



**TiO_xN_y İNCE FİLMLERİN KATI VE ESNEK ALTTAŞLAR ÜZERİNE
GELİŞTİRİLMESİ**

Yeliz ÖZKÖK

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Yeliz ÖZKÖK

07/03/2025

TiO_xN_y İNCE FİLMLERİN KATI VE ESNEK ALTTAŞLAR ÜZERİNE GELİŞTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Yeliz ÖZKÖK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2025

ÖZET

Titanyum oksinitrür (TiO_xN_y) ince filmler azot/oksijen (N/O) oranına bağlı olarak medikal uygulamalar, fotokatalitik kaplamalar, güneş seçici soğurucu gibi çeşitli alanlarda kullanımı mevcuttur. Medikal alanda özellikle stent kaplamaları konusunda çalışılan bir malzeme olan TiO_xN_y ince filmlerin katı alttaşlar (SLG ve i-Si) ve esnek alttaş 316L paslanmaz çelik alttaş üzerine üretimi hedeflendi. Kaplama aşamasında eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemi kullanıldı. Hedef malzemesi olarak TiN kullanıldı. Üretilen ince filmlerin kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla, difüzyon fırınında çeşitli sıcaklıklarda (400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C) tavlandı. Tavlama işleminden sonra belli numunelerin karakterizasyon işlemi gerçekleştirildi. TiO_xN_y ince filmlerin yapısal, optik, yüzey, elektriksel, morfolojik ve korozyon gibi çeşitli davranışlarının irdelenmesi için, x-ışını kırınımı (XRD), ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), zayıflatılmış toplam yansıma (ATR), morötesi-görünür spektroskopisi (Uv-vis spektroskopisi), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Hall Etkisi Ölçüm sistemleri kullanılarak analizleri gerçekleştirildi. Ayrıca, elektrokimyasal korozyon özellikleri Potansiyodinamik Polarizasyon tekniği ile Tafel eğrileri çizilerek belirlendi. Ardından, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri elde edildi. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre TiO_xN_y ince filmlerin biyomedikal uygulamalarda daha iyi performans gösterebilmesi için tavlama ve yüzey işleme koşullarının optimize edilmesi, biyoyumluluğunu geliştirebilir anlayışıyla iyileştirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu sayede, bu materyalin stent gibi uzun süreli biyolojik etkileşimde bulunan uygulamalarda kullanımını mümkün kılabilir.

Bilim Kodu : 20227

Anahtar Kelimeler : İnce film, TiO_xN_y, eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemi, difüzyon fırını ile tavlama, stent

Sayfa Adedi : 121

Danışman : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

DEVELOPMENT OF TiO_xN_y THIN FILM ON SOLID AND FLEXIBLE SUBSTRATES

(Ph. D. Thesis)

Yeliz ÖZKÖK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2025

ABSTRACT

Titanium oxynitride (TiO_xN_y) thin films are used in various areas such as medical applications, photocatalytic coatings, and solar selective absorbers depending on the nitrogen/oxygen (N/O) ratio. TiO_xN_y thin films, which are a material studied especially in stent coatings in the medical field, were targeted to be produced on solid substrates (SLG and i-Si) and flexible substrate 316L stainless steel substrate. Sputtering method with confocal geometry was used in the coating stage. TiN was used as the target material. In order to improve the quality of the produced thin films, they were annealed in a diffusion furnace at various temperatures (400°C, 600°C, 800°C and 1000°C). Characterization of certain samples was performed after the annealing process. In order to investigate various behaviors such as structural, optical, surface, electrical, morphological and corrosion of TiO_xN_y thin films, x-ray diffraction (XRD), secondary ion mass spectrometry (SIMS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), attenuated total reflection (ATR), ultraviolet-visible spectroscopy (Uv-vis spectroscopy), atomic force microscopy (AFM), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Hall Effect Measurement systems were used for their analysis. In addition, electrochemical corrosion properties were determined by drawing Tafel curves with the Potentiodynamic Polarization technique. Then, scanning electron microscope (SEM) images were obtained. According to the data obtained as a result of the studies, it is revealed that in order for TiO_xN_y thin films to perform better in biomedical applications, the annealing and surface treatment conditions should be optimized, and their biocompatibility should be improved with the understanding that it can be improved. In this way, it can be possible to use this material in applications that have long-term biological interaction, such as stents.

Science Code : 20227

Key Words : Thin film, TiO_xN_y , sputtering method with confocal geometry, diffusion furnace annealing, stent

Page Number : 121

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimden bu yana her zaman yanımda olan, beni her koşulda destekleyen, bu zorlu yolda beraber yürüdüğüm ve bundan onur duyduğum danışman hocam Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK'a, yıllardır kapılarını bana açan ve desteğini esirgemeyen üzerimde çok büyük emeği olan Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi müdürü Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e, tez çalışmamda her daim yanımda olan, ne kadar sorum varsa hepsini yanıtlayan, kendisini kazanmaktan mutluluk duyduğum hocam Doç. Dr. Nihan Akın SÖNMEZ'e, başarılı olduğum zamanlarda beni tebrik etme inceliğini gösteren, başarısız olduğum zamanlarda beni motive etme gayretinde olan bir hocadan daha öte abim Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e, tez çalışmamda elinden gelen desteği gösteren, beni yalnız bırakmayan arkadaşlarım Barış AKMAN, Hüda AKKAYA, Başak Çağlayan TOPRAK, Özlem BAYAL, Ahmet DEMİRCİ başta olmak üzere Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezinde çalışan hocalarım ve arkadaşlarıma,

Teze katkılarından dolayı, Disposet Tıbbi Ürünler firmasından Barışcan ÖNDER'e,

Sadece eğitim hayatımda değil her konuda her şartta imdadıma yetişen, acımı mutluluğumu paylaştığım, 21 senem, çocukluk arkadaşım Hande DEMİREZEN'e, eşi Mehmet Akif AKTAŞ'a, biricik annesi Işık DEMİREZEN'e ve çok sevgili abisi Emre DEMİREZEN'e,

Anlatmaya kelimelerimin yetmeyeceği, bu hayattaki en büyük şanslarım, iyikilerim, kahramanlarım, canım aileme, annem Şemsi ÖZKÖK, babam Müslüm ÖZKÖK, kardeşim Hasan ÖZKÖK'e,

Ve yolunda yürüdüğüm, her daim yürüyecek olduğum, düştüğüm zaman "Hiç dinlenmemek üzere yola çıkanlar asla yorulmazlar." sözüyle ayağa kalktığım canım Atam, Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e

En içten duygularımla teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, 100/2000 YÖK Doktora Bursu ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Yarıiletkenin Tanımı	5
2.1.1. Bir yarı iletkenin içsel karakteri	5
2.1.2. Bir yarı iletkenin dışsal karakteri	5
2.1.3. Doğrudan ve dolaylı geçişler	6
2.2. Titanyum Dioksit (TiO ₂)	8
2.3. Titanyum Nitrür (TiN)	9
2.4. Titanyum Oksinitrür	10
2.5. Titanyum Oksinitrür Kullanım Alanları	13
3. MEDİKAL ALANDA TiO, TiN ve TiO _x N _y KULLANIMI	19
4. MATERYAL VE METOT	25
4.1. Püskürtme Tekniği	25
4.2. Difüzyon Fırını ile Tavlama	26
5. KULLANILAN CİHAZLAR	29
5.1. UV-vis Spektroskopi	29
5.2. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)	30

	Sayfa
5.3. Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR)	32
5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	32
5.5. X-Işınları Kırınımı (XRD)	35
5.6. İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS)	36
5.7. Hall Etkisi Ölçüm Cihazı	37
5.8. X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)	40
5.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	41
5.10. Elektrokimyasal Korozyon Testi	42
5.11. Potansiyodinamik Polarizasyon Testleri	43
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ANALİZLER	45
6.1. Alttaş Temizlik Prosesi	45
6.2. TiO_xN_y İnce Filmlerin Üretilmesi	45
6.3. TiO_xN_y İnce Filmlerin Difüzyon Fırını ile Tavlanması	47
6.4. TiO_xN_y Kaplanan ve Tavlanan İnce Filmlerin Analizleri	51
6.4.1. Katı alttaş üzerine eş-odaklı geometriye sahip püskürtme metoduyla büyütülen TiO_xN_y ince filmlerin karakterizasyonları	51
6.4.2. Esnek alttaş üzerine eş-odaklı geometriye sahip püskürtme metoduyla büyütülen TiO_xN_y ince filmlerin karakterizasyonları	83
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	107
KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	121

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. TiO_xN_y ince film kaplama parametreleri	46
Çizelge 6.2. Tavlanmayan ve tavlanan TiO_xN_y ince filmlerine ait numune adları	49
Çizelge 6.3. XRD ölçüm sonuçlarından elde edilen parametreler.....	59
Çizelge 6.4. TiO_xN_y ince filmlerin kristal sistemi ve JCPDS kart numaraları	60
Çizelge 6.5. TiO_xN_y ince filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri.....	80
Çizelge 6.6. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerine ait oda sıcaklığına (300K) bağlı elektriksel parametreler	83
Çizelge 6.7. XRD ölçüm sonuçlarından elde edilen parametreler	88
Çizelge 6.8. TiO_xN_y ince filmlerin kristal sistemi ve JCPDS kart numaraları	89
Çizelge 6.9. TiO_xN_y ince filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri	99
Çizelge 6.10. Polarizasyon deneyi sonucunda elde edilen gerilim, akım ve korozyon hızı değerleri	105

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Malzemenin valans ve iletkenlik bandı	5
Şekil 2.2. Alıcı ve verici elektronlar	6
Şekil 2.3. Yarı iletken bir malzemede fotonun soğurulması doğrudan (a) ve dolaylı (b) aralıklı bant yapısı	7
Şekil 2.4. Doğrudan ve dolaylı aralıklı yarı iletken malzeme durumunda optik soğurma cephesi	7
Şekil 2.5. TiO ₂ rutilin kare yapısı	8
Şekil 2.6. TiO ₂ anatazın kare örgüsü	9
Şekil 2.7. Titanyum nitrürün kübik örgüsü	9
Şekil 2.8. Ti-N-O sisteminin üçlü faz diyagramı	11
Şekil 4.1. Püskürtme sisteminin şematik diyagramı	26
Şekil 4.2. Argon taşması olan kuvars tüp fırınının şematik gösterimi	27
Şekil 5.1. Uv-vis spektroskopi sisteminin şematik diyagramı	30
Şekil 5.2. FTIR spektrometresinin şematik gösterimi	31
Şekil 5.3. ATR-FTIR sisteminin şematik gösterimi. Üst kısmı numuneyle kaplanmış olan ATR kristalinden kızılötesi ışın geçer. Sönümlenen dalganın numunenin içine nüfuz etmesiyle birlikte numune tarafından emilir. Kutuplaştırıcı paralel ve dik polarize olay ışını üretir.	32
Şekil 5.4. Atomik kuvvet mikroskopunun şematik diyagramı	34
Şekil 5.5. X-ışını kırınımı sisteminin şematik diyagramı	35
Şekil 5.6. SIMS tekniğinin şematik gösterimi	36
Şekil 5.7. Hall etkisinin gösterimi	37
Şekil 5.8. Hall etkisi gerilimi ve van der Pauw direnci ölçüm yapılandırmaları	39
Şekil 5.9. X-ışını fotoelektron spektroskopisi şematik gösterimi	40
Şekil 5.10. Taramalı elektron mikroskopunun şematik diyagramı (JSM—5410, JEOL, ABD'nin izniyle)	42

Şekil	Sayfa
Şekil 6.1. (a) SLG, (b) i-Si ve (c) 316L SS alttaşlar üzerine kaplanan TiO_xN_y ince filmlerin şematik gösterimi	46
Şekil 6.2. TiO_xN_y /SLG ince filmlerden T0 numunesinin XRD deseni	53
Şekil 6.3. TiO_xN_y /SLG ince filmlerden T1 numunesinin XRD deseni	53
Şekil 6.4. TiO_xN_y /SLG ince filmlerden T2 numunesinin XRD deseni	54
Şekil 6.5. TiO_xN_y /SLG ince filmlerden T3 numunesinin XRD deseni	54
Şekil 6.6. TiO_xN_y /i-Si ince filmlerden T0 numunesinin XRD deseni	55
Şekil 6.7. TiO_xN_y /i-Si ince filmlerden T1 numunesinin XRD deseni	55
Şekil 6.8. TiO_xN_y /i-Si ince filmlerden T2 numunesinin XRD deseni	56
Şekil 6.9. TiO_xN_y /i-Si ince filmlerden T3 numunesinin XRD deseni	56
Şekil 6.10. TiO_xN_y /i-Si ince filmlerden T4 numunesinin XRD deseni	57
Şekil 6.11. TiO_xN_y /SLG ince filminin tüm tavlama sıcaklıklarındaki XRD deseni	57
Şekil 6.12. TiO_xN_y /SLG ince filminin tüm tavlama sıcaklıklarındaki XRD deseni	58
Şekil 6.13. TiO_xN_y /SLG ince filmlerin kristalit boyutu ve FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi	58
Şekil 6.14. TiO_xN_y /i-Si ince filmlerin kristalit boyutu ve FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi	59
Şekil 6.15. TiO_xN_y /i-Si numunesinin SIMS grafiği	61
Şekil 6.16. TiO_xN_y ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları	61
Şekil 6.17. TiO_xN_y ince filmlerin optik bant aralıkları	62
Şekil 6.18. TiO_xN_y ince filmlerinden alınan FTIR spektrumları	63
Şekil 6.19. TiO_xN_y ince filmlerinden alınan ATR spektrumları	64
Şekil 6.20. TiO_xN_y /SLG ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	65

Şekil	Sayfa
Şekil 6.21. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	65
Şekil 6.22. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	66
Şekil 6.23. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	66
Şekil 6.24. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	67
Şekil 6.25. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	67
Şekil 6.26. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T1 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	68
Şekil 6.27. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T1 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	68
Şekil 6.28. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	69
Şekil 6.29. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	69
Şekil 6.30. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	70
Şekil 6.31. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	70
Şekil 6.32. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	71
Şekil 6.33. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	71
Şekil 6.34. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	72
Şekil 6.35. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	72
Şekil 6.36. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	73

Şekil	Sayfa
Şekil 6.37. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	73
Şekil 6.38. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	74
Şekil 6.39. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	74
Şekil 6.40. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T1 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	75
Şekil 6.41. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T1 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	75
Şekil 6.42. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T1 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	76
Şekil 6.43. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T1 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	76
Şekil 6.44. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	77
Şekil 6.45. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	77
Şekil 6.46. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	78
Şekil 6.47. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	78
Şekil 6.48. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	79
Şekil 6.49. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	79
Şekil 6.50. Tavlanmayan $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmin XPS spektrumları a) Tarama tarama spektrumu b) C1s çekirdek seviyesinin dar tarama spektrumu c) N1s çekirdek seviyesi d) O1s çekirdek seviyesi e) Ti2p çekirdek seviyesi	82
Şekil 6.51. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T0 numunesinin XRD deseni	85
Şekil 6.52. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T1 numunesinin XRD deseni	85

Şekil	Sayfa
Şekil 6.53. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T2 numunesinin XRD deseni	86
Şekil 6.54. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T3 numunesinin XRD deseni	86
Şekil 6.55. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T4 numunesinin XRD deseni	87
Şekil 6.56. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filminin tüm tavlama sıcaklıklarındaki XRD deseni	87
Şekil 6.57. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin kristalit boyutu ve FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi	88
Şekil 6.58. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ numunesinin SIMS grafiği	89
Şekil 6.59. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	90
Şekil 6.60. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	90
Şekil 6.61. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	91
Şekil 6.62. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	91
Şekil 6.63. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	92
Şekil 6.64. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	92
Şekil 6.65. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	93
Şekil 6.66. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	93
Şekil 6.67. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	94
Şekil 6.68. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	94
Şekil 6.69. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	95

Şekil	Sayfa
Şekil 6.70. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	95
Şekil 6.71. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	96
Şekil 6.72. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	96
Şekil 6.73. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	97
Şekil 6.74. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	97
Şekil 6.75. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü	98
Şekil 6.76. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü	98
Şekil 6.77. Tavlanmayan $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmin XPS spektrumları a) Tarama tarama spektrumu b) C1s çekirdek seviyesinin dar tarama spektrumu c) N1s çekirdek seviyesi d) O1s çekirdek seviyesi e) Ti2p çekirdek seviyesi.....	101
Şekil 6.78. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filminin T0 numunesinin (a) 1.00kX ve (b) 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri	102
Şekil 6.79. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası 316LSS alttaşın (a) 100X ve (b) 1.00kX (c) 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri	103
Şekil 6.80. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filminin T0 numunesinin polarizasyon eğrisi, potansiyel / log (akım/A)	104

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Perkin Elmer Lambda 2S marka Morötesi-görünür bölge spektroskopisi ..	30
Resim 5.2. FTIR cihazı (Bruker Vertex 80).....	31
Resim 5.3. AFM cihazı (NanoMagnetics)	34
Resim 5.4. APD 2000 PRO XRD sistemi	36
Resim 5.5. SIMS cihazı (Hiden Analitical marka)	37
Resim 5.6. Hall etkisi ölçüm cihazı (Lake Shore).....	39
Resim 5.7. XPS cihazı (Omicron).....	41
Resim 6.1. Nanovak NVTs-500 marka eş püskürtme sistemi.....	47
Resim 6.2. Difüzyon fırını ve tavlama aşamasındaki numuneler	48
Resim 6.3. TiO_xN_y 'nin 400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C'de tavlıldığı difüzyon fırını	49
Resim 6.4. Difüzyon fırınında (a) tavlama, (b) 400°C (c) 600°C (d) 800°C (e) 1000°C'de tavlama numunelerin görüntüleri.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A	Kesit alanı
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş klorür
Å	Angstrom
Ar	Argon
B	Manyetik alan
CR	Korozyon oranı
°C	Santigrat derece
E	Enerji
E_g	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
I	Akım
K	Kelvin
keV	Kiloelektronvolt
L	Uzunluk
λ	Dalga boyu
mA	Miliamper
mbar	Milibar
mm	Milimetre
mV	Milivolt
μ	Mobilite
μA	Mikroamper
μm	Mikrometre
μs	Mikrosaniye
nm	Nanometre
N	Azot
n	Taşıyıcı yoğunluğu

Simgeler**Açıklamalar**

P	Ortalama güç
q	Elektron yükü
R	Direnç
R_H	Hall katsayısı
ρ	Özdirenç
O	Oksijen
T	Tesla
V	Voltaj
V_H	Hall voltajı
W	Watt

Kısaltmalar**Açıklamalar**

316LSS	316L paslanmaz çelik
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ATR	Zayıflatılmış toplam yansıma
BAS	Biyo-aktif stent
BMS	Çıplak metal stent
Co	Kobalt
Cr	Krom
Cs	Sezyum
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DC	Doğru akım
DCP	Darbeli magnetron püskürtme
DES	İlaç kaplı stent
DLaTGS	Döteryumlu L-alanin katkılı triglisin sülfat
E_{cor}	Korozyon dayanımı
E_w	Molar kütle (eşdeğer ağırlık)
FDA	Gıda ve ilaç idaresi ABD
Fe	Demir
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Kısaltmalar**Açıklamalar**

FWHM	Yarı yükseklikteki tam genişlik
Ga	Galyum
Ge	Germanyum
HeNe	Helyum-Neon
HUVEC	İnsan göbek damarı endotel hücresi
IBAD	İyon demeti destekli birikim
I_{cor}	Korozyon akım şiddeti
InGaAs	İndiyum galyum arsenit
IRE	İç yansıma elemanı
IRS	Kızılötesi spektroskopi
ISR	Stent içi restenoz
ITO	İndiyum kalay oksit
i-Si	Katkısız silisyum
JCPDS	Toz kırınım standartları ortak komitesi
KRS-5	Talyum Bromo-İyodür
Mn	Manganez
MCT	Civa kadmiyum tellür
Mg	Magnezyum
Mo	Molibden
NaCl	Sodyum klorür
NaN₃	Sodyum azotür
NbN	Niyobyum nitrür
NIR	Yakın kızılötesi
Ni	Nikel
NO	Nitrik Oksit
PEO	Plazma elektrolitik oksidasyon
PES	Paklitaksel kaplı stentler
PET	Polietilen tereftalat
PLD	Darbeli lazer biriktirme
Pt	Platin
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
R_{cor}	Korozyon hızı

Kısaltmalar**Açıklamalar**

RF	Radyo frekansı
RMS	Karekök ortalama
SBF	Simüle edilmiş vücut sıvısı
SE	İkincil elektron
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SIMS	İkincil iyon kütle spektrometresi
Si	Silisyum
SiO₂	Silisyum dioksit
SLG	Soda-kireç camı
TaN	Tantal Nitrür
Ti	Titanyum
TiAlN	Titanyum Alüminyum Nitrür
TiCl₄	Titanyum tetraklorür
TiN	Titanyum Nitrür
TiO	Titanyum Oksit
TiO₂	Titanyum Dioksit
TiO_xN_y	Titanyum Oksinitrür
Uv-vis	Morötesi-görünür
VN	Vanadyum nitrür
W	Tungsten
XRD	X-ışını difraktometresi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
ZnS	Çinko sülfür
ZrN	Zirkonyum Nitrür

1. GİRİŞ

Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramik üzerine dekorasyon malzemesi olarak kullanılmış olması, 1940'lı yıllardan itibaren ince film teknolojisi üzerine olan ilginin artmasına ve günümüze kadar taşınmasına sebep olmuştur. Kalınlıkları genel olarