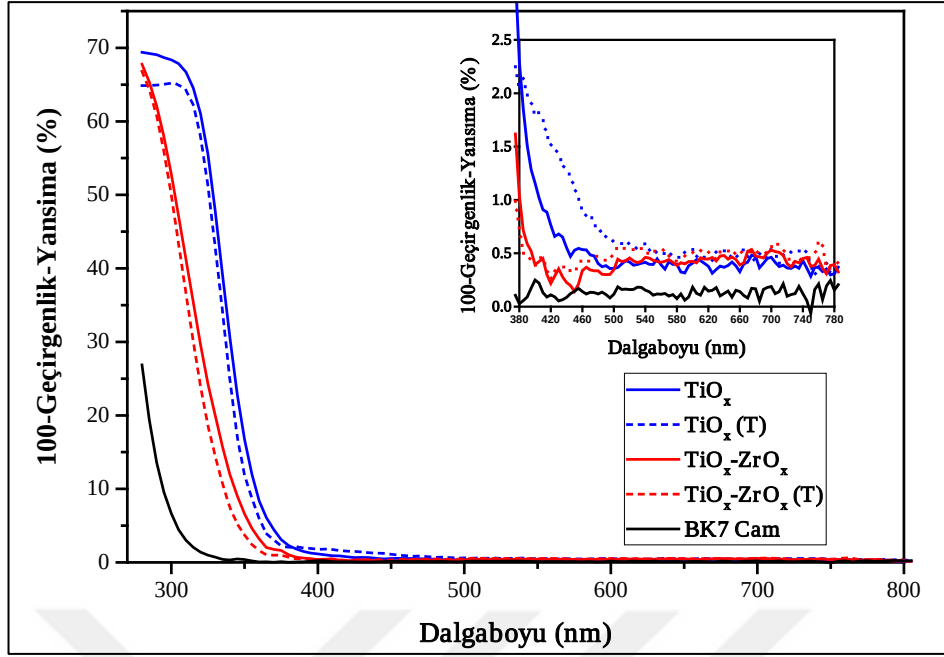
Şekil 3.6: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x örneklerrin geçirgenlik spektral eğrileri.



Şekil 3.7: Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklemlin yansılma spektral eğrilemleri.

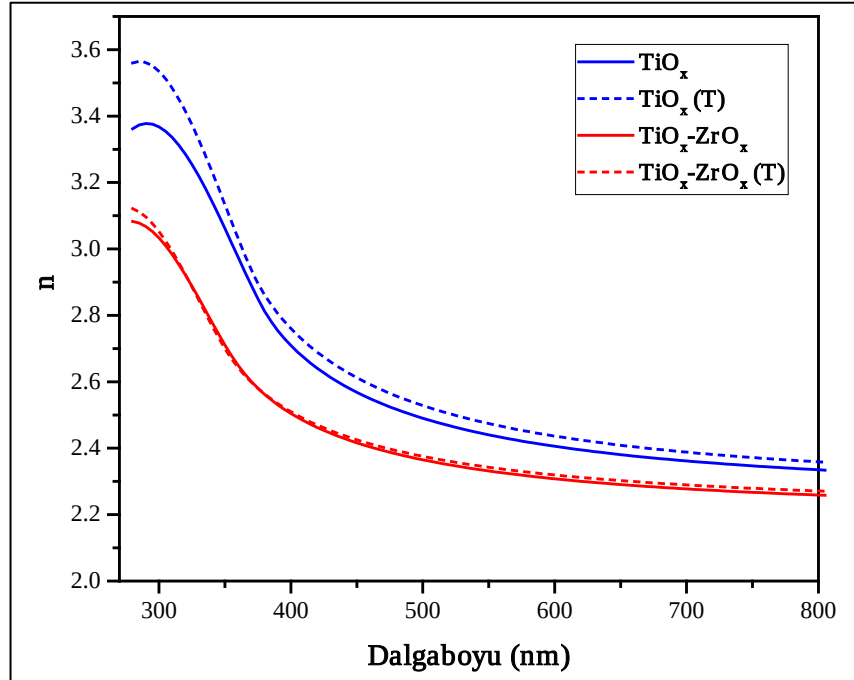
İnce film örneklemlerln absorpsiyon davranışlaqlarlnı incelemek amaclı ile her bir dalgalboyu için optik kayıp eğrilemleri de **Şekil 3.8**'de verilmiştir. Optik kayıp eğrilemleri her bir dalgalboyu için 100 değlemlinden yansılma (%) ve geçirgenlik (%) değlemlerlnln toplamlnn çıkarılmasıl ile elde edilmiştir. Her iki ince film örneğlnln de beklemlldiğil şekilde düşük absorpsiyona sahip olduğul **Şekil 3.8**'de görülmektedir. Daha iyi karşılaştılma yapabilmek adına **Şekil 3.8**'ln iç kısmında yer alan ve daha dar bir bölgeye odaklanan iç grafik incelendiğilde $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlin özellikle ısıls işlemlili numuneler göz önünde bulundurulduğunda daha düşük absorpsiyona sahip olduğul görülmektedir. $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlde absorpsiyon başlaqlıclı TiO_x ince filmlde göre daha düşük dalgalboyu değlemlerlnde görülmüştür. Ayrıca absorpsiyon yükselişil daha düşük eğilimli şekilde gerçeleqlmiştir. Bu iki durum $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlin TiO_x ince filmlde oranla yüksek geçirgenlik uygulamalarlna daha avantajlı durumda olduğulnu göstermektedir.

$\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneğilde ısıls işleml sonrasıl görünür bölgede optik kayıp anlamında herhangi bir değışim görölmezken, TiO_x örneğilde ise ısıls işleml sonrasında optik kayıpta artış görülmüştür. Bu artışln ısıls işlemlili TiO_x ince film örneğilde görülen mikro çatlaklaqlarln sebep olduğul ışık saçılmasıl kaynaklı olduğul düşünölmektedir.



Şekil 3.8: Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin optik kayıp spektral eğrileri.

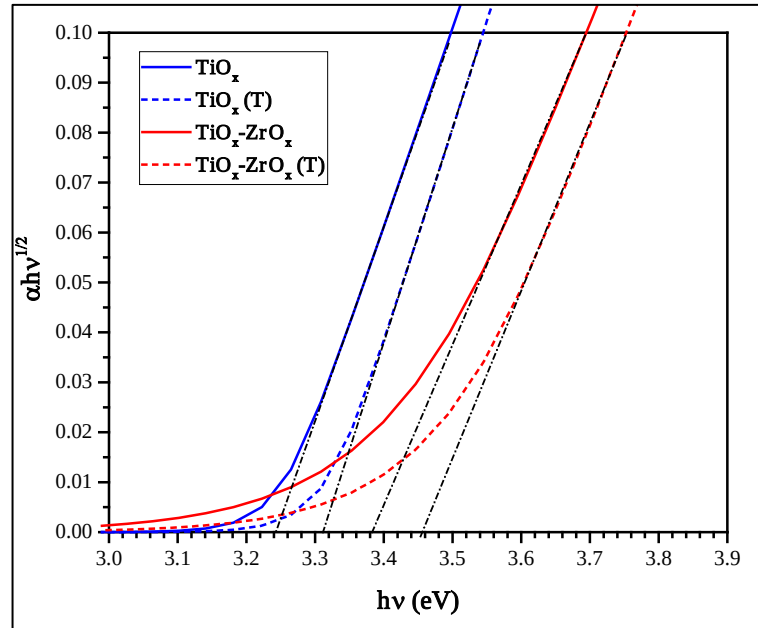
Spektrofotometre analizi sonucu elde edilen geçirgenlik ve yansımaya eğrilerinin CODE simülasyon programı ile fit edilmesi sonucu elde edilen dalgaboyuna bağlı refraktif indeks (n) değişimleri Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9: Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin dalgaboyuna bağlı refraktif indeks değişimi.

ZrO₂ ince filmler TiO₂ ince filmlere kıyasla daha düşük refraktif indeks değerleri ($n_{550nm} = 2,1 - 2,2$) göstermektedir [37], [40]. Dolayısıyla karışım oksit film olan TiO_x-ZrO_x örneğin refraktif indeks değerinin TiO_x ve ZrO_x malzeme indislerinin arasında bir değer alması Bruggeman [93] ve diğer efektif ortam teorilerine göre de beklenen bir durumdur. TiO_x ince film örneğinde ısıtıl işlem sonrası refraktif indeksin bir miktar yükseldiği görülmektedir. Bu durum TiO_x ince filmlerde ısıtıl işlemle birlikte amorf yapıdan anataz kristal yapısına geçişin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Öte yandan TiO_x-ZrO_x örneğin ısıtıl işlem sonrasında refraktif indeks ve dispersiyonun faz değişimi olmaması sebebiyle daha az değişim gösterdiği görülmüştür. Bu durum optik özelliklerin ısıtıl kararlılığının TiO_x-ZrO_x ince filmde daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır.

İnce film örneklerin bant aralığı genişliği değerleri (E_g) Şekil 3.10'da görülen Tauc grafiğinden yola çıkılarak belirlenmiştir. Isıtıl işlem ile birlikte TiO_x örneğinde ısıtıl bant aralığı genişliği değeri 3,24'ten 3,32'ye, TiO_x-ZrO_x örneğinde ise 3,38'den 3,46'ya yükselmiştir. ZrO_x'in yapıya katılması ile birlikte TiO_x-ZrO_x ince film örneğinde TiO_x ince film örneğine göre bant aralığı genişliği değerinde artış görülmüştür. Literatürde de benzer şekilde iletim bandı enerji seviyesinin yükselmesi ile birlikte bant aralığı genişliği değerlerinde artış görülen çalışmalar mevcuttur [42], [47], [53].



Şekil 3.10: Isıtıl işlemli ve ısıtıl işlemsiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x örneklerin bant aralığı genişliği (E_g) değerlerinin belirlendiği Tauc grafiği.

3.1.1.3. TiO_x ve TiO_x-ZrO_x İnce Filmlerin Mekanik Özellikleri

Isıl işlemsiz ve ısıtılmış TiO_x ve TiO_x-ZrO_x örneklerin sertlik (H), elastisite modülü (E), plastisite indeksi (W_p/W_t) yük taşıma dayanımı (H^3/E_r^2) ve (H/E_r) gibi performans değerleri nano-indentasyon deneyleri ile elde edilmiştir. Örneklere ilişkin bahsedilen değerler **Tablo 3.2**'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış TiO_x ve TiO_x-ZrO_x ince filmlerin nano-indentasyon deneyleri sonucu elde edilen mekanik özellikler ile ilgili değerleri.

Örnek	H (GPa)	E _r (GPa)	W _p /W _t	H/E _r	H ³ /E _r ² (GPa)
TiO _x -ZrO _x	6.1 ± 0.2	98 ± 4	0.48 ± 0.03	0.057 ± 0.003	0.024 ± 0.003
TiO _x -ZrO _x (T)	7.5 ± 0.4	97 ± 2	0.31 ± 0.06	0.071 ± 0.004	0.045 ± 0.008
TiO _x	5.7 ± 0.3	94 ± 4	0.49 ± 0.04	0.056 ± 0.004	0.021 ± 0.004
TiO _x (T)	7.1 ± 0.3	96 ± 5	0.31 ± 0.06	0.068 ± 0.005	0.039 ± 0.006

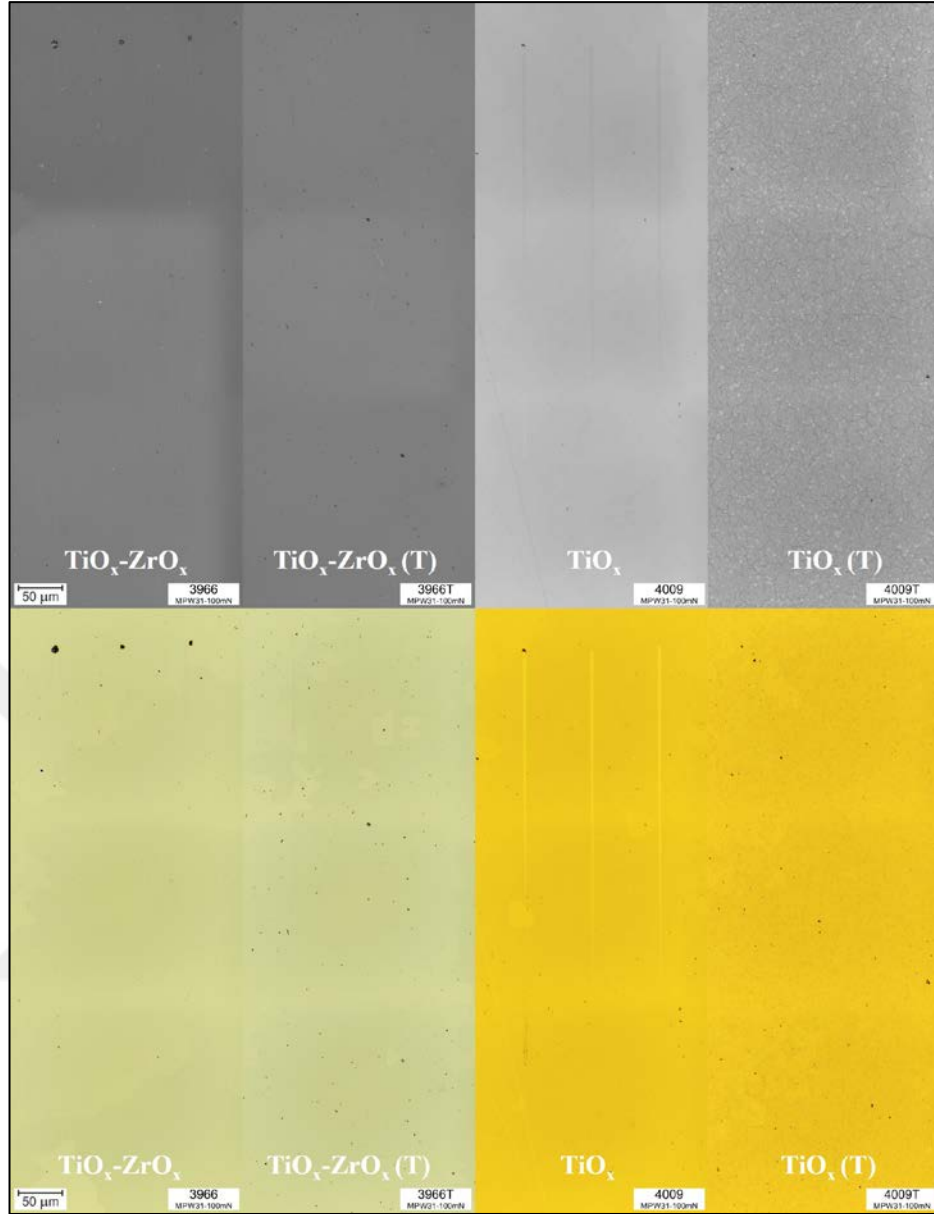
Isıl işlemsiz örnekler incelendiğinde TiO_x-ZrO_x örneğin TiO_x örneğe oranla bir yaklaşık %7 daha yüksek sertlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun yapıya ZrO_x katılımı ile birlikte oluşan karışım oksit yapının kompozit benzeri davranışı nedeni ile olduğu düşünülmektedir. Her iki ince film örneği için de ısıtılmış işlem sonrası yeniden yapılanma sonucu sertlik artışı gözlenmiştir. Isıl işlem sonrası örneklerde de benzer eğilim devam etmekte olup TiO_x-ZrO_x örneğin TiO_x örneğe oranla sertlik değeri bir miktar daha yüksektir. 7 GPa civarındaki sertlik değerleri magnetron saçtırma yöntemi ile elde edilen literatürdeki diğer TiO_x filmler ile benzerdir [15]. Tüm örneklerin elastisite modülü değerleri 94-98 GPa değeri aralığındadır ve ısıtılmış işlem ile büyük bir değişiklik göstermemektedir. Benzer elastisite modülüne sahip bu ince filmlerin çok katmanlı yapılar içerisinde kullanılması durumunda, arayüzeylerde de aynı şekilde benzer elastik gerilimler oluşturacağı söylenebilir. H/E_r oranının ısıtılmış işlemsiz ince film örneklerinde daha düşük olması, bu örneklerin olası bir çizilme sonrası hasara uğramadan önce plastik deformasyona uğrayabilme kabiliyetinin daha yüksek olduğuna işaret edebilir. H³/E_r² değerinin ısıtılmış işlemlerinde yüksek olması da plastik deformasyona karşı olan direncin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Nano-çizilme deneyleri (Test kodu: MPW31) ile ilgili kullanılan çizici uç ve ilgili yükler ile ilgili bilgiler **Tablo 3.3**'te verilmiştir.

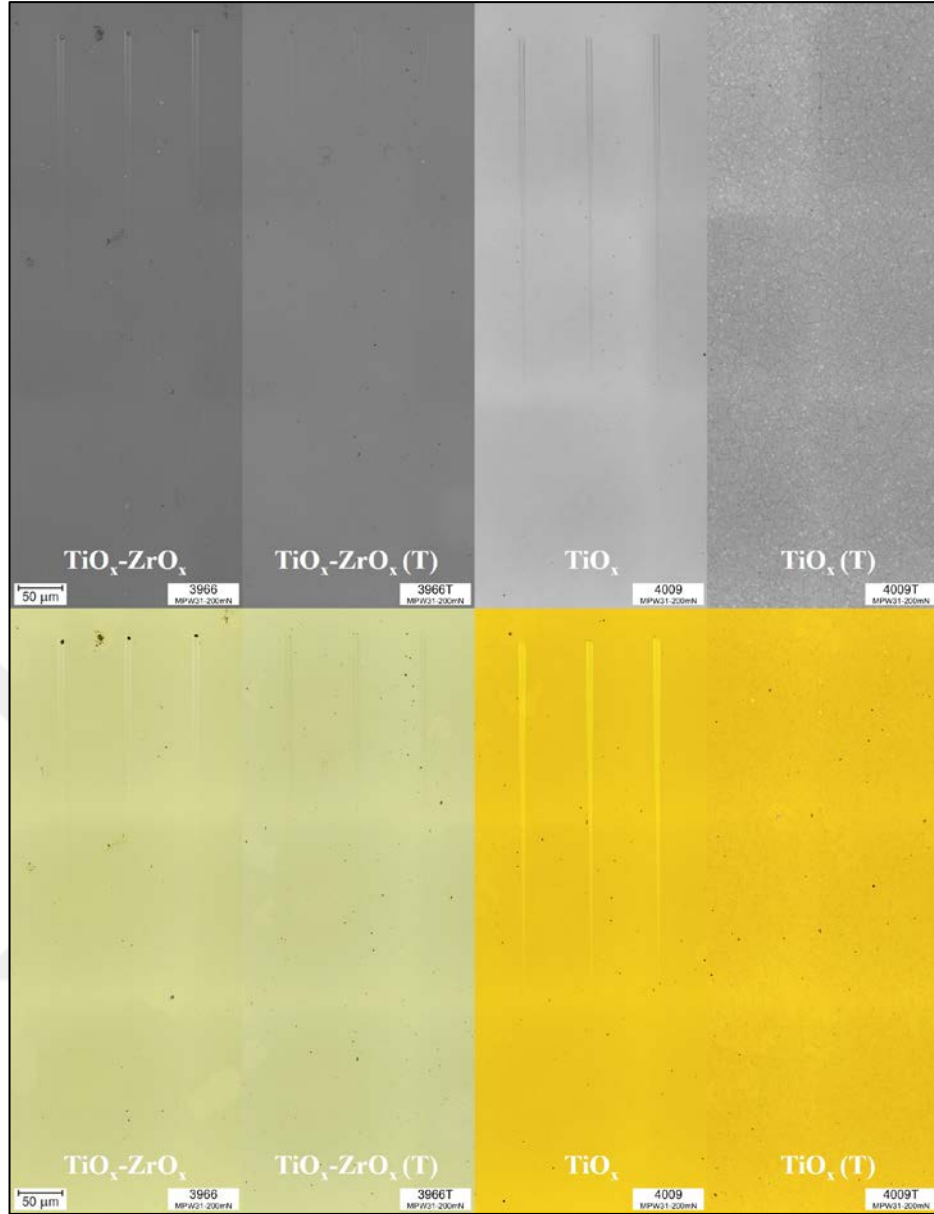
Tablo 3.3: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmlere yapılan nano-çizilme testi uç ve maksimum yük bilgileri.

Çizici uç kodu	Çizici uç yarıçapı (μm)	Maksimum Yük (mN)
R10	10	100
		200
		500
R5	5	100
		300
R2,5	2,5	50

10 μm yarıçapa sahip çizici uç ile gerçekleştirilen nano-çizilme testlerinde 100 mN (**Şekil 3.11**) ve 200 mN (**Şekil 3.12**) maksimum yük uygulanan testlerde tüm örnekler plastik deformasyona bağlı çizilme davranışı göstermiştir. 100 mN maksimum yükte ısıtılmış $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneğinde oluşturulan çiziklerin daha az belirgin olduğu söylenebilir.

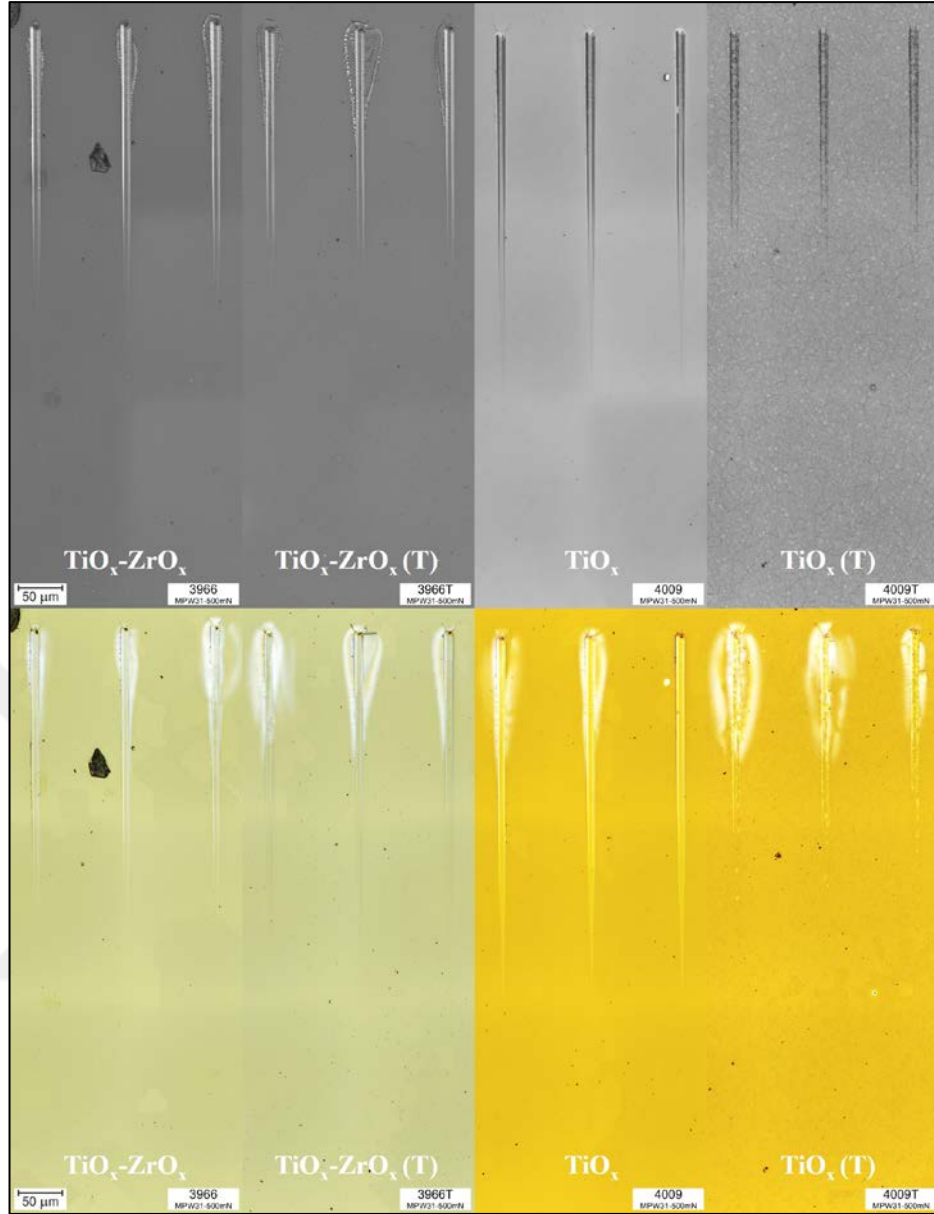


Şekil 3.11: Isıl işlemlili ve ısı işlemsiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.



Şekil 3.12: Isıl işlemlili ve ısı işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 200 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

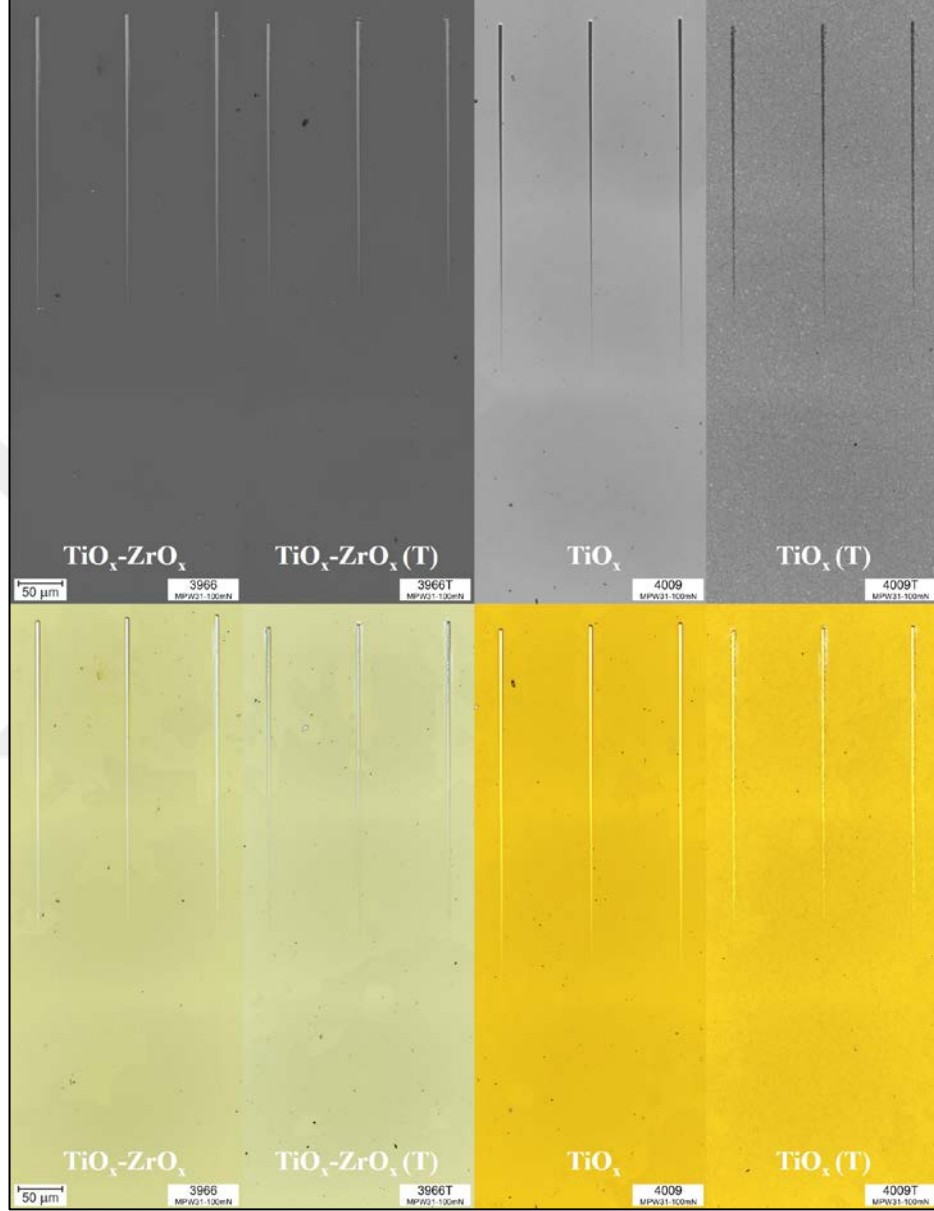
10 μm yarıçaplı uç ile yapılan nano-çizilme testlerinde maksimum yükün 500 mN değerine çıkarılması tüm örneklerde cam altlık ile kaplama arasında hava boşluklarının oluşmuş olabileceğini gösteren beyaz harenleme şeklinde bir görünümün oluşumuna sebep olmuştur. (Şekil 3.13).



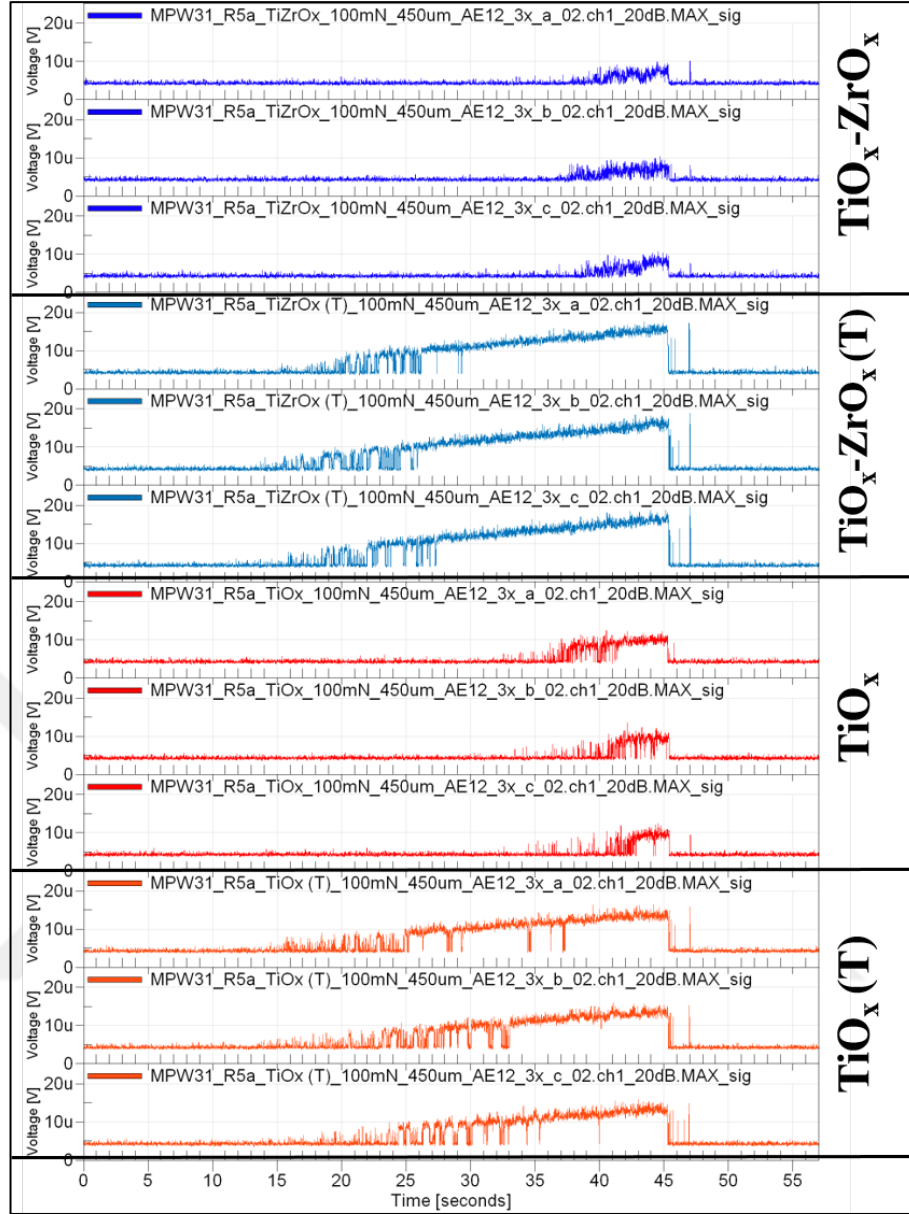
Şekil 3.13: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerrin 10 μm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşun çizik görselleri.

Daha düşük yarıçaplı 5 μm uç ile yapılan nano-çizilme testlerinde ince film örneklerrin çizilme dayanımlarının karşılaştırılması anlamında daha avantajlı olduğu görülmüştür. 100 mN maksimum yük ile yapılan nano-çizilme testlerinde her ne kadar görsel anlamda örneklerr üzerindeki çizikler (Şekil 3.14) benzerlik gösterse de akustik emisyon verileri karşılaştırıldığında özellikle ısıls işlemlili örneklerrde hasar başlangıçlarının daha düşük yüklerde meydana geldiği gözlenebilmiştir (Şekil 3.15). Bu durum ısıls işlemlili örneklerrin nano-indentasyon testleri sonucu elde edilen plastik deformasyon kabiliyetleri ile ilişkilendirilebilir durumdadır. Isıls işlemlili örneklerrin

plastisite indekslerinin daha düşük ve aynı zamanda sertliklerinin daha yüksek olması durumunun, çizilme davranışı anlamında daha kırılgan yapıda olmalarına sebep olduğu düşünülmektedir.

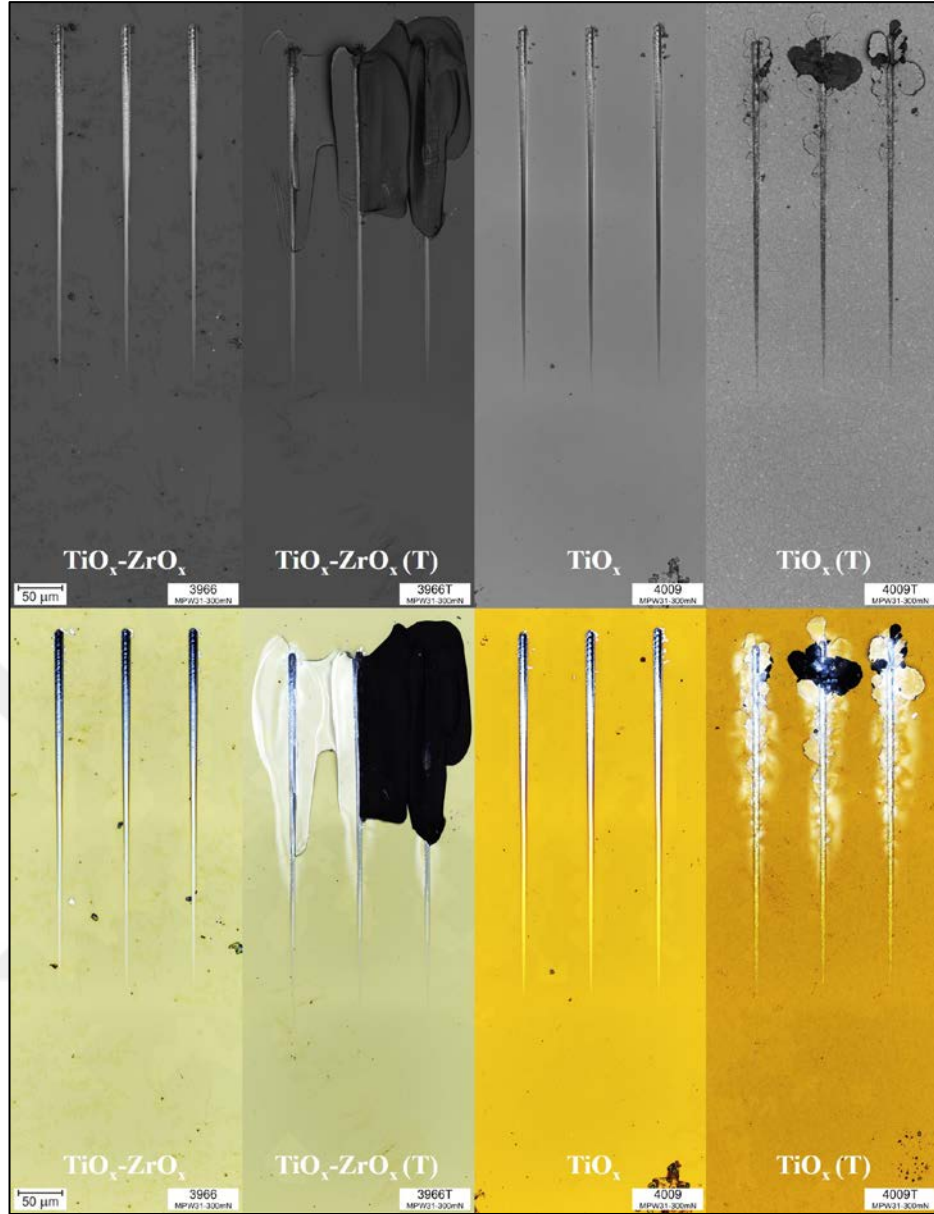


Şekil 3.14: Isıl işlemlili ve ısılsı işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklemlerin 5 µm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testlemleri sonucu oluşun çizik görsellemleri.



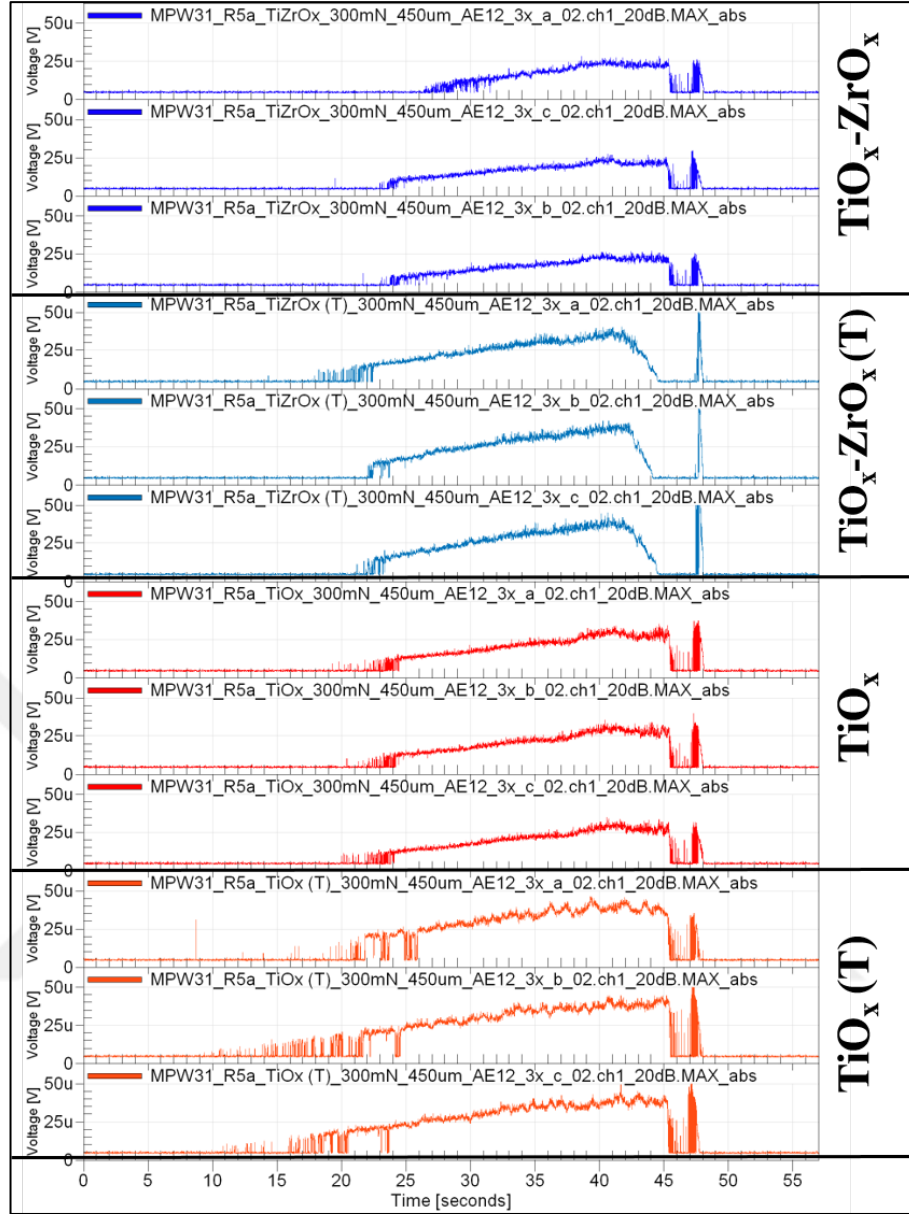
Şekil 3.15: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağlı AE verileri.

5 μm yarıçaplı uç ile gerçekleştirilen nano-çizilme testlerinde maksimum yük değerinin 300 mN değerine çıkarılması sonucunda özellikle ısıt işlemli örnekler arasında farklı tip kalıcı hasar mekanizmaları gözlenmiştir. Isıl işlemli $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneğinde büyük parçalanma ya da altlık camın yanal olarak çatlaması benzeri bir hasar tipi görülürken, ısıt işlemli TiO_x örneğinde şeklinde hasar tipi çizilmenin kaplamada çizik boyunca çapak şeklinde kırıklar oluşturması şeklinde gelişmiştir (Şekil 3.16).



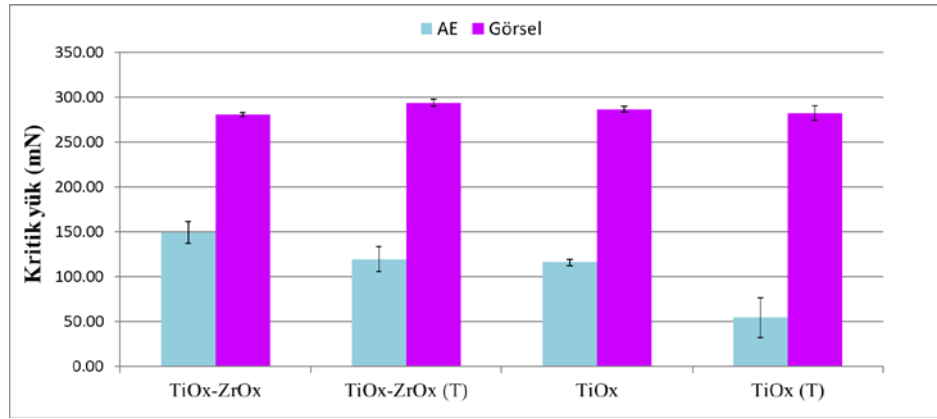
Şekil 3.16: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

Şekil 3.17’de verilen AE verileri incelendiğinde ısıt işlemli özellikle TiO_x örneğinde ilk hasar başlangıcının daha düşük yüklerde meydana geldiği görülmüştür.



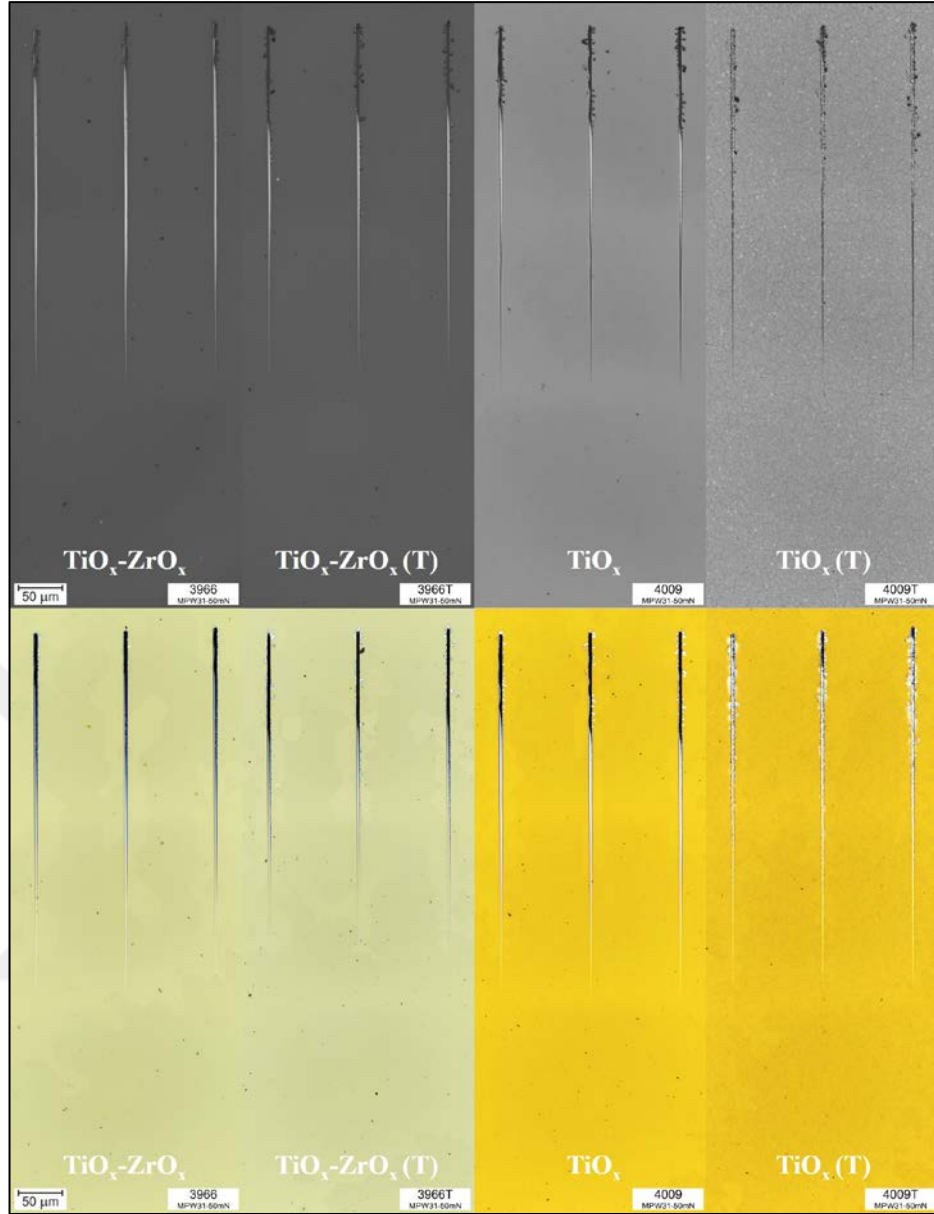
Şekil 3.17: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağlı AE verileri.

Örneklerde 5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu hasar başlangıcının gerçekleşmeye başladığı kritik yük değerleri Şekil 3.18’de verilmiştir. Kritik yük seviyeleri için ilk AE başlangıcı (mavi renkli sütunlar) ve görsel olarak altlık camın siyah renk ile görülmeye başlaması (mor renkli sütunlar) baz alınmıştır. Grafik incelendiğinde özellikle ısıt işlemli örneklerin AE verileri dikkate alındığında $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmde hasarın TiO_x ince filme kıyasla daha yüksek yük değerlerinde başladığı görülebilmektedir.



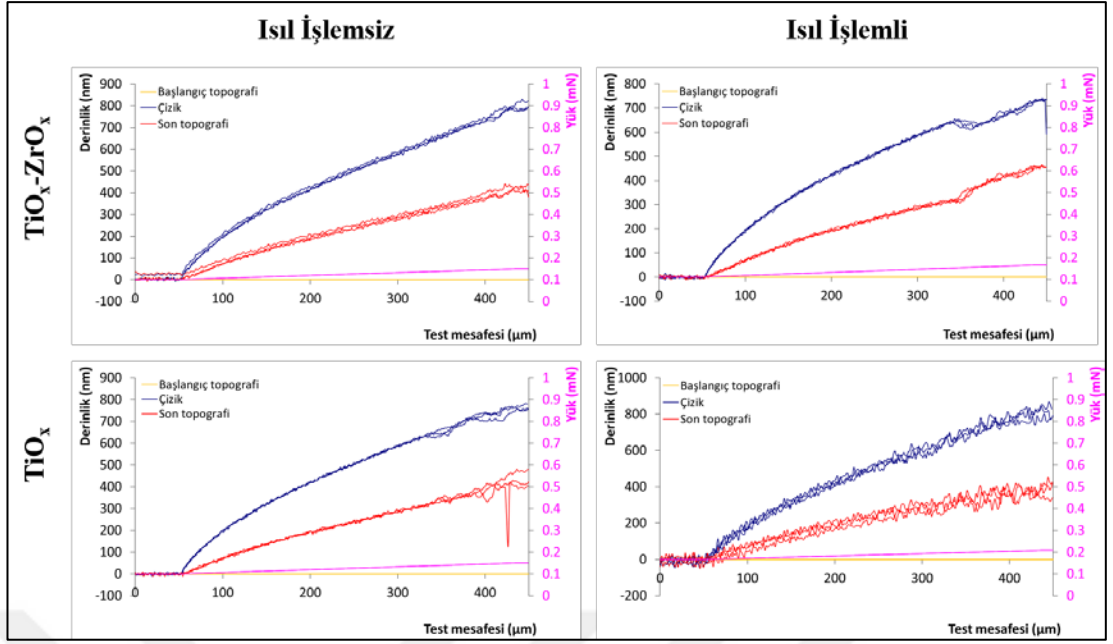
Şekil 3.18: Isıl işlemlili ve ısılsı işlemlisiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x örneklemlin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekteşlirilen nano-çizilme testleri sonucu AE verileri ve görsel olarak tespit edilen kritik yükler.

2,5 µm yarıçaplı uç ile gerçekteşlirilen nano-çizilme testlerinde ana deformasyon mekanizması çizik izi boyunca oyuklanma ve çizik izi boyunca çapak şeklinde kırıklar oluşumu şeklinde görölmektedir (Şekil 3.19). Plastik deformasyonun çizici uç bölgesine yakın şekilde gerçekteşmesi sonucu zamana bağılı derinlik sensörü hareketi verilerine bakılarak yorum yapılabilir. Genel anlamda çizik testinde film delaminasyonu yerine filmlerin çizik boyunca bulaşma/yapışma davranışı göstermesi filmlerin adhezyon seviyesinin yüksek olduğuna işaret etmektedir. Görsel incelemelerde ısılsı işlemlili TiO_x ince film örneğinde altlık olarak kullanılan camın siyah renkte açığa çıkması durumunun daha yüksek yük değerlerinde meydana geldiği gözlenmiştir. Bu durum örnek yüzeyindeki çatlakların çizilme testi sırasında oluşan gerilimi azaltıcı yönde etkilemesi sonucu ortaya çıkmış olabileceği düşünülmektedir. Aynı örnekte diğler örneklerden farklı olarak çizilme testi sonlarına doğru beyaz renkli bölümler kaplama ve alt cam arasında kısmi ayrışmaların olduğunu göstermektedir.



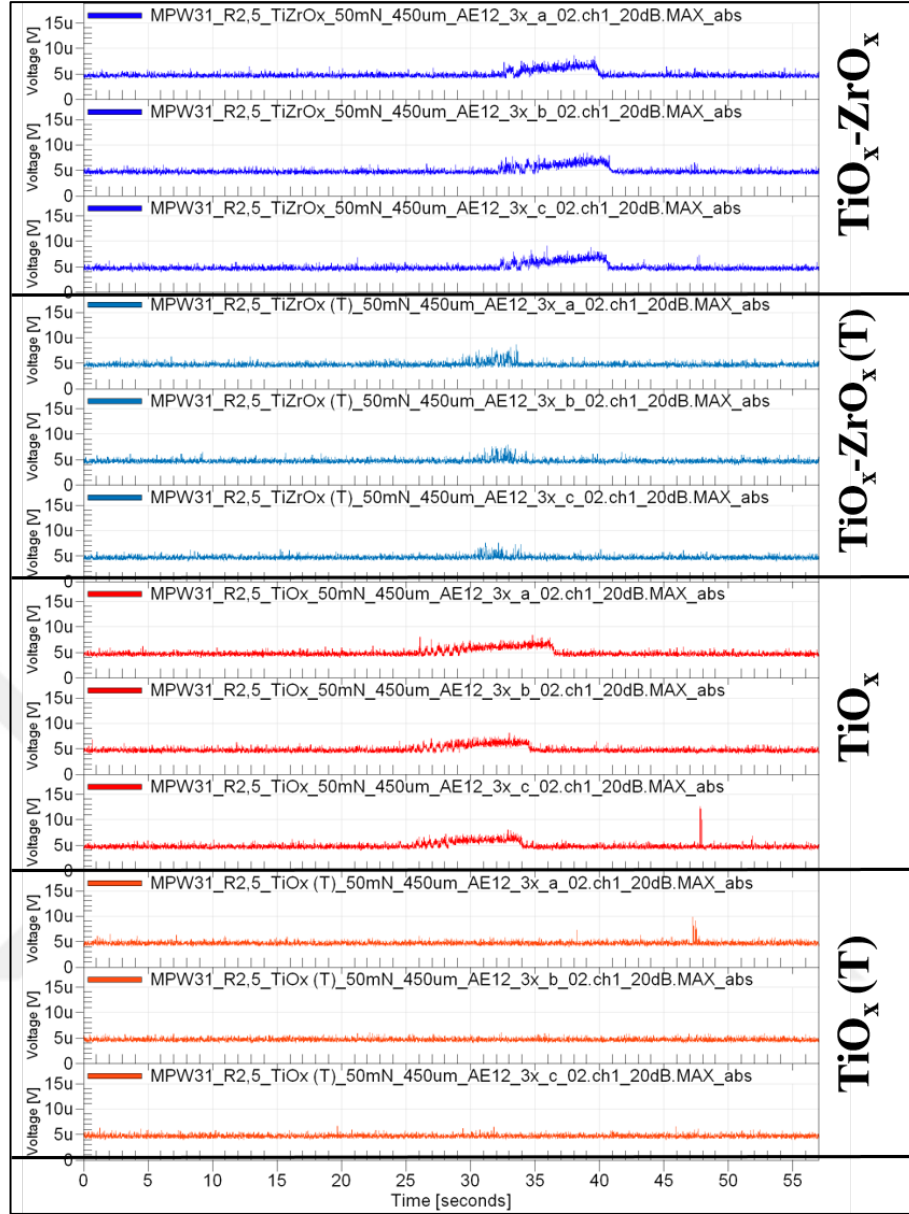
Şekil 3.19: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerrin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşun çizik görselleri.

Şekil 3.20’de verilen zamana bağılı yük sensörü verilerine bakıldığında ısıls işlemlili TiO_x ince film örneğinde test başlangıcından itibaren çizik boyunca oldukça yüksek gürültülü veriler dikkat çekmektedir. Bu durum test sonrası elde edilen topografya verisinde de mevcut olup ısıls işlem sonrası örnek yüzeyinde oluşun çatlamalar sebebi ile meydana geldiğı düşünölmektedir.



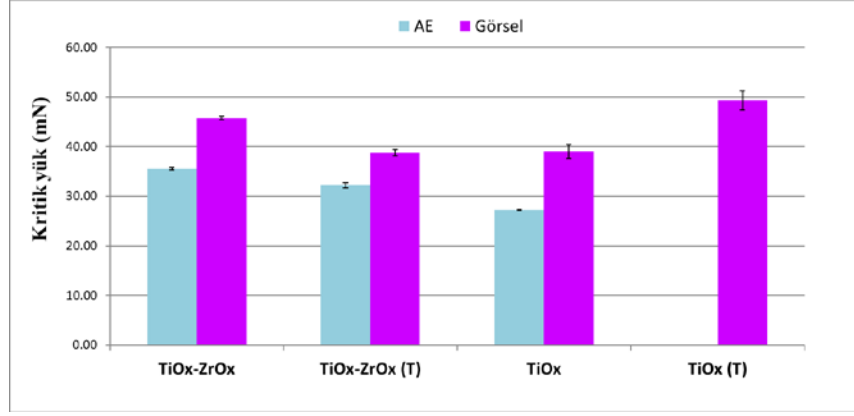
Şekil 3.20: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin $2,5\ \mu\text{m}$ yarıçaplı uç ve $50\ \text{mN}$ maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

$2,5\ \mu\text{m}$ yarıçaplı uç ve $50\ \text{mN}$ maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen AE verileri (Şekil 3.21) incelendiğinde AE aktivitesinin düşük miktarda olmasına karşın ısıt işlemsiz örneklerde $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örnekte hasar başlangıcının bir miktar daha sonra başladığı görülmektedir.



Şekil 3.21: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerrin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekteştirilenn nano-çizilme testleri esnasında kaydedilenn zamana bağılı AE verileri.

Örneklerrde 2,5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekteştirilenn nano-çizilme testleri sonucu hasar başlangıcının gerçekteşmeye başladığı kritik yük değerrleri **Şekil 3.22**'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde özellikle ısıls işlemlisiz örneklerrin AE ve görsel verileri dikkate alındığında $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmde hasarın TiO_x ince filme kıyasla daha yüksek yük değerrlerinde başladığı görülebilmektedir.



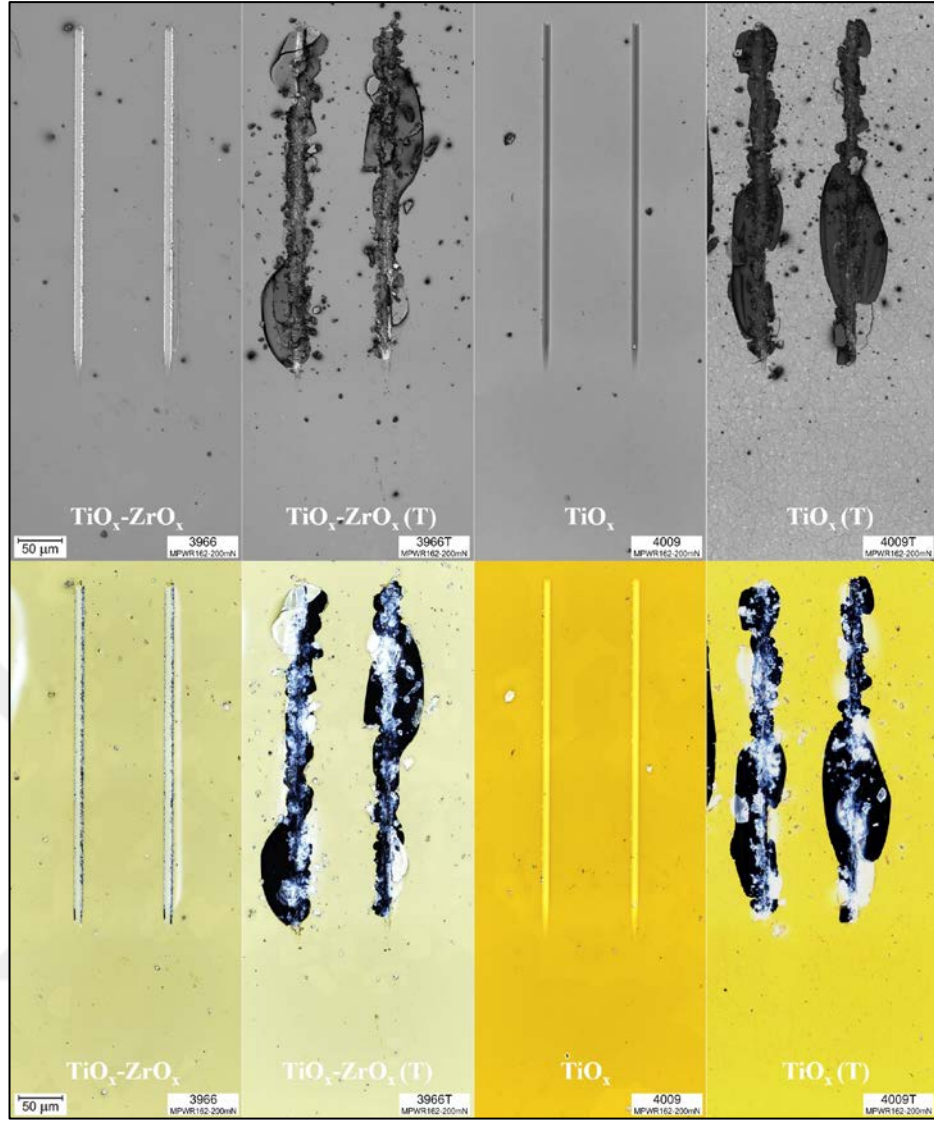
Şekil 3.22: Isıl işlemlili ve ısılsı işlemlisiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x örneklerrin 2,5 µm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçeeleştirilen nano-çizilme testleri sonucu AE verileri ve görsel olarak tespit edilen kritik yükler.

İnce film örneklerrinin aşınma davranışlarının incelenebilmesi amacı ile çizici ucun sabit yük değeri ile çok sayıda ileri geri hareketi şeklinde gerçeeleşen nano-aşınma davranışı da incelenmiştir. İlgili nano-aşınma testi (Test kodu: MPW 162) ile ilgili deneysel parametreler **Tablo 3.4**'te verilmiştir.

Tablo 3.4: Isıl işlemlisiz ve ısılsı işlemlili TiO_x ve TiO_x-ZrO_x ince filmlere yapılan nano-aşınma testi uç ve yük bilgileri.

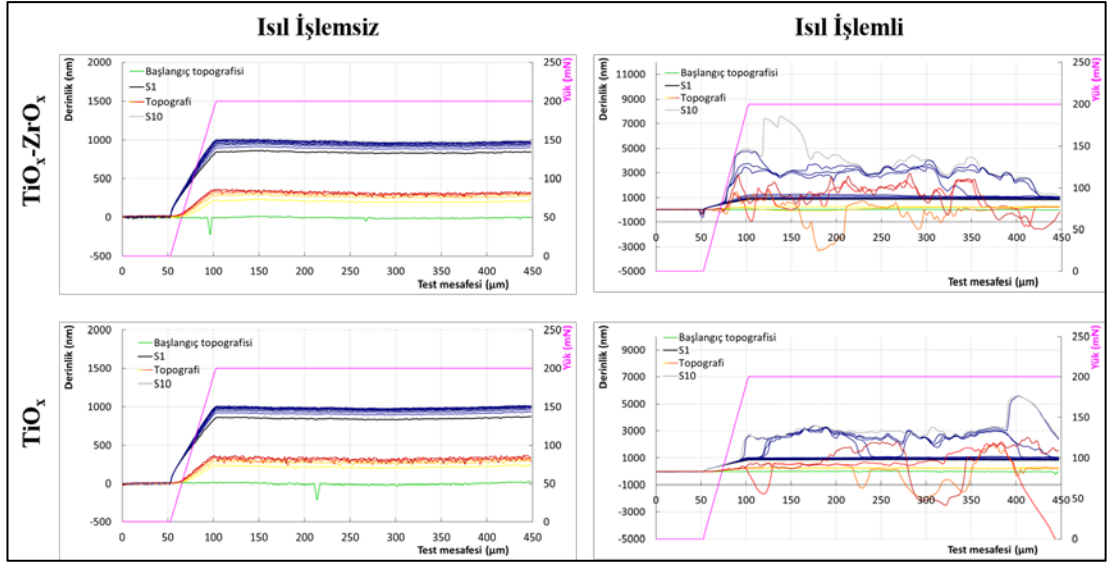
Çizici uç kodu	Çizici uç yarıçapı (µm)	Sabit Yük (mN)
R10	10	200
R2,5	2,5	20

Yarıçapı 10 µm olan çizici uç ile gerçeeleştirilen nano-aşınma testi sonrasında oluşan aşınma profili görselleri **Şekil 3.23**'te verilmiştir. Nano-çizilme testlerine benzer şekilde ısılsı işlemlisiz örneklerrde aşınma izi boyunca hasarı önleyici şekilde plastisite gelişimi görölmektedir. Ancak ısılsı işlemlili örneklerrin kırılğan davranışı sebebi ile oyuk şeklinde hasarın yanı sıra alt cam çatlaması şeklinde de hasarlar görölmüştür.



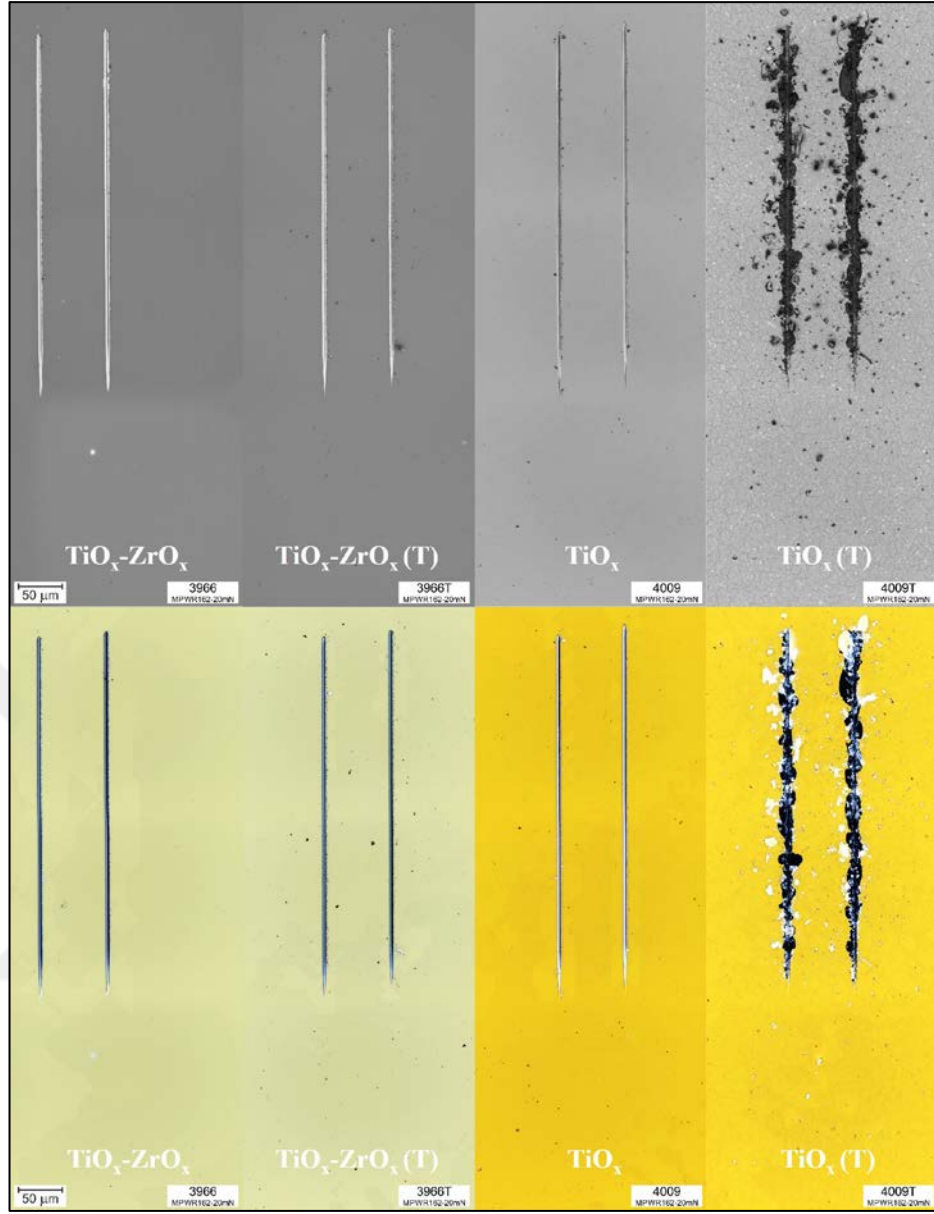
Şekil 3.23: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklemlin 10 μm yarıçaplı uç ve 200 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçeleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşın aşınma profili görsellemleri.

Yarıçapı 10 μm olan çizici uç ile gerçeleştirilen nano-aşınma testi esnasında alınan zamana bağılı yük sensörü verilerine bakıldığında (Şekil 3.24) ısıls işlemlili örneklemlin 6. çizikten sonra yoğun hasara uğradığı görülmektedir. Isıls işlemlisiz örneklemlerde ise plastik deformasyona uğrama kabiliyeti ile birlikte herhangi bir yoğun hasar meydana gelmemiştir.



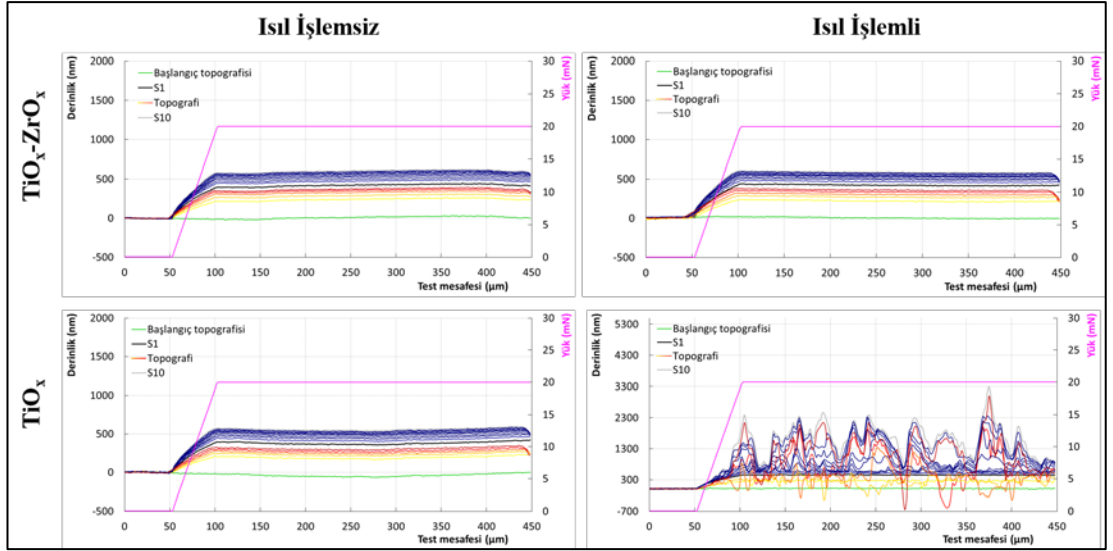
Şekil 3.24: Isıl işlemlı ve ısılsız TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin $10\ \mu\text{m}$ yarıçaplı uç ve $200\ \text{mN}$ sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

Nano-aşınma testleri kapsamında çizici uç yarıçapının $2,5\ \mu\text{m}$ ve sabit yük miktarının $20\ \text{mN}$ seviyesine azaltılması, malzemelere bağlı aşınma profilleri anlamında daha ayırt edici olmuştur. **Şekil 3.25**'te verilen aşınma profilleri incelendiğinde ısılsız ve ısılsız $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin her ikisinde de kalıcı bir hasar meydana gelmemiş olup, aşınma profili boyunca herhangi oyuklanma şeklinde hasar veya alt camın çatlaması durumu görülmemiştir. Isılsız TiO_x ince film örneğinde de benzer bir durum mevcuttur. Ancak ısılsız TiO_x ince film örneğindeki aşınma profilinde test sonrası alt camın tamamıyla görünür hale geldiği yoğun hasar görülmektedir. Aynı zamanda alt camın da çatlaması ile birlikte çapaklanma şeklinde kaplamanın tamamen yüzeyden ayrıldığı bölümler de mevcuttur.



Şekil 3.25: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklemlin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 20 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekteştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşaşı aşınma profili görselleri.

Şekil 3.26’da verilen yük sensörü verileri incelendiğinde ısıls işlemlili TiO_x ince film örneğinde ilk iki çizik sonrasında yüzey topografisinin bozulduğu görölmektedir. Diğer tüm örneklemlerde teklemlerleyen sabit yükler yüzey topografisinde bozulmaya yol açmamıştır.

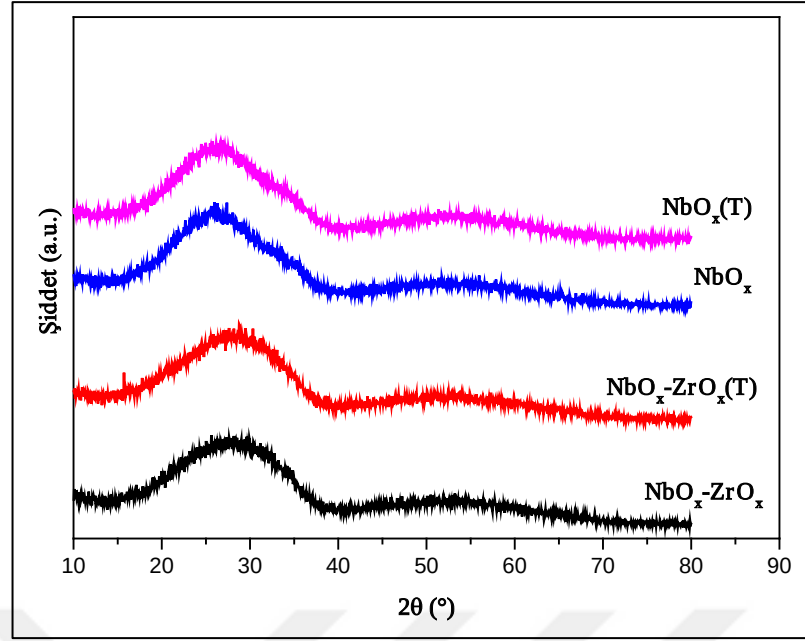


Şekil 3.26: Isıl işlemlı ve ısıls işlemsız TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 20 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

3.1.2. NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ İnce Filmler

3.1.2.1. NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ İnce Filmlerin Yapısal Özellikleri

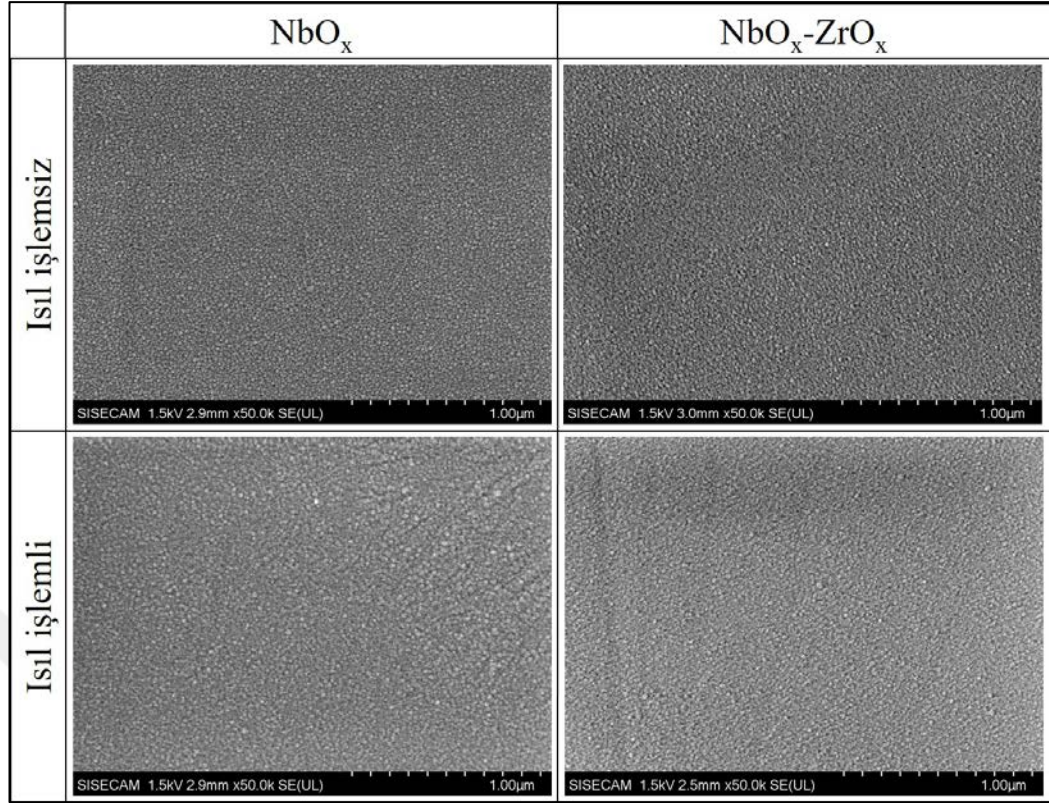
Düşük giriş açılı XRD incelemeleri gerçekleştirilen ısıls işlemlı ve ısıls işlemsız NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin XRD spektrumları Şekil 3.27’de verilmiştir. Isıl işlemlı örnekler, ilgili ince film örneği isminin yanına “(T)” eklentisi koyularak belirtilmiştir.



Şekil 3.27: Isıl işlemlili (T) ve ısılsı işlemsiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerrine ait XRD spektrumları.

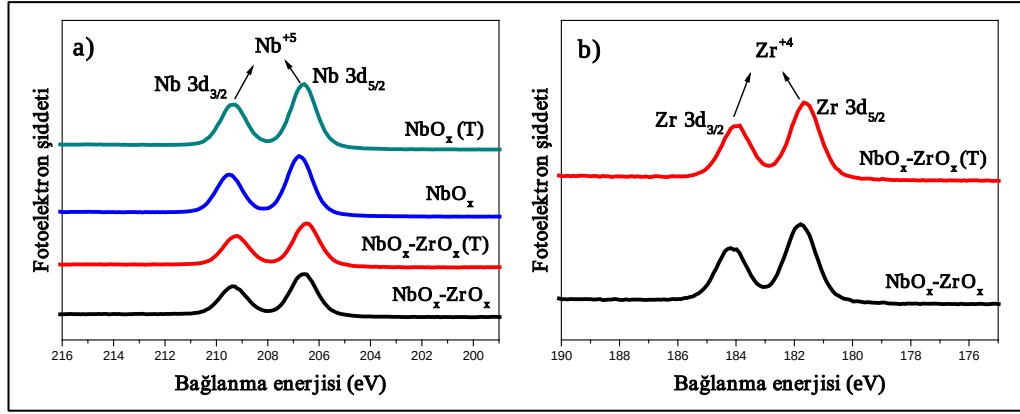
Örneklerrin XRD spektrumları incelendiğinde ısılsı işlemsiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerrinin amorf yapıda olduğu görölmektedir. Isıl işleml sonrasında da örneklerrin amorf yapısını koruduğu gözlenmektedir.

Örneklerrin SEM incelemelerinden elde edilen yüzey görüntüleri **Şekil 3.28**'de verilmiştir. Her dört örneğin TiO_x içerikli diğerr örneklere benzer şekilde düşük sıcaklıkta magnetron saçtırma yöntemi ile elde edilen filmlerden beklenecek şekilde kolonsal büyümenin sonucu olarak kolonsal yapıya uygun bir üst yüzey görünümüne sahip olduğu görölmektedir. Isıl işlemlili örneklerr baz alındığında ise TiO_x ısılsı işlemlili örneğin aksine NbO_x ısılsı işlemlili örneğinde ısılsı işleml sonrasısı çatlak oluşumu gözlenmemiştir. NbO_x-ZrO_x örneğinde de TiO_x-ZrO_x örneğine benzer şekilde ısılsı işleml sonrasısı kristalizasyon kaynaklı yapısal değışim kaynaklı olabilecek çatlak oluşumu gözlenmemiştir.



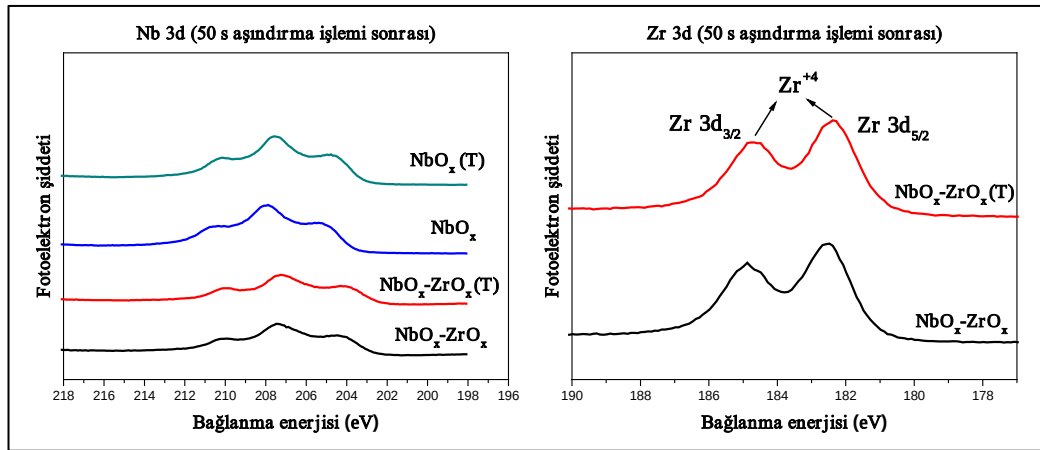
Şekil 3.28: NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinin ısıt işlemler öncesi ve sonrası SEM yüzey görüntüleri.

Örneklerin XPS incelemelerinde, TiO_x içerikli örneklere benzer şekilde yüzeyden alınan ölçümler sonucu elde edilen Nb 3d ve Zr 3d taramaları **Şekil 3.29**'da verilmiştir. Nb 3d taramalarının yer aldığı **Şekil 3.29** sol bölüm incelendiğinde tüm ince film örneklerinde $3d_{3/2}$ ve $3d_{5/2}$ pikleri görülmüştür. $3d_{5/2}$ piklerinin 207 eV civarında yer alması ve iki pik arasında 5.7 eV fark olması, Nb^{+5} formu ile karakteristik olup ince film örneklerinin en üst yüzeylerinin Nb_2O_5 yapısında olduğunu göstermektedir [29], [88]. **Şekil 3.29** sağ bölümdeki Zr 5d taraması incelendiğinde de benzer şekilde hem ısıt işlemsiz hem de ısıt işlemli $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerinde Zr $5d_{3/2}$ ve Zr $5d_{5/2}$ pikleri görülmüştür. $5d_{5/2}$ pikinin $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerine benzer şekilde yaklaşık 182 eV bağlanma enerji seviyesinde yer alması ve her iki pik arasındaki 2.4 eV değerlik fark, zirkonyumun Zr^{+4} formuna ait karakteristik özellikler olup ince film örneklerinin en dış yüzeyinde ZrO_2 yapısının varlığını ortaya koymaktadır.



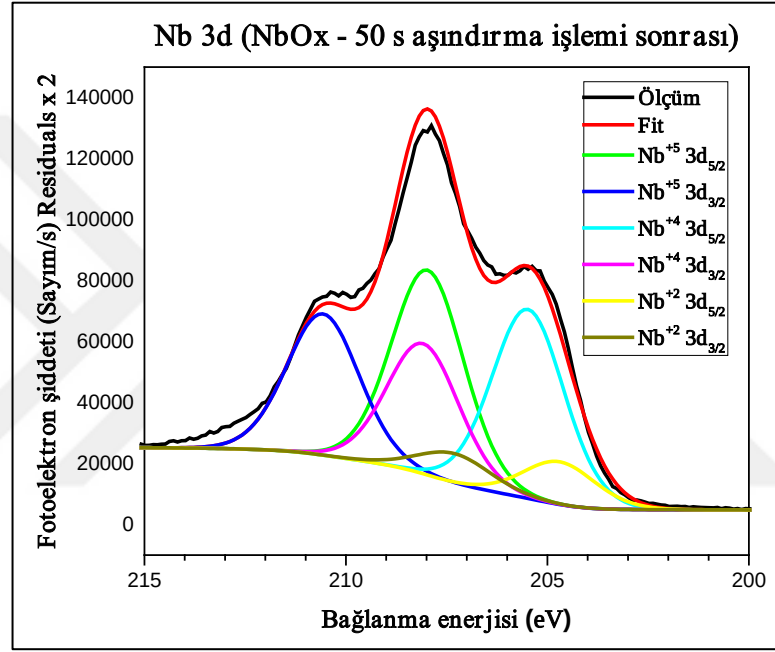
Şekil 3.29: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerinin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Nb 3d taraması, b) Zr 3d taraması.

En üst yüzeyde gerçekleştirilen XPS incelemeleri sonrasında filmlerin iç kısımlarına yönelik yapısal özelliklerin incelenebilmesi amacı ile Ar ile aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 50 saniyelik aşındırma işlemi sonrasında alınan Nb 3d ve Zr 3d taramaları sonuçları **Şekil 3.30**'da verilmiştir. **Şekil 3.30** sağ bölümde NbO_x-ZrO_x ince film örnekleri için görülen Zr 3d taramaları en dış yüzey ile benzer şekilde ZrO₂ formuna işaret etmektedir. NbO_x ve NbO_x-ZrO_x film örneklerinde ise iç kısımlardaki tarama profilinin en dış yüzeyden farklı olduğu görülebilmektedir. Bu durum ince film örneklerinin en dış yüzeyi ve iç kısımlarında farklı oksit formlarının oluşmuş olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.30: 50 s Ar ile aşındırma işlemi sonrası NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerinin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Nb 3d taraması, b) Zr 3d taraması.

50 saniye Ar aşındırma işlemi sonrasında elde edilen Nb 3d tarama sonuçları Nb^{+2} , Nb^{+4} ve Nb^{+5} değerliklere ait pikler kullanılarak fit edilebilmektedir (Şekil 3.31). İnce film örneklerinde en dış yüzeyde yüksek oksidasyon seviyesinde bulunan Nb_2O_5 bulunurken, iç kısımlarda NbO, NbO₂ ve Nb₂O₅ oksitlerinin görülmesi NbO_x proses penceresinin darlığından kaynaklı olarak farklı oksit tiplerinin aynı film içerisinde yer alabildiği literatürde de görülebilmektedir [33]. Bunun yanı sıra en dış yüzeyin atmosfer ile etkileşimi sonrasında Nb₂O₅ kararlı formunun oluşmasında etkili olduğu da düşünülmektedir.



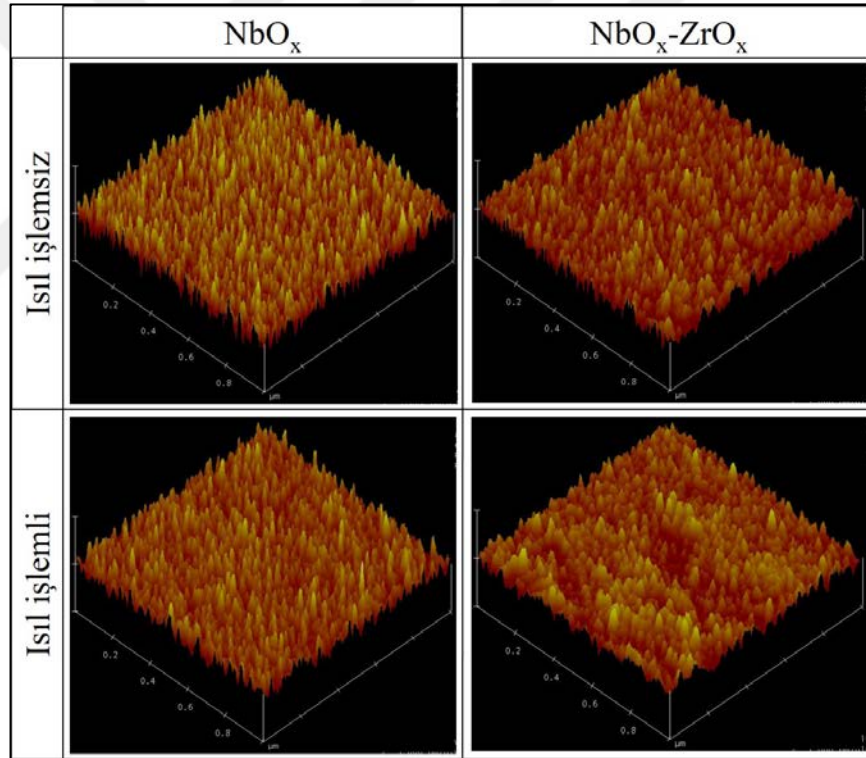
Şekil 3.31: 50 s Ar ile aşındırma işlemi sonrası NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerinin ısıtılma işlem öncesi ve sonrası yüzey XPS analizleri a) Nb 3d taraması, b) Zr 3d taraması.

NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerinin cam örneklerinin yüzey morfolojileri AFM incelemeleri ile gerçekleştirilmiştir. **Tablo 3.5**'te verilen yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde tüm örneklerde ortalama yüzey pürüzlülüğünün (R_a) 0,5 nm altında olduğu görülmektedir. Isıl işlem sonrasında yüzey pürüzlülük değerlerinde herhangi bir artış gözlenmemiştir.

Tablo 3.5: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlerin AFM incelemeleri sonucu elde edilen ortalama pürüzlülük (R_a) değerleri.

Örnek	R _a (nm)
NbO _x	0,49
NbO _x (T)	0,39
NbO _x -ZrO _x	0,47
NbO _x -ZrO _x (T)	0,34

Şekil 3.32’de verilen 1 x 1 µm²’lik alandan alınan AFM yüzey görüntüleri incelendiğinde ısıtıl işlem sonrasında NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerinde yüzey morfolojisinde herhangi bir mikroçatlak benzeri süreksizliğin bulunmadığı görülmektedir.



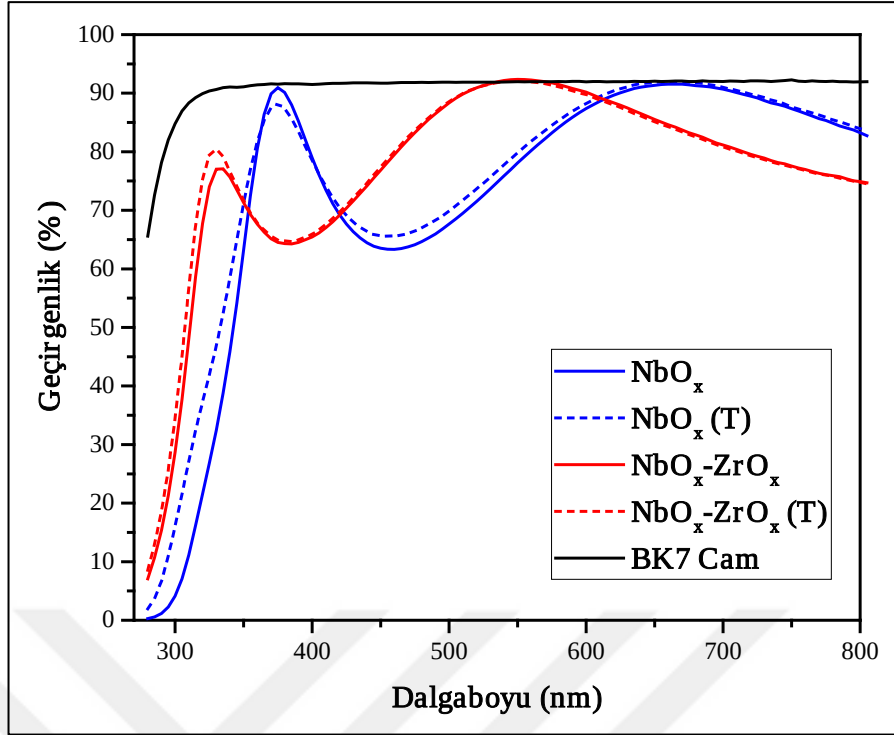
Şekil 3.32: Isıl işlemsiz ve ısıtıl işlemlı NbO_x ve NbO_x-ZrO_x örneklerin AFM yüzey görüntüleri.

3.1.2.2. NbO_x ve NbO_x-ZrO_x İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Isıl işlemlı ve ısıtıl işlemsiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlerin geçirgenlik, kaplama tarafı yansıma ve kaplamasız taraf yansıma ölçümleri Perkin Elmer Lambda 1050

spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Optik katsayıların mümkün olduğunca hassas şekilde elde edilebilmesi için altlık olarak BK7 kompozisyonlu borosilikat camlar tercih edilmiştir. Örneklerin geçirgenlik ve kaplama tarafı yansıma spektral eğrileri sırası ile **Şekil 3.33** ve **Şekil 3.34**'te verilmiştir. Isıl işlemli örnekler, ilgili ince film örneği isminin yanına “(T)” eklentisi koyularak belirtilmiştir. Örneklerin yansıma eğrileri minimum noktalarının farklı dalgalı boylarında görülmesi farklı ince film kalınlıklarına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

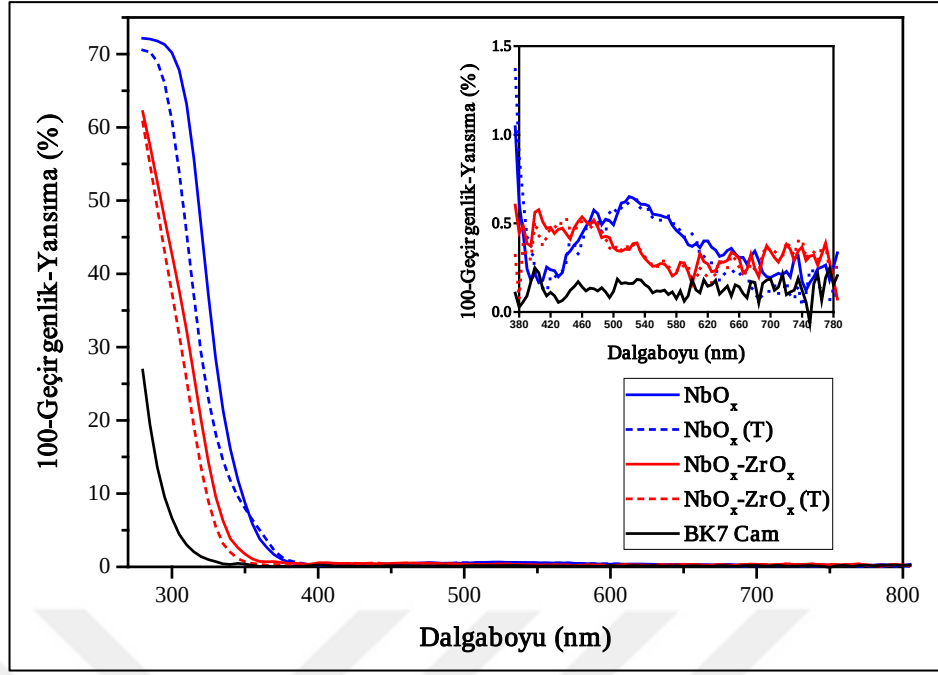
Şekil 3.33: Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x örneklemlin yansıma spektral eğrilemleri.



Şekil 3.34: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin geçirgenlik spektral eğrileri.

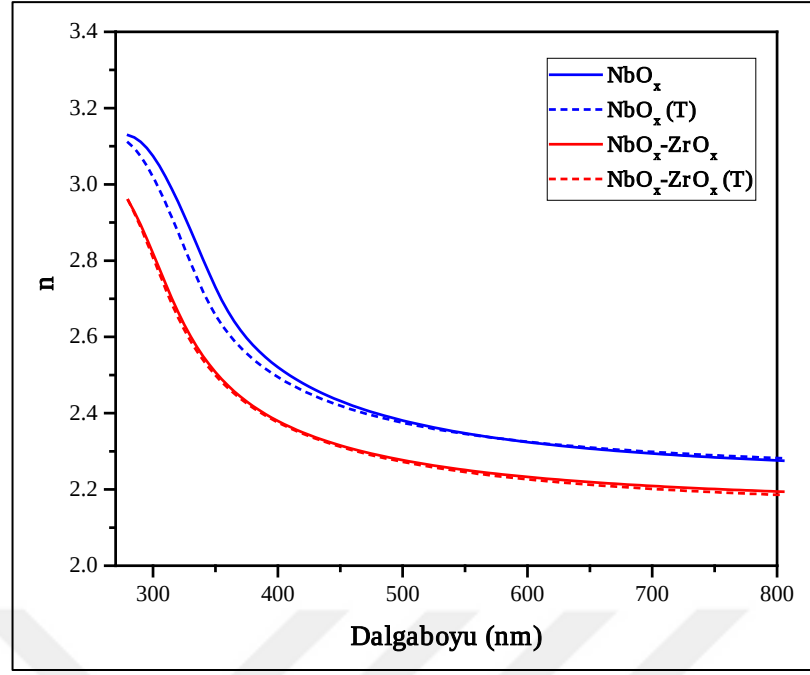
Örneklerin ısıt işlem öncesi ve sonrası spektral eğrileri karşılaştırıldığında $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneğinde özellikle yansımada önemli bir değişimin meydana gelmediği görülmektedir.

İnce film örneklerin absorpsiyon davranışlarını incelemek amacı ile her bir dalga boyu için optik kayıp eğrileri de **Şekil 3.35**'te verilmiştir. Optik kayıp eğrileri her bir dalga boyu için 100 değerinden yansımada (%) ve geçirgenlik (%) değerlerinin toplamının çıkarılması ile elde edilmiştir. Her iki ince film örneğinin de beklendiği şekilde düşük absorpsiyona sahip olduğu görülmektedir. Şeklin iç kısmında yer alan ve görünür bölgeye odaklanmış grafiğe bakıldığında tüm örneklerin görünür bölgede optik kayıpların tüm örnekler için %0.5 civarı olduğu ve ısıt işlem sonrası köklü bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. ZrO_x 'in yapıya dahil edilmesi ile $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneğinde absorpsiyon başlangıcının daha düşük dalga boylarına doğru kaydığı ve absorpsiyon artışının $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ örneğe benzer şekilde daha düşük bir eğimle gerçekleştiği gözlenmiştir.

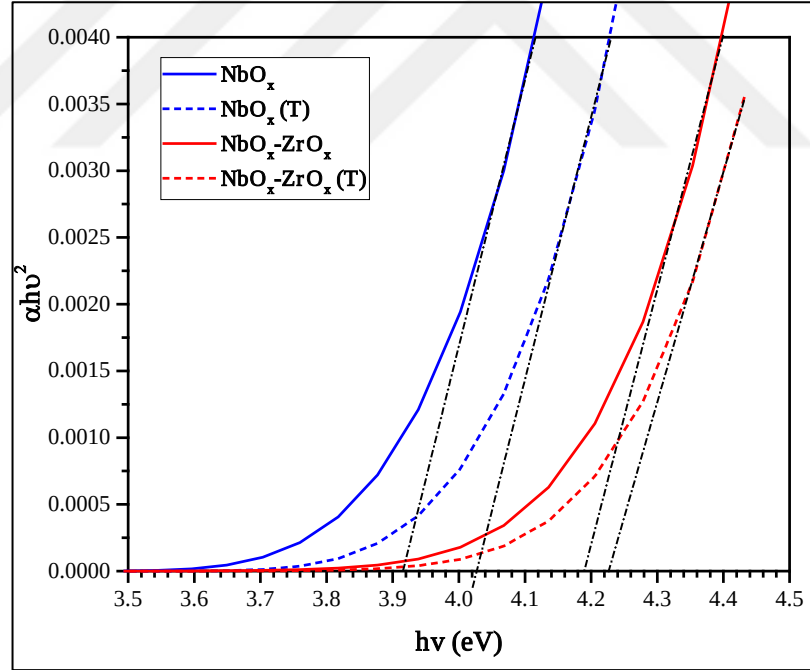


Şekil 3.35: Isıl işlemli ve ısılsı işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin optik kayıp spektral eğrileri.

İnce film örneklerinin geçirgenlik ve yansıma eğrileri kullanılarak gerçekleştirilen optik simülasyon ortamında fit işlemi sonrası elde edilen refraktif indeks (n) değerlerinin dalgaboyuna bağlı değişimi **Şekil 3.36**'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneğinde ısılsı işlem sonrası refraktif indeks değişimi anlamında da ısılsı kararlılığının yüksek olduğu şeklinde yorumlanabilmektedir.



Şekil 3.36: Isıl işlemli ve ısılsı işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin dalgaboyuna bağılı refraktif indeks değışimi.



Şekil 3.37: Isıl işlemli ve ısılsı işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerinin Tauc grafikleri.

Örneklerin bant aralığı genişliği değeri belirlenmesi amacı ile oluşturulan Tauc grafikleri **Şekil 3.37**'de görölmektedir. NbO_x örneğinde E_g değeri 3,92 eV olarak belirlenmiş olup literatürle uyumludur [25]. Bu değeri ısılsı işlem sonrasında 4,02 eV

değerine doğru artış göstermiştir. NbO_x-ZrO_x örneklerinde ise ısıtıl işlem sonrasında 4,19 eV değerinden 4,22 eV değerine doğru bir artış görülmektedir. TiO_x içerikli ince film örneklerine benzer şekilde ZrO_x katkısı ile bant aralığı genişliğinde değerinde artış görülmüştür.

Refraktif indeks değerlerinin ısıtıl işlem sonrası değişiminin daha az olması ve absorpsiyon geçişinin daha düşük dalgalıboylarına doğru kayması ZrO_x etkisinin literatür ve endüstriyel anlamda yüksek geçirgenlikli uygulamalar için olumlu bir etkisi olduğunu göstermektedir.

3.1.2.3. NbO_x ve NbO_x-ZrO_x İnce Filmlerin Mekanik Özellikleri

Isıl işlemlili ve ısıtıl işlemsiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerinin nano-indentasyon deneyleri ile elde edilen E, H, W_p/W_t, H³/E_r² ve H/E_r gibi performans değerleri **Tablo 3.6**'da verilmiştir.

Tablo 3.6: Isıl işlemsiz ve ısıtıl işlemlili NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlerin nano-indentasyon deneyleri sonucu elde edilen mekanik özellikler ile ilgili değerleri.

Örnek	H (GPa)	E _r (GPa)	W _p /W _t	H ³ /E _r ² (GPa)	H/E _r
NbO _x -ZrO _x	5.9 ± 0.6	97 ± 11	0.5 ± 0.09	0.021 ± 0.008	0.055 ± 0.009
NbO _x -ZrO _x (T)	8.4 ± 0.4	109 ± 3	0.32 ± 0.05	0.049 ± 0.007	0.069 ± 0.004
NbO _x	4.8 ± 0.2	93 ± 5	0.54 ± 0.05	0.013 ± 0.002	0.047 ± 0.003
NbO _x (T)	6.1 ± 0.3	99 ± 5	0.41 ± 0.03	0.024 ± 0.004	0.057 ± 0.004

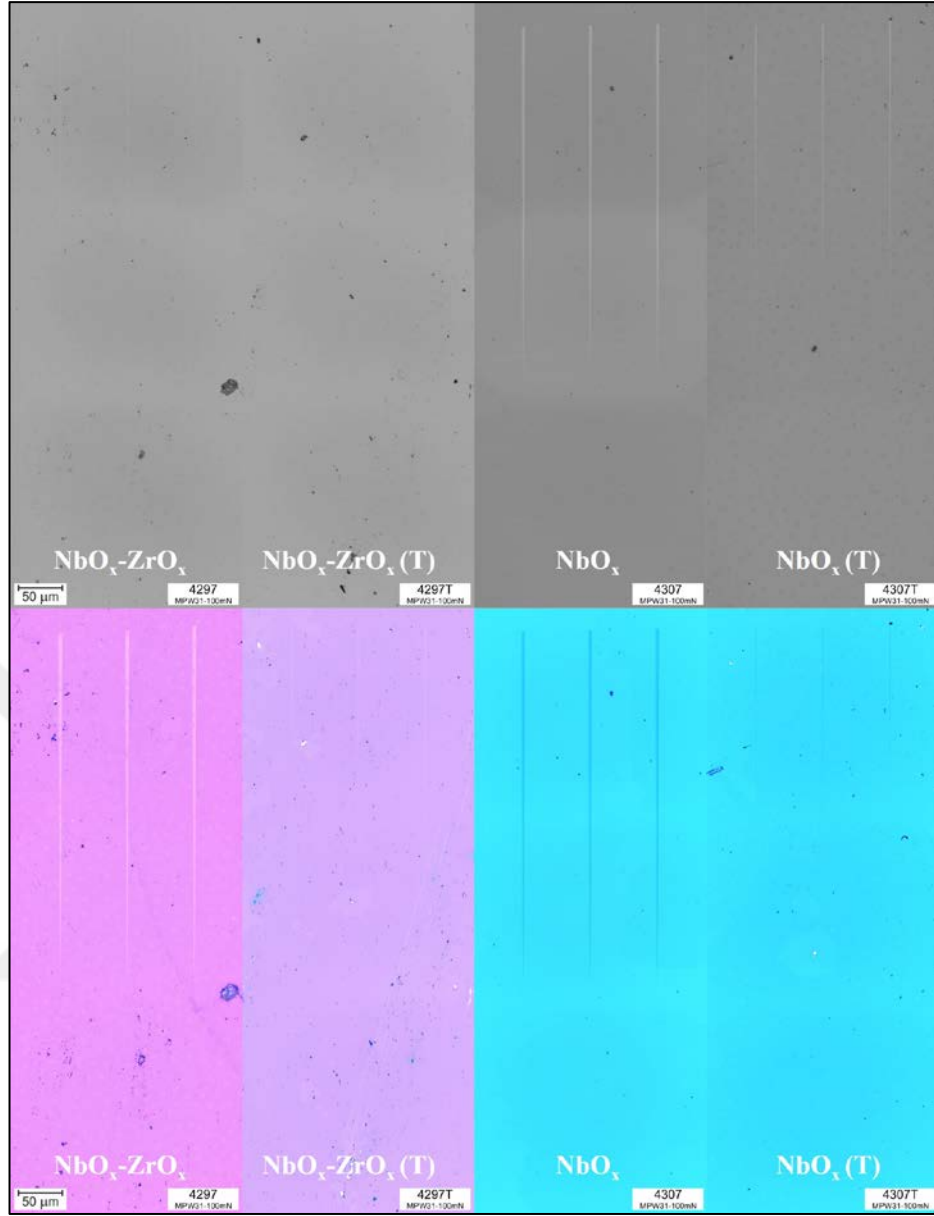
NbO_x ve NbO_x-ZrO_x örnekleri karşılaştırıldığında ZrO_x katkısı ile birlikte sertlik değerinde artış olduğu görülmektedir. Hem NbO_x hem de NbO_x-ZrO_x örnekte ısıtıl işlem sonrası yeniden yapılanma sonucu ile birlikte sertlik artışı gözlenmiştir. NbO_x-ZrO_x ince film örneğinde ısıtıl işlem sonrası sertlikteki artış NbO_x ince film örneğine kıyasla bir miktar daha fazladır. Elastisite modülü değerleri incelendiğinde ısıtıl işlemlili NbO_x-ZrO_x örneğin en yüksek elastisite modülü değerine sahip olduğu görülmektedir. Tüm örneklerde ısıtıl işlem sonrası plastik deformasyon kabiliyeti azalmakla birlikte yük taşıma kapasitesi artmaktadır.

Nano-çizilme deneyleri (Test kodu: MPW31) ile ilgili kullanılan çizici uç ve ilgili yükler ile ilgili bilgiler **Tablo 3.7**'de verilmiştir.

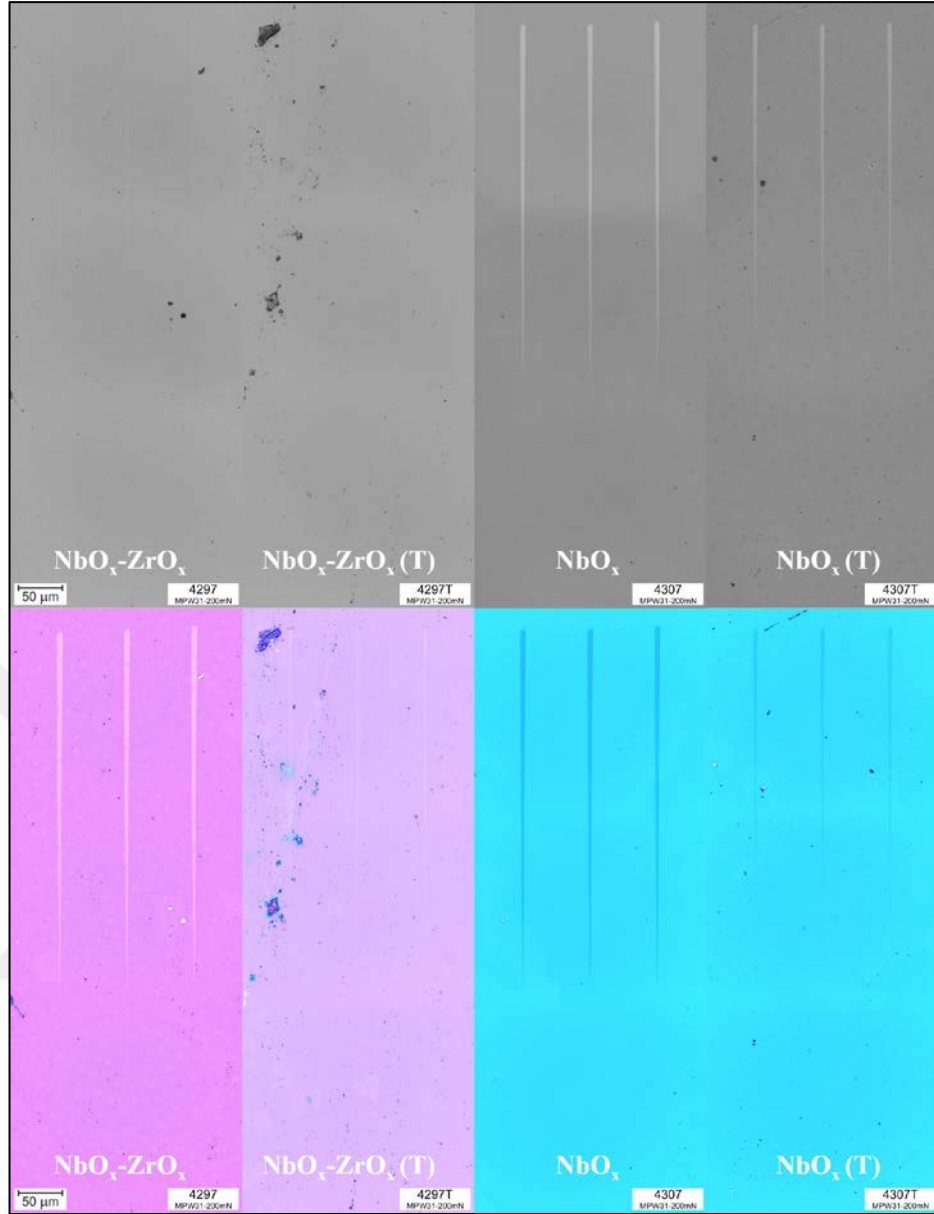
Tablo 3.7: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlere yapılan nano-çizilme testi uç ve maksimum yük bilgileri.

Çizici uç kodu	Çizici uç yarıçapı (μm)	Maksimum Yük (mN)
R10	10	100
		200
		500
R5	5	100
		300
R2,5	2,5	50

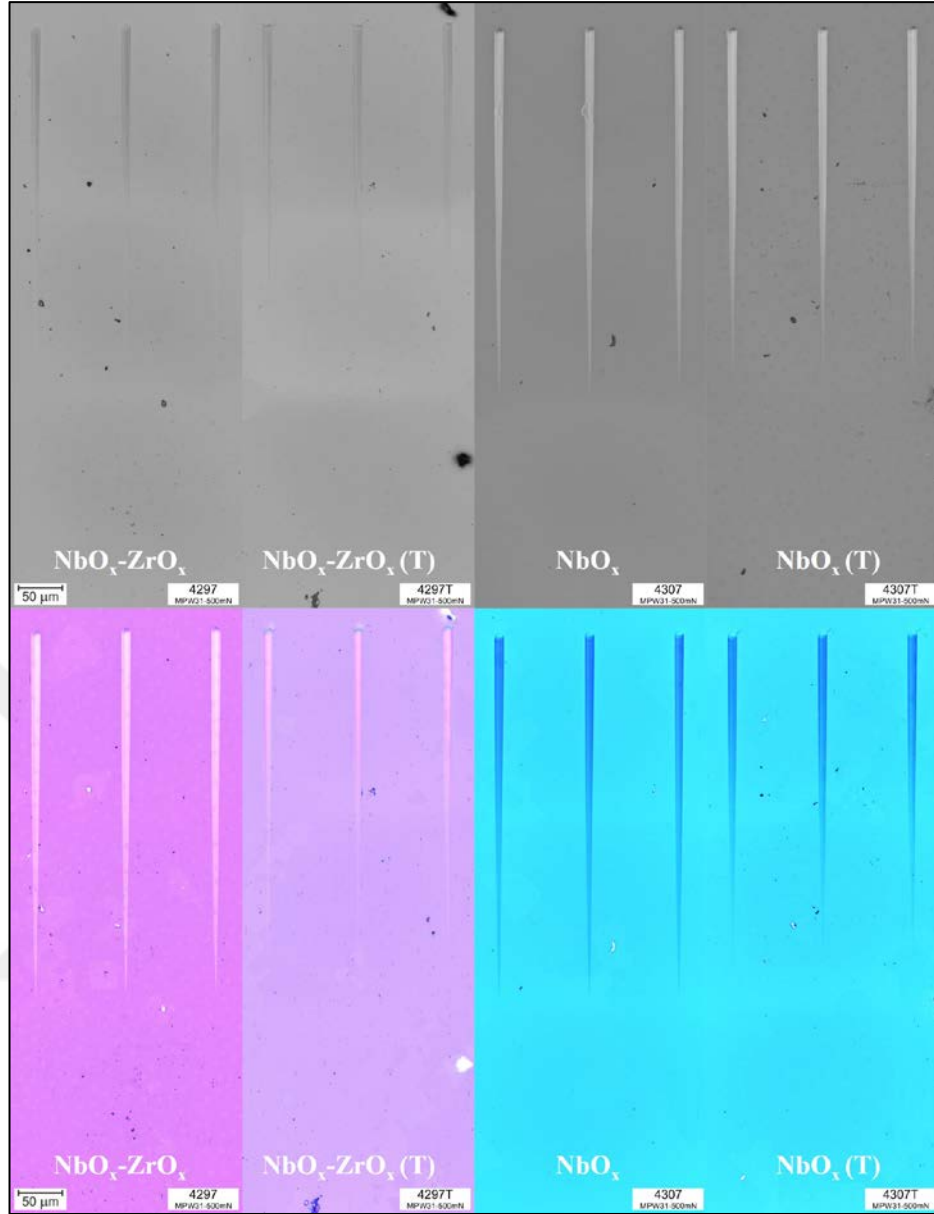
10 μm yarıçapa sahip çizici uç ile gerçekleştirilen nano-çizilme testlerinde 100 mN (**Şekil 3.38**), 200 mN (**Şekil 3.39**) ve 500 mN (**Şekil 3.40**) maksimum yük uygulanan testlerde tüm örnekler plastik deformasyona bağlı çizilme davranışı göstermiştir. Hiçbir örnekte altlık olarak kullanılan camın çatlaması şeklinde hasar görülmemiştir.



Şekil 3.38: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

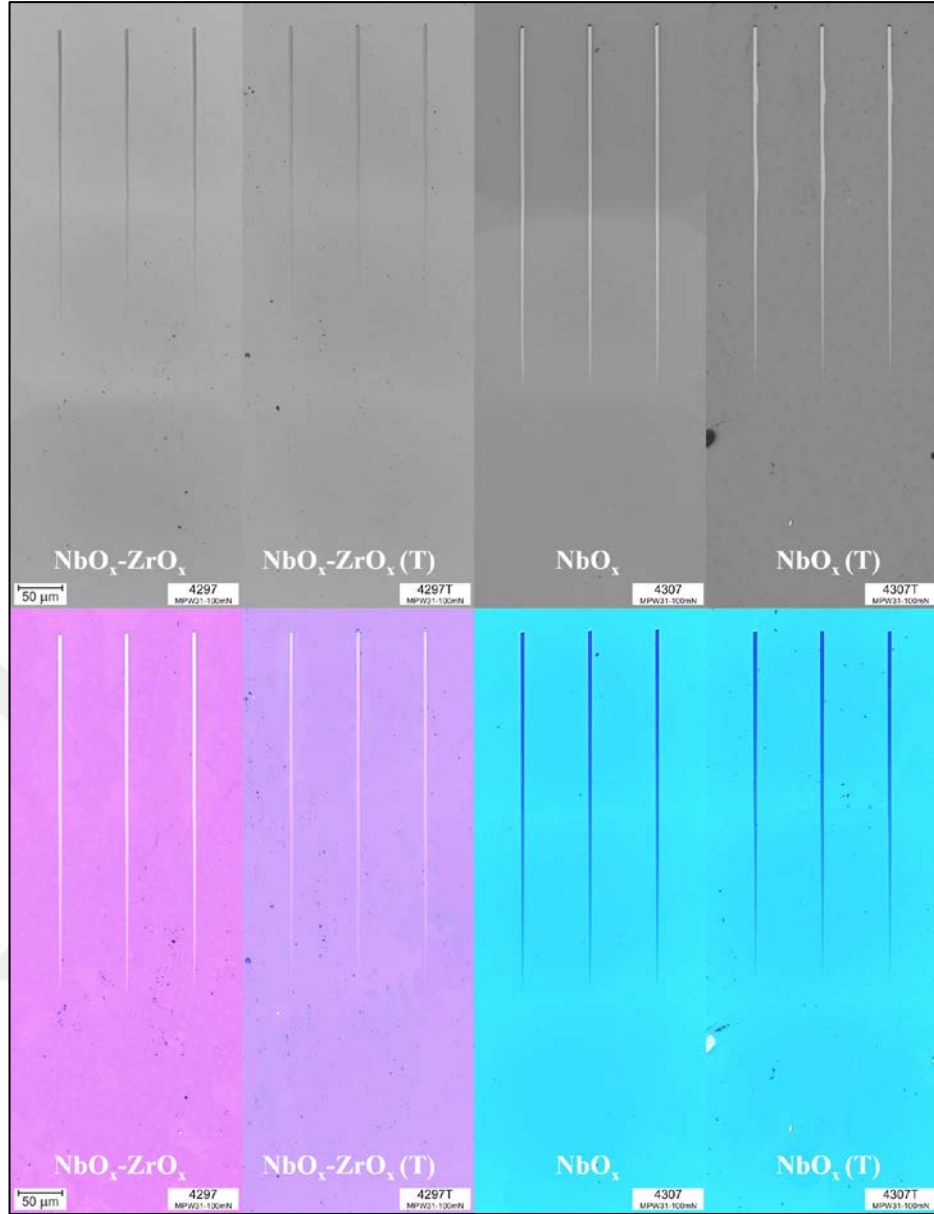


Şekil 3.39: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklemlin 10 μm yarıçaplı uç ve 200 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşın çizik görselleli.



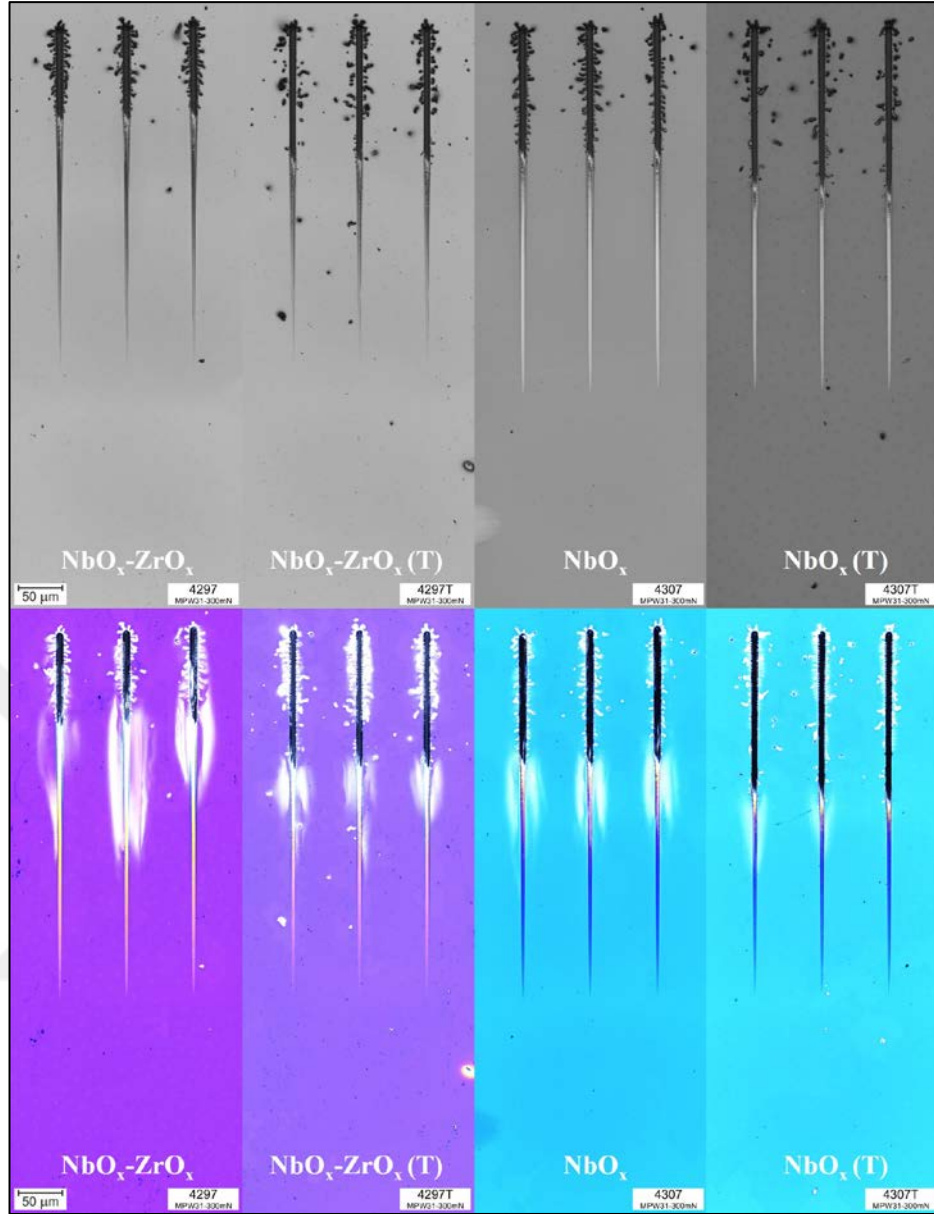
Şekil 3.40: Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli ince filmlerin 10 μm yarıçap ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testlerinde örneklerde görülen alt cam ile kaplama arasında boşluk oluşması durumu NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli ince film örneklerinde görülmemiştir.



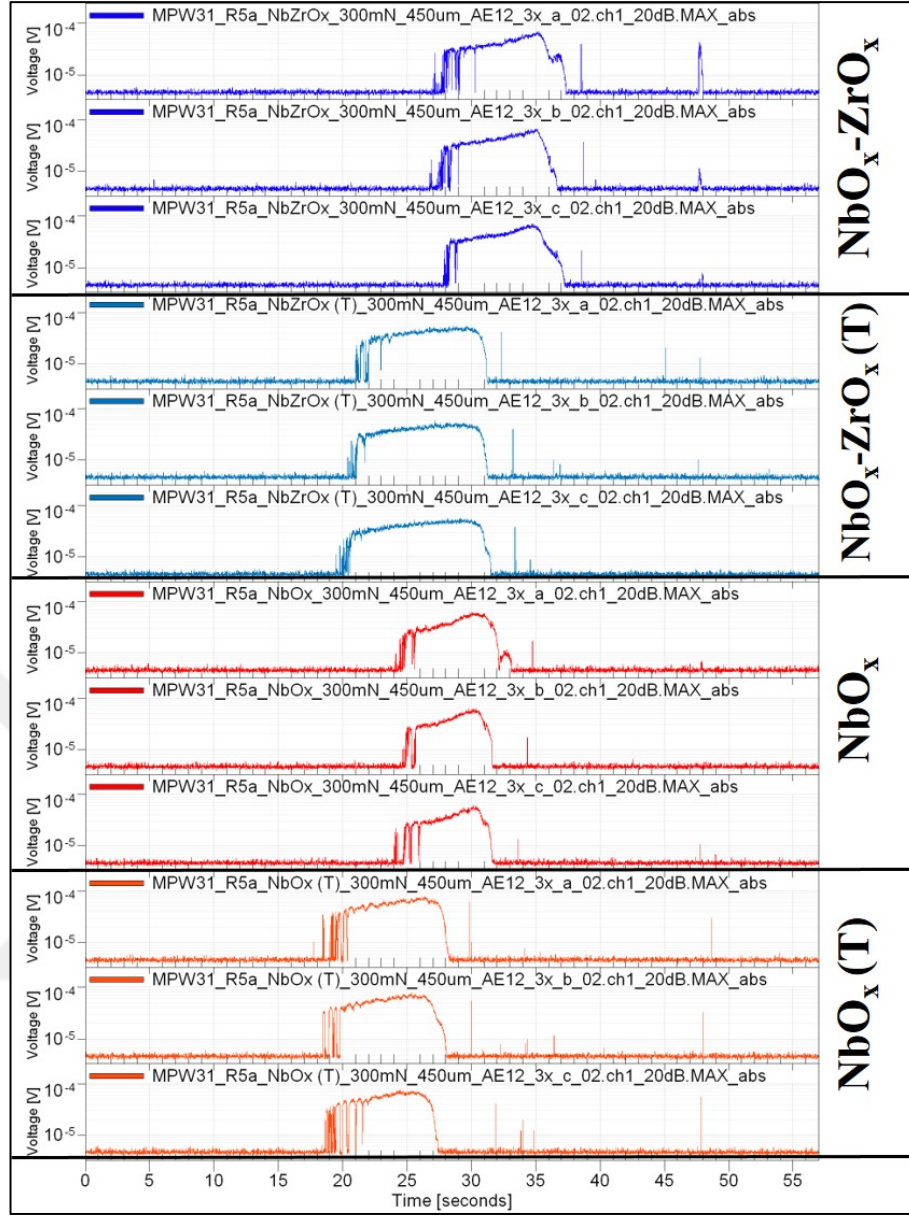
Şekil 3.41: Isıl işlemlili ve ısıt işlemlisiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerrin 5 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşun çizik görselleri.

Çizici ucun 5 μm yarıçapına düşürölmesi durumunda sonuçların daha ayırt edici olduğu görölmüşür. 100 mN maksimum yük ile yapılan çizilme testinde altlık ya da kaplama kaynaklı kalıcı hasar görölmemiştir (Şekil 3.41). Maksimum yük değerrinin 300 mN olduğu çizilme testlerinde ise tüm örneklerrde kaplamanın çapak şeklinde hasara uğradığı görölmektedir (Şekil 3.42). Ayrıca çizilme esnasında kaplama ve cam ara yüzünde oluşun süreksizliklerin kısmi boşlukların bulunması sebebi ile beyaz renk ile görölen bölgeler gözlenmektedir.



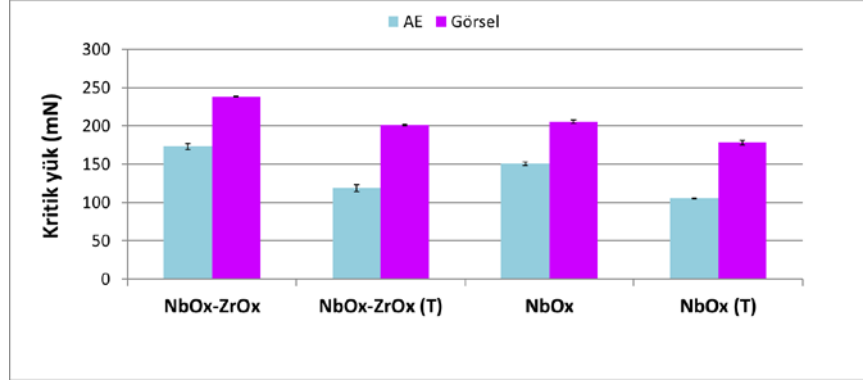
Şekil 3.42: Isıl işlemlili ve ısıt işlemlisiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerrin 5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşun çizik görselleri.

5 μm yarıçapa sahip çizici uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen AE verileri **Şekil 3.43**'te verilmiştir. Veriler incelendiğinde hasar başlangıçlarının örneklerr bazında farklı çizilme mesafelerinde başladığı görülebilmektedir. Isıl işlemlili örneklerrde hasar başlangıcı daha düşük yüklerde başladığı tespit edilmekle beraber $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ince film örneklerr NbO_x ince film örneklerrine kıyasla daha yüksek yük değerrlerinde hasar başlangıcı göstermektedir.



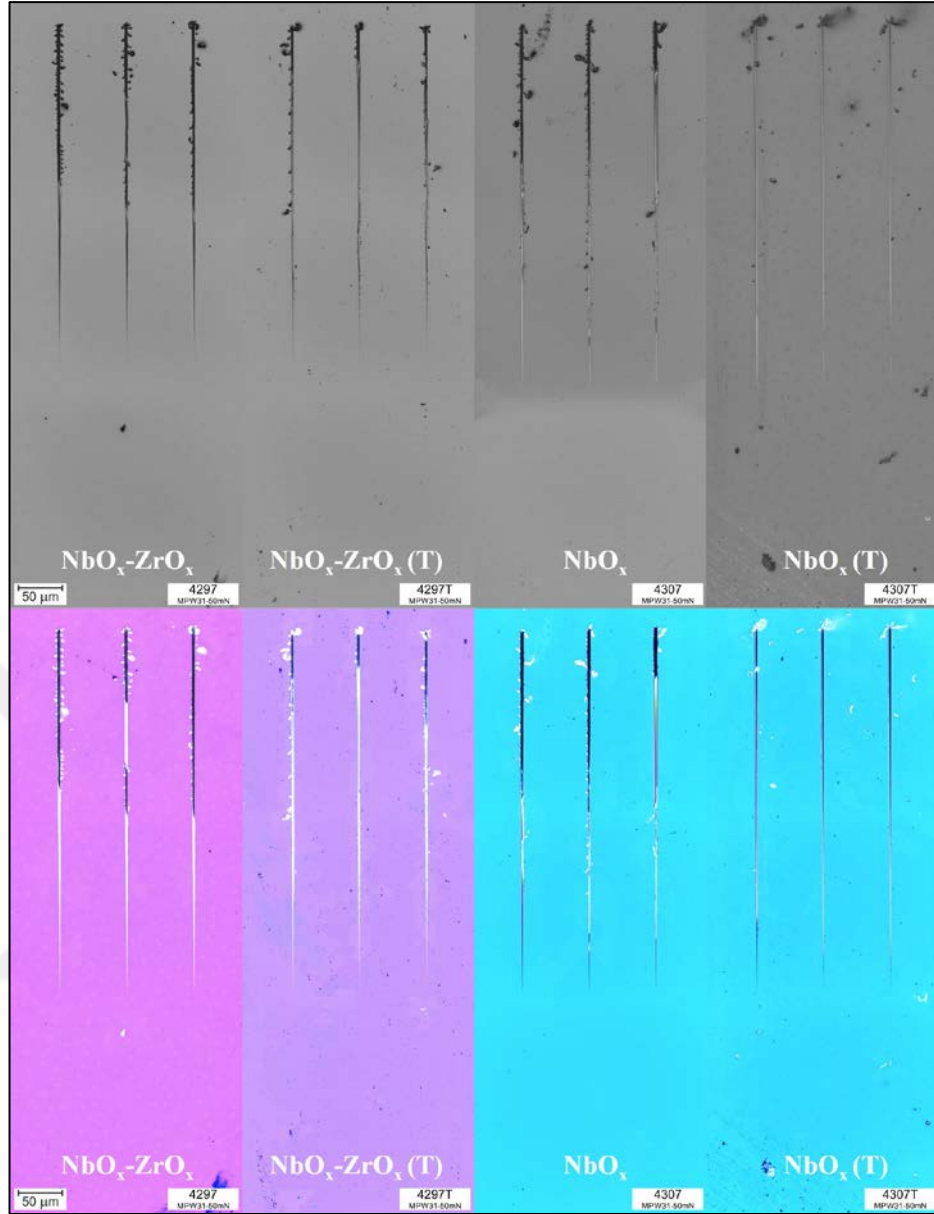
Şekil 3.43: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x örneklerrin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekteştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağılı AE verileri.

5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile yapılan nano-çizilme testinde AE verileri ve görsel veriler kullanılarak elde edilen kritik yük değrleri grafiğı Şekil 3.44'te verilmiştir. Hem görsel hem de AE verileri kullanılarak belirlenen kritik yük değrleri göz önünde bulundurulduğunda ısıls işlemlili örneklere daha düşük kritik yük değrlerinde kalıcı hasar başlangıcı görölmektedir. ZrO_x içeriğinin bu değrlere yaklaşık %15 oranda olumlu katkıda bulunduğı görölmektedir.

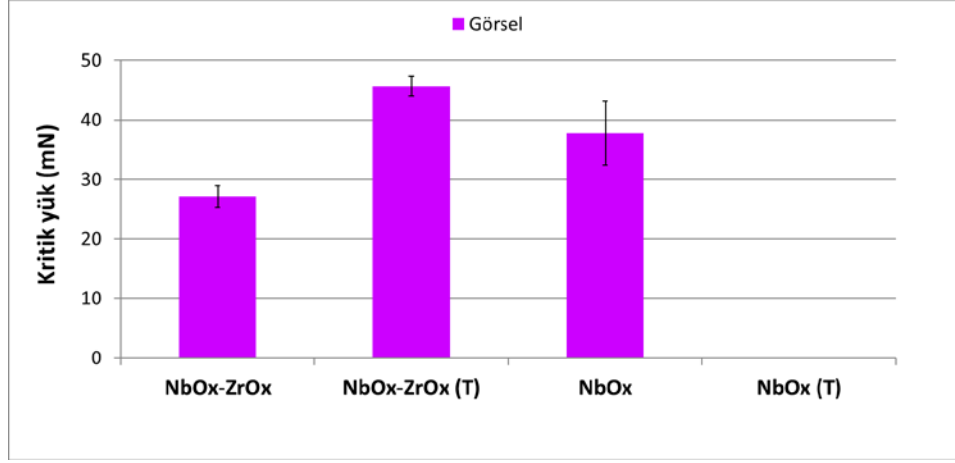


Şekil 3.44: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x örneklerrin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçeeleştirilen nano-çizilme testleri sonucu AE verileri ve görsel olarak tespit edilen kritik yükler.

En düşük yarıçapa sahip çizici uç (2,5 µm) ile gerçeeleştirilen nano-çizilme testleri çizik görüntüleri **Şekil 3.45**'te verilmiştir. Isıl işlem görmüş ince film örneklerrde altlık camın görünür hale geldiği siyah bölgelerin ısıls işlemlisiz örneklerrle kıyasla testin daha ilerleyen zamanlarında ortaya çıktığı görölmektedir. Bu durum ısıls işlem sonrası örneklerrde yük taşıma kapasitesinin daha yüksek olması ile açıklanabilmektedir. NbO_x ısıls işlemlili örnekte ise bu bölge test sonuçlanana kadar ortaya çıkmamıştır. NbO_x-ZrO_x ısıls işlemlili örnekte sertlik değerrinin yüksek olması kırılğanlık açısından NbO_x ısıls işlemlili örneğe kıyasla daha dezavantajlı bir durum oluşturduğu söylenebilir. Literatürde de benzer H/E_r ya da H^3/E_r^2 değerrlerine sahip olmalarına rağmen sertlik değerrlerindeki farklılıkların çizilme davranışını belirlediği gözlenen çalışmalar mevcuttur [69]. 2.5 µm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük uygulanarak gerçeeleştirilen nano-çizilme testinde görsel olarak kalıcı hasar başlangıçlarının gerçeeleştiği kritik yük seviyelerinin yer aldığı grafik **Şekil 3.46**'da verilmiştir.



Şekil 3.45: Isıl işlemlili ve ısı işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.



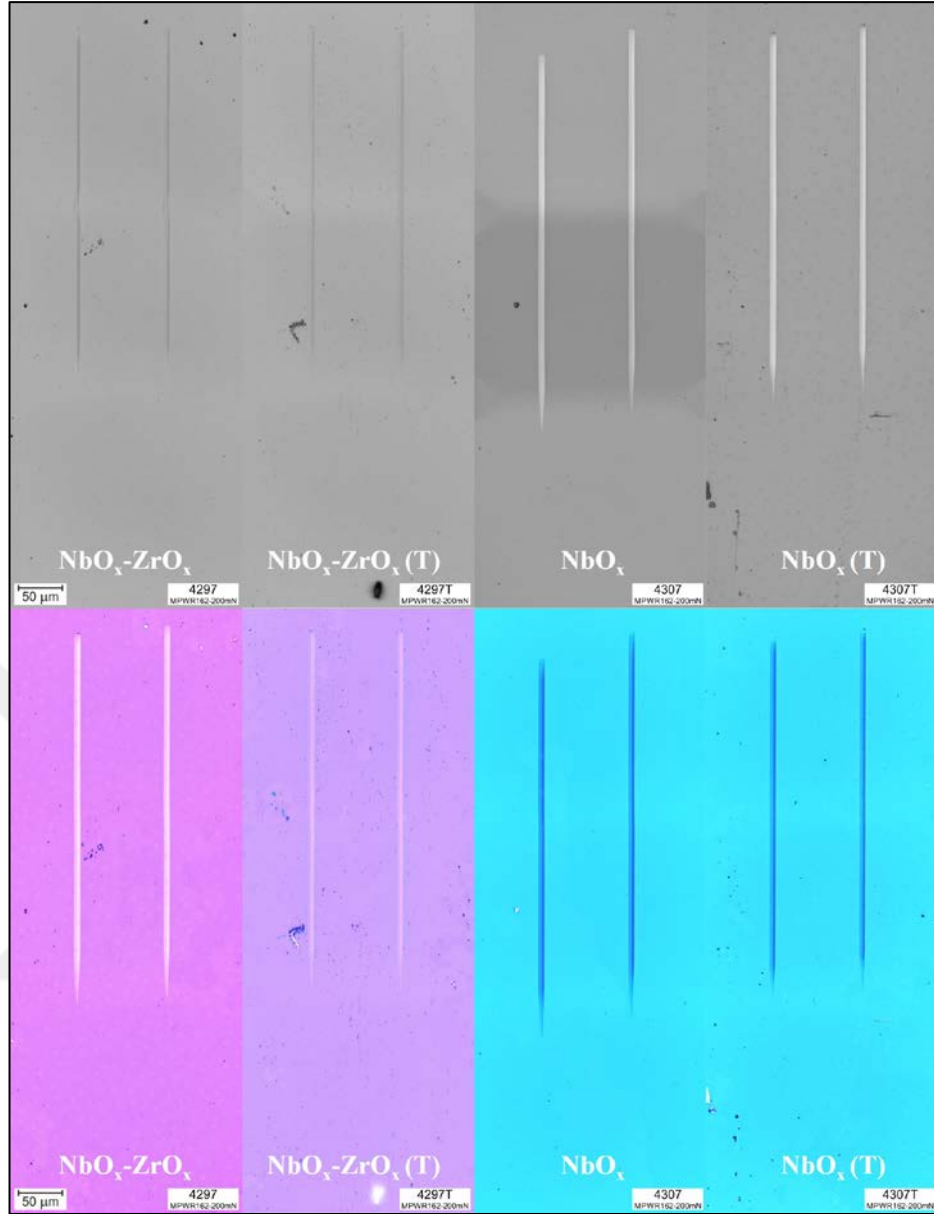
Şekil 3.46: Isıl işlemli ve ısıtılmamış NbO_x ve NbO_x-ZrO_x örneklerin 2,5 µm yarıçaplı uç ve 50 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu görsel olarak tespit edilen kritik yükler.

Aşınma davranışlarının incelenmesi amacı ile çizici ucun sabit yük değeri ile çok sayıda ileri geri hareketi şeklinde gerçekleşen nano-aşınma testleri ile ilgili nano-aşınma testi (Test kodu: MPW 162) ile ilgili deneysel parametreler **Tablo 3.8**'de verilmiştir.

Tablo 3.8: Isıl işlemli ve ısıtılmamış NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlere yapılan nano-aşınma testi uç ve yük bilgileri.

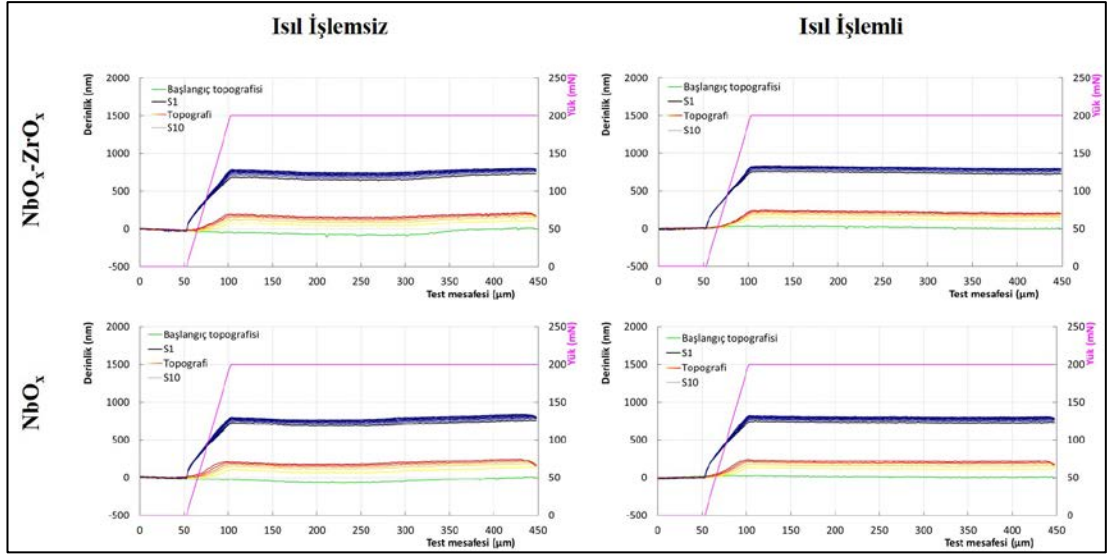
Çizici uç kodu	Çizici uç yarıçapı (µm)	Sabit Yük (mN)
R10	10	200
		300
R2,5	2,5	20

Yarıçapı 10 µm olan çizici uç ile 200 mN yük uygulanarak çoklu çevrimler ile gerçekleştirilen nano-aşınma testi sonrasında oluşan aşınma profili görselleri **Şekil 3.47**'de verilmiştir. Tekrarlayan çevrimlerde hiçbir örnekte altlık camın ya da kaplamanın oyuklanma şeklinde yüzeyden ayrılması gibi kalıcı bir hasar gözlenmemiştir.



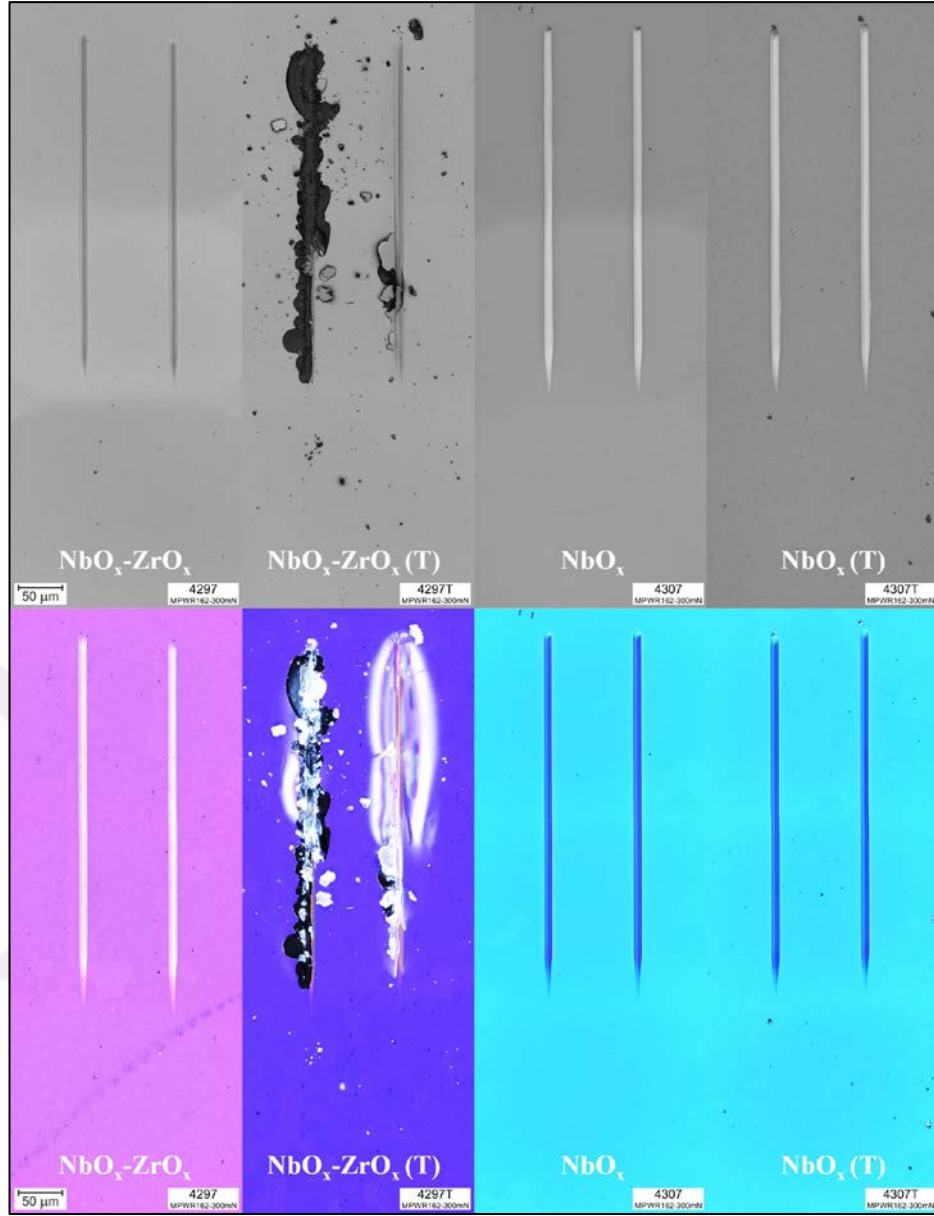
Şekil 3.47: Isıl işlemli ve ısıtılmamış NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 200 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.

Şekil 3.48’de verilen 10 μm yarıçaplı uç ve 200 mN sabit yük ile gerçekleştirilen nano-aşınma testi esnasında alınan zamana bağlı yük sensörü verileri de benzer şekilde herhangi bir kalıcı hasar bulgusu göstermemektedir.

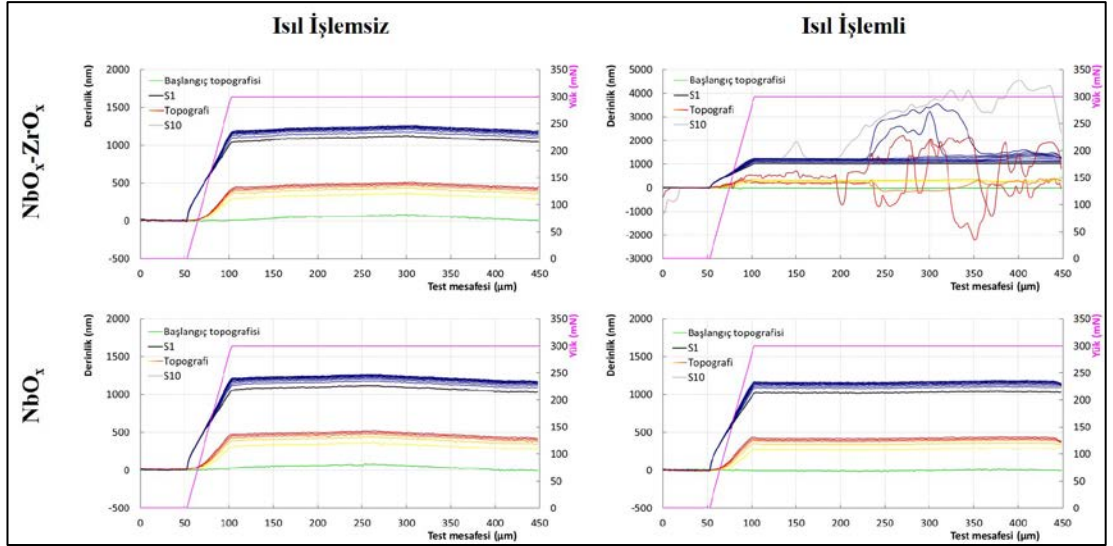


Şekil 3.48: Isıl işlemlili ve ısı işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 200 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

Nano aşınma testlerinde 10 μm yarıçaplı uç kullanılması durumunda sabit yükün 300 mN değerine yükseltilmesi sonucu $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ ısı işlemlili örneğinde her iki nano-aşınma testinde de kaplamanın cam üzerinden koparak ayrıldığı kalıcı hasar gözlenmiştir (Şekil 3.49). Şekil 3.50’de verilen yük sensörü verileri incelendiğinde ise ilk profilde kalıcı hasarın 8. çizikte olduğu belirlenmiştir. İkinci profilde ise hasar 10. çizikten (nano-aşınma testinde uygulanan son çizik) sonraki topografi ölçümünde meydana gelmiştir. Nano-çizilme testine benzer şekilde nano-aşınma testindeki bu durumun da yüksek sertlik değerinin kırılgen yapıyı beraberinde getirmesi sebebi ile ortaya çıktığı söylenebilir.

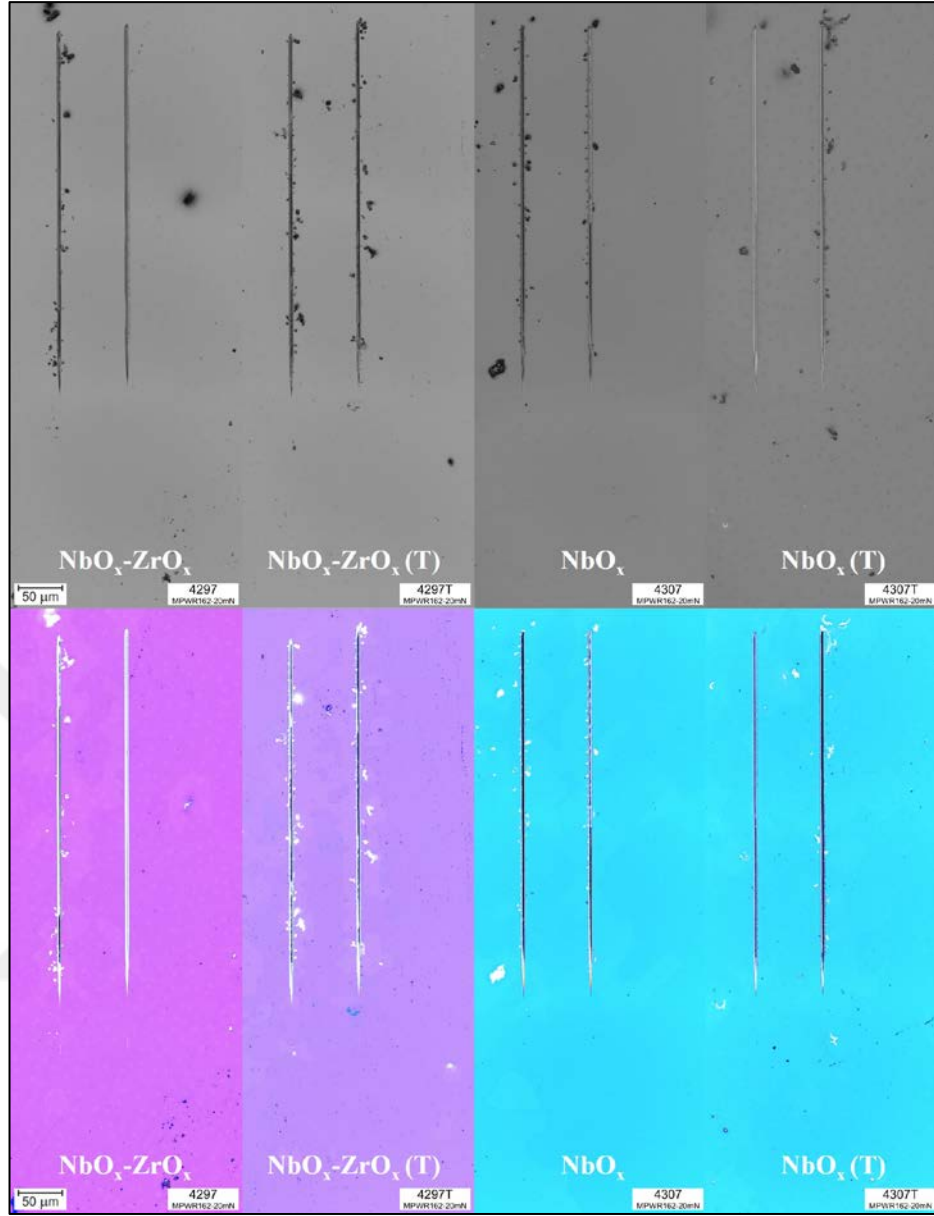


Şekil 3.49: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 300 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.

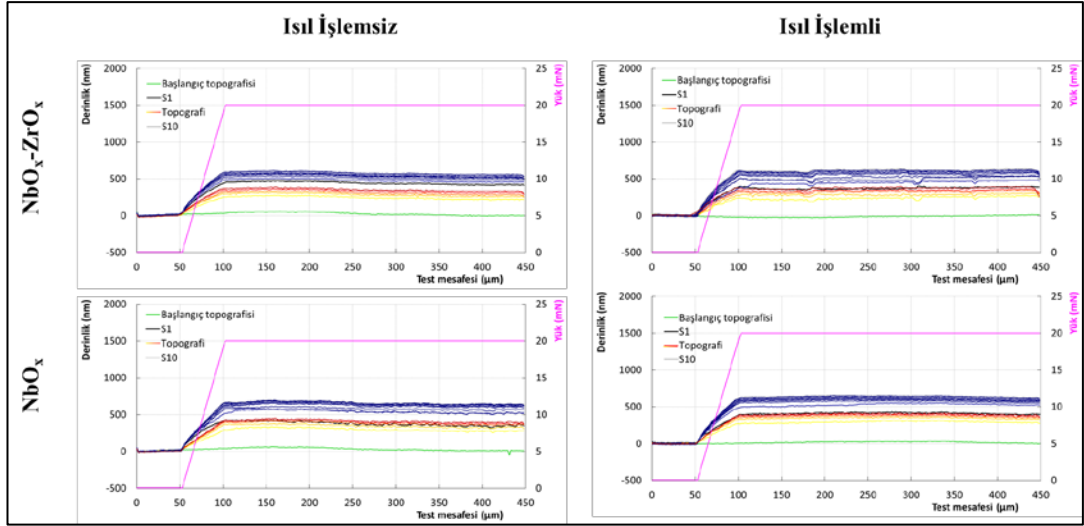


Şekil 3.50: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 300 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

Çizici uç yarıçapı 2,5 μm ve sabit yük olarak 20 mN uygulanan nano-aşınma testi sonrası aşınma profilleri **Şekil 3.51**'de verilmiştir. Örneklerin hiçbirinde kaplama-altlık sisteminde kalıcı hasar gözlenmemiştir. Genel anlamda tüm örnekler için gerçekleştirilen iki nano-aşınma profili arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bu nedenle bu yük ve yarıçap için tekrarlanabilirliğin düşük seviyede olduğu söylenebilir. İlgili nano-aşınma testi esnasında alınan yük sensörü verileri **Şekil 3.52**'de verilmiştir.



Şekil 3.51: Isıl işlemli ve ısıtılmamış NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ örneklerin 2,5 μm yarıçaplı uç ve 20 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.



Şekil 3.52: Isıl işlemli ve ısılsız NbO_x ve NbO_x-ZrO_x örneklerin 2.5 μm yarıçaplı uç ve 20 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

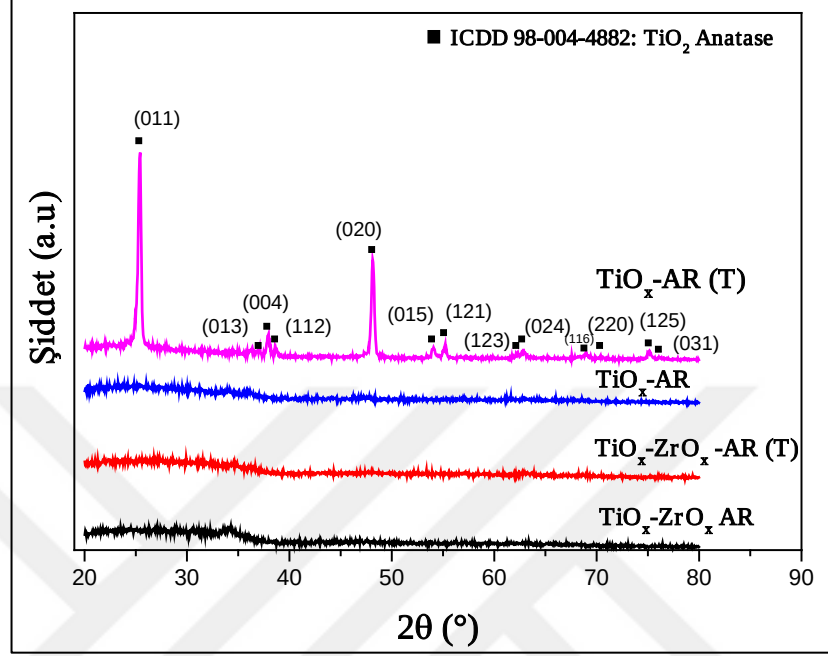
3.2. Çok Katmanlı Yapıya Sahip AR Kaplamalar

Deneysel sonuçların bu bölümünde tek katman şeklinde üretildikten sonra incelenen TiO_x, TiO_x-ZrO_x, NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince filmlerin çok katmanlı bir AR kaplama içerisinde orta katman ve son katman olarak birlikte kullanılması durumundaki yapısal, optik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Örnekler deneysel çalışmalar kısmında belirtildiği üzere katman dizilimlerinin camın her iki tarafına da kaplanması ile elde edilmiştir. Örnekler aynı zamanda ısıtma işlem sonrası çıplak göz ile yüzey görünümleri açısından da değerlendirilmiştir. Örnekler isimlendirilirken tek katmanlı durumundan farklı olması açısından “Malzeme ismi – AR – ısıtma durumu” formatı kullanılmıştır (örn: NbO_x-AR (T)). Tek katman şeklinde incelenen özelliklere benzer şekilde ZrO_x etkisinin daha verimli incelenebilmesi adına sonuçlar NbO_x ve TiO_x içerikli olmak üzere gruplandırılmıştır.

3.2.1. TiO_x ve TiO_x-ZrO_x İçerikli Çok Katmanlı Yapıya Sahip AR Kaplamalar

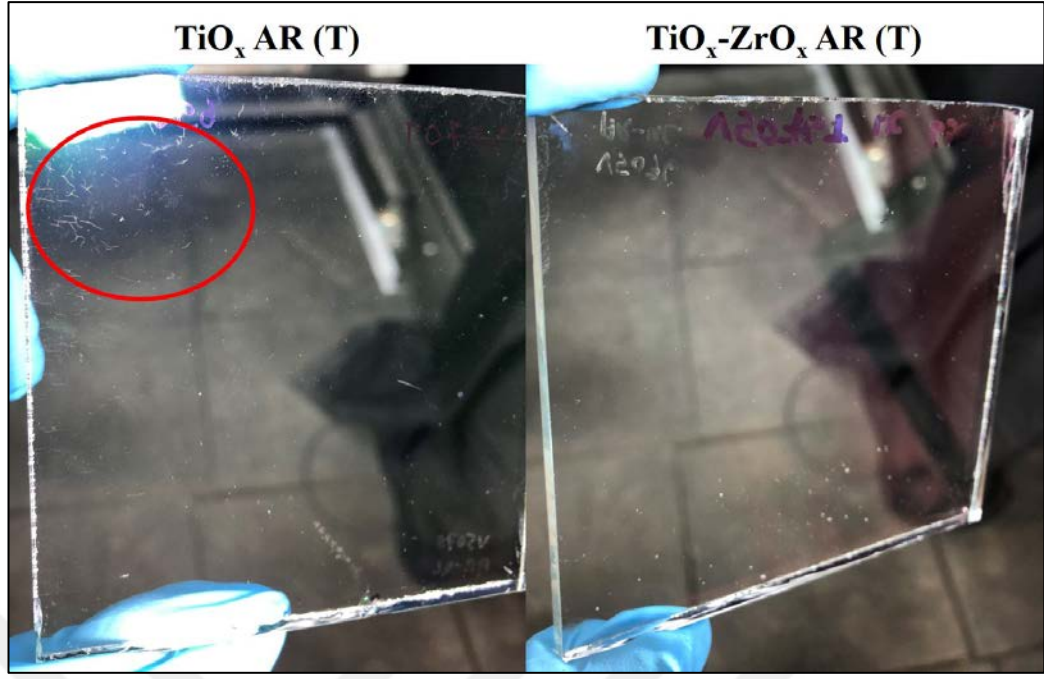
TiO_x ve TiO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamaların ısıtma işlem öncesi ve sonrası faz incelemeleri kapsamında gerçekleştirilen düşük giriş açılı X-ışını difraksiyon paternleri **Şekil 3.53**'te verilmiştir. Isılsız örneklerin amorf yapıda olduğu

görülebilmektedir. Isıl işlem sonrasında ise tek katman örneklerine benzer şekilde TiO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamada anataz fazı gözlenmektedir. $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamada ise ısıtıl işlem sonrası amorf yapı korunmaktadır.



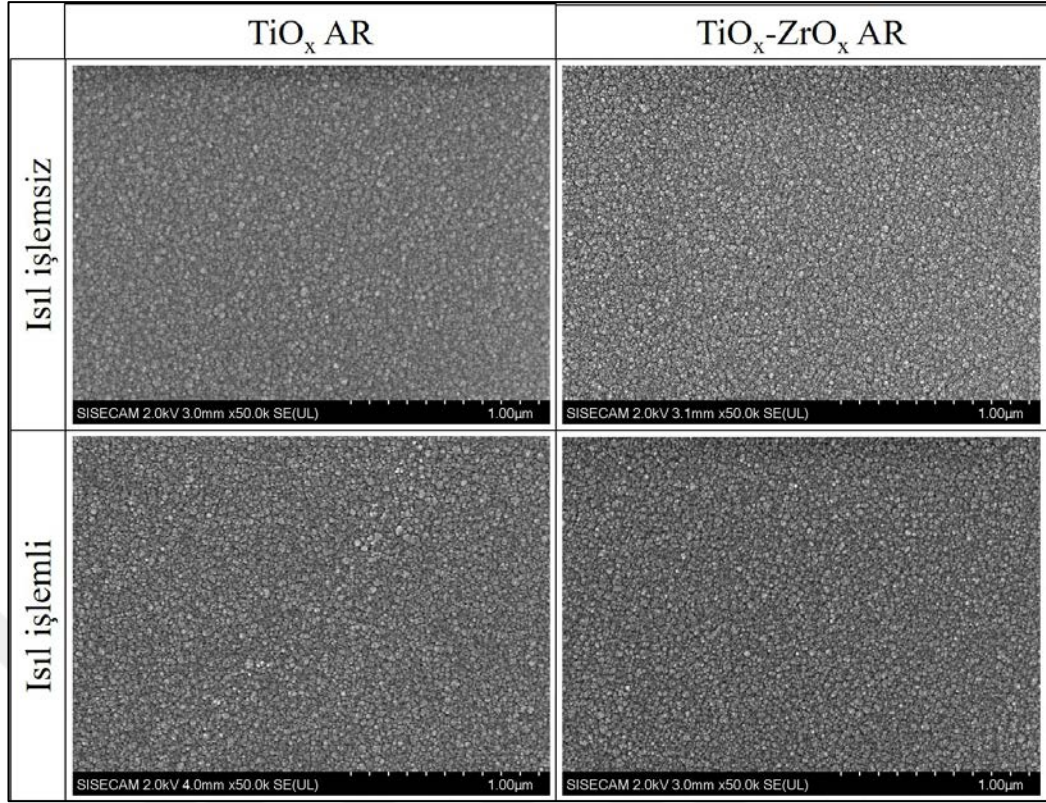
Şekil 3.53: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası XRD spektrumları.

Isıl işlem sonucu görsel incelemelerde TiO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamanın köşe bölgelerinde çatlak oluşumları gözlenmiştir (**Şekil 3.54**). Bu görünüm estetiksel olarak istenmeyen bir durumdur. Endüstriyel anlamda da temper fırınlarında yüksek sıcaklığa maruz kalabilme ihtimali değerlendirildiğinde TiO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamanın son ürün anlamında uygun olmadığı söylenebilir.



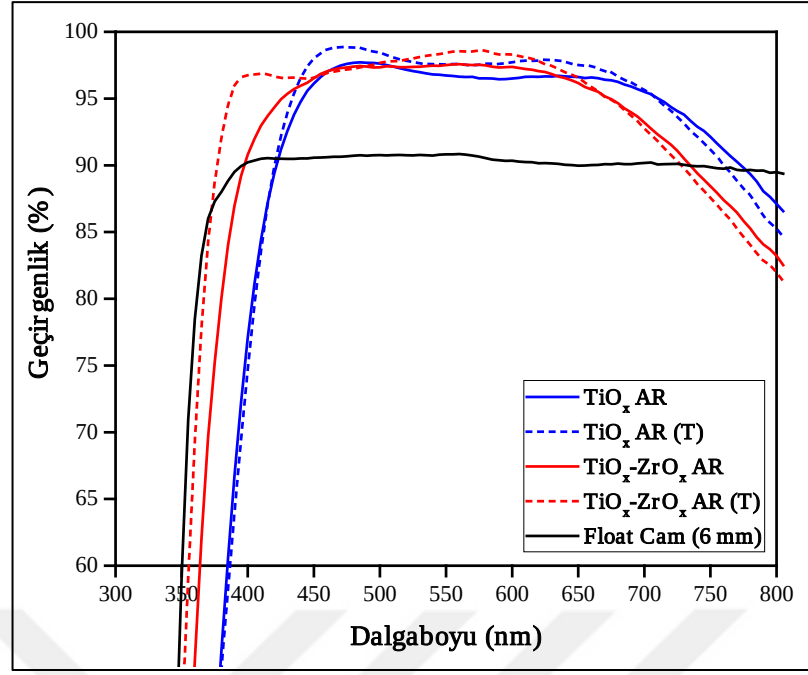
Şekil 3.54: TiO_x ve TiO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem sonrası görsel incelemeler.

TiO_x ve TiO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamaların ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzeyden alınan SEM görüntüleri **Şekil 3.55**'te verilmiştir. Her iki tip AR kaplamalı örnekte de ısıtıl işlem sonrası yüzey görünümünde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. TiO_x içerikli çok katmanlı AR örneğinde köşe bölgelerinde mikro çatlaklar görünmesine karşı orta kısımlarında mikro çatlaklar gözlenmemiştir.

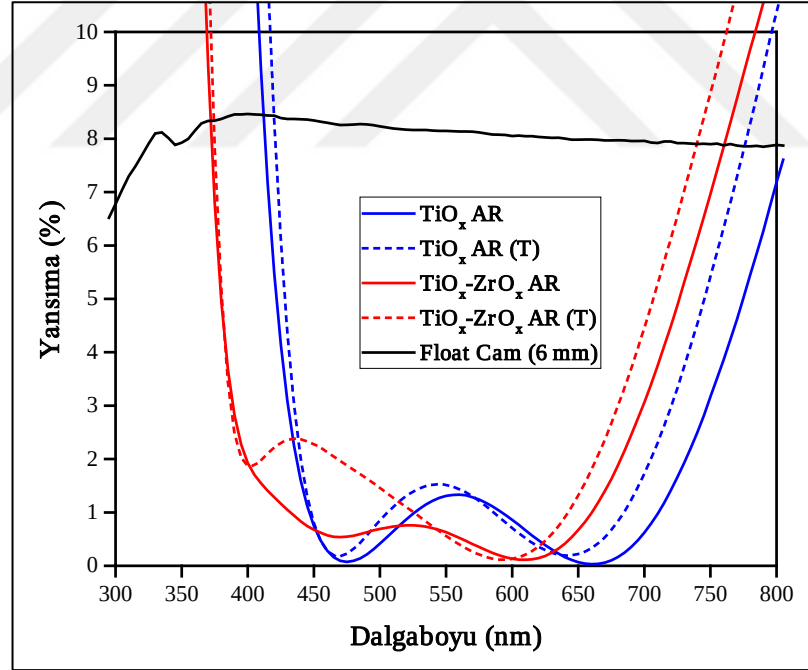


Şekil 3.55: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzey SEM görüntüleri.

TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR örneklerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası spektrofotometre ölçümleri ile elde edilen geçirgenlik eğrileri **Şekil 3.56**'da, yansıma eğrileri ise **Şekil 3.57**'de verilmiştir. Her iki şekil incelendiğinde tüm örneklerin %96 ve üstünde görünür bölge geçirgenlik değerine ve ortalama %1 görünür bölge yansıma değerine sahip olduğu görülebilmektedir.



Şekil 3.56: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası geçirgenlik eğrileri.



Şekil 3.57: TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yansımaya eğrileri.

TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı örneklerin mekanik özelliklerini inceleyebilmek amacı ile gerçekleştirilen nano-indentasyon testleri sonucu elde edilen sertlik, elastisite modülü ve diğer veriler **Tablo 3.9**'da verilmiştir.

Tablo 3.9: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kapmalı örneklerin filmlerin nano-indentasyon deneyleri sonucu elde edilen mekanik özellikler ile ilgili değerleri.

Örnek	H (GPa)	E_r (GPa)	W_p/W_t	H^3/E_r^2 (GPa)	H/E_r
TiO_x AR	6.3 ± 0.5	87 ± 3	0.37 ± 0.04	0.033 ± 0.007	0.072 ± 0.006
TiO_x AR (T)	7.9 ± 0.6	93 ± 6	0.29 ± 0.03	0.056 ± 0.015	0.084 ± 0.009
$\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ AR	6.6 ± 0.5	86 ± 4	0.35 ± 0.03	0.038 ± 0.009	0.076 ± 0.007
$\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ AR (T)	8.0 ± 0.3	89 ± 2	0.26 ± 0.02	0.066 ± 0.009	0.091 ± 0.004

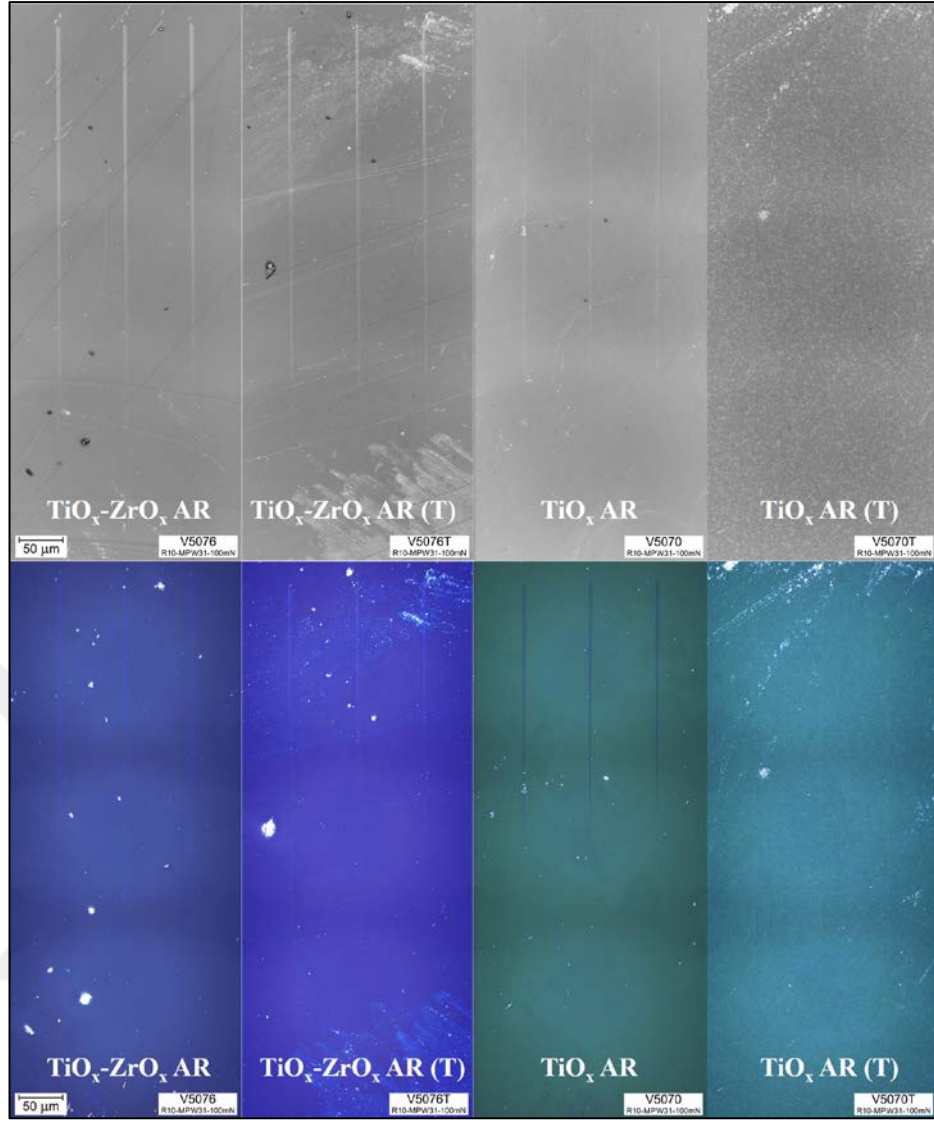
Tek katmanlı örnekler ile kıyaslandığında ZrO_x içeriğinin çok katmanlı AR kaplama örneklerinde sertlik değerindeki artış miktarına etkisi çok minimal seviyede olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık ısıtılmış işlemeye bağlı olarak sertlik değerinde tek katman örneklerine benzer şekilde her iki örnekte de artış gözlenmiştir.

Çok katmanlı örnekler ile gerçekleştirilen nano-çizilme testi için kullanılan çizici uç ve yük bilgileri **Tablo 3.10**'da verilmiştir.

Tablo 3.10: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış olmak üzere TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplama örneklerine yapılan nano-çizilme testi uç ve maksimum yük bilgileri.

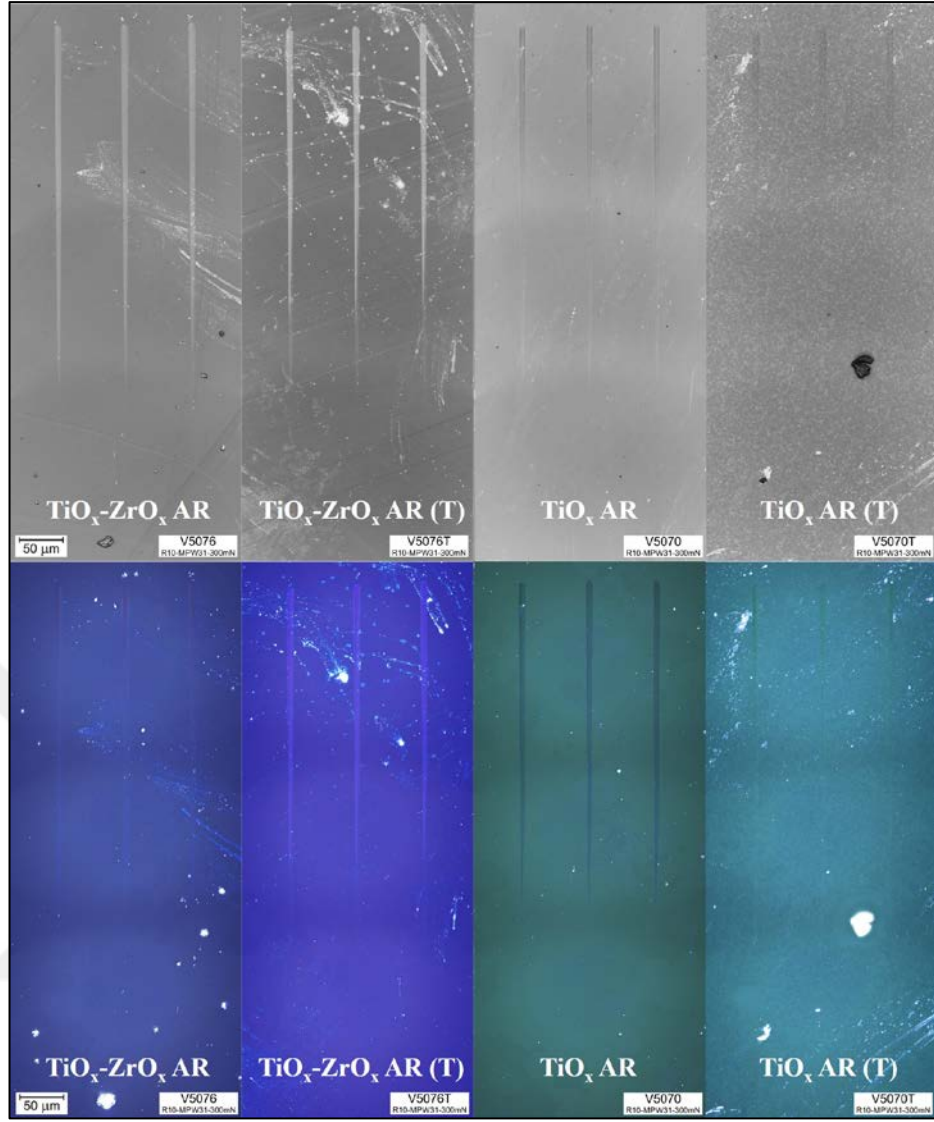
Çizici uç kodu	Çizici uç yarıçapı (μm)	Maksimum Yük (mN)
R10	10	100
		300
		500
R5	5	100
		300

10 μm yarıçapa sahip çizici uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testi sonrasındaki görseller **Şekil 3.58**'de verilmiştir. Örneklerde altlık camın çatlaması ya da kaplama delaminasyonu gözlenmemiştir. AE verilerinde de hasar başlanımcısı ile ilişkilendirilebilecek bir aktivite görülmemektedir.

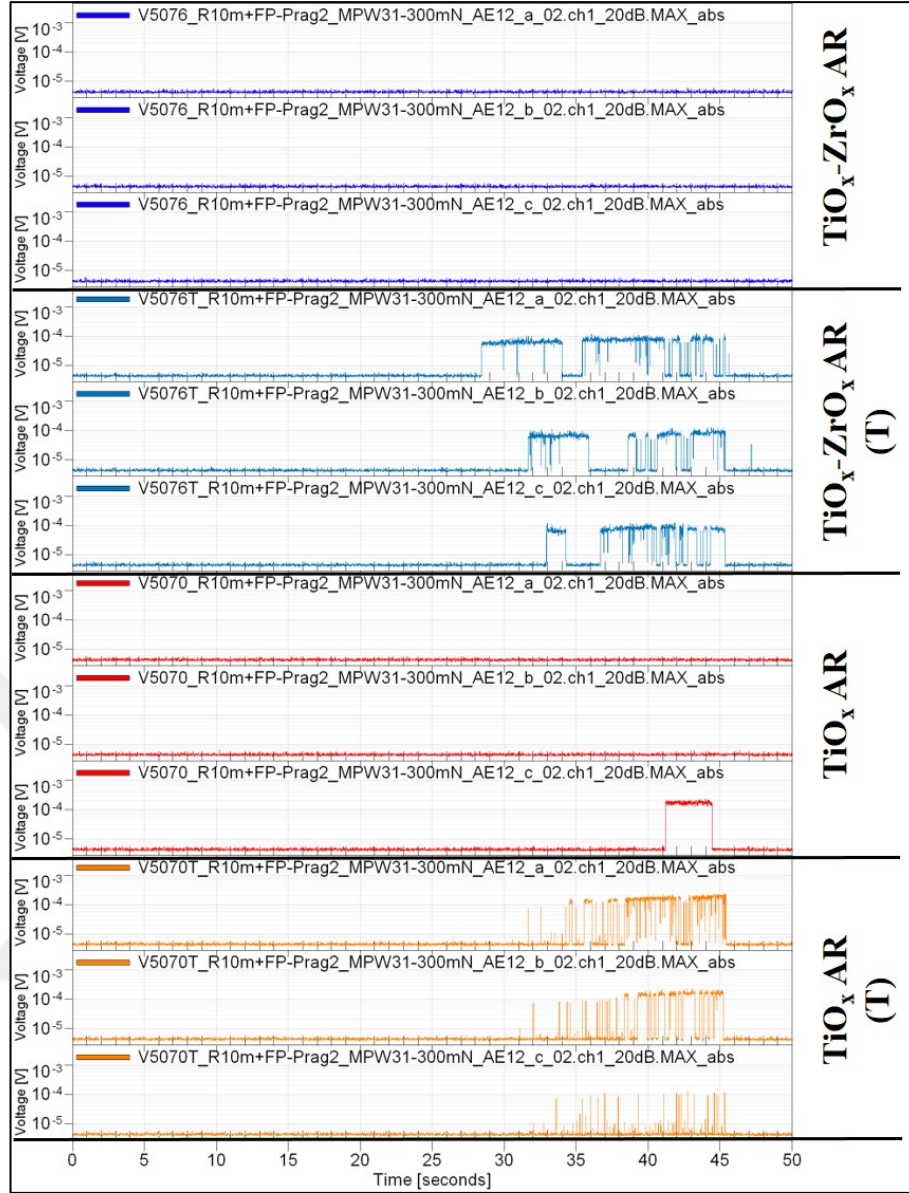


Şekil 3.58: Isıl işlemli ve ısıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

Aynı çizici uç yarıçapında yük seviyesinin 300 mN'a çıkarıldığı durumda da yine örneklerde kalıcı hasar gözlenmez iken $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ AR örneği dışında tüm örneklerde AE aktivitesi gözlenmiştir. 10 μm yarıçaplı çizici uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testi çizik görselleri **Şekil 3.59**'da, test boyunca kaydedilen AE verileri ise **Şekil 3.60**'da verilmiştir. Tek katman örneklerine benzer şekilde çok katmanlı yapılarda AE verilerinde yalnızca ısıl işlemli örneklerde aktivite görülmüştür.

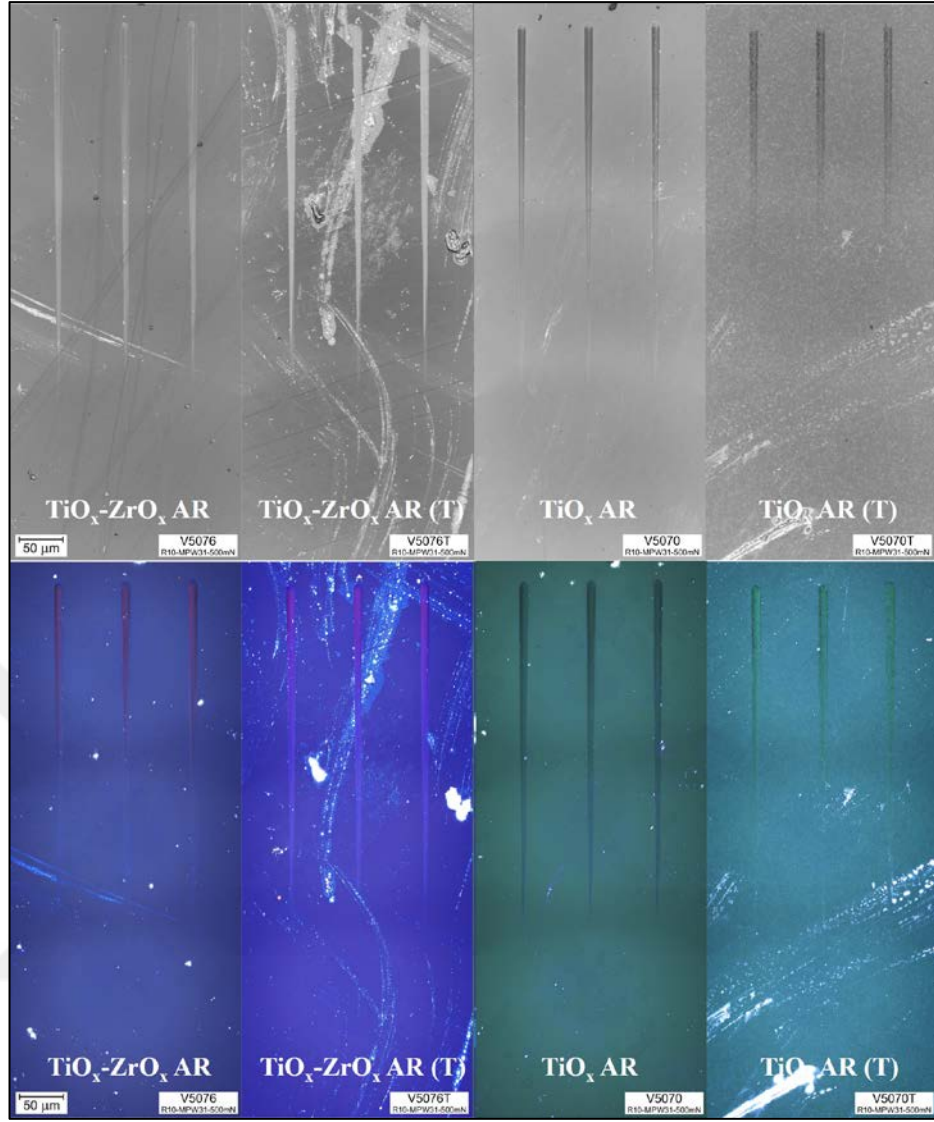


Şekil 3.59: Isıl işlemlili ve ısıls işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

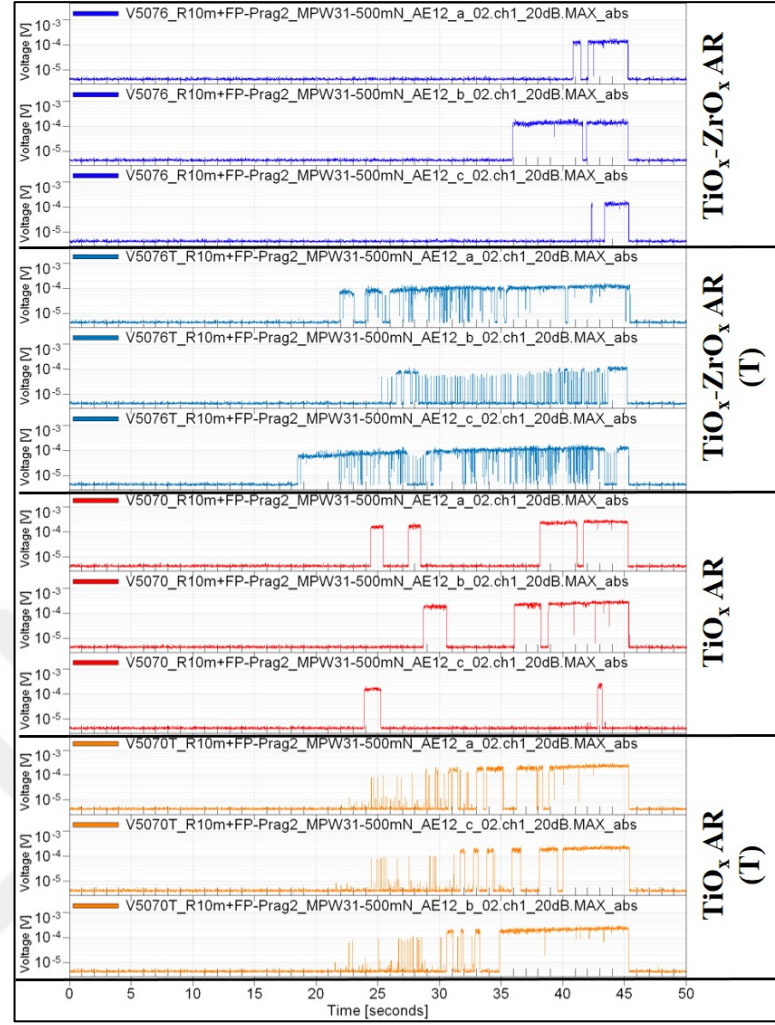


Şekil 3.60: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz çok katmanlı TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ AR kaplamalı örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağlı AE verileri.

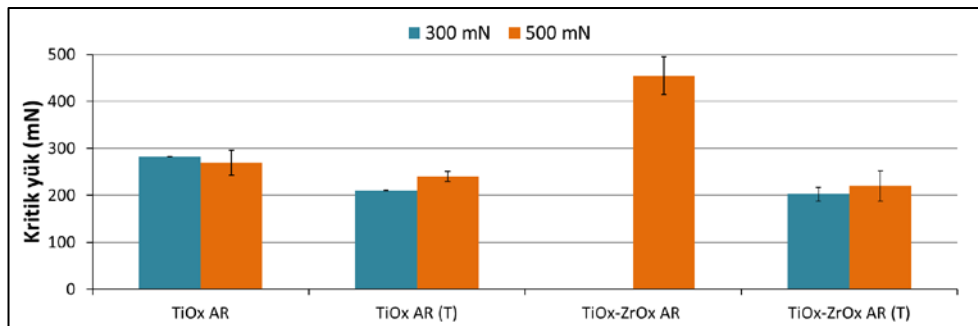
10 μm yarıçaplı çizici uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testlerinde de yine kalıcı hasar meydana gelmemiştir (Şekil 3.61). AE verilerine bakıldığında tüm örneklerde aktivite tespit edilmiştir (Şekil 3.62). Örneklerin ilk AE aktivitesindeki başlangıç baz alınarak belirlenen kritik yük değerleri Şekil 3.63'te verilmiştir. Kritik yük değerlerine bakıldığında $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplama örneğinin TiO_x AR örneğe göre daha yüksek kritik yük değerlerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.61: Isıl işlemlili ve ısıll işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

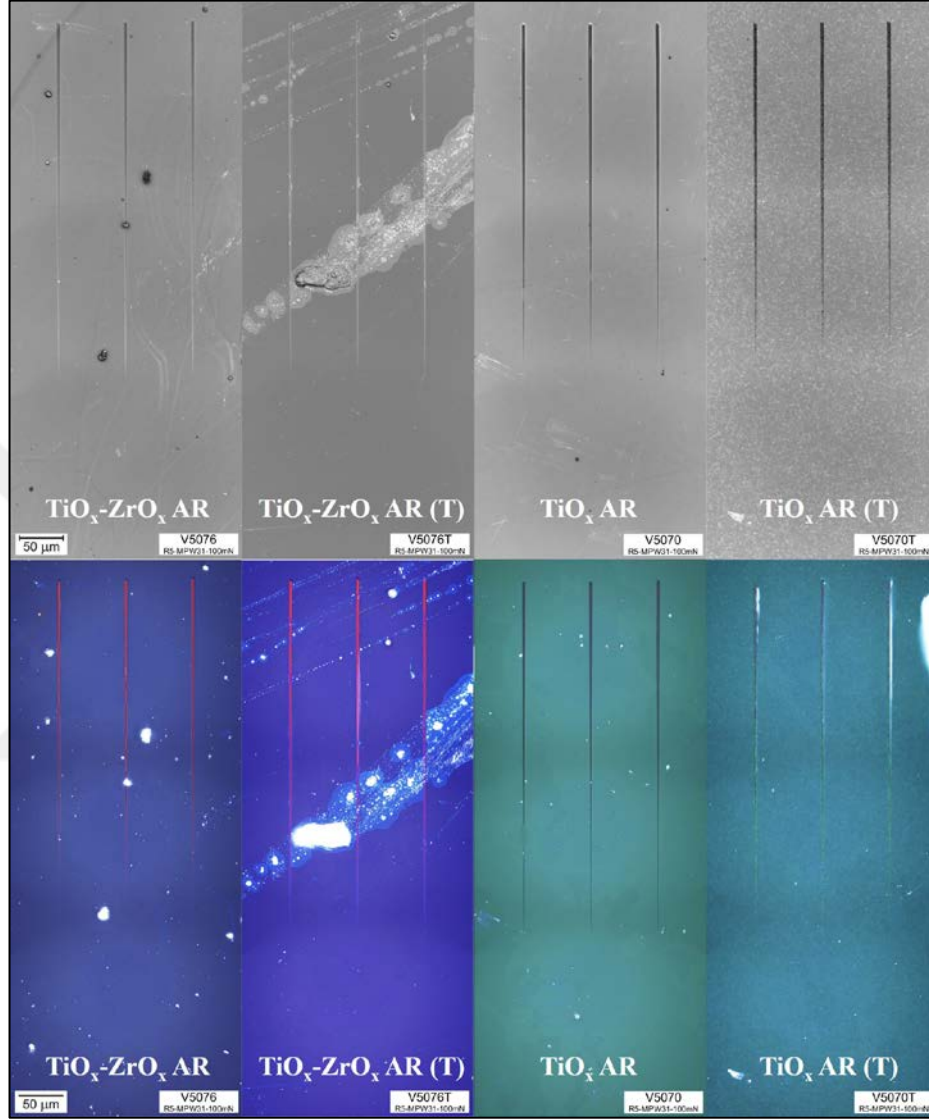


Şekil 3.62: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz çok katmanlı TiO_x ve TiO_x-ZrO_x AR kaplamalı örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağlı AE verileri.



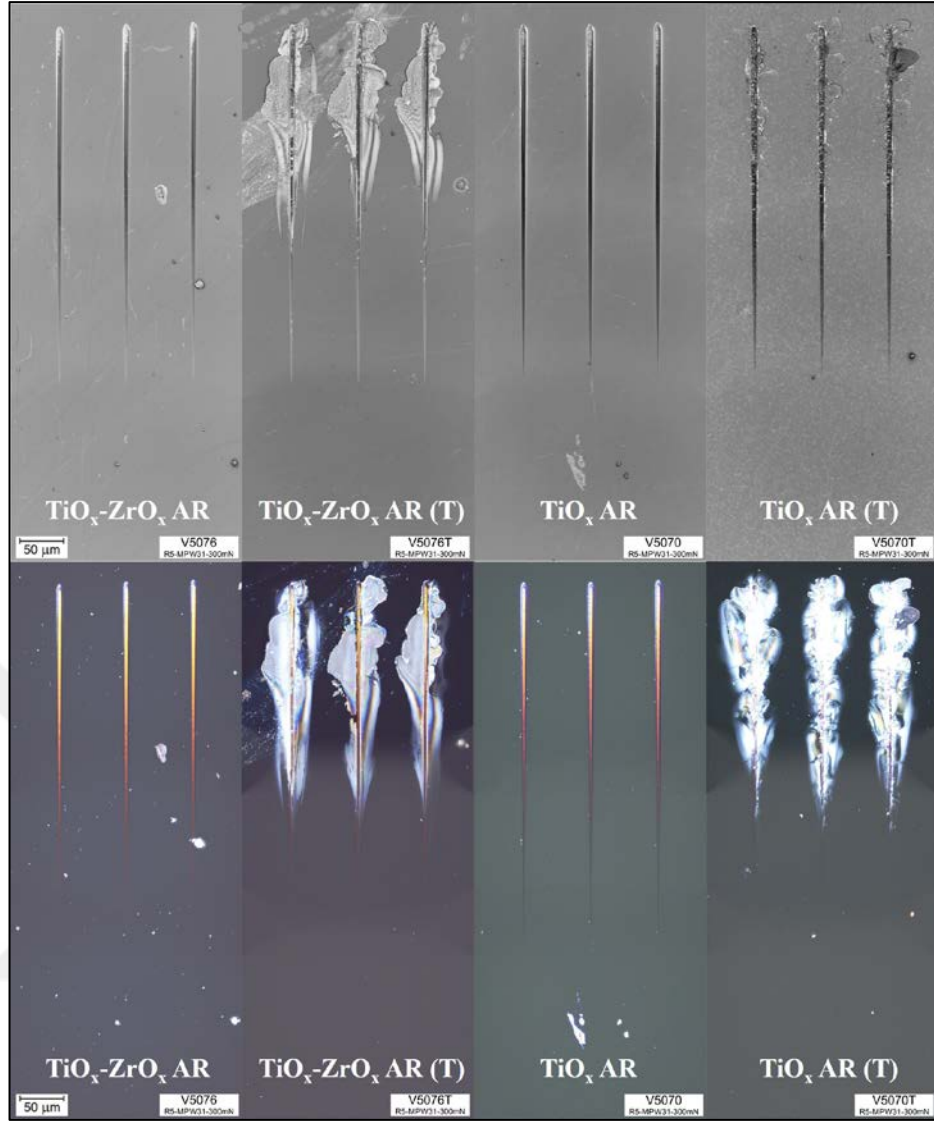
Şekil 3.63: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve TiO_x-ZrO_x içerikli çok katman AR örneklerin 10 µm yarıçaplı uç ile 300 ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu AE verileri baz alınarak elde edilen kritik yükler.

Çizici uç yarıçapının 5 μm değerine düşürüldüğünde ilk olarak 100 mN maksimum yük kullanılarak uygulanan nano-çizilme testlerinde herhangi bir kalıcı hasar görülmemiştir (Şekil 3.64).

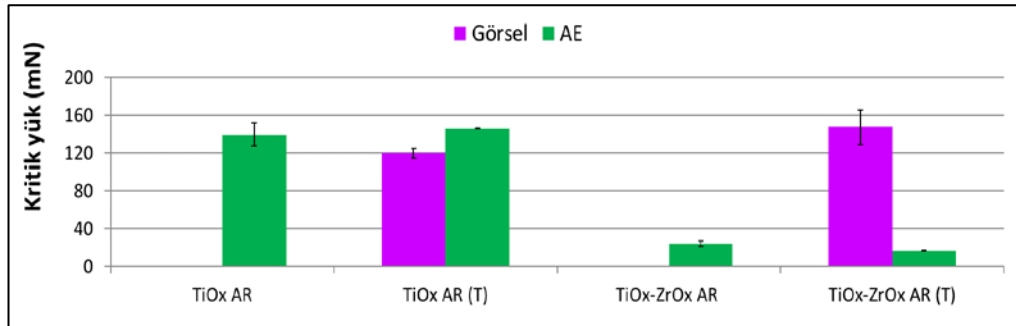


Şekil 3.64: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

5 mikron yarıçaplı uç ile yapılan testlerde maksimum yük değerinin 300 mN'a çıkarılması ile sonucu oluşan çizik profilleri Şekil 3.65'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde tek katmanlı örneklerdekine benzer bir şekilde yalnızca ısıls işlemlili örneklerde kalıcı hasarın meydana geldiği görülmektedir.

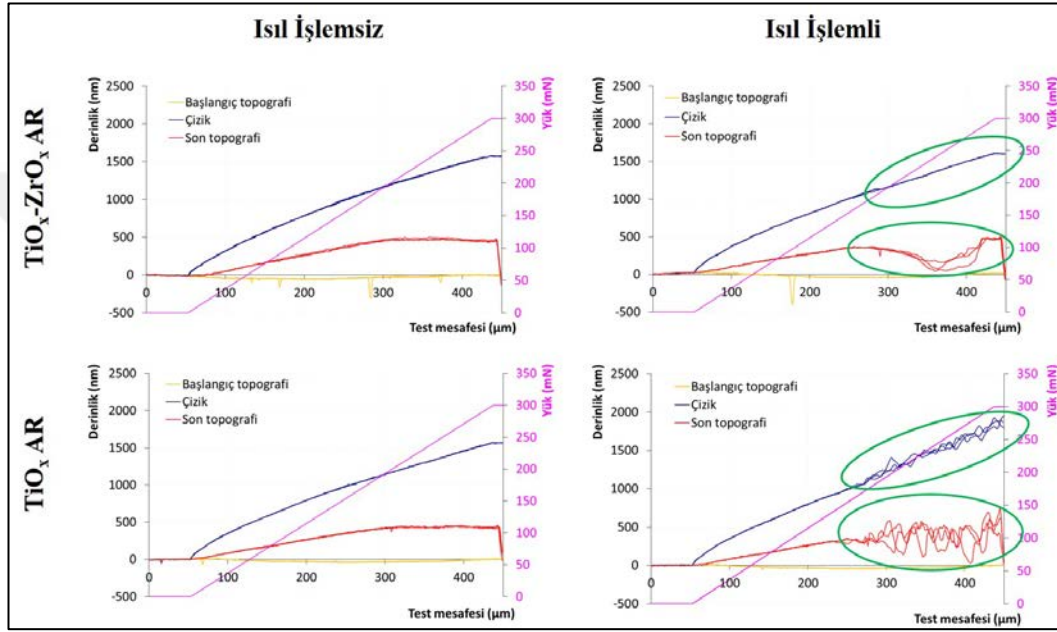


Şekil 3.65: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.



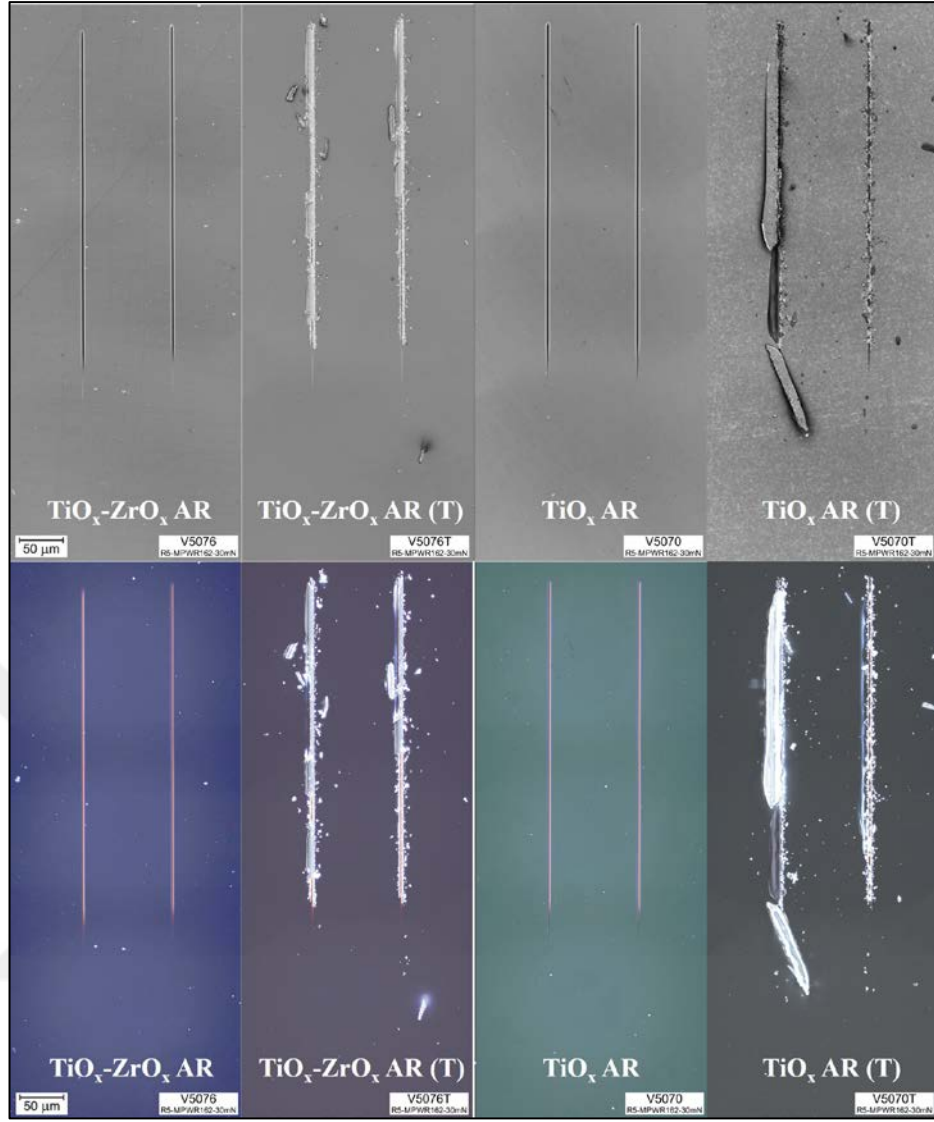
Şekil 3.66: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katman AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ile 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu görsel kalıcı hasar ve AE veri başlangıçları baz alınarak elde edilen kritik yükler.

5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük kullanılarak gerçekleştirilen nano-çizilme testi esnasında kaydedilen yük sensörü verileri **Şekil 3.67**'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde ısıt işlem uygulanmış $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR örneğinde çizilme testi esnasında (lacivert renk ile gösterilmiştir) herhangi bir yük veya derinlik değişimi gözlenmez iken son topografi ölçümünde derinlik gözlenmiştir. Bu durum da aslında **Şekil 3.65**'te görülen kalıcı hasarın test bittikten sonra meydana gelmiş olabileceğini düşündürmektedir.



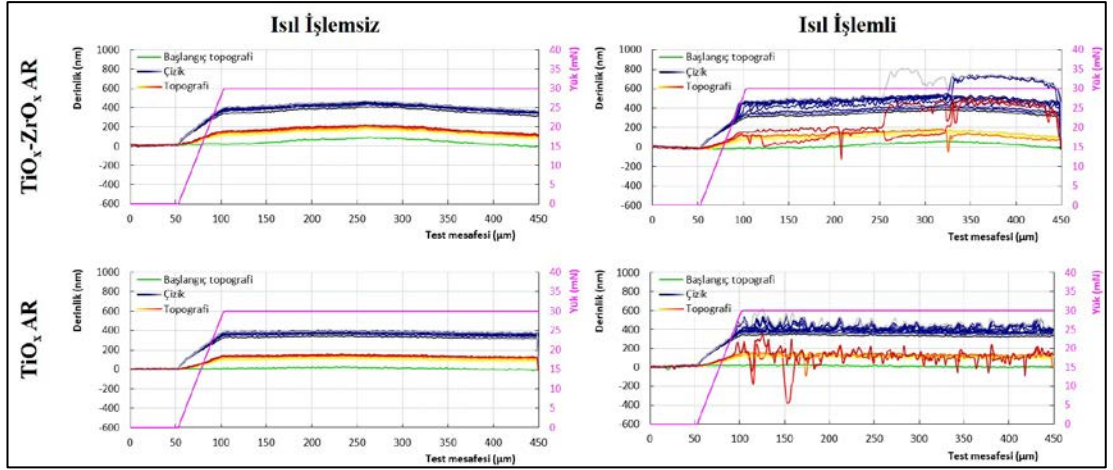
Şekil 3.67: Isıl işlemlili ve ısıt işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

Nano-aşınma deneyleri kapsamında 5 μm yarıçaplı çizici uç ile 30 ve 50 mN olmak üzere iki farklı sabit yük değeri kullanılmıştır. 30 mN sabit yük kullanılarak gerçekleştirilen tekrarlı çizilme testleri sonucu oluşan aşınma profilleri **Şekil 3.68**'de verilmiştir.



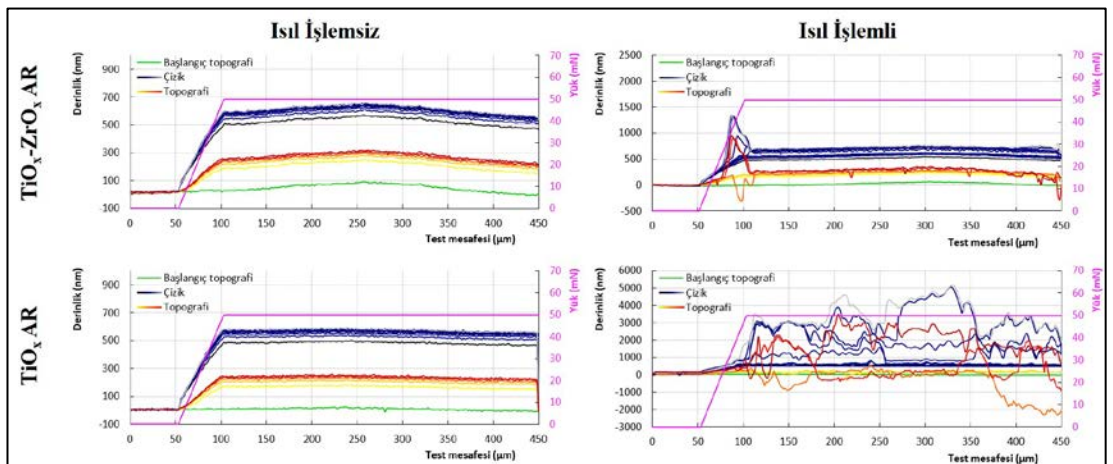
Şekil 3.68: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR örneklerrin 5 μm yarıçaplı uç ve 30 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekteşirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.

Aşınma profilleri incelendiğinde ısıls işlemlisiz örneklerrde kaplama delaminasyonu ya da altlık olarak kullanılan camın çatlaması gibi bir kalıcı hasar gözlenmez iken ısıls işlemlili örneklerrde kaplamanın delaminasyonu ya da çapak halinde yüzeyden ayrılması gözlenmiştir. Aşınma davranışı da ısıls işlem etkisi göz önünde bulundurulduğunda nano-çizilme davranışı ile benzerlik göstermektedir. 30 mN sabit yük kullanıldığı durumdaki yük sensörü verileri Şekil 3.69’da verilmiştir.

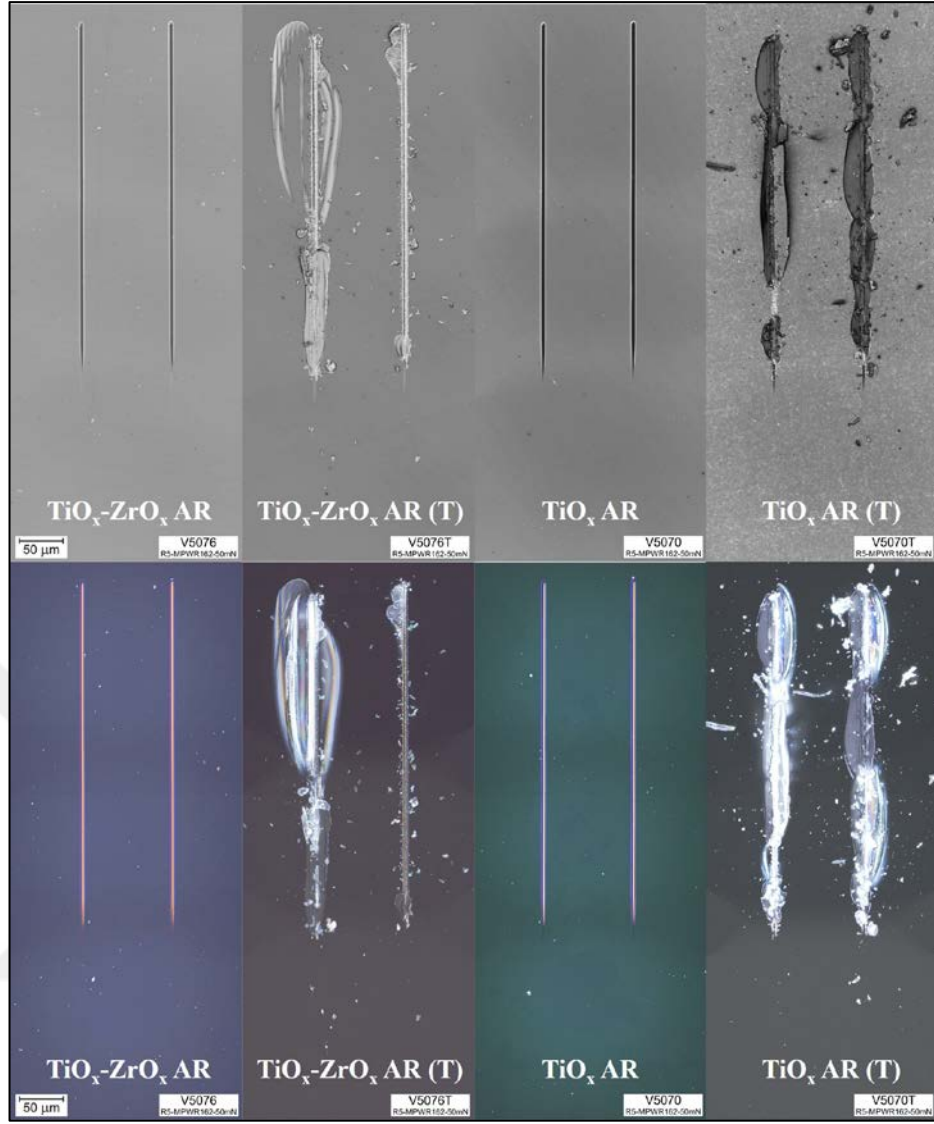


Şekil 3.69: Isıl işlemlili ve ısılsız işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 30 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

Nano-aşınma testlerinde yük değerinin 50 mN değerine yükseltilmesi ile birlikte ısılsız işlemsiz örneklerdeki davranış benzerlik göstermiştir. Ancak ısılsız işlemlili örneklerde TiO_x içerikli çok katmanlı AR örnekte altlık camın görünmesine sebep olacak kalıcı hasar gerçekleşmiştir. $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katman örnekte ise kalıcı hasar olmakla birlikte kaplamanın genel anlamda bütünlüğünü koruduğu söylenebilir. 50 mN yük değeri ile gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında kaydedilen yük sensörü verileri ise **Şekil 3.70**'te test sonucu oluşan aşınma profilleri ise **Şekil 3.71**'de, verilmiştir.



Şekil 3.70: Isıl işlemlili ve ısılsız işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

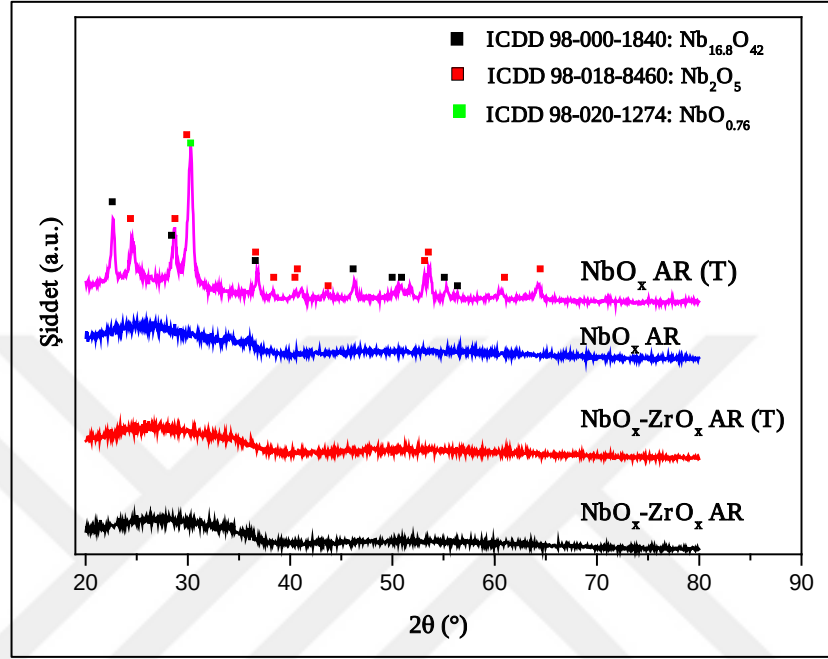


Şekil 3.71: Isıl işlemlili ve ısıl işlemsiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.

3.2.2. NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ İçerikli Çok Katmanlı Yapıya Sahip AR Kaplamalar

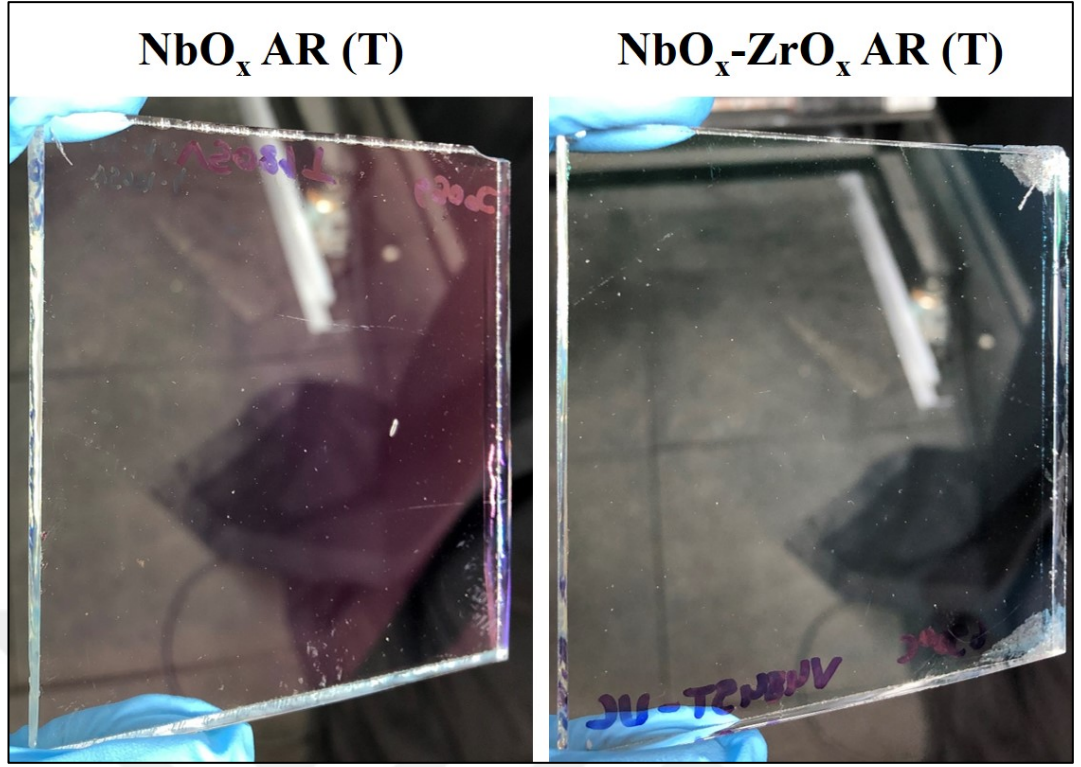
NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamaların ısıl işlem öncesi ve sonrası faz incelemeleri kapsamında gerçekleştirilen düşük giriş açılı X-ışını difraksiyon paternleri Şekil 3.72’de verilmiştir. Isıl işlemsiz örneklerin amorf yapıda olduğu görülebilmektedir. Isıl işlem sonrasında ise tek katman örneklerinden farklı şekilde NbO_x içerikli çok katmanlı AR kaplama örneğinde monoklinik Nb_2O_5 (98-018-8460), ortorombik $\text{Nb}_{16.8}\text{O}_{42}$ (98-000-1840) ve kübik $\text{NbO}_{0.74}$ fazlarının yapıda var olduğu

gözlenmektedir. Isıl işlem sonrası yapısal davranışın çok katmanlı yapı ve tek katmanlı yapıda farklı olması durumunu daha detaylı incelenmesi adına çok katmanlı yapıdan sonra bir ilave tek katman kaplama gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma Bölüm 3.2.3'te verilecektir.



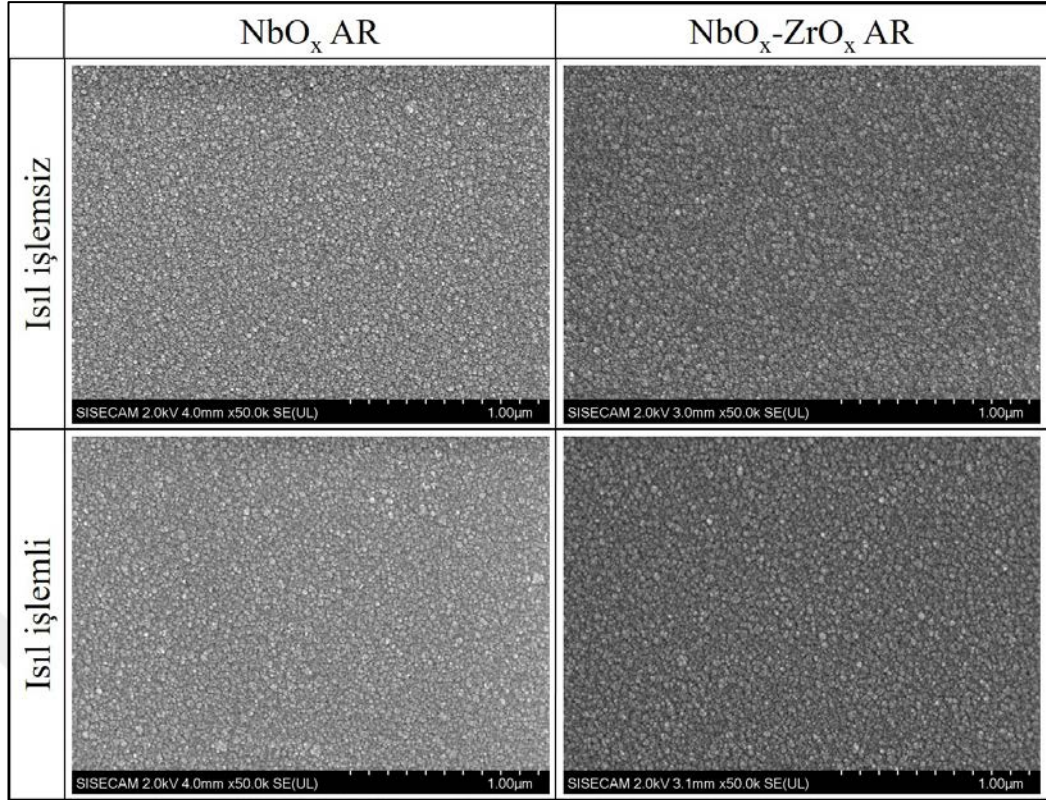
Şekil 3.72: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD spektrumları.

Isıl işlem sonrası NbO_x veya NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplama örneklerinin fotoğrafları **Şekil 3.73**'te verilmiştir. NbO_x içerikli çok katmanlı AR örneğinde kristalin fazlara ait pikler görülmesine karşın TiO_x çok katmanlı örnekte görülen mikro çatlaklar gözlenmemiştir.



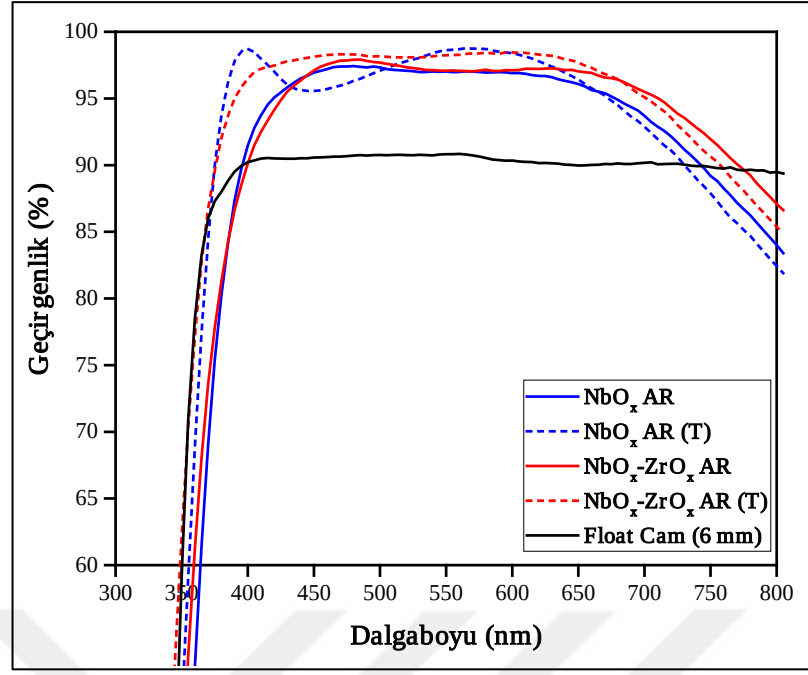
Şekil 3.73: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtılma sonrası görsel incelemeler.

NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamaların ısıtılma öncesi ve sonrası yüzeyden alınan SEM görüntüleri Şekil 3.74'te verilmiştir. Her iki tip AR kaplamalı örnekte de ısıtılma sonrası yüzey görünümünde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum her iki malzemeye ait tek katman çalışmalarında da benzerlik oluşturmaktadır.

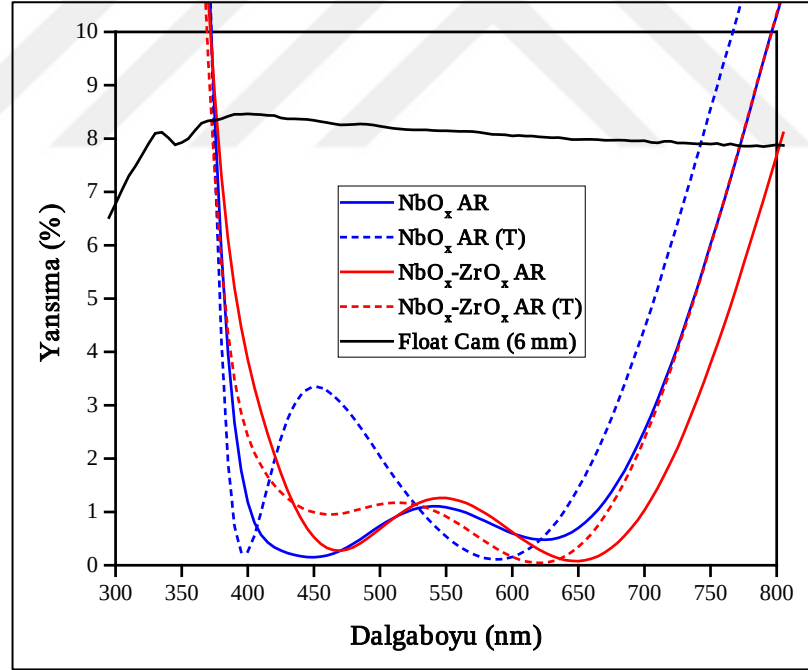


Şekil 3.74: NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzey SEM görüntüleri.

NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR örneklerin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası spektrofotometre ölçümleri ile elde edilen geçirgenlik eğrileri **Şekil 3.75**'te, yansıma eğrileri ise **Şekil 3.76**'da verilmiştir. Her iki şekil incelendiğinde tüm örneklerin %96 ve üstünde görünür bölge geçirgenlik değerine ve ortalama %1 görünür bölge yansıma değerine sahip olduğu görülebilmektedir.



Şekil 3.75: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası geçirgenlik eğrileri.



Şekil 3.76: NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplamalara ait ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yansımaya eğrileri.

NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı örneklerin mekanik özelliklerini inceleyebilmek amacı ile gerçekleştirilen nano-indentasyon testleri sonucu elde edilen sertlik, elastisite modülü ve diğer veriler **Tablo 3.11**'de verilmiştir.

Tablo 3.11: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış NbO_x ve NbO_x-ZrO_x çok katmanlı AR kapmalı örneklerin filmlerin nano-indentasyon deneyleri sonucu elde edilen mekanik özellikler ile ilgili değerleri.

Örnek	H (GPa)	E _r (GPa)	W _p /W _t	H ³ /E _r ² (GPa)	H/E _r
NbO _x AR	6.6 ± 0.2	89 ± 4	0.41 ± 0.03	0.036 ± 0.005	0.074 ± 0.004
NbO _x AR (T)	5.7 ± 0.4	77 ± 8	0.39 ± 0.05	0.032 ± 0.010	0.074 ± 0.010
NbO _x -ZrO _x AR	6.3 ± 0.2	85 ± 3	0.36 ± 0.04	0.035 ± 0.004	0.074 ± 0.004
NbO _x -ZrO _x AR (T)	8.0 ± 0.8	92 ± 6	0.27 ± 0.03	0.060 ± 0.020	0.087 ± 0.011

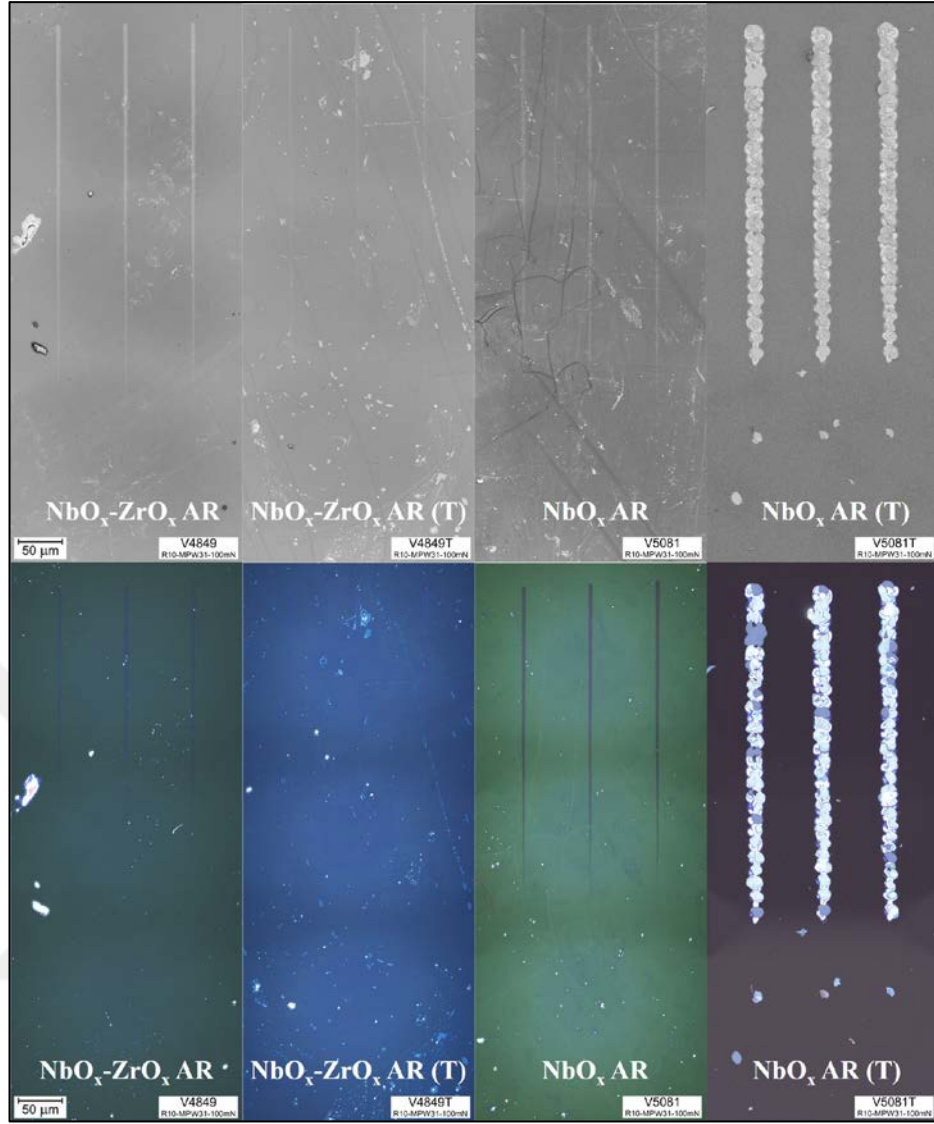
NbO_x içerikli çok katmanlı yapıda AR örneğinde diğer tüm örneklerin tam tersine ısıtılmış işlem sonrası sertlik ve elastisite modülü değerlerinde düşüş gözlenmiştir. NbO_x-ZrO_x içerikli AR örneğinde ise diğer çok katmanlı örneklerle benzer şekilde sertlik ve elastisite modülü değerleri artış göstermiştir.

Çok katmanlı örnekler ile gerçekleştirilen nano-çizilme testi için kullanılan çizici uç ve yük bilgileri **Tablo 3.12**'de verilmiştir.

Tablo 3.12: Isıl işlemsiz ve ısıtılmış olmak üzere NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR kaplama örneklerine yapılan nano-çizilme testi uç ve maksimum yük bilgileri.

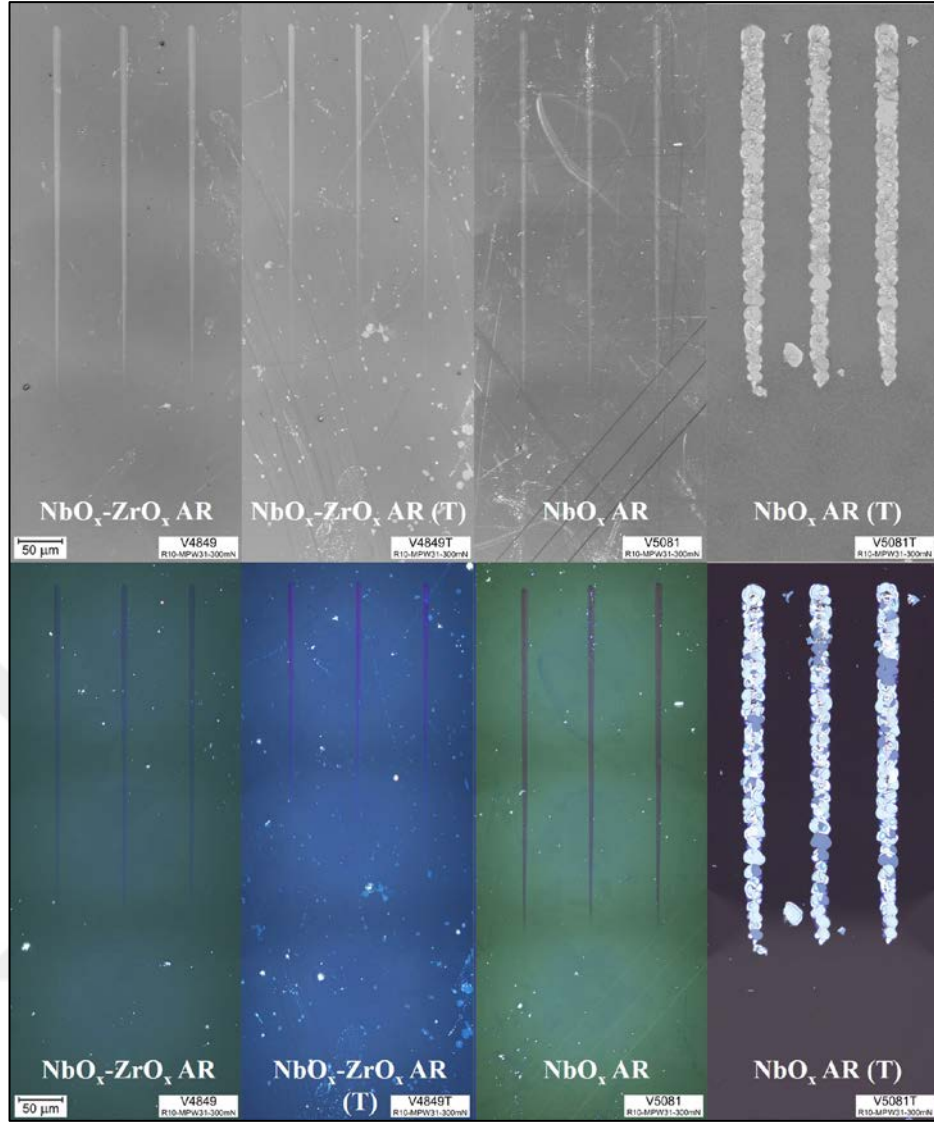
Çizici uç kodu	Çizici uç yarıçapı (μm)	Maksimum Yük (mN)
R10	10	100
		300
		500
R5	5	100
		300

10 μm yarıçapa sahip çizici uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testi sonrasındaki görseller **Şekil 3.77**'de verilmiştir. Yalnızca ısıtılmış NbO_x içerikli AR örnekte kaplama delaminasyonu gözlenmiştir. Diğer çok katmanlı örneklerin aksine NbO_x içerikli örnekte ısıtılmış işlem sonrası sertlik ve elastisite modülündeki düşüş bu kalıcı hasar ile ilişkilendirilebilir.

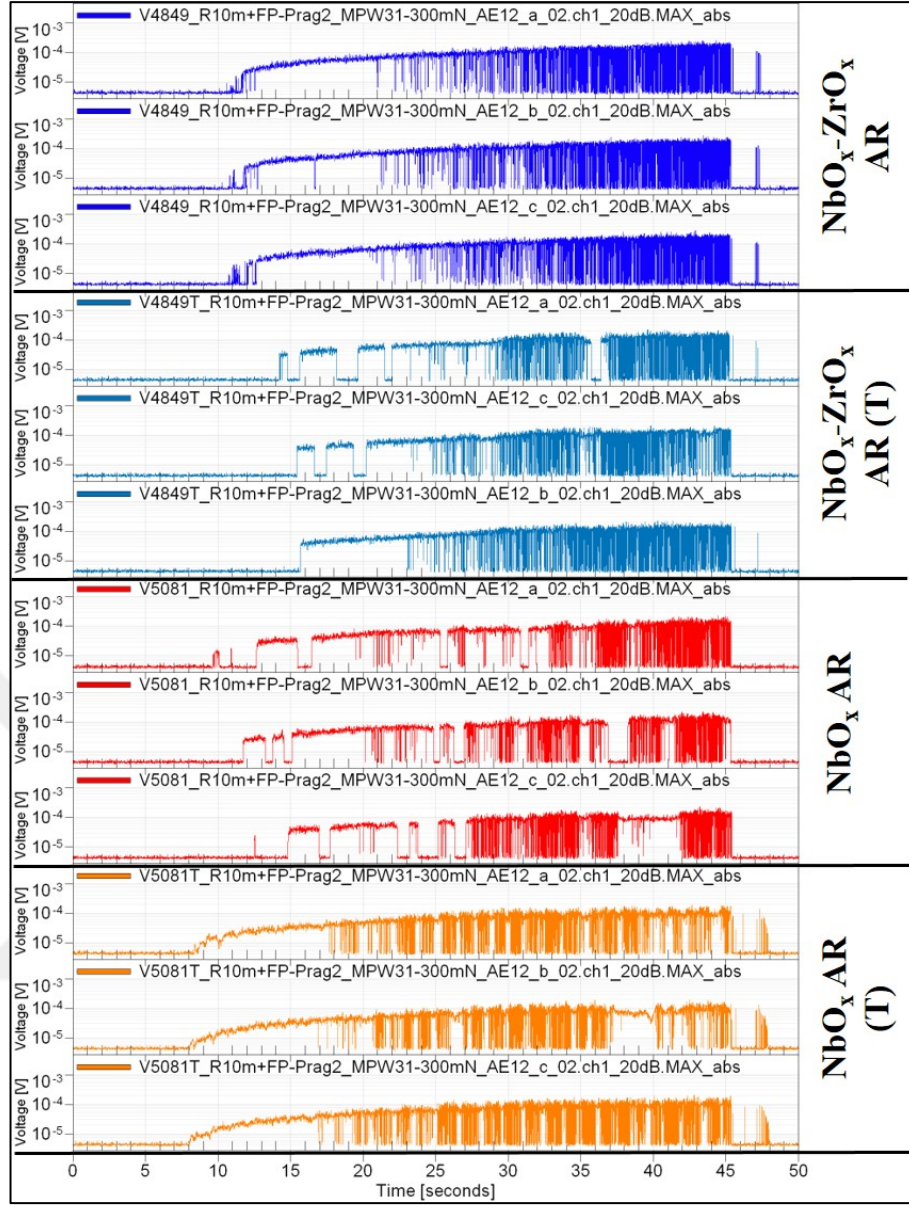


Şekil 3.77: Isıl işlemlili ve ısı işlemlisiz TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

Aynı çizici uç yarıçapında yük seviyesinin 300 mN'a çıkarıldığı durumda da yine NbO_x AR içerikli örnek hariç olmak üzere diğer örneklerde kalıcı hasar gözlenmez iken NbO_x AR örneğinde çizici uç ile ilk yükün uygulanmaya başladığı andan itibaren kalıcı hasar görünümü devam etmektedir. 10 μm yarıçaplı çizici uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testi çizik görselleri **Şekil 3.78'**de, test boyunca kaydedilen AE verileri ise **Şekil 3.79'**da verilmiştir. NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli tüm AR çok katmanlı örneklerde AE verileri gözlenmiştir.

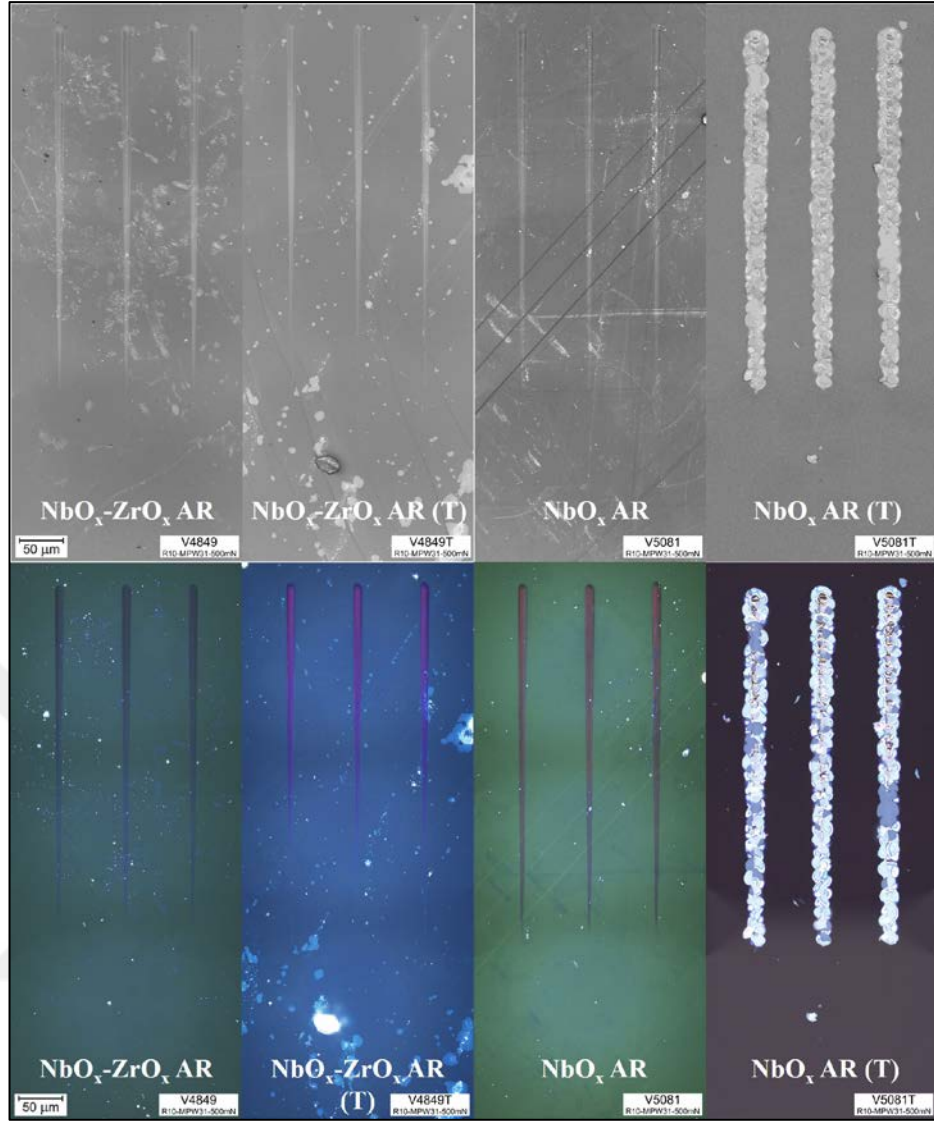


Şekil 3.78: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

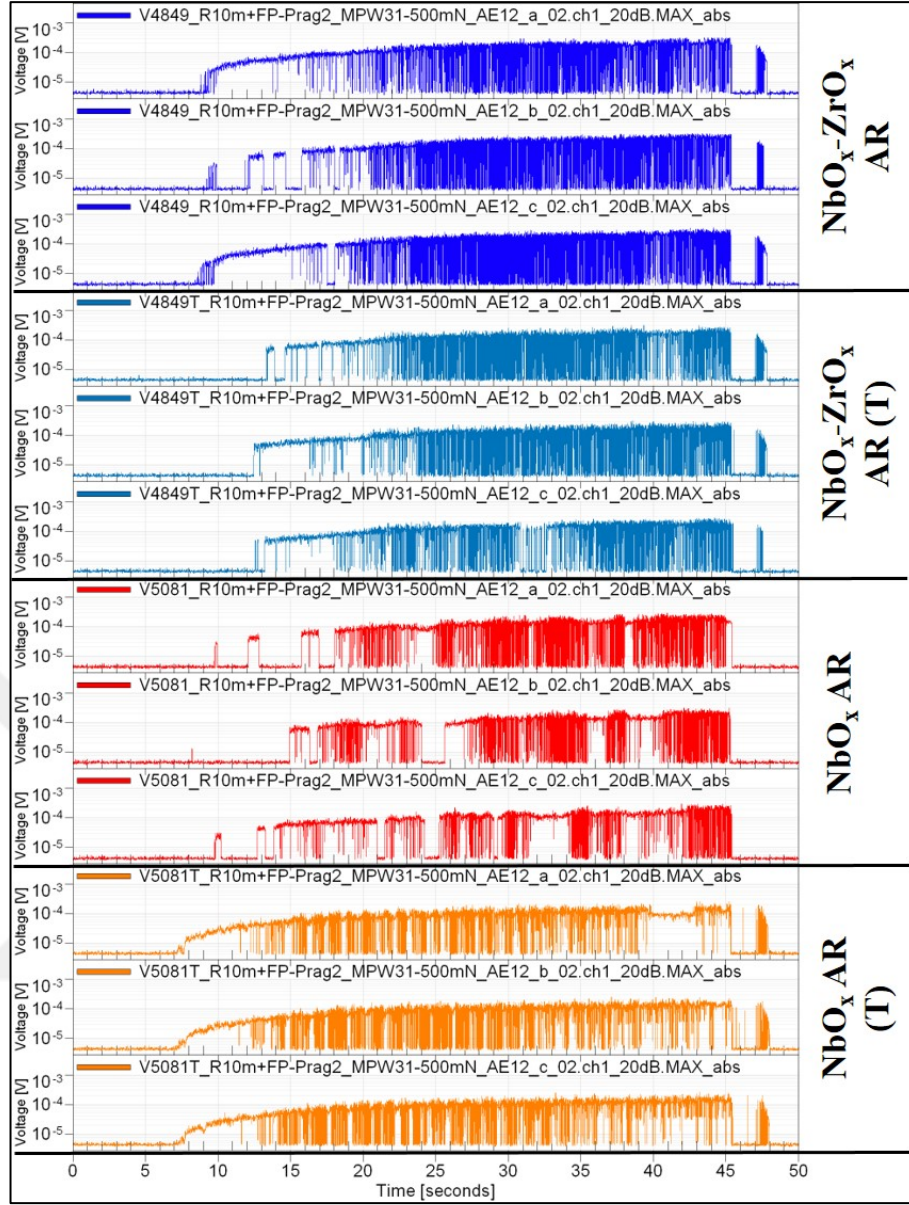


Şekil 3.79: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz çok katmanlı NbO_x ve NbO_x-ZrO_x AR kaplamalı örneklerrin 10 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağılı AE verileri.

10 µm yarıçaplı çizici uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testlerinde de yine sadece ısıls işlemlili NbO_x içerkli çok katmanlı AR örneğinde kalıcı hasar meydana gelmiştir. (Şekil 3.80). AE verilerine bakıldığında tüm örneklere aktivite tespit edilmiş ancak kalıcı hasarla ilişkilendirilememiştir (Şekil 3.81).

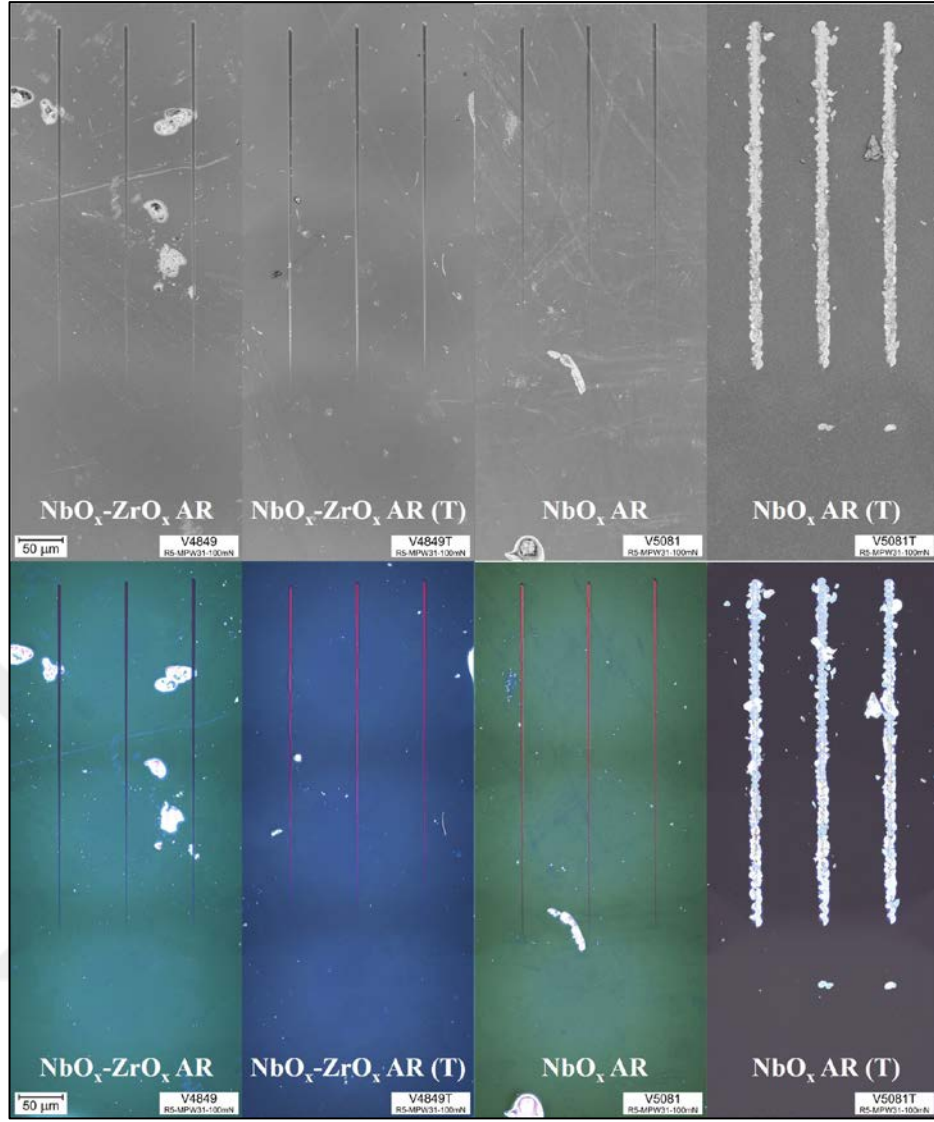


Şekil 3.80: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 10 μm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.



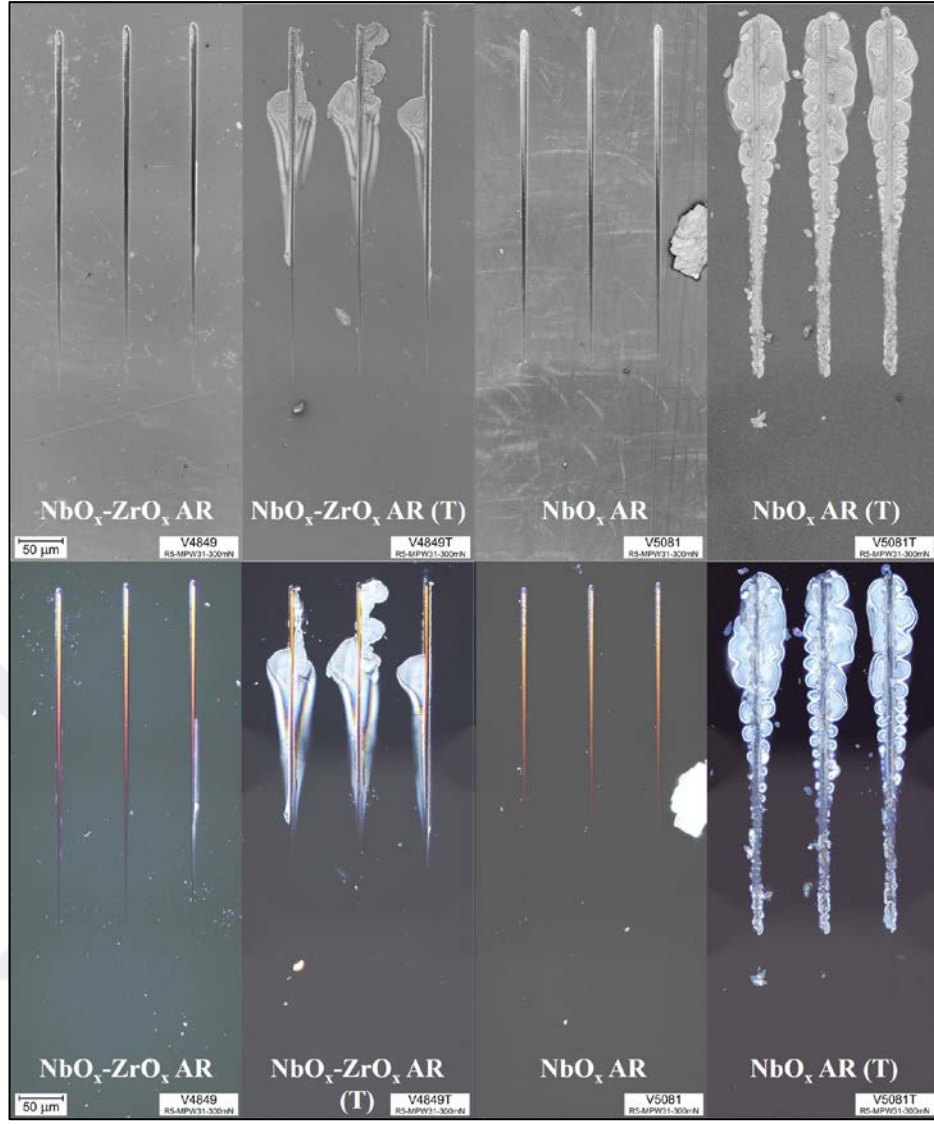
Şekil 3.81: Isıl işlemlili ve ısılsı işlemlisiz çok katmanlı NbO_x ve NbO_x-ZrO_x AR kaplamalı örneklere 10 µm yarıçaplı uç ve 500 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında kaydedilen zamana bağılı AE verileri.

Çizici uç yarıçapının 5 µm değere düşürüldüğünde ilk olarak 100 mN maksimum yük kullanılarak uygulanan nano-çizilme testlerinde yalnızca ısılsı işlemlili NbO_x içerikli AR örneğinde kalıcı hasar tespit edilmiştir (Şekil 3.82).

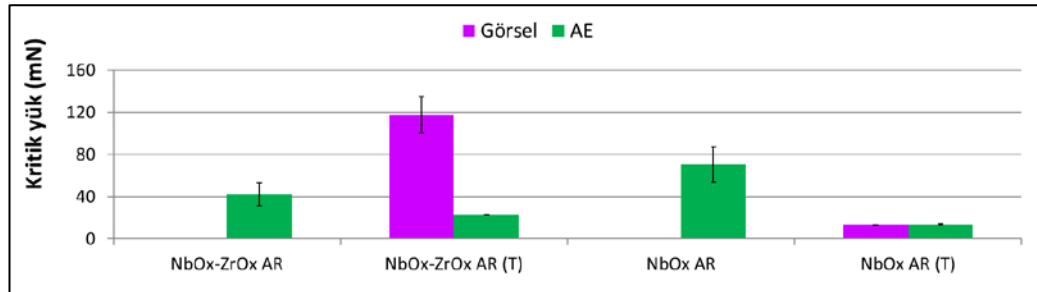


Şekil 3.82: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR kaplama örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 100 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.

5 mikron yarıçaplı uç ile yapılan testlerde maksimum yük değeriinin 300 mN'a çıkarılması ile sonucu oluşan çizik profilleri **Şekil 3.83**'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde tek katmanlı örneklerdekine benzer bir şekilde yalnızca ısıls işlemlili örneklerde kalıcı hasarın meydana geldiği görülmektedir. Ancak NbO_x içerikli AR örneğinde yük uygulama başlangıcından itibaren kalıcı hasar oluşması durumu devam etmektedir.

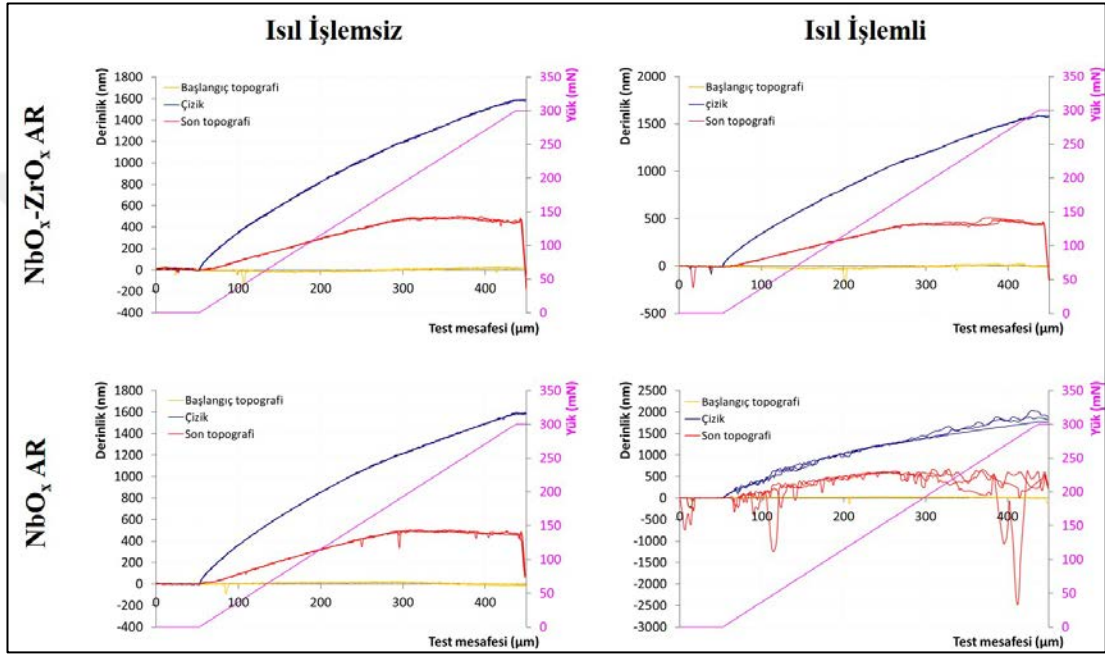


Şekil 3.83: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x çok katmanlı AR kaplama örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu oluşan çizik görselleri.



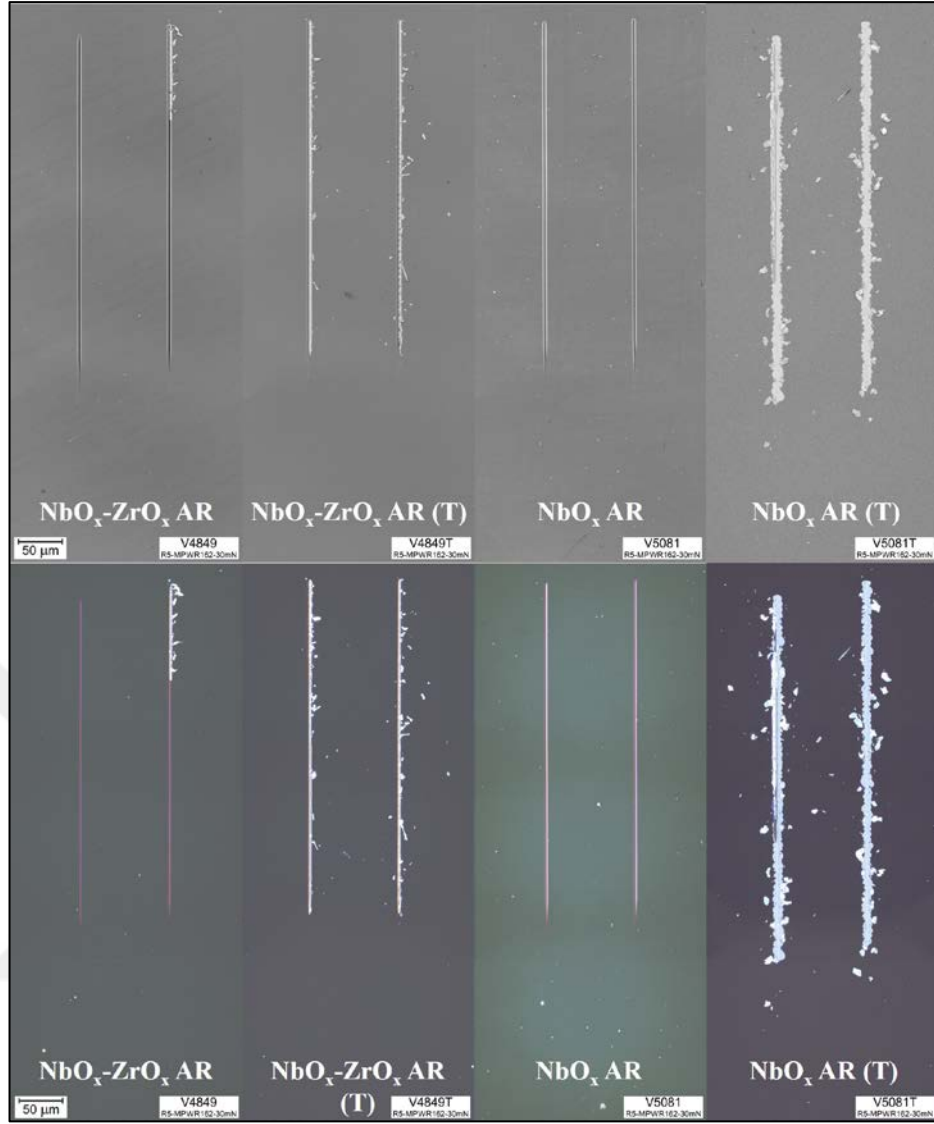
Şekil 3.84: Isıl işlemlili ve ısıls işlemlisiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x içerikli çok katman AR örneklerin 5 µm yarıçaplı uç ile 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri sonucu görsel kalıcı hasar ve AE veri başlangıçları baz alınarak elde edilen kritik yükler.

5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük kullanılarak gerçekleştirilen nano-çizilme testi esnasında kaydedilen yük sensörü verileri **Şekil 3.85**'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde ısıt işlem uygulanmış $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli çok katmanlı AR örneğinde çizilme testi esnasında (lacivert renk ile gösterilmiştir) herhangi bir yük veya derinlik değişimi gözlenmez iken son topografi ölçümünde derinlik gözlenmiştir. Isıl işlemli NbO_x içerikli çok katmanlı AR örneğinde ise yük uygulama başlangıcından itibaren hem çizik esnasında hem de test sonrası topografi ölçümünde derinlik tespit edilmiştir.



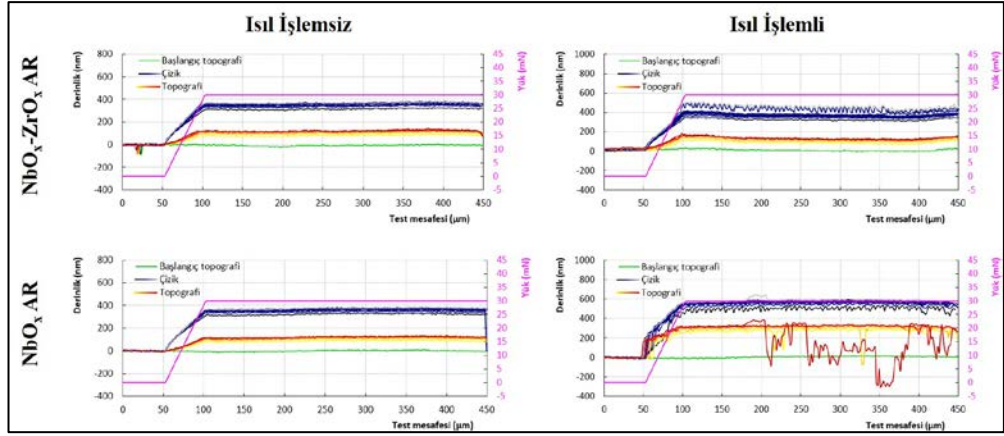
Şekil 3.85: Isıl işlemli ve ısıt işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 300 mN maksimum yük ile gerçekleştirilen nano-çizilme testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

Nano-aşınma deneyleri kapsamında 5 μm yarıçaplı çizici uç ile 30 ve 50 mN olmak üzere iki farklı sabit yük değeri kullanılmıştır. 30 mN sabit yük kullanılarak gerçekleştirilen tekrarlı çizilme testleri sonucu oluşan aşınma profilleri **Şekil 3.86**'da verilmiştir.



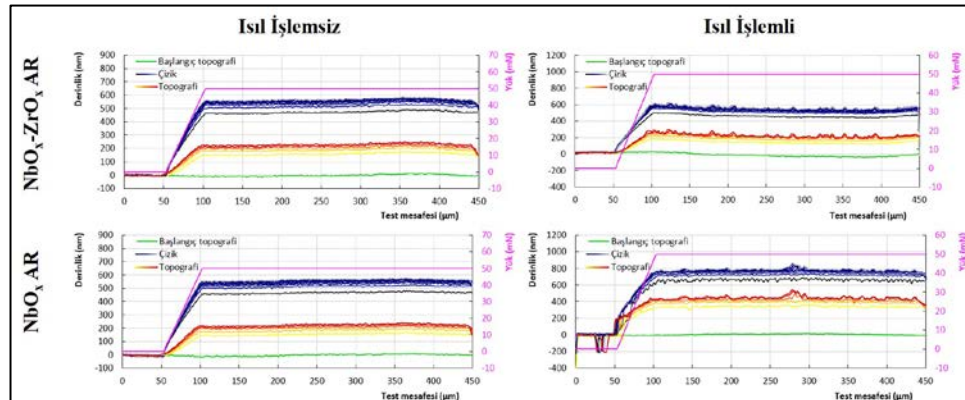
Şekil 3.86: Isıl işlemlili ve ısıl işlemsiz NbO_x ve $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 30 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.

Aşınma profilleri incelendiğinde ısıl işlemsiz örneklerde kaplama delaminasyonu ya da altlık olarak kullanılan camın çatlaması gibi bir kalıcı hasar gözlenmez iken ısıl işlemlili örneklerde $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli AR örneğin NbO_x içerikli AR örneğe kıyasla daha aşınma direnci yüksek olduğu gözlenmiştir. Nano-çizilme testine benzer zayıf mekanik davranış nano-aşınma testlerinde de gözlenmiştir. 30 mN sabit yük kullanıldığı durumdaki yük sensörü verileri **Şekil 3.87**'de verilmiştir. $\text{NbO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli AR örnekte son topografi ölçümünde ani derinlik değişiminin olmaması göze çarpmaktadır. Aynı zamanda tekrarlı çizik şeklinde uygulanan nano-aşınma deneyinde son iki çizikte kaplamanın hasara uğramaya başladığı görülmüştür.

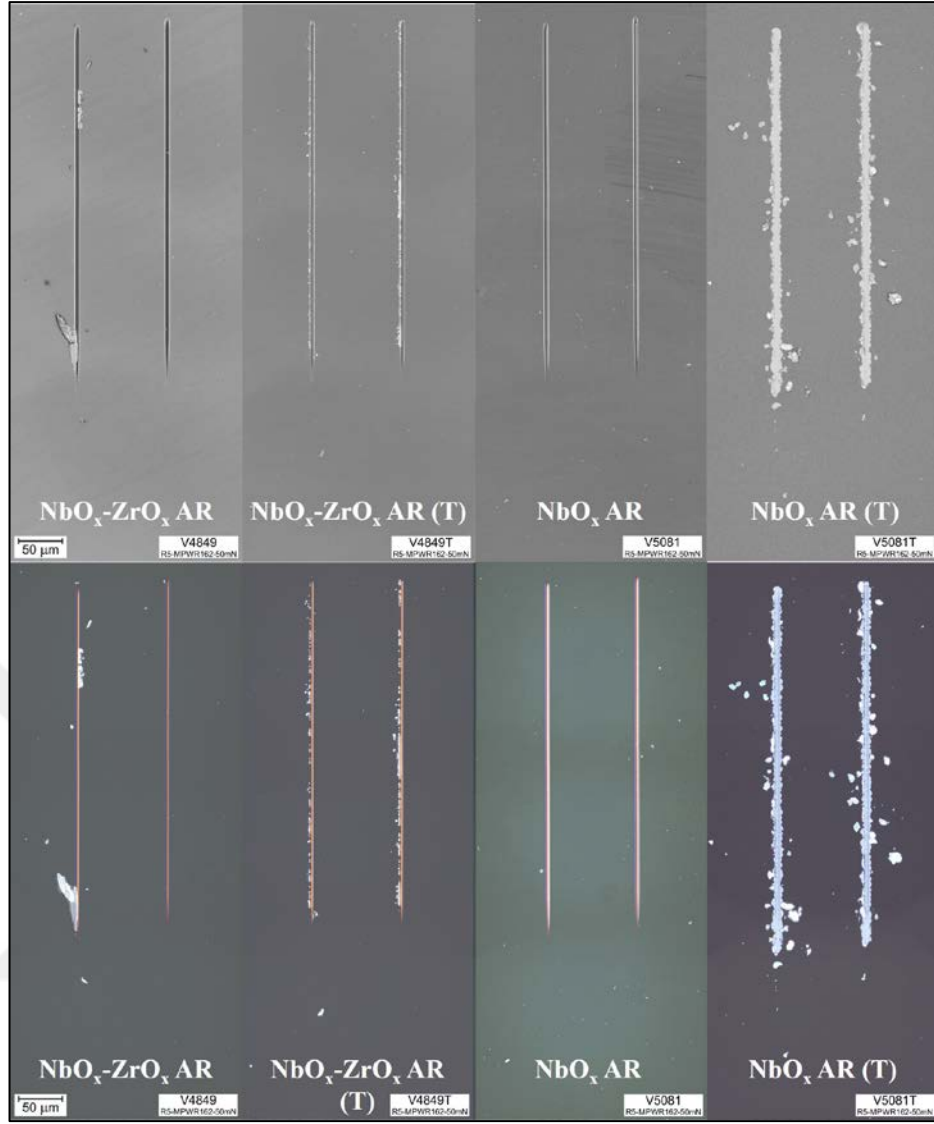


Şekil 3.87: Isıl işlemli ve ısılsız NbO_x ve NbO_x-ZrO_x çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 30 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

50 mN sabit yük değeri ile gerçekleştirilen nano-aşınma testlerinde de ısılsız örneklerdeki davranış benzerlik göstermiştir. Ancak ısılsız örneklerde NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı AR örnekte altlık camın çatlamasına ya da görünmesine sebep olacak kalıcı hasar gerçekleşmemiştir. NbO_x içerikli çok katman örnekte de genel anlamda mekanik zafiyet görülmeye devam etmektedir. Nano-aşınma testleri kapsamında ısılsız tüm AR örnekleri arasında NbO_x-ZrO_x içerikli AR örneği aşınma direnci ile ön plana çıkmıştır. 50 mN yük değeri ile gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında kaydedilen yük sensörü verileri ise **Şekil 3.88**'de ve test sonucu oluşan aşınma profilleri ise **Şekil 3.89**'da verilmiştir.



Şekil 3.88: Isıl işlemli ve ısılsız NbO_x ve NbO_x-ZrO_x çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri esnasında alınan yük sensörü verileri.

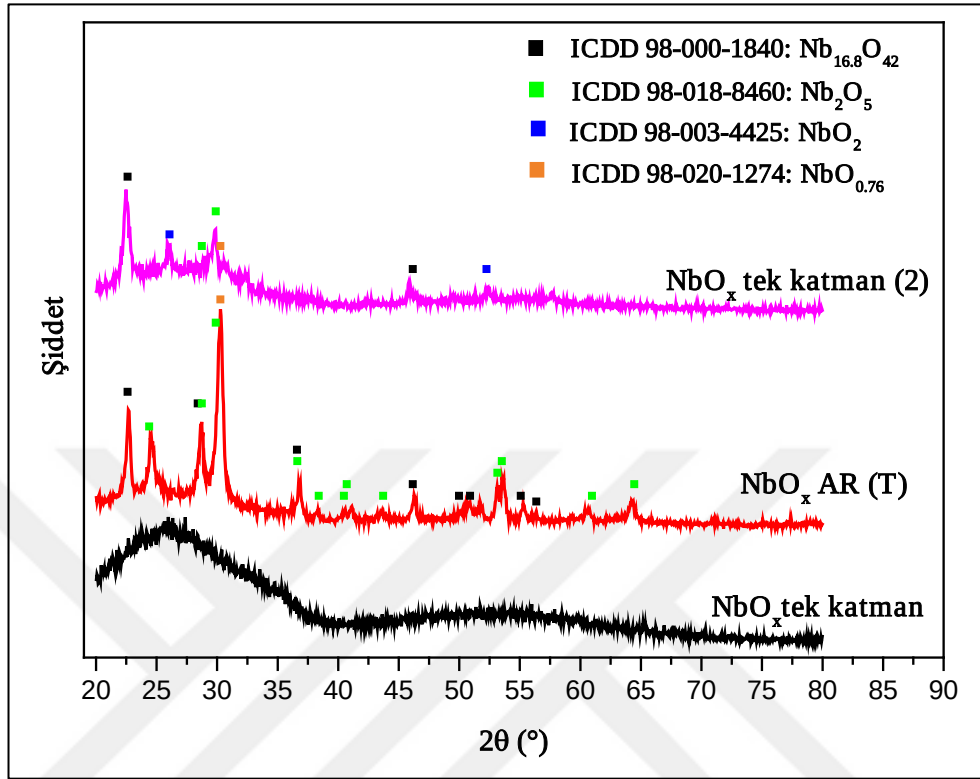


Şekil 3.89: Isıl işlemlili ve ısıl işlemsiz NbO_x ve NbO_x-ZrO_x çok katmanlı AR örneklerin 5 μm yarıçaplı uç ve 50 mN sabit yük ile çoklu geçişler yapılarak gerçekleştirilen nano-aşınma testleri sonucu oluşan aşınma profili görselleri.

3.2.3. NbO_x Katmanı Üretilebilirlik ve Tekrarlanabilirliği

Bölüm 3.2.2’de çok katmanlı NbO_x içerikli AR kaplama örneğinde ısıl işlem sonrası tek katman yapısının aksine kristalin yapı gözlemlendiği belirtilmişti. Bu durumun üretim kaynaklı ya da NbO_x katmanının çok katmanlı bir yapı içerisinde farklı bir davranış sergilemesi kaynaklı olup olmadığı gibi konuların açığa kavuşturulması adına çok katmanlı AR yapılardan sonra tekrar NbO_x tek katman örneği tekrar aynı proses parametreleri ile kaplanarak ısıl işleme tabi tutulmuştur. Farklı zamanlarda alınan tek

katmanlar ve çok katmanlı yapının GI-XRD desenleri aşağıdan yukarıya doğru kronolojik olarak **Şekil 3.90**'da verilmiştir.



Şekil 3.90: Farklı zamanlarda elde edilen NbO_x içerikli tek katman ve çoklu AR katman örneklerinin ve ısı işlem sonrası elde edilen GI-XRD desenleri.

Şekil 3.90'da görüldüğü üzere farklı zamanlarda ve aynı proses parametreleri ile üretilen NbO_x içerikli tek katman ve çok katmanlı AR örneklerinin ısı işlem sonrasında yapısal olarak amorf ya da farklı oksidasyon seviyelerine sahip kristalin niyobyum oksitler şeklinde sonuç vermesinin, kaplama prosesinin reaktif gaz olarak kullanılan oksijene çok duyarlı olması sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Reaktif gaz akışının oksijen kısmi basıncına duyarlı kontrol sistemleri ile çevrimsel olarak ayarlanabilen kaplama sistemlerinin kullanımının tekrarlanabilirlik açısından daha verimli olacağı öngörülmektedir.

4. GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında çok katmanlı AR yapılarında kullanılmak üzere farklı yüksek indisli malzemeler magnetron saçtırma yöntemi ile elde edildikten sonra optik, mekanik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmaların sonrasında ilgili ince filmlerin çok katmanlı AR yapısı içerisinde orta kalın katman ve koruyucu son katman olarak kullanılmaları durumundaki etkileri gözlemlenmiştir. Çok katmanlı yapıda düşük indeksli ince film olarak SiO_2 ince film tercih edilmiştir. Çok katmanlı yapının istenen kalınlıkları optik simülasyon programı ile görünür bölgede %1 yansıma elde edecek şekilde tasarlanmıştır. Son kullanımda kaplamalı cam bileşenlerinin temper işlemi gibi yüksek sıcaklıklara tabi tutulması gerekebildiğinden tüm özellikler ısıtma işlem öncesi ve sonrası değerlendirilmiştir. Endüstriyel cam temper işleminde cam yüzeyinin ani soğutulması sağlanmaktadır, ancak tez kapsamında laboratuvar olanakları nedeniyle örnekler yalnızca homojen soğumaktadır. Bu nedenle ısıtma işlem uygulamasının ince film ve çok katmanlı örneklerin kristalizasyon ve mikroyapı sonuçları açısından temperleme işlemi ile benzer sonuçlar vereceği düşünülmektedir. Ancak mekanik özelliklerin yüzeyin ani soğutulduğu temperleme işlemi ile daha homojen soğuma gerçekleşen ısıtma işlem koşulları söz konusu olduğunda kısmen farklılık gösterebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

TiO_x ve $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ içerikli ince filmler ısıtma işlem öncesi örneklerin oda sıcaklığında magnetron saçtırma yöntemi kullanımından dolayı beklendiği şekilde kolonsal büyümeye uygun şekilde yüzey görünümüne sahip olduğu SEM incelemeleri ile tespit edilmiştir. GI-XRD incelemelerinde yapısal olarak amorf davranış sergiledikleri görülmüştür. Isıtma işlem sonrası ise TiO_x ince filmde anataz fazı görülürken aynı zamanda ısıtma işlem kaynaklı faz değişimi ve çekme iç geriliminin oluşmasına bağlı olduğu düşünülen mikro çatlaklar gözlemlenmiştir. $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmde ise ZrO_x yapıya dahil olması ile kristalizasyonu engelleyici bir etki ile birlikte amorf yapının korunmasını sağlamıştır. XPS analizlerinde filmlerde TiO_2 ve ZrO_2 içeriği ile uygun Ti^{+4} ve Zr^{+4} değerliklerine ait pik çiftleri tespit edilmiştir. Bu durum yüzey 50 saniye süre ile Ar bombardımanı ile aşındırıldıktan sonra alınan analizler sonucunda da değişmemiştir.

TiO_x ince film örneğinde ısıtma işlem sonrası kristalizasyona bağlı olarak n değerlerinde artış görülürken $\text{TiO}_x\text{-ZrO}_x$ ince filmde artış görülmemesi ısıtma kararlılığının yüksek

olduğunu göstermiştir. ZrO_x katkısı TiO_x ince filmin n değerinde beklediği üzere düşürücü etki yaratmıştır. Bununla beraber TiO_x enerji bant aralığı değerinin artarak absorpsiyon başlangıcının daha düşük dalgalıboylarına doğru gerilemesini sağlayarak görünür bölgede daha düşük absorpsiyon değerleri elde edilebileceğini göstermiştir.

ZrO_x katkısı ile TiO_x ince filmlerin sertlik değerlerinde bir miktar artış görülmüş olup elastisite modülü değerleri birbirine benzerdir. Hem TiO_x hem de TiO_x-ZrO_x örneklerde ısıt işlem sonrasında sertlikte artış gözlenmiştir. 10 μm çizici uç ile farklı yüklerde gerçekleştirilen nano-çizilme testlerinde tüm örneklerin plastik deformasyonun çizilme davranışını kontrol etmekte ve alt camın çatlaması ya da kaplamanın delaminasyonu gözlenmemiştir. Çizici uç yarıçapı 5 μm olması durumunda 100 mN ile gerçekleştirilen testlerde görsel anlamda kalıcı hasar gözlenmez iken AE verilerinde ısıt işlemli örneklerde daha düşük yüklerde hasar başlangıcı tespit edilmiştir. Yük değerinin 300 mN'a çıkarılması durumunda ısıt işlemli örneklerde görsel olarak da kaplama delaminasyonu ve alt camın çatlaması şeklinde kalıcı hasar tespit edilebilmiştir. Çizici uç yarıçapı 2,5 μm olması durumunda ise tüm örneklerde kaplamanın kademeli bir şekilde incelerek alt camın görünür hale geldiği bir hasar tipi gözlenmiş ancak kaplamanın tabakalar halinde delaminasyonu ya da alt camın çatlaması gibi bir durum söz konusu olmamıştır. Nano-aşınma testlerinde ise 10 μm çizici uç kullanıldığında yalnızca ısıt işlemli örneklerde kaplamanın tamamen yüzeyden ayrıldığı ve alt camda da hasar oluştuğu görülmüştür. Çizici ucun nano-aşınma testinde 2,5 μm değerine düşürülmesi ile hem ısıt işlemli hem de ısıt işlemsiz TiO_x-ZrO_x örneğinde alt camın görüldüğü bir hasar meydana gelmezken TiO_x ısıt işlemli örnekte kaplama kırılğan davranış ile tamamen yüzeyden ayrılmıştır.

NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerinde ısıt işlem öncesi ve sonrası kolonsal büyüyen ve amorf bir yapı gözlenmiştir. Hiçbir örnekte ısıt işlem sonrası incelemelerde kaplama üzerinde mikro çatlak oluşumu gözlenmemiştir. XPS analizlerinde filmlerin en dış yüzeylerinde Nb_2O_5 ve ZrO_2 içeriği ile uygun Nb^{+5} ve Zr^{+4} değerliklerine ait pik çiftleri tespit edilmiştir. Bu durum yüzey 50 saniye süre ile Ar bombardımanı ile aşındırıldıktan sonra değişmiş ve Nb^{+5} ile birlikte farklı oksit yapıları ile ilişkilendirilen Nb^{+2} ve Nb^{+4} değerliklere ait pik çiftleri gözlenmiştir.

NbO_x ve NbO_x-ZrO_x ince film örneklerde ısıt işlem sonrası refraktif indeks değerinde kayda değer bir değişim görülmezken, ZrO_x katkısı ile birlikte NbO_x ince film örneğine kıyasla refraktif indeks değerlerinde düşüş gözlenmiştir. TiO_x örneğindeki

duruma benzer şekilde ZrO_x katkısı NbO_x örnekte de enerji bant aralığı değerlerinin artmasını sağlamış ve absorpsiyon başlangıcı daha düşük dalgalarda meydana gelmiştir.

ZrO_x katkısı TiO_x örneğine benzer şekilde NbO_x örneğinde de sertlik değerinin artmasını sağlamıştır. Isıl işlemle birlikte tüm örneklerde sertlik artışı gözlenmiştir. 10 μm çizici uç ile farklı yüklerde gerçekleştirilen nano-çizilme testlerinde tüm örneklerin plastik deformasyonun çizilme davranışını kontrol etmekte ve alt camın çatlaması ya da kaplamanın delaminasyonu gözlenmemiştir. Çizici uç yarıçapı 5 μm olması durumunda 100 mN ile gerçekleştirilen testlerde görsel anlamda kalıcı hasar gözlenmez iken AE verilerinde de önemli bir değişiklik saptanmamıştır. Yük değerinin 300 mN'a çıkarılması durumunda ısıl işlemli örneklerde görsel olarak da kaplamanın incelenerek alt camın görülmesi şeklinde hasar tespit edilmiş ancak TiO_x ve TiO_x-ZrO_x esaslı örneklerle kıyasla ısıl işlemli örneklerde kaplamanın tabakalar halinde delaminasyonu ya da alt camın çatlaması şeklinde bir hasar görülmemiştir. Çizici uç yarıçapının daha da düşürülerek 2,5 μm değerine getirilmesi ile birlikte ısıl işlemli örneklerin bir miktar daha iyi çizilme davranışı sergilediği söylenebilir. Bu durum ilgili uç yarıçapının küçülmesi ile birlikte ısıl işlem sonrasında sertlik değerlerinin ve yük taşıma kapasitesinin çizilme davranışında belirleyici olması sebebiyle meydana gelmiş olabilir. Nano-aşınma testinde 10 μm uç ile yapılan testlerde 200 mN yükte alt camın görünür hale geldiği herhangi bir görsel kalıcı hasar tespit edilmemiştir. Yükün 300 mN değerine çıkarılması ile yalnızca NbO_x-ZrO_x ısıl işlemli örnekte bu tip bir hata görülmüştür. Bu durum plastik deformasyona karşı direncin yüksek olması sebebiyle çizici ucun yarattığı stresin altlığa kadar ulaşabilmesi sebebiyle olduğu düşünülmektedir. 2,5 μm yarıçapındaki uç ve 20 mN yük ile gerçekleştirilen nano-aşınma testlerinde ise örnekler birbirine yakın performans göstermiştir.

Çok katmanlı yapılar söz konusu olduğunda TiO_x , TiO_x-ZrO_x , NbO_x , NbO_x-ZrO_x esaslı tüm örneklerin kullanıldığı çok katmanlı AR yapılarda her iki yüzeyin de kaplanması ile %1 yansıma görünür bölge seviyesine ve %96-97 civarında geçirgenliğe sahip örnekler elde edilmiştir. TiO_x içerikli çok katmanlı yapıda tek katman örneğine benzer şekilde ısıl işlem sonrasında anataz yapısı oluşmuş ve özellikle köşe bölgelerde mikro çatlaklar tespit edilmiştir. NbO_x içerikli örnekte ise tek katman örneğinden farklı olarak ısıl işlem sonrası amorf yapı yerine Nb_2O_5 ve $NbO_{0.76}$

fazlarına ait pikler gözlenmiştir. NbO_x-ZrO_x içerikli çok katmanlı yapı ise tek katman örneğine benzer şekilde ısıtıl işlem sonrası amorf yapısını koruyabilmiştir.

Çok katmanlı yapıların mekanik özellikleri incelendiğinde tüm çok katmanlı yapıya sahip üç farklı yapıda ısıtıl işlem sonrası sertlik artışı gözlenirken NbO_x içerikli çok katmanlı yapıda H ve E_r değerlerinde düşüş görülmüştür. Bunun yanı sıra tüm nano-çizilme ve nano-aşınma testlerinde ilk yükün uygulanmasından itibaren kalıcı hasar görülmesi ısıtıl işlemli örnekte adhezyonun oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Nano-çizilme testlerinde TiO_x-ZrO_x içerikli yapı TiO_x içerikli yapıya göre genel anlamda benzer ya da daha iyi sonuç verdiği söylenebilir. Ancak NbO_x-ZrO_x içerikli yapı her mekanik testte NbO_x içerikli yapıya göre daha avantajlı durumdadır. NbO_x-ZrO_x yapısına sahip çok katmanlı örnek en düşük yarıçap olan 5 µm çizici uçla yapılan nano-aşınma testlerinde görsel anlamda TiO_x-ZrO_x örneğinden de daha az kırılğan bir davranış sergilediği görülmüştür.

NbO_x içerikli tek katman ve çok katmanlı yapının ısıtıl işlem sonrası farklı yapısal durumda görülmesi sebebiyle karşılaştırma yapılması üzerine tekrar aynı proses parametreleri ile tek katmanlı örnek hazırlanmıştır. Bu tek katman örneğin de ısıtıl işlem sonrası GI-XRD sonucu incelendiğinde kristalin bir yapıda olduğu görülmüştür. Bu durum hedef malzemedeki aşınma miktarının artması, vakum odası kalıntı gaz durumu gibi kaplama esnasındaki O₂ miktarının etkilenebileceğini durumların ısıtıl işlem sonrası yapıyı değiştirebileceğini göstermiştir. İlerideki gerçekleştirilebilecek çalışmalarda bu durumun önüne geçilebilmesi için O₂ kısmi gaz basıncının kaplama esnasında çevrimsel olarak kontrol edilebildiği bir proses tasarlanabilir. Bir başka alternatif de kaplama veriminin düşmesi göz önüne alınarak daha yüksek O₂ akış miktarı ile kaplamalar gerçekleştirilerek sonuçlar incelenebilir.

Genel bir değerlendirme yapılması durumunda ZrO_x ilavesinin yalnızca TiO_x ya da yalnızca NbO_x içerikli örneklerle kıyasla göre daha olumlu sonuçlar gösterdiği düşünülmektedir. ZrO_x katkısı ısıtıl işlem sonrası yapısal durumun her iki ince filmde de amorf yapının korunmasını sağlayarak görsel beklenti ve optik performans anlamında ısıtıl kararlılığı yükseltmiştir. Bu durumun hem modelleme hem de kaplama üretimi esnasında ısıtıl işlem sonrası optik özelliklerin öngörülmesi anlamında çok avantajlı bir durum olduğu düşünülmektedir. Nano-çizilme ve nano-aşınma testlerinde ince filmlerde nano-kristalin yapıların öne çıkardığı plastik deformasyon kabiliyetinin belirleyici olduğu gözlenmiştir. ZrO_x içeriği her iki malzemede de sertlik artışını

beraberinde getirmiştir. Çizilme davranışında da çoğu çizici uç ve yük kombinasyonunda ve özellikle düşük uç yarıçapı ve yük kullanılan nano-aşınma testlerinde avantajlı bir durum sergilemiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Han, Z.W., Wang, Z., Feng, X.M., Li, B., Mu, Z.Z., Zhang, J.Q., vd., (2016), "Antireflective surface inspired from biology: A review", *Biosurface and Biotribology*, 2 (4), 137–150.
- [2] Huh, D., Shin, J.H., Byun, M., Son, S., Jung, P.H., Choi, H.J., vd., (2017), "Analysis of long-term monitoring data of PV module with SiO_x-based anti-reflective patterned protective glass", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 170 (May), 33–38.
- [3] Raut, H.K., Dinachali, S.S., Ansah-Antwi, K.K., Anand Ganesh, V., Ramakrishna, S., (2013), "Fabrication of highly uniform and porous MgF₂ anti-reflective coatings by polymer-based sol-gel processing on large-area glass substrates", *Nanotechnology*, 24 (50), 0–8.
- [4] Raut, H.K., Ganesh, V.A., Nair, A.S., Ramakrishna, S., (2011), "Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review", *Energy and Environmental Science*, 4 (10), 3779–3804.
- [5] Trung Tran, H., Huynh Mai, D., Trang Nguyen Thi, T., Mai Tran, T., Tuyen Nguyen, D., Anh Trinh, X., vd., (2022), "Characterization of closed-surface antireflective TiO₂–SiO₂ films for application in solar-panel glass", *Materials Letters*, 326 (July), 132921.
- [6] Wu, J., Tu, J., Li, L., Xiao, X., Hu, K., Yu, S., vd., (2022), "Gradient refractive index-based broadband antireflective coatings and application in silicon solar modules", *Surfaces and Interfaces*, 30 (March), 101918.
- [7] Bartzsch, H., Lange, S., Frach, P., Goedicke, K., (2004), "Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 180–181, 616–620.
- [8] Li, D., Wan, D., Zhu, X., Wang, Y., Han, Z., Han, S., vd., (2014), "Broadband antireflection TiO₂-SiO₂ stack coatings with refractive-index-grade structure and their applications to Cu(In,Ga)Se 2 solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 505–512.
- [9] Pulker, H.K., (1999), "Coatings on Glass", 2nd Edition, Elsevier Science B.V., s. 441-443.
- [10] Law, A.M., Jones, L.O., Walls, J.M., (2023), "The performance and durability of Anti-reflection coatings for solar module cover glass – a review", *Solar Energy*, 261 (April), 85–95.
- [11] Khaled, K., Berardi, U., (2021), "Current and future coating technologies for architectural glazing applications", *Energy and Buildings*, 244, 111022.
- [12] Pariafsai, F., (2016), "A review of design considerations in glass buildings", *Frontiers of Architectural Research*, 5 (2), 171–193.

- [13] Fan, B.W., Zhu, K.Q., Shi, Q., Sun, T., Yuan, N.Y., Ding, J.N., (2016), "Effect of glass thickness on temperature gradient and stress distribution during glass tempering", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 437, 72–79.
- [14] Macleod, A.H., (2010), *Thin-Film Optical Filters*. 4th ed. Taylor & Francis Group,.
- [15] Kulikovsky, V., Ctvrtlik, R., Vorliceck, V., Filip, J., Bohac, P., Jastrabik, L., (2013), "Mechanical properties and structure of TiO₂ films deposited on quartz and silicon substrates", *Thin Solid Films*, 542, 91–99.
- [16] Haseeb, A.S.M.A., Hasan, M.M., Masjuki, H.H., (2010), "Structural and mechanical properties of nanostructured TiO₂ thin films deposited by RF sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 205 (2), 338–344.
- [17] Jaworski, R., Pawlowski, L., Roudet, F., Kozerski, S., Petit, F., (2008), "Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings using scratch test", *Surface and Coatings Technology*, 202 (12), 2644–2653.
- [18] Mazur, M., Wojcieszak, D., Kaczmarek, D., Domaradzki, J., Song, S., Gibson, D., vd., (2016), "Functional photocatalytically active and scratch resistant antireflective coating based on TiO₂ and SiO₂", *Applied Surface Science*, 380, 165–171.
- [19] Zambrano, D.F., Villarroel, R., Espinoza-González, R., Carvajal, N., Rosenkranz, A., Montaña-Figueroa, A.G., vd., (2021), "Mechanical and microstructural properties of broadband anti-reflective TiO₂/SiO₂ coatings for photovoltaic applications fabricated by magnetron sputtering", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 220 (July 2020), 110841.
- [20] Battaglin, C., Caccavale, F., Menelle, A., Montecchi, M., Nichelatti, E., Nicoletti, F., vd., (1999), "Characterisation of antireflective TiO₂//SiO₂ coatings by complementary techniques", *Thin Solid Films*, 351 (1–2), 176–179.
- [21] Jeong, S.H., Kim, J.K., Kim, B.S., Shim, S.H., Lee, B.T., (2004), "Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating", *Vacuum*, 76 (4), 507–515.
- [22] Shang, P., Xiong, S., Li, L., Tian, D., Ai, W., (2013), "Investigation on thermal stability of Ta₂O₅, TiO₂ and Al₂O₃ coatings for application at high temperature", *Applied Surface Science*, 285 (PART B), 713–720.
- [23] Richter, F., Kupfer, H., Schlott, P., Gessner, T., Kaufmann, C., (2001), "Optical properties and mechanical stress in SiO₂/Nb₂O₅ multilayers", *Thin Solid Films*, 389 (1–2), 278–283.
- [24] Mujawar, S.H., Inamdar, A.I., Betty, C.A., Ganesan, V., Patil, P.S., (2007), "Effect of post annealing treatment on electrochromic properties of spray deposited niobium oxide thin films", *Electrochimica Acta*, 52 (15), 4899–4906.

- [25] Chen, K.N., Hsu, C.M., Liu, J., Liou, Y.C., Yang, C.F., (2016), "Investigation of antireflection Nb₂O₅ thin films by the sputtering method under different deposition parameters", *Micromachines*, 7 (9), 1–12.
- [26] Atta, A.A., El-Nahass, M.M., Hassanien, A.M., Elsabawy, K.M., Abd El-Raheem, M.M., Alhuthali, A., vd., (2017), "Effect of thermal annealing on structural, optical and electrical properties of transparent Nb₂O₅ thin films", *Materials Today Communications*, 13 (May), 112–118.
- [27] Mazur, M., Szymańska, M., Kaczmarek, D., Kalisz, M., Wojcieszak, D., Domaradzki, J., vd., (2014), "Determination of optical and mechanical properties of Nb₂O₅ thin films for solar cells application", *Applied Surface Science*, 301, 63–69.
- [28] Coşkun, Ö.D., Demirel, S., (2013), "The optical and structural properties of amorphous Nb₂O₅ thin films prepared by RF magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, 277, 35–39.
- [29] Coşkun, Ö.D., Demirel, S., Atak, G., (2015), "The effects of heat treatment on optical, structural, electrochromic and bonding properties of Nb₂O₅ thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 994–1004.
- [30] González-Zavala, P., Calderón-Olvera, R.M., Muhl, S., Ramírez, G., Peña-Rodriguez, O.Y., (2020), "Niobium oxide coatings increase the creep and wear resistance of glass", *Materials Letters*, 277, 3–5.
- [31] Nico, C., Monteiro, T., Graça, M.P.F., (2016), "Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects", *Progress in Materials Science*, 80, 1–37.
- [32] Pillis, M.F., de Oliveira, M.C.L., Antunes, R.A., (2018), "Surface chemistry and the corrosion behavior of magnetron sputtered niobium oxide films in sulfuric acid solution", *Applied Surface Science*, 462 (April), 344–352.
- [33] Lewandków, R., Mazur, P., Grodzicki, M., (2022), "Niobium oxides films on GaN: Photoelectron spectroscopy study", *Thin Solid Films*, 763 (June), 1–5.
- [34] Fridriksson, E.G., Tryggvason, T.K., Arnalds, U.B., Ingason, A.S., Magnus, F., (2022), "Growth of NbO, NbO₂ and Nb₂O₅ thin films by reactive magnetron sputtering and post-annealing", *Vacuum*, 202 (May), 111179.
- [35] Ramírez, G., Rodil, S.E., Muhl, S., Turcio-Ortega, D., Olaya, J.J., Rivera, M., vd., (2010), "Amorphous niobium oxide thin films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (50–51), 2714–2721.
- [36] Yusoh, R., Horprathum, M., Eiamchai, P., Chindaudom, P., Aiempnanakit, K., (2012), "Determination of optical and physical properties of ZrO₂ films by spectroscopic ellipsometry", *Procedia Engineering*, 32, 745–751.
- [37] Zhao, S., Ma, F., Xu, K.W., Liang, H.F., (2008), "Optical properties and structural characterization of bias sputtered ZrO₂ films", *Journal of Alloys and Compounds*, 453 (1–2), 453–457.

- [38] Rebib, F., Laidani, N., Gottardi, G., Micheli, V., Bartali, R., Jestin, Y., vd., (2008), "Investigation of structural and optical properties of sputtered Zirconia thin films", *The European Physical Journal Applied Physics*, 43, 363–368.
- [39] Rezek, J., Vlček, J., Houška, J., Čapek, J., Baroch, P., (2018), "Enhancement of the deposition rate in reactive mid-frequency ac magnetron sputtering of hard and optically transparent ZrO₂ films", *Surface and Coatings Technology*, 336, 54–60.
- [40] Goedicke, K., Liebig, J.S., Zywitzki, O., Sahm, H., (2000), "Influence of process parameters on the structure and the properties of ZrO₂ coatings deposited by reactive pulsed magnetron sputtering (PMS)", *Thin Solid Films*, 377 (378), 37–42.
- [41] Linnik, O., Shestopal, N., Smirnova, N., Eremenko, A., Korduban, O., Kandyba, V., vd., (2015), "Correlation between electronic structure and photocatalytic properties of non-metal doped TiO₂/ZrO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition method", *Vacuum*, 114, 166–171.
- [42] Bolbol, A.M., Abd-Elkader, O.H., Elshimy, H., Zaki, Z.I., Shata, S.A., Kamel, M., vd., (2022), "The effect of Zr (IV) doping on TiO₂ thin film structure and optical characteristics", *Results in Physics*, 42 (September), 105955.
- [43] Kim, C.S., Jeong, H.D., (2007), "Band gap tuning in nanoporous TiO₂-ZrO₂ hybrid thin films", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28 (12), 2333–2337.
- [44] Kayani, Z.N., Kamran, A., Saddiqe, Z., Riaz, S., Naseem, S., (2018), "Probe of ZrTiO₂ thin films with TiO₂-ZrO₂ binary oxides deposited by dip coating technique", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 183 (April), 357–366.
- [45] Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T., Krins, N., Vertruyen, B., (2009), "Electrochromic TiO₂, ZrO₂ and TiO₂-ZrO₂ thin films by dip-coating method", *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 165 (3), 212–216.
- [46] Cueto, L.F., Sánchez, E., Torres-Martínez, L.M., Hirata, G.A., (2005), "On the optical, structural, and morphological properties of ZrO₂ and TiO₂ dip-coated thin films supported on glass substrates", *Materials Characterization*, 55 (4–5), 263–271.
- [47] Mbiri, A., Taffa, D.H., Gatebe, E., Wark, M., (2019), "Zirconium doped mesoporous TiO₂ multilayer thin films: Influence of the zirconium content on the photodegradation of organic pollutants", *Catalysis Today*, 328 (January), 71–78.
- [48] Bensouyad, H., Sedrati, H., Dehdouh, H., Brahimi, M., Abbas, F., Akkari, H., vd., (2010), "Structural, thermal and optical characterization of TiO₂:ZrO₂ thin films prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films*, 519 (1), 96–100.
- [49] Pirzada, B.M., Mir, N.A., Qutub, N., Mehraj, O., Sabir, S., Muneer, M., (2015), "Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO₂/ZrO₂ nanocomposite heterostructures", *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 193 (C), 137–145.

- [50] Zou, H., Lin, Y.S., (2004), "Structural and surface chemical properties of sol-gel derived $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ oxides", *Applied Catalysis A: General*, 265 (1), 35–42.
- [51] Maver, K., Štangar, U.L., Černigoj, U., Gross, S., Cerc Korošec, R., (2009), "Low-temperature synthesis and characterization of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ photocatalytically active thin films", *Photochemical and Photobiological Sciences*, 8 (5), 657–662.
- [52] Hudaya, C., Jeon, B.J., Verdianto, A., Lee, J.K., Sung, Y.E., (2019), "Antiglare and antireflective coating of layer-by-layer SiO_2 and TiZrO_2 on surface-modified glass", *Applied Surface Science*, 490 (June), 278–282.
- [53] Gao, B., Lim, T.M., Subagio, D.P., Lim, T.T., (2010), "Zr-doped TiO_2 for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A", *Applied Catalysis A: General*, 375 (1), 107–115.
- [54] Schiller, R., Weiss, C.K., Landfester, K., (2010), "Phase stability and photocatalytic activity of Zr-doped anatase synthesized in miniemulsion", *Nanotechnology*, 21 (40),.
- [55] Fukumoto, T., Yoshioka, T., Nagasawa, H., Kanezashi, M., Tsuru, T., (2014), "Development and gas permeation properties of microporous amorphous $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -organic composite membranes using chelating ligands", *Journal of Membrane Science*, 461, 96–105.
- [56] Zhou, W., Liu, K., Fu, H., Pan, K., Zhang, L., Wang, L., vd., (2008), "Multi-modal mesoporous $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ composites with high photocatalytic activity and hydrophilicity", *Nanotechnology*, 19 (3),.
- [57] Chang, D.A., Lin, P., Tseng, T.Y., (1995), "Optical properties of ZrTiO_4 films grown by radio-frequency magnetron sputtering", *Journal of Applied Physics*, 77 (9), 4445–4451.
- [58] Naik, B.G., Chandra, S.V.J., Swathi, C., Uthanna, S., (2022), "Effect of oxidation temperature on magnetron sputtered zirconium niobium films", *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12 (2), 2117–2127.
- [59] Kelly, P.J., Arnell, R.D., (2000), "Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications", *Vacuum*, 56 (3), 159–172.
- [60] Sproul, W.D., Christie, D.J., Carter, D.C., (2005), "Control of reactive sputtering processes", *Thin Solid Films*, 491 (1–2), 1–17.
- [61] Smentkowski, V.S., (2000), "Trends in sputtering", *Progress in Surface Science*, 64 (1), 1–58.
- [62] Baroch, P., Musil, J., Vlcek, J., Nam, K.H., Han, J.G., (2005), "Reactive magnetron sputtering of TiO_x films", *Surface and Coatings Technology*, 193 (1-3 SPEC. ISS.), 107–111.

- [63] Sproul, W.D., Graham, M.E., Wong, M.S., Rudnik, P.J., (1997), "Reactive d.c. magnetron sputtering of the oxides of Ti, Zr, and Hf", *Surface and Coatings Technology*, 89 (1–2), 10–15.
- [64] Tomaszewski, H., Poelman, H., Depla, D., Poelman, D., De Gryse, R., Fiermans, L., vd., (2002), "TiO₂ films prepared by DC magnetron sputtering from ceramic targets", *Vacuum*, 68 (1), 31–38.
- [65] Oliver, W.C., Pharr, G.M., (1992), "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of Materials Research*, 7 (06), 1564–1583.
- [66] Archard, J.F., (1953), "Contact and rubbing of flat surfaces", *Journal of Applied Physics*, 24 (8), 981–988.
- [67] Leyland, A., Matthews, A., (2000), "On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour", *Wear*, 246 (1–2), 1–11.
- [68] Musil, J., Kunc, F., Zeman, H., Poláková, H., (2002), "Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings", *Surface and Coatings Technology*, 154 (2–3), 304–313.
- [69] Beake, B.D., (2022), "The influence of the H/E ratio on wear resistance of coating systems – Insights from small-scale testing", *Surface and Coatings Technology*, 442 (February), 128272.
- [70] Tomastik, J., Ctvrtlik, R., (2013), "Nanoscratch test - A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings", *EPJ Web of Conferences*, 48.
- [71] Holmberg, K., Laukkanen, A., Ronkainen, H., Wallin, K., Varjus, S., Koskinen, J., (2006), "Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface. Part II: Material deformations influence of coating thickness and young's modulus", *Surface and Coatings Technology*, 200 (12–13), 3810–3823.
- [72] Holmberg, K., Laukkanen, A., Ronkainen, H., Wallin, K., Varjus, S., Koskinen, J., (2006), "Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface. Part I: Modelling stresses and strains", *Surface and Coatings Technology*, 200 (12–13), 3793–3809.
- [73] Randall, N.X., Favaro, G., Frankel, C.H., (2001), "The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch test method", *Surface and Coatings Technology*, 137 (2–3), 146–151.
- [74] Ctvrtlik, R., Tomastik, J., Vaclavek, L., Beake, B.D., Harris, A.J., Martin, A.S., vd., (2019), "High-Resolution Acoustic Emission Monitoring in Nanomechanics", *JOM*, 71 (10), 3358–3367.

- [75] Tomastik, J., Ctvrtlik, R., Drab, M., Manak, J., (2018), "On the importance of combined scratch/acoustic emission test evaluation: SiC and SiCN thin films case study", *Coatings*, 8 (5),.
- [76] Bull, S.J., Berasetegui, E.G., (2006), "An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing", *Tribology International*, 39 (2), 99–114.
- [77] Beake, B.D., Liskiewicz, T.W., (2013), "Comparison of nano-fretting and nano-scratch tests on biomedical materials", *Tribology International*, 63, 123–131.
- [78] O’Leary, S.K., Jonhson, S., Kim, P.K., (1997), "The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis", *Journal of Applied Physics*, 82 (7), 3334–3340.
- [79] Theiss, W., www.mtheiss.com/help/final/html/scout3/?harmonic_oscillator.htm, Erişim tarihi: 13.12.2023
- [80] Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A., (1966), "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *Basic Solid State Physics*, 15, 627–637.
- [81] Manríquez, M.E., López, T., Gómez, R., Navarrete, J., (2004), "Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2), 229–237.
- [82] Lu, Y., Chen, T., Chen, X., Qiu, M., Fan, Y., (2016), "Fabrication of TiO₂-doped ZrO₂ nanofiltration membranes by using a modified colloidal sol-gel process and its application in simulative radioactive effluent", *Journal of Membrane Science*, 514 476–486.
- [83] Aust, U., Benfer, S., Dietze, M., Rost, A., Tomandl, G., (2006), "Development of microporous ceramic membranes in the system TiO₂/ZrO₂", *Journal of Membrane Science*, 281 (1–2), 463–471.
- [84] Abernathy, M., Amato, A., Ananyeva, A., (2021), "Exploration of co-sputtered Ta₂O₅-ZrO₂ thin films for gravitational-wave detectors", *Classical and Quantum Gravity*, 38 (19), 1–39.
- [85] Vahl, A., Veziroglu, S., Henkel, B., Strunskus, T., Polonskyi, O., Aktas, O.C., vd., (2019), "Pathways to tailor photocatalytic performance of TiO₂ thin films deposited by reactive magnetron sputtering", *Materials*, 12 (7),.
- [86] Čyviene, J., Navickas, E., Milčius, D., Laukaitis, G., (2009), "Titanium oxide thin films synthesis by pulsed - DC magnetron sputtering", *Vacuum*, 83 (SUPPL.1), 91–94.
- [87] Szczyrbowski, J., Bräuer, G., Ruske, M., Teschner, G., Zmelty, A., (1997), "Some properties of TiO₂-layers prepared by mid-frequency and dc reactive magnetron sputtering", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218, 262–266.

- [88] Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., (1992), "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, s. 72-73 108-109
- [89] Wang, B., Wei, S., Guo, L., Wang, Y., Liang, Y., Xu, B., vd., (2017), "Effect of deposition parameters on properties of TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering", *Ceramics International*, 43 (14), 10991–10998.
- [90] Nezar, S., Saoula, N., Sali, S., Faiz, M., Mekki, M., Laoufi, N.A., vd., (2017), "Properties of TiO₂ thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates", *Applied Surface Science*, 395, 172–179.
- [91] Dimitrov, O., Stambolova, I., Babeva, T., Lazarova, K., Avdeev, G., Shipochka, M., vd., (2022), "High intensity orange-red emission of chemically deposited Sm³⁺-doped ZrO₂ thin films - Beneficial effects of host and dopant", *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 3026–3034.
- [92] Stefanov, P., Shipochka, M., Stefchev, P., Raicheva, Z., Lazarova, V., Spassov, L., (2008), "XPS characterization of TiO₂ layers deposited on quartz plates", *Journal of Physics: Conference Series*, 100 (1),.
- [93] Bruggeman, D.A.G., (1935), "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen", *Annalen Der Physik*, 416 (7),.

ÖZGEÇMİŞ

Alperen SEZGİN ilköğretim eğitimini Ankara’da, orta ve lise öğrenimlerini ise İstanbul’da tamamlamıştır. 2008 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini ve ardından 2010 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır. 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında doktora eğitimine başlamıştır.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Sezgin, A., Čtvrtlík, R., Václavek, L., Tomáščík, J., Nožka, L., Menşur, E., Türküz, S., (2023), "Optical, structural and mechanical properties of TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ thin films deposited on glass using magnetron sputtering", Materials Today Communications, 35 (May),.

