



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



TiN, TiO, TiO_xN_y ince filmlerin optik, yüzey ve yapısal özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkileri

Effects of annealing temperature on optical, surface and structural properties of TiN, TiO, TiO_xN_y thin films

Yazar(lar) (Author(s)): Yeliz ÖZKÖK¹, Mustafa Kemal ÖZTÜRK², Mehmet ÇAKMAK³

ORCID¹: 0000-0002-6827-3561

ORCID²: 0000-0002-8508-5714

ORCID³: 0000-0003-1727-8634

To cite to this article: Özkök Y., Öztürk M. K. ve Çakmak M., “TiN, TiO, TiO_xN_y ince filmlerin optik, yüzey ve yapısal özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkileri”, *Journal of Polytechnic*, *(*) : *, (*).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Özkök Y., Öztürk M. K. ve Çakmak M., “TiN, TiO, TiO_xN_y ince filmlerin optik, yüzey ve yapısal özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkileri”, *Politeknik Dergisi*, *(*) : *, (*).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1429518

TiN, TiO, TiO_xN_y İnce Filmlerin Optik, Yüzey ve Yapısal Özellikleri Üzerine Tavlama Sıcaklığının Etkileri

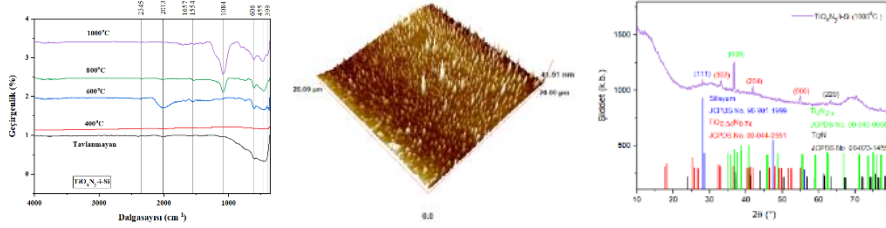
Effects of Annealing Temperature on Optical, Surface and Structural Properties of TiN, TiO, TiO_xN_y Thin Films

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ SLG, i-Si ve 316LSS alttaşlara ince film kaplama / Thin film coating on SLG, i-Si and 316LSS substrates
- ❖ Eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemi / Confocal geometry sputtering technique
- ❖ İnce filmlerin difüzyon fırını ile tavllanması / Annealing of thin films with diffusion furnace
- ❖ FTIR, AFM ve XRD karakterizasyonu / FTIR, AFM and XRD characterization
- ❖ Tavlama sıcaklığının ince filmler üzerine etkisi / Effect of annealing temperature on thin films

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemiyle kaplanmış TiO_xN_y ince filmlerin FTIR, AFM ve XRD analizleri yapılmıştır. Difüzyon fırınında tavlanan ince filmlerin özellikleri incelenmiştir. / FTIR, AFM and XRD analyzes of sputter-coated TiO_xN_y thin films with confocal geometry were performed. The properties of thin films annealed in a diffusion furnace were examined.



Şekil. FTIR spektrumu, AFM görüntüsü ve XRD deseni / Figure. FTIR spectrum, AFM image and XRD pattern

Amaç (Aim)

TiO_xN_y ince film üretimi ve tavlama sıcaklığı ile filmin özelliklerinin geliştirilmesi. / Production of TiO_xN_y thin film and improving the properties of the film with annealing temperature.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemiyle TiO_xN_y ince film biriktirilmesi ve optik, yüzey ve yapısal özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisinin incelenmesi. / Deposition of TiO_xN_y thin film by sputtering method with confocal geometry and examining the effect of annealing temperature on its optical, surface and structural properties.

Özgünlük (Originality)

Tavlama sıcaklığı ile TiO_xN_y ince filmlerin özelliklerinin iyileştirilmesi. / Improving the properties of TiO_xN_y thin films by annealing temperature.

Bulgular (Findings)

TiO_xN_y kaplama yapılabilmiştir. Yapının poli-kristal formda olduğu gözlenmiştir. / TiO_xN_y coating can be applied. It was observed that the structure was in poly-crystalline form.

Sonuç (Conclusion)

TiN hedef kullanılmasına ve reaktif gaz olarak oksijen kullanılmamasına rağmen yapıda oksijenin varlığı kanıtlanmıştır. TiO_xN_y filmleri medikal alanda stent malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip malzemeler oldukları için, üretimi son derece önemlidir. / Although TiN target was used and oxygen was not used as a reactive gas, the presence of oxygen in the structure was proven. Since TiO_xN_y films have the potential to be used as stent materials in the medical field, their production is extremely important.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

TiN, TiO, TiO_xN_y İnce Filmlerin Optik, Yüzey ve Yapısal Özellikleri Üzerine Tavlama Sıcaklığının Etkileri

Araştırma Makalesi / Research Article

Yeliz ÖZKÖK^{1*}, Mustafa Kemal ÖZTÜRK², Mehmet ÇAKMAK³

¹Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi, Türkiye

²Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Gazi Üniversitesi, Türkiye

³Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Fotonik Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 02.02.2024 ; Kabul/Accepted : 21.08.2024 ; Erken Görünüm/Early View : 23.08.2024)

ÖZ

Titanyum nitrür (TiN), titanyum oksit (TiO) ve titanyum oksinitrür (TiO_xN_y) ince filmleri eş-odaklı geometriye sahip püskürtme tekniği kullanılarak soda lime glass (SLG), katkısız silisyum (i-Si) ve 316L paslanmaz çelik (316LSS) alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Elde edilen filmlerin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, difüzyon fırınında farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabii tutulmuş ve filmlerin optik, yüzey ve yapısal özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. TiN, TiO, TiO_xN_y ince filmlerinin optik özellikleri Zayıflatılmış Toplam Yansımaya (ATR), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile yapısal özellikleri X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ile yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlenmiştir. Analizlerden elde edilen sonuçlara göre, tavlama sıcaklığı TiN, TiO, TiO_xN_y ince filmlerin fiziksel özelliklerinde iyileşme yaratmıştır.

Anahtar Kelimeler: Eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemi, tavlama sıcaklığı, titanyum oksinitrür, FTIR, AFM, XRD.

Effects of Annealing Temperature on Optical, Surface and Structural Properties of TiN, TiO, TiO_xN_y Thin Films

ABSTRACT

Titanium nitride (TiN), titanium oxide (TiO) and titanium oxynitride (TiO_xN_y) thin films were grown on soda lime glass (SLG), pure silicon (i-Si) and 316L stainless steel (316LSS) substrates using the sputtering technique with confocal geometry. In order to improve the physical properties of the films obtained, they were subjected to heat treatment at different temperatures in a diffusion furnace and the effect of annealing temperature on the optical, surface and structural properties of the films was investigated. Optical properties of TiN, TiO, TiO_xN_y thin films were determined by Attenuated Total Reflection (ATR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), structural properties were determined by X-ray diffraction diffractometer (XRD), and surface properties were determined by atomic force microscopy (AFM). According to the results obtained from the analyses, annealing temperature improved the physical properties of TiN, TiO, TiO_xN_y thin films.

Keywords: Sputtering method with confocal geometry, annealing temperature, titanium oxynitride, FTIR, AFM, XRD.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İnsan vücudu içerisinde biyomalzemeler kalpte yapay kapakçıklar, kan damarlarında stentler, dizler, omuzlar, dirsekler, kalçalar, kulaklar ve dental yapılar olmak üzere farklı bölgelerde kullanılmaktadır. Biyomalzemeler mukavemet, süneklik, sertlik, korozyon direnci, kırılma dayanımı ve biyouyumluluk gibi temel özelliklere sahip olmalıdır [1].

Metalik biyomalzemeler, sahip oldukları kristal yapıları ve metalik bağ yapıları sayesinde gösterdikleri üstün mekanik davranışları ile yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu malzemeler örneğin, 316L paslanmaz çelik, Ti-6Al-4V, CoCrM-CoNiCrMo, Ni-Ti alaşımları ile titanyum gibi metallerdir [2].

Nispeten ucuz malzeme olması, mekanik özelliklerinin ideal seviyeye yakın olması, stent performunun iyi bilinen sonraki işlemlerinin çelik için mevcut olması, hızlı lazer tabanlı işleme sürecinin kullanılabilirliği çeliğin en fazla tercih edilen stent malzemesi olma nedenleridir [3].

Titanyum, düşük yoğunluk (4,5 g/cm³), kırılma tokluğu, yüksek spesifik dayanım, çatlak yayılımına karşı direnç, yorulma dayanımı ve düşük sıcaklıkta tokluğun yanı sıra mükemmel korozyon direnci, hafifliği ve üstün biyouyumluluk özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir [4,5].

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : yeliz.ozkok@gazi.edu.tr

Titanyum alaşımları, havacılık, petrokimya, otomotiv ve biyomedikal endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [6,7].

Küçük boru şeklinde ağ benzeri bir implant olan stentin görevi daralmış bir arter damarının açılmasını sağlamaktır. Stent, balon üzerine kıvrılır ve bir kateter aracılığıyla daralmış artere iletilir. Stentin arteri genişletip açmasını mümkün kılmak için balon şişirilir. Kateterin geri çekilmesiyle stent arteri iskeleye bağlar ve kan akışı yeniden sağlanır [8].

Stent çeşitleri, çıplak metal stentler (BMS), ilaç salınımlı stentler (DES), polimersiz DES, biyo-emilebilir polimer DES, biyo-emilebilir vasküler iskeleler, ilaç kaplı balonlar olarak ele alınmaktadır [9].

İmplant yüzeyinin özelliklerini iyileştirmek için çeşitli inorganik malzemeler mevcuttur. Oksitler, nitrürler, karbür ve silisit, soy metaller, hidroksiapatit bazlı malzemeler, elmas ve elmas benzeri karbon stent kaplamaların üretimi için muhtemel inorganik malzemelerdir [10].

Titanyum biyolojik olarak inerttir ve çok iyi biyouyumluluğa sahiptir. TiNOX ise, metalik cisim reaksiyonunu engelleyen ve paslanmaz çelik stentleri biyolojik olarak inert hale getiren yeni bir bileşiktir [11]. Titanyum oksinitrür kaplamalara BMS'nin stent içi restenozunun yüksek insidansından ve DES'in implantasyonunu takiben yaşamı tehdit eden geç tromboz riskinden dolayı ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kaplamalı stentler, BAS olarak adlandırılan biyolojik olarak aktif stentlerin yeni neslidir [12].

Titanyum oksinitrür kaplı stentler, özellikle uzun süreli ikili antiplatelet tedavisi için uygun olmayan hastalarda, koroner açıklığı korumanın daha az maliyetli ve daha güvenli bir yolu haline getirmektedir [13].

Titanyum nitrür ve oksit ince filmlerin optik özelliklerinin yanı sıra elektronik özellikleri, kimyasal kararlılığı ile mekanik davranışları, dikkat çekmekte olsa da TiO_xN_y filmler iyi fiziksel özelliklerinden dolayı daha fazla ilgi görmektedir. Bu filmlerin, optik alanında şeffaf IR pencereleli elektrotlar ve seçici soğurma kaplamalar olarak, yarıiletken uygulamalar için etkili bir difüzyon engeli olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca, yüksek oranda oksijen içeren TiO_xN_y ince filmler dirençler için uygulanabilirken, medikal alanda ise ortopedik protezler, diş implantları, kalp pili kabloları, stentler vb. olarak kullanılmaktadır [14-18]. Literatürde TiN ile ilgili medikal alanda yapılan birkaç çalışma değerlendirildiğinde; 1. Temel malzemenin biyouyumluluk ve elektrokimyasal davranışlarının TiN bazlı kaplamalar sayesinde büyük ölçüde iyileştirildiğini Chung ve arkadaşları

2. TiN filmlerin kan uyumluluklarının düşük sıcaklıktaki izotropik pirolitik karbon kadar iyi olduğunu ve titanyum kalp kapak kafeslerinin TiN ile kaplandığında dayanıklılık özelliğinin yedi kat arttığını Mitamura ve arkadaşları

3. Sol karıncık destek cihazlarında TiN kullanımını Dion ve diğerleri

4. Bakteriyel yapışmanın TiN yüzeylerinde azalmakta olduğunu Scarano ve arkadaşları ve Koerner ve diğerleri

5. İmplant yüzeyleri TiN ile kaplandığında aşınma oranının büyük oranda azalmakta olduğunu Coll ve Jacquet gözlemlemişlerdir [12,19].

Ayrıca, nitrür, oksit ve oksinitrürlü yapıların stent malzemesi olarak kullanımına dair literatürde birçok çalışma mevcuttur. Örneğin, Pham ve diğerleri [20] bir TiN filmin bir Co-Cr alttaşının mekanik özellikleri ve endotel uyumluluğu üzerindeki etkisini bildirmişlerdir. Leng ve arkadaşları [21] 316LSS levha ve çıplak metal stentler üzerine filtreli katodik vakum ark tekniği ile Ti-O filmleri üretmişler ve Ti-O film kaplı stentlerin yapışma, korozyon direnci ve bunun yanı sıra yorulma davranışı üzerinde araştırma yapmışlardır. Hou ve diğerleri [22] MgZn alaşım yüzeyine magnetron püskürtme yöntemiyle üretilen titanyum oksit kaplamanın korozyon davranışı ve biyouyumluluk özelliklerini değerlendirmişler ve sonuç olarak kaplanmamış Mg alaşımlarına göre TiO_2 kaplı numuneler daha az hemoliz oranına sahip ve daha iyi anti-trombosit yapışma yeteneği göstermiş, ayrıca, TiO_2 kaplı MgZn alaşımı daha düşük sitotoksisite sergilerken endotel hücrelerinin yüzeye iyi bir şekilde tutunması iyi bir sito-uyumluluğun göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Huan ve arkadaşları [23] yaptıkları çalışmada, DES (ilaç salınımlı stent) uygulamaları için polimer içermeyen bir ilaç taşıyıcısı üretmeyi hedeflemişler, Ti magnetron püskürtme ve PEO (plazma elektrolitik oksidasyon) işlemlerini birleştirerek 316LSS yüzeyinde gözenekli bir oksit tabakası oluşturmuşlardır. Elde edilen katmanların morfolojisi, ıslanabilirliği, elementel bileşimleri ve yüzey serbest enerjisini incelemişlerdir. Sonuç olarak, ortaya çıkan oksit tabakası DES için ilaç taşıyıcısı olarak kullanım potansiyeline sahipken bu durumda polimer bazlı taşıyıcılarla ilişkili komplikasyonların önüne geçilebileceği bulunmuştur. Beshchasna ve arkadaşları [24] 316LSS düz ve stent numuneleri reaktif magnetron püskürtme yöntemiyle farklı O_2/N_2 oranlarında kaplanarak, bu oranların TiO_xN_y tabakası ile alttaş arasındaki yapışma, proteinleri adsorbe etme yeteneği, yüzey morfolojisi ve SBF (simüle edilmiş bir vücut sıvısı)'den tuz kristalizasyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır.

TiO_2 yüzeyleri biyomedikal açıdan değerlendirildiğinde, mükemmel biyokimyasal stabilite ve kan uyumluluğu özelliklerinden dolayı polimer matrislere dikkat çekici şekilde alternatif gösterilebilmesinden dolayı, TiO_2 tabakasının, metalik stenti ilaç elüsyonu tamamlanmasının ardından damar duvarı ile doğrudan temastan koruyabilmesi ön görülmektedir [23]. Stentler eğer emilebilir Mg alaşımlarından yapılmışsa, restenoz, kalıcı inflamasyon ve yeniden endotelizasyon gibi problemlerin üstesinden gelebilir. Fakat, fizyolojik ortamda hızlı ve homojen olmayan korozyon Mg alaşımlarının temel dezavantajıdır. Bu malzemeden yapılan implantlar doku tamamen iyileşme sürecini tamamlamadan mekanik bütünlüklerini kaybetme problemiyle karşı karşıya kalır. Çözüm ise, korozyon

koruyucu tabakalar ile Mg üzerine kaplamaların yapılması ve bunların mekanik stabilitesini ve biyoyumluluğunu geliştirmek amacıyla yüzey modifikasyonları yaygın olarak gerçekleştirilmektedir [22]. Bozulmuş damar yapısının yeniden endotelizasyonunu hızlandıran TiO tabakası, trombozu inhibe eder ve geç veya çok geç stent trombozunu azaltmasıyla bilinir [21]. TiO₂ çözeltilere toksik iyonlar salmaz ve korozyona uğramaz. Anataz ve rutil fazının gösterdiği termal kararlılık davranışı, tıbbi cihazların termal ve buhar bazlı sterilizasyonu ince filmler üzerinde termal strese sebep olmasından dolayı son derece kritik öneme sahiptir. NO (nitrik oksit) endotelial fonksiyonların doğal bir düzenleyicisi olup hücrel membranlardan kolayca geçebilmesinin yanında lökositlerin endotele yapışmasına engel olmaktadır. Ayrıca, trombosit yapışmasını ve aktivasyonunu geliştirir. Neointimal hiperplaziyi, proliferasyonu ve VSCM (vasküler düz kas hücreleri) nin migrasyonunu indükler. NO yara iyileşmesini etkilemesiyle bilinirken, bu asidin salınımının engellenmesi durumunda yara iyileşmesi bozulmaktadır. Bundan dolayı, stent implantasyon prosedürlerinin neden olduğu kardiyovasküler yaralanmaların tedavisinde lokal NO düzeyinin artırılması dikkat çekici bir stratejidir. NO salınımını azaltan bir sebep stentleme işleminin vasküler damarın endotel tabakasına zarar verir. NO salınımını kontrollü bir lokal ve bölgeye özgü tetiklemek için, NO salgılayan parçacıkların, bandajların, matrislerin ve katalizörlerin imalatı önerilir [25].

TiN_xO_y biyolojik olarak inert (malzemenin dokuda herhangi bir değişiklik yapmadan doku ile bir arada bulunma durumu) bariyer görevi görür. Metal iyonlarının (nikel, krom, kobalt) çelik (veya kobalt-krom alaşım) altaştan salınımını azaltmaktadır ve bu sayede koroner restenoza sebep olan inflamatuvar ve aşırı duyarlılık reaksiyonlarını en aza indirir [18]. TiO_xN_y kaplamalarında; mükemmel korozyon direncine sahip olan titanyum hem biyoyumluluğu artırır hem de inerttir. Titanyum oksit, canlı hücreler ve kan ile stent uyumluluğunu iyileştirirken, Azotun varlığı da trombosit yapışmasını ve fibrinojen bağlanmasını azaltır [24]. Oksinitrür Ti-O-N, metalik oksitlerin (renk, kimyasal kararlılık, optik özellikler) ve nitrürlerin (sertlik, aşınma direnci) özelliklerinin birleşimi sebebiyle titanyum nitrür (TiN)'e bir alternatif olmuştur [26]. Titanyum alüminyum nitrür (TiAlN), TiN ve TiON katmanlarının sentezine yönelik kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), içi boş katodik iyonik kaplama veya iyon ışını destekli biriktirme (IBAD) gibi türlü deneysel yaklaşımlar mevcuttur [19]. TiO_xN_y kaplamaları homojenlik, altaşa iyi yapışma ve yüksek kalitede kaplama yapılabilmesi amacıyla magnetron püskürtme (DC ve RF) başarıyla kullanılmıştır [26].

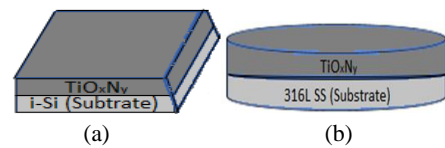
Plazmanın yüksek enerjili Ar⁺ iyonlarının yüksek vakumlu ortamlarda çarpışmasıyla hedeflerden (yüksek safılıkta) adatomların fırlatılmasının yanı sıra ince filmler oluşturulmak üzere altaş üzerinde yoğunlaşmayı içeren yöntem püskürtme biriktirme yöntemi denir. Reaktif

püskürtme, bileşik filmlerin, bir inert gazla birlikte (Ar+N₂/O₂) gibi, bir reaktif gazın (tipik olarak oksijen ya da nitrojen) dahil edilmesiyle biriktirilmesine olanak tanıyan işlemdir. Püskürtülen atomlar, altaş üzerine birikmeden önce plazmadaki reaktif iyonik türlerle yerinde kimyasal tepkimeye girer. Püskürtme yönteminde yer alan çeşitli biriktirme parametrelerine bakacak olursak, püskürtme gazı basıncı, hedef güç, inert/reaktif gaz karışımının bileşimi, altaş sıcaklığı, negatif altaş bias voltajı vb. genellikle büyütülen nanokompozit filmlerin bileşimini, mikro yapısını ve büyüme hızını değiştirmek için kullanılır [27].

Bu çalışmanın amacı, eş odaklı-geometriye sahip püskürtme yöntemiyle TiO_xN_y ince film kaplamaların uygun biriktirme parametrelerini belirlemek ve elde edilen ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak ATR ve FTIR ile optik, AFM ile yüzey ve XRD ile yapısal özellikleri araştırıldı. Bu çalışmada, optimum performansı yüksek stent çalışmaları için malzeme geliştirildi.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

TiN, TiO, TiO_xN_y kaplamaların biriktirilmesi aşamasında altaş olarak katkısız silisyum (i-Si) ve 316L paslanmaz çelik numuneleri (316L SS), hedef malzemesi olarak ise, TiN kullanıldı. Kaplamalar, Nanovak marka eş odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemiyle gerçekleştirildi. Üretilen filmlerin %100 Argon oranına sahip olmasına rağmen, yapıda oksijen gözlemlendi ve TiO_xN_y ince film elde edildi. Literatürde yapılan bir çalışmada, (Ar⁺, N₂) plazma ve Ti hedef kullanılarak cam altaşlar üzerine d.c. magnetron püskürtme yöntemiyle TiN_xO_y ince filmler biriktirilmiştir. Burada, oksijenin varlığının vakum odasındaki artık atmosferden kaynaklanan kirlenmeye bağlı olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca, oksijenin varlığı hem yüzey katmanlarında hem de filmlerin büyük kısmında her zaman tespit edilir bu da TiN_xO_y oluşumunu doğrular açıklamasında bulunulmuştur ve Ti'nin alma etkisiyle ilişkilendirilmiştir [28]. Birçok çalışmada altaş bias voltajı ve altaş sıcaklığı uygulandığı halde, bu çalışmada hiçbirinin uygulanmadığı dikkat çekicidir. Bu çalışmada, kullanılan kaplama sistemi bir alaşımlı ya da bileşik üretmek için değil, mevcut altyapıda bulunan cihazın adı eş-püskürtme olduğu için yani terminolojik olarak ifade edildi. Kaplama parametreleri Çizelge 1'de görülmektedir. Numuneler dışarı çıkartıldıktan sonra kalınlıkları Dektak 150 profilometre kullanılarak tespit edildi. Elde edilen filmlerin şematik gösterimi Şekil 1'de verildi.



Şekil 1. (a) i-Si, (b) 316L SS altaşlar üzerine kaplanan TiO_xN_y ince filmlerin şematik gösterimi (Schematic illustration of TiO_xN_y thin films coated on (a) i-Si, (b) 316L SS substrates)

Çizelge 1. TiO_xN_y ince film kaplama parametreleri (TiO_xN_y thin film coating parameters)

Numune	Güç (W) RF1-Set 1-Set2	Kalınlık (nm)	Kaplama Basıncı (Torr)	Alttaş Sıcaklığı (°C)
TiO _x N _y /i-Si	75, 120	230	2,03x10 ⁻⁶	RT
TiO _x N _y /316LSS	75, 120	220	2,03x10 ⁻⁶	RT

Biriktirme işleminden sonra elde edilen numuneler bir kuvars cam fırınında ve Ar atmosferinde farklı sıcaklıklarda (400 °C, 600 °C, 800 °C ve 1000 °C) tavlandı. İstenilen sıcaklık derecesine ulaşıldığında, o sıcaklık derecesinde 1 saat süreyle bekletildi.

Tavlama işlemi başlamadan önce, difüzyon fırınında sistemin temizlenmesi sağlandı ve vakum altına alındı. Vakum tüpünün kuru azot verilip, pompalanması (purge) işlemi 3 kez tekrarlandı. Basıncı 10⁻³ mbar da tutuldu. Prosesin gerçekleşmesi aşamasında sistemin ısıtma hızı ise, 2°C min⁻¹ olarak ayarlandı. 400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C tavlama sıcaklığı değerlerine, sırasıyla, 3,5 saat, 5 saat, 6,5 saat ve 8 saat sürede ulaşıldı. Sonrasında, sistem ve numunelerin kendiliğinden soğuyarak oda sıcaklığına gelmesi beklendi. TiO_xN_y ince filmlerine ait numune kodları Çizelge 2’de verilmiştir. Medikal alanda stent malzemesi olarak kullanımı hedeflenen 316LSS alttaş üzerine TiO_xN_y ince filmlerin kaplanması konusunda bu çalışmada belli sıcaklık aralıkları seçilmiştir.

Çizelge 2. Tavlınmamış ve tavlınmış TiO_xN_y ince filmlerine ait numune adları (Sample names of unannealed and annealed TiO_xN_y thin films)

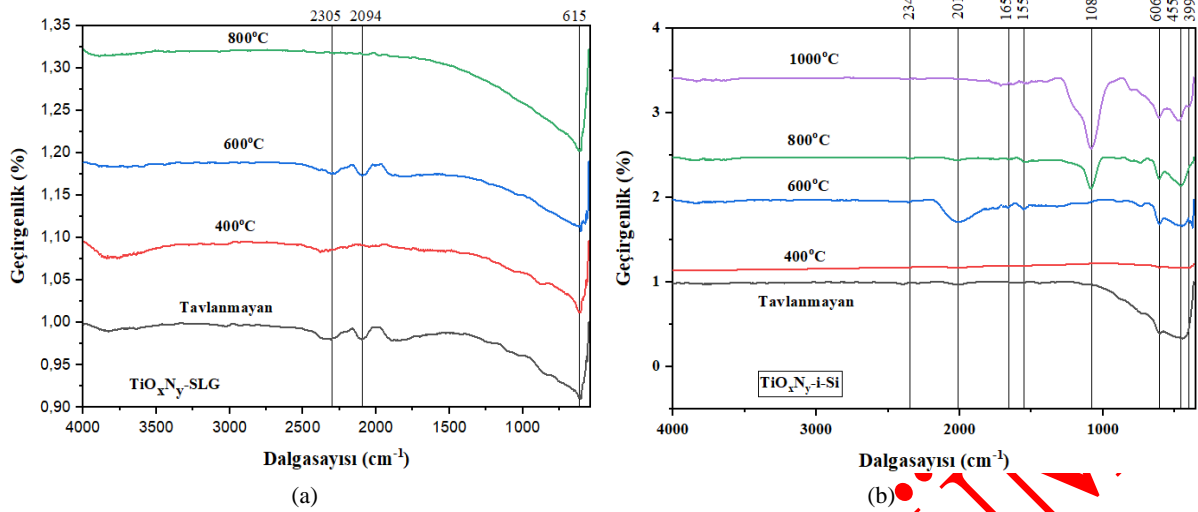
Numune	Numune Adı
Tavlınmamış TiO _x N _y	T0
400 °C’de tavlınmış TiO _x N _y	T1
600 °C’de tavlınmış TiO _x N _y	T2
800 °C’de tavlınmış TiO _x N _y	T3
1000 °C’de tavlınmış TiO _x N _y	T4

Tavlama işleminin ardından TiO_xN_y ince filmlerin karakterizasyon işlemlerine başlandı. TiO_xN_y/SLG ve

TiO_xN_y/i-Si filmlerin optik özellikleri, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (VERTEX 80) sistemi ile alındı. SLG, i-Si ve 316L SS alttaşlar üzerine kaplanan TiO_xN_y filmlerin yapısal özellikleri, X-ışınları kırınımı (XRD, APD 2000 PRO), TiO_xN_y/i-Si ve TiO_xN_y/316LSS numunelerinin yüzey özellikleri, yüksek performans atomik kuvvet mikroskopu (hpAFM, Nanomagetics) ölçüm sistemleri kullanılarak belirlendi.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

TiO_xN_y-SLG ince filmlerin optik özellikleri Zayıflatılmış Toplam Yansımaya (ATR) ile TiO_xN_y-i-Si ince filmlerin optik özellikleri Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile incelendi. Elde edilen spektrumlar Şekil 2 (a) ve (b)’de verildi. TiO_xN_y-SLG numunesi için yaklaşık 2305 cm⁻¹deki bant titanyum yüzeyine soğurulan CO₂’ye karşılık gelirken, yaklaşık 2094 cm⁻¹deki bant ana açık TiO₂ yüzeylerindeki beş kat koordineli Ti⁴⁺ bölgelerine soğurulan paralel düzenlenmiş CO osilatörlerinin moduna atfedilebilir. Yaklaşık 615 cm⁻¹deki bant Ti-O-Ti gerilme titreşimlerine ve Ti-O bağı seviyesindeki titreşimlere atfedilebilir. TiO_xN_y-i-Si numunesi için yaklaşık 2345 cm⁻¹deki bant titanyum yüzeyine soğurulan CO₂’ye karşılık gelirken, yaklaşık 2013 cm⁻¹deki bant ana açık TiO₂ yüzeylerindeki beş kat koordineli Ti⁴⁺ bölgelerine soğurulan paralel düzenlenmiş CO osilatörlerinin moduna atfedilebilir. Yaklaşık 1657 cm⁻¹deki bant yüzeyde emilen suyun bükülme moduna atfedilebilir. 1554 cm⁻¹deki bant karbonat safsızlıkları içindeki CO₂ titreşimine atfedilebilir. Yaklaşık 1084 cm⁻¹deki bant Ti-N gerilme titreşimlerine atfedilebilir. 606 cm⁻¹deki bant Ti-O-Ti gerilme titreşimlerine ve Ti-O bağı seviyesindeki titreşimlere ilişkilendirilebilir. 455 cm⁻¹deki bant TiO₆ oktahedronunun Ti ile ilgili titreşimlerine ilişkilendirilebilir. Yaklaşık 399 cm⁻¹deki bant N-Ti-N bağlarının oluşumuna ilişkilendirilebilir [29,30]. FTIR sonucuna göre, TiO_xN_y yapısının alttaşlar üzerinde oluştuğunu kanıtlamaktadır.

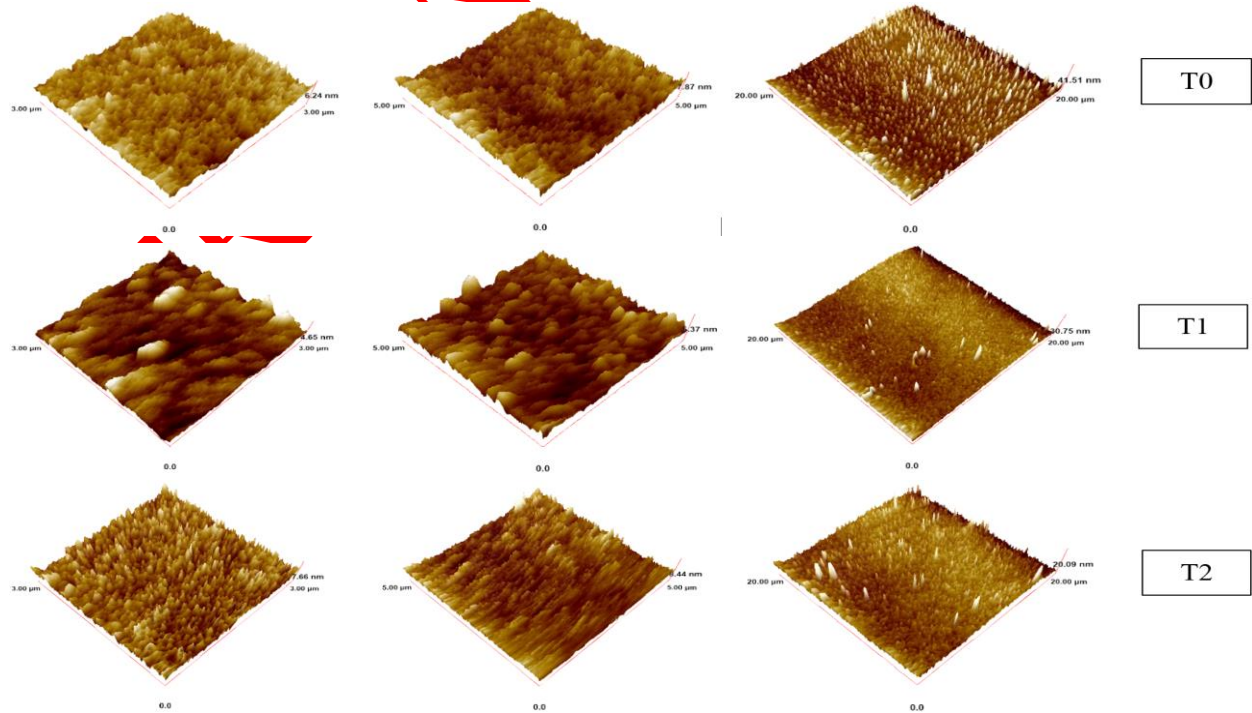


Şekil 2. TiO_xN_y ince filmlerinden alınan (a) ATR, (b) FTIR spektrumları ((a) ATR, (b) FTIR spectra taken from TiO_xN_y thin films)

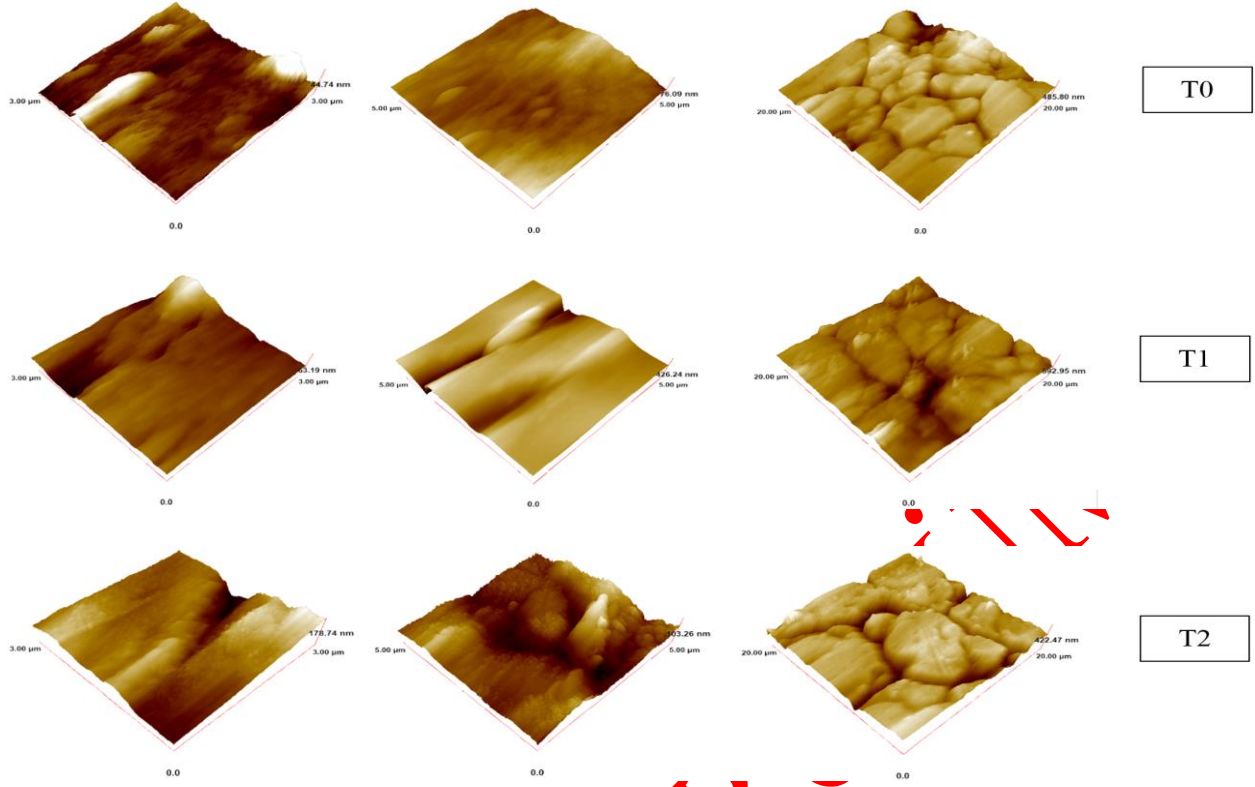
Çeşitli alttaşlar üzerine üretilen TiO_xN_y ince filmlerin yüzey morfolojisi, AFM ile incelendi. Katkısız silisyum ve 316L paslanmaz çelik alttaş üzerine kaplanan T0, T1 ve T2 numunelerinin AFM analizi yapıldı. Numuneler $3 \times 3 \mu m^2$, $5 \times 5 \mu m^2$ ve $20 \times 20 \mu m^2$ yüzey alanında tarandı. Elde edilen 3 boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 3 ve Şekil 4'te verildi. Ayrıca, TiO_xN_y ince filmlerinin yüzey pürüzlülük değerleri Çizelge 3'te verildi. Katkısız silisyum alttaşa kaplanan filmlerin daha düşük yüzey pürüzlülüğü karekök ortalama (RMS) değeri sergilediği görüldü. 316L SS alttaşa büyütülen filmlerin daha yüksek RMS değerine sahip olduğu görüldü. i-Si ve 316LSS alttaşların yüzey pürüzlülükleri belirlenemedi. Tavlama sıcaklığı ile oksitlenmenin arttığı ve partiküllerin büyüdüğü gözlemlendi. Literatürdeki bir çalışmada,

temas modu kullanılarak yapılan AFM analizinde, silisyum alttaş üzerindeki $TiO_{2-x}N_x$ filmlerin < 2 nm RMS değeri ile elde edilen sonuç uyumludur [31].

Bu çalışmada, T3 ve T4 numunelerinin AFM ölçümleri alınamadı. i-Si için, T0 numunesi için kristal bloklar daha küçük ve T1 numunesi için daha büyük kristaller gözlemlendi. T2 numunesi için ise aynı tarama alanlarında daha küçük taneli kristaller gözlemlendi. 316LSS için, T0, T1 ve T2 için benzer geniş kristaliteler gözlemlendi. Bu durum hem çelik üzerinde kristalitelerin daha iyi hem de XRD piklerinin de kristalitesinin yüksek olmasıyla uyumlu olduğunun göstergesidir. Çelikte başarı daha iyidir.



Şekil 3. $TiO_xN_y/i-Si$ ince filmlerin 3D AFM görüntüleri (3D AFM images of $TiO_xN_y/i-Si$ thin films)



Şekil 4. TiO_xN_y/316LSS ince filmlerin 3D AFM görüntüleri (3D AFM images of TiO_xN_y/316LSS thin films)

Çizelge 3. TiO_xN_y ince filmlerinin yüzey pürüzlülük değerleri (Surface roughness values of TiO_xN_y thin films)

Numune	Tarama Alanı (µm ²)	Numune Kodu		
		T0	T1	T2
RMS değeri (Nm)				
TiO _x N _y /i-Si	3x3	0,62	0,60	0,88
	5x5	0,93	0,64	0,68
	20x20	2,64	1,84	1,58
TiO _x N _y /316LSS	3x3	4,65	7,39	26,60
	5x5	7,11	53,46	15,67
	20x20	58,98	59,43	48,69

Kan uyumluluğu, trombojenite ve doku reaksiyonlarının belirlenmesinde önemli bir faktör olan stentlerin yüzey pürüzlülüğü incelendiğinde pürüzsüz bir yüzey trombositlerin stente tutunmasını engellemektedir. Ayrıca, önemli bir klinik sorun olan neointimal hiperplasia'nın gerçekleşme sıklığı yüzey pürüzlülüğünün azaltılmasıyla azalmaktadır [32].

Eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemiyle SLG, i-Si ve 316LSS alttaşlar üzerine oluşturulan ve tavlamanın (T0), 400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C'de tavlama (T1, T2, T3 ve T4) numunelerinin XRD desenleri Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de verildi. Ayrıca, yarı yükseklikteki tam genişliği (FWHM) ve kristalit boyutunun tavlama sıcaklığına göre değişimi Şekil 8'de, kristal sistemi ve JCPDS kart numaraları Çizelge 4'te

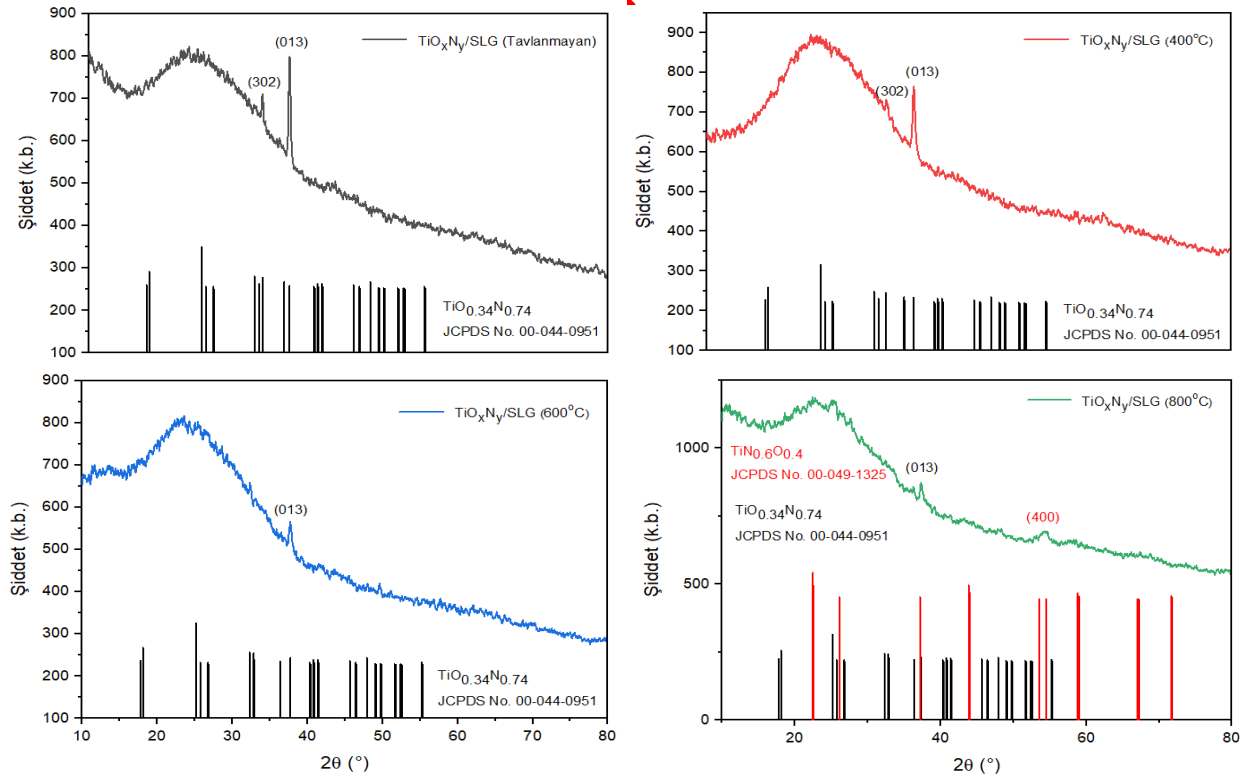
gösterildi. Kristalit boyutu, Eşitlik 1'de verilen Scherrer ifadesinden hesaplandı [33].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eş.1}) \quad (\text{Eq.1})$$

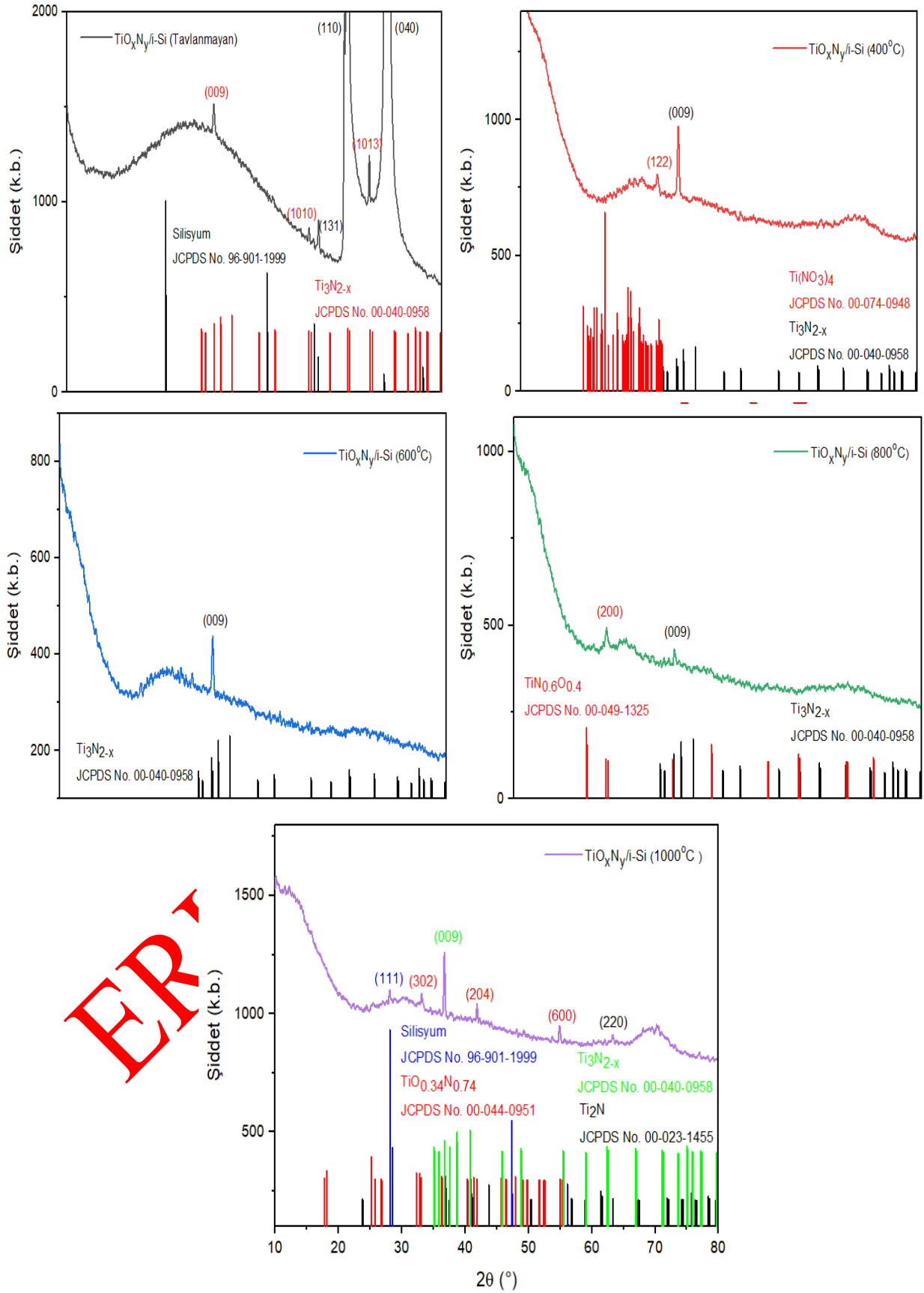
Şekil 5'te TiO_xN_y/SLG ince filmlerin XRD desenleri verildi. Tavlamanın ve tüm tavlama sıcaklıklarında JCPDS No. 00-044-0951 referansında monoklinik kristal sistemine sahip Ti_{0,34}N_{0,74} filmine ait (013) piki gözlemlendi. Sıcaklığın artmasıyla piklerin şiddeti ve kristallığı azaldı. Tavlamanın ve 400°C'de tavlama numunede Ti_{0,34}N_{0,74} filmine ait (302) piki gözlemlendi. 800°C'de tavlama numunede JCPDS No. 00-049-1325 referansında kübik kristal sistemine sahip TiN_{0,6}O_{0,4} filmine ait (400) piki gözlemlendi. Kristal yapısı incelendiğinde bu malzemenin poli-kristal formunda olduğu sonucuna varıldı. Şekil 6'da TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin XRD desenleri verildi.

Tavlanmayan ve tüm tavlama sıcaklıklarında JCPDS No. 00-040-0958 referansında rombohedral kristal sistemine sahip Ti_3N_{2-x} filmine ait (009) piki gözlemlendi. 400°C, 600°C ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında piklerin daha keskin olduğunun görüldüğü durumlar için bu sıcaklıklarda yapının daha kristalize olduğu sonucunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, tavlınmayan numunede Ti_3N_{2-x} filmine ait (1010) ve (1013) yönelimine ve alttaş olan silisyumun (JCPDS No. 96-901-1999 referansında) (131), (110) ve (040) yönelimine sahip pikleri gözlemlendi. 400°C'de tavlınan numunede JCPDS No. 00-074-0948 referansında monoklinik kristal sistemine sahip $Ti(NO_3)_4$ yapısının (122) yönelimine ait pik gözlemlendi. 800°C'de tavlınan numunede JCPDS No. 00-049-1325 referansında kübik kristal sistemine sahip $TiN_{0.6}O_{0.4}$ filmine ait (200) piki gözlemlendi. 1000°C tavlama sıcaklığında alttaş olan silisyumun (JCPDS No. 96-901-1999 referansında) (111) piki, JCPDS No. 00-044-0951 referansında monoklinik kristal sistemine sahip $Ti_{0.34}N_{0.74}$ filmine ait (302), (204) ve (600) pikleri mevcuttur. Ayrıca, JCPDS No. 00-023-1455 referansında Ti_2N filmine ait (220) yönelimine sahip pik gözlemlendi. Şekil 7'de $TiO_xN_y/316LSS$ ince filmlerin XRD desenleri verildi. Tavlanmayan ve 400°C, 600°C ve 800°C'de tavlınan numunelerin JCPDS No. 00-040-0958 referansında rombohedral kristal sistemine sahip Ti_3N_{2-x} filmine ait (1013) piki gözlenirken bu pikin 1000°C'de ortadan kaybolduğu gözlemlendi. Ayrıca, aynı sıcaklıklarda 316L paslanmaz çelikten gelen demir (JCPDS No. 96-901-6292 referansında) (111), (200) ve

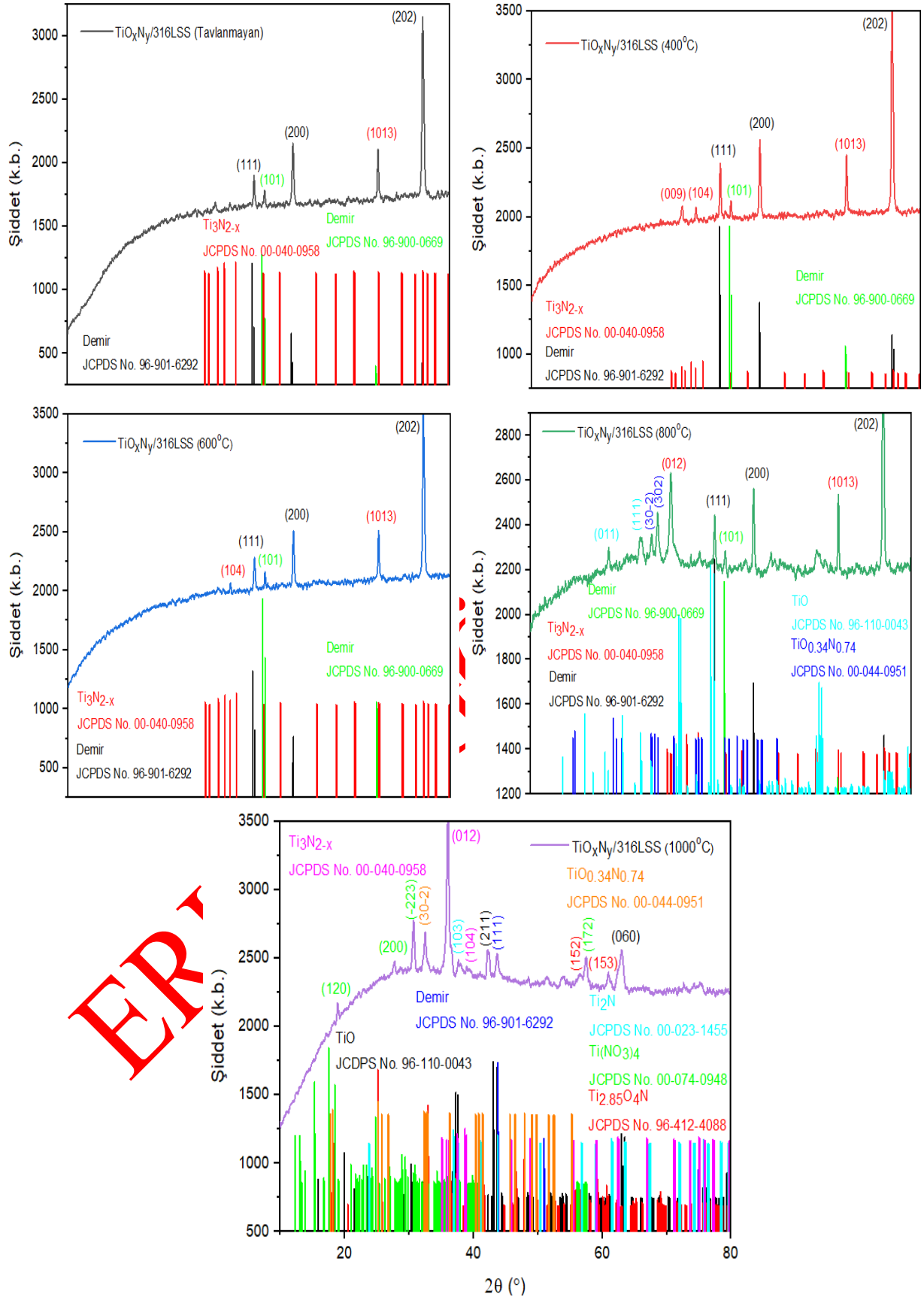
(202) yönelimlerine ait piklerle, JCPDS No. 96-900-0669 referansında yer alan demir (101) yönelimine sahip pik gözlemlendi ve aynı şekilde bu pikler 1000°C'de ortadan kayboldu. 400°C'de tavlınan numunede JCPDS No. 00-040-0958 referansında rombohedral kristal sistemine sahip Ti_3N_{2-x} filmine ait (009) ve (104) yönelimli pikler gözlemlendi. Ayrıca, Ti_3N_{2-x} filminin (104) yönelimine ait pik 600°C tavlama sıcaklığında da gözlemlendi. 800°C'de tavlınan numunenin JCPDS No. 00-040-0958 referansında rombohedral kristal sistemine sahip Ti_3N_{2-x} filmine ait (012) yönelimine, JCPDS No. 00-044-0951 referansında monoklinik kristal sistemine sahip $Ti_{0.34}N_{0.74}$ filmine ait (302), (30-2) yönelimine, JCPDS No. 96-110-0043 referansında monoklinik kristal sistemine sahip TiO filmine ait (011) ve (111) yönelimine ait piklere sahip olduğu görüldü. 1000°C tavlama sıcaklığında JCPDS No. 96-110-0043 referansında monoklinik kristal sistemine sahip TiO filmine ait (060) ve (211) yönelimine, JCPDS No. 96-412-4088 referansında ortorombik kristal sistemine sahip $Ti_{2.85}O_4N$ filmine ait (153) ve (152) yönelimine, JCPDS No. 00-074-0948 referansında monoklinik kristal sistemine sahip $Ti(NO_3)_4$ filmine ait (172), (-223), (200) ve (120) yönelimine demir (JCPDS No. 96-901-6292 referansında) (111) yönelimine, JCPDS No. 00-040-0958 referansında rombohedral kristal sistemine sahip Ti_3N_{2-x} filmine ait (104) ve (012) yönelimine, JCPDS No. 00-044-0951 referansında monoklinik kristal sistemine sahip $Ti_{0.34}N_{0.74}$ filmine ait (30-2) yönelimine ait piklere sahip olduğu görüldü.



Şekil 5. TiO_xN_y/SLG ince filmlerin XRD desenleri (XRD patterns of TiO_xN_y/SLG thin films)



Şekil 6. $TiO_xN_y/i-Si$ ince filmlerin XRD desenleri (XRD patterns of $TiO_xN_y/i-Si$ thin films)



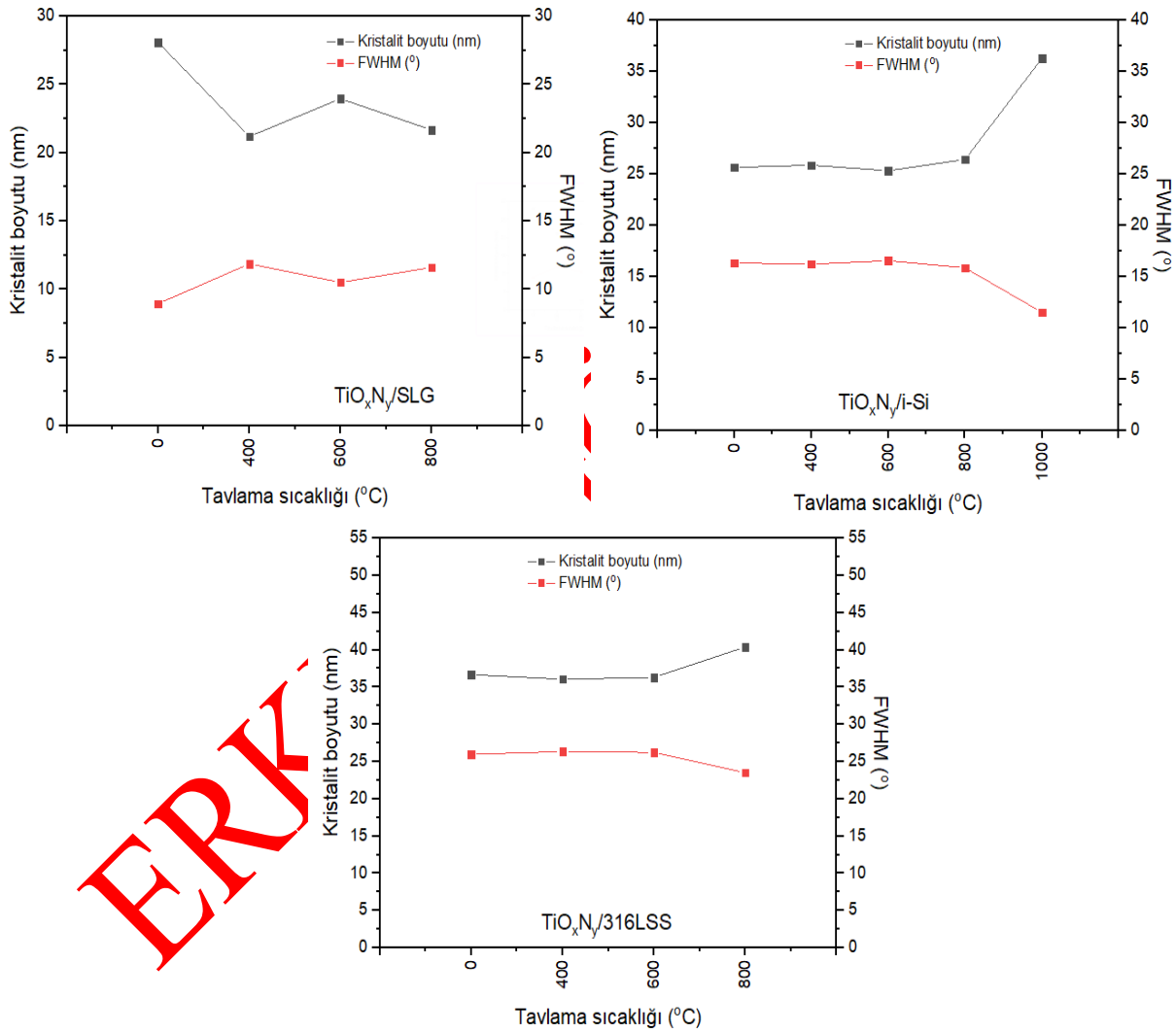
Şekil 7. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin XRD desenleri (XRD patterns of $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ thin films)

SLG alttaş üzerine TiO_xN_y yapıların XRD desenine bakıldığında T0, T1, T2 ve T3 artan kod değerlerinde örneklerin kristalitesi azalmaktadır. i-Si alttaş üzerine TiO_xN_y yapıların XRD desenine bakıldığında T0, T1, T2, T4 ve T3 kodlu numunelerinin kristaliteleri azalmaktadır. 316LSS alttaş üzerine TiO_xN_y yapıların XRD desenine bakıldığında her beş örneğinde iyi kristalize olduğu, yüksek şiddetli piklerinden ve düşük FWHM değerleri ile anlaşılmaktadır.

Genel olarak tavlama sıcaklığı arttıkça çelik haricinde kristalite düşmektedir. Çelik örneğinde ise tabakaların kristalize kalma sebebi yüksek sıcaklıkta ısı iletiminin yavaş olmasıdır. Ayrıca, sıcaklık arttıkça kristal faz

dönüşümleri meydana gelmektedir. Örneğin, TiO 'nun $1000^\circ C$ 'ye kadar üç kristal fazı vardır. Bu fazlar rutil, anataz ve brokit ($600^\circ C-800^\circ C-1825^\circ C$) Ayrıca, TiO_xN_y filmin farklı alttaşlar üzerine büyütüldüğünde alttaşın kristal yapısına bağlı olarak film oluşma kristali değişebilir.

Şekil 8'de TiO_xN_y ince filmlerin kristalit boyutu ve FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi verildi. FWHM değerinin arttığı durumlarda kristalit boyutunun azaldığı, FWHM değerinin azaldığı durumlarda kristalit boyutunun arttığı görüldü. Bu durumun, elde edilen XRD desenlerinden gözlemlenen pik pozisyonları ve şiddetleriyle uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 8. TiO_xN_y ince filmlerin kristalit boyutu ve FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi (Variation of crystallite size and FWHM value of TiO_xN_y thin films depending on annealing temperature)

SLG numunesi $1000^\circ C$ tavlama sıcaklığında eridiği için, 316LSS numunesi $1000^\circ C$ tavlama sıcaklığında, diğer numunelerdeki Ti_3N_{2-x} filmine ait (1013) yönelimini göstermediği için, bazı hesaplamalarda sonuç alınmadı

ve kristal boyutu-tavlama sıcaklığı-FWHM grafiklerinde verilemedi.

SLG numunesi için $400^\circ C$ 'ye kadar FWHM artarken kristalit boyutu azalmaktadır sonra $800^\circ C$ 'ye kadar sabit

kalmaktadır. i-Si ve 316LSS numuneleri için sabit olma durumu, daha yüksek değerlerde olmaktadır.

Çizelge 4. TiO_xN_y ince filmlerin kristal sistemi ve JCPDS kart numaraları (Crystal system and JCPDS card numbers of TiO_xN_y thin films)

XRD Piki ile Eşleşen Alaşım	Kristal Sistemi	JCPDS Kart No
TiO _{0.34} N _{0.74}	Monoklinik	00-044-0951
TiN _{0.6} O _{0.4}	Kübik	00-049-1325
Silisyum	Kübik	96-901-1999
Ti(NO ₃) ₄	Monoklinik	00-074-0948
Ti ₃ N _{2-x}	Rombohedral	00-040-0958
Ti ₂ N	Tetragonal	00-023-1455
Demir	Kübik	96-901-6292 96-900-0669
TiO	Monoklinik	96-110-0043
Ti _{2.85} O ₄ N	Ortorombik	96-412-4088

4. SONUÇLAR (RESULTS)

Bu çalışmada, TiN, TiO ve TiO_xN_y ince filmleri SLG, i-Si ve 316LSS altaşlar üzerine oda sıcaklığında eş odaklı geometriye sahip püskürtme tekniği ile kaplandı. Üretilen ince filmlerin optik, yüzey, yapısal özellikleri üzerine kaplama sonrası tavlama sıcaklığının etkisi araştırıldı. Püskürtme işlemi esnasında, TiN hedef kullanılmasına ve ortama reaktif gaz olarak oksijen verilmediği halde yapıda oksijenin varlığı FTIR, AFM ve XRD analiz sonuçlarından görüldü. FTIR sonucuna göre, TiO_xN_y yapısının altaşlar üzerinde oluştuğunu kanıtlandığı görüldü. AFM sonucuna göre, çelik örneğinde geniş bloklar gözlemlendi ve XRD kırınım desenleri veri tabanı ile uyumlu kristal yapılardan oluştuğu görüldü. Elde edilen filmlerden i-Si altaş üzerine kaplanan numunelerin daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu görüldü. 316LSS altaş üzerine kaplanan numunelerin yüzey pürüzlülük değerinin ise daha yüksek olduğu görüldü. XRD analizine göre yapının poli-kristal formda olduğu görüldü. FWHM değerinin arttığı durumlarda kristalit boyutunun azaldığı, FWHM değerinin azaldığı durumlarda kristalit boyutunun arttığı görüldü. Elde edilen XRD desenlerinin pik pozisyonları ve şiddetleriyle bu durumun uyumlu olduğu sonucuna varıldı. TiO_xN_y filmleri medikal alanda stent malzemesi olarak kullanım potansiyeline sahip malzemeler oldukları için, üretimi son derece önemlidir. Çelik üzerine üretilen filmlerin XRD desenlerinde pikler yüksek, yani kristalizasyonu iyi ve FWHM daha dar olmasından dolayı kristal düzlem kaliteleri daha iyidir. Bu sayede diğer altaş üzerine büyütmeleme göre çeliğin daha iyi sonuç verdiği görüldü. Stent yapıları için çelik üzerine kaplamaların daha sağlam ve tutarlı olduğu söylenebilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, 100/2000 YÖK Doktora Bursu ile desteklenmiştir. Kuruma desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Yeliz ÖZKÖK: Deneyleri yapmış ve makalenin yazım işlemlerini gerçekleştirmiştir. / Performed the experiments and wrote the manuscript.

Mustafa Kemal ÖZTÜRK: Sonuçları analiz etmiştir. / Performed the analyse the results.

Mehmet ÇAKMAK: Sonuçları analiz etmiştir. / Performed the analyse the results.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur. / There is no conflict of interest in this study.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Yavuz, H. İ., & Ymanoğlu, R. "β tipi Ti alaşımlarının özellikleri üzerine bir derleme: mikroyapı, mekanik, korozyon özellikleri ve üretim yöntemleri", *Politeknik Dergisi*, 26(4), 1601-1620, (2023).
- [2] Sarıkayak, A., Koc, E., Kalkan, M., & Toker, S. M. "Yüzeyinde mikrodeformasyon alanları oluşturulan 316L paslanmaz çeliğin biyomimetik olarak kaplanması", *Politeknik Dergisi*, 26(4), 1349-1358, (2023).
- [3] Momma, C., Knop, U., & Nolte, S. "Laser cutting of slotted tube coronary stents-state-of-the-art and future developments", *Progress in Biomedical Research*, 4(1), 39-44, (1999).
- [4] Subaşı, M., & Karataş, Ç. "Titanyum ve titanyum alaşımlarından yapılan implantlar üzerine inceleme", *Politeknik Dergisi*, 15(2), 87-103, (2012).
- [5] Yıldırım, M. S., & Kaya, Y. "Patlamalı Kaynak Yöntemi Kullanılarak Üretilen Bakır- Titanyum Bimetalik Kompozit Malzemelerin Birleştirme Arayüzeyinin İncelenmesi", *Politeknik Dergisi*, 27(1), 47-58, (2024).
- [6] Ada, H., El Rubaye, A. Q. J., Aşıkuzun, E., Mavi, A., Kaplan, Y., & Aksöz, S. "Investigation of Wear, Surface, Metallurgical and Mechanical Properties of Ti6Al4V Alloys Coated with PVD Method", *Politeknik Dergisi*, 1-1, Erken Görünüm (2024).
- [7] Aydın, M. "Titanyum alaşımlarının yüksek-hızlı işleme süreci: Kapsamlı sonlu eleman modelleme", *Politeknik Dergisi*, 25(2), 813-826, (2022).
- [8] Hermawan, H., & Mantovani, D. "Process of prototyping coronary stents from biodegradable Fe-Mn alloys", *Acta biomaterialia*, 9(10), 8585-8592, (2013).
- [9] Kobo, O., Saada, M., Meisel, S. R., Hellou, E., Frimerman, A., Fanne, R. A., Mohsen, J., Danon, A., & Roguin, A. "Modern stents: where are we going?",

- Rambam Maimonides Medical Journal*, 11(2), (2020).
- [10] Beshchasna, N., Saqib, M., Kraskiewicz, H., Wasyluk, L., Kuzmin, O., Duta, O. C., Fikai, D., Ghizdavet, Z., Marin, A., Fikai, A., Sun, Z., Pichugin, V. F., Opitz, J., & Andronescu, E. "Recent advances in manufacturing innovative stents", *Pharmaceutics*, 12(4), 349, (2020).
- [11] Windecker, S., Mayer, I., De Pasquale, G., Maier, W., Dirsch, O., De Groot, P., Wu, Ya-Ping., Noll, G., Leskosek, B., Meier, B., Hess, O.M. & Working Group on Novel Surface Coating of Biomedical Devices (SCOL). "Stent coating with titanium-nitride-oxide for reduction of neointimal hyperplasia", *Circulation*, 104(8), 928-933, (2001).
- [12] Scarano, A., Piattelli, M., Vrespa, G., Caputi, S., & Piattelli, A. "Bacterial adhesion on titanium nitride-coated and uncoated implants: an in vivo human study", *Journal of Oral Implantology*, 29(2), 80-85, (2003).
- [13] Karjalainen PP, Ylitalo A, Airaksinen KEJ, Nammas W. "Ti-tanium-nitride-oxide-coated Titan-2 bioactive coronary stent: a new horizon for coronary intervention", *Expert Review of Medical Devices*, 7(5): 599-604, (2010).
- [14] Jung, M. J., Nam, K. H., Chung, Y. M., Boo, J. H., and Han, J. G., "The physiochemical properties of TiO_xN_y films with controlled oxygen partial pressure", *Surface & Coatings Technology*, 171: 71-74, (2003).
- [15] Kola, P. V., Daniels, S. Cameron, D. C., and Hashmi, M. S. J., "Magnetron sputtering of tin protective coatings for medical applications", *Journal of Materials Processing Technology*, 56: 422-430 (1996).
- [16] Hove, R. P. V., Sierevelt, I. N., Royen, B. J. V., and Nolte, P. A., *Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International*, 1-9 (2015).
- [17] Banakh, O. Mousa, M., Matthey, J., Pontearso, A., Lorente, M. C., Sanjines, R., Fontana, P., Wiskott, A., and Durual, S., "Sputtered titanium oxynitride coatings for endosseous applications: physical and chemical evaluation and first bioactivity assays", *Applied Surface Science*, 317: 986-993 (2014).
- [18] Gotman, I., Gutmanas, E.Y., "Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices", *Advanced Biomaterials and Devices in Medicine*, 1: 53-73 (2014).
- [19] Subramanian, B., Muraleedharan, C. V. Ananthakumar, R., & Jayachandran, M., "A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants", *Surface and Coatings Technology*, 205(21-22): 5014-5020 (2011).
- [20] Pham, V. H., Jun, S. H., Kim, H. E. & Koh, Y. H. "Deposition of titanium nitride (TiN) on Co-Cr and their potential application as vascular stent", *Applied Surface Science*, 258(7): 2864-2868 (2012).
- [21] Leng, Y. X., Wang, J., Yang, P., Chen, J. Y., & Huang, N., "The adhesion and clinical application of titanium oxide film on a 316 L vascular stent", *Surface and Coatings Technology*, 363: 430-435 (2019).
- [22] Hou, S., Yu, W., Yang, Z., Li, Y., Yang, L., & Lang, S., "Properties of titanium oxide coating on MgZn alloy by magnetron sputtering for stent application", *Coatings*, 10(10): 999 (2020).
- [23] Huan, Z., Fratila-Apachitei, L. E., Apachitei, I., & Duszczyk, J., "Characterization of porous TiO₂ surfaces formed on 316L stainless steel by plasma electrolytic oxidation for stent applications", *Journal of functional biomaterials*, 3(2): 349-360 (2012).
- [24] Beshchasna, N. Ho, A. Y. K., Saqib, M., Kraškiewicz, H., Wasyluk, L., Kuzmin, O., Duta, O.C., Fikai, D., Trusca, R. D., Fikai, A., Pichugin, V. F., Opitz, J., & Andronescu, E., "Surface evaluation of titanium oxynitride coatings used for developing layered cardiovascular stents", *Materials Science and Engineering: C*, 99: 405-416 (2019).
- [25] Sun, Z., Khlusov, I. A., Evdokimov, K. E., Konishchev, M. E., Kuzmin, O. S., Khaziakhmatova, O.G., Malashchenko, V. V., Litvinova, L. S., Rutkowski, S., Frueh, J., & Tverdokhlebov, S.I. "Nitrogen-doped titanium dioxide films fabricated via magnetron sputtering for vascular stent biocompatibility improvement", *Journal of Colloid and Interface Science*, 626: 101-112 (2022).
- [26] Saoula, N., Bait, L., Sali, S., Azibi, M., Hammouche, A., & Madaoui, N., "Reactive Magnetron Sputter Deposition of Titanium Oxynitride TiN_xO_y Coatings: Influence of Substrate Bias Voltage on the Structure, Composition, and Properties", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55(4): 743-747 (2019).
- [27] Sahu, B. P. Ray, M., & Mitra, R., "Structure and properties of Ni_{1-x}Ti_xN thin films processed by reactive magnetron co-sputtering", *Materials Characterization*, 169: 110604 (2020).
- [28] Guillot, J., Jouaiti, A., Imhoff, L., Domenichini, B., Heintz, O., Zerkout, S., Mosser, A., & Bourgeois, S., "Nitrogen plasma pressure influence on the composition of TiN_xO_y sputtered films". *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 33(7): 577-582 (2002).
- [29] Jokanović, V., Bundaleski, N. Petrović, B., Ferarra, M., Jokanović, B., Živković, S., & Nasov, I., "Detailed physico-chemical characterization of the multilayered thin films based on titanium oxynitride and copper doped titanium nitride obtained by different PVD techniques", *Vacuum*, 195: 110708 (2022).
- [30] Čolović, B. Kisić, D. Jokanović, B. Rakočević, Z., Nasov, I. Petkoska, A. T., & Jokanović, V., "Wetting properties of titanium oxides, oxynitrides and nitrides obtained by DC and pulsed magnetron sputtering and cathodic arc evaporation", *Materials Science-Poland*, 37(2): 173-181 (2019).
- [31] Wu, P. G. Ma, C. H., & Shang, J. K., "Effects of nitrogen doping on optical properties of TiO₂ thin films", *Applied Physics A*, 81: 1411- 1417 (2005).
- [32] Zhao, H., Humbeeck, J. V. Sohler, J., & Scheerder, I.D., "Electrochemical polishing of 316L stainless steel slotted tube coronary stents", *Journal of Materials science: materials in medicine*, 13: 911-916 (2002).
- [33] Fatimah, S. Ragadhita, R. Al Husaeni, D. F., & Nandiyanto, A. B. D., "How to calculate crystallite size from x-ray diffraction (XRD) using Scherrer method", *ASEAN Journal of Science and Engineering*, 2(1): 65-76 (2022).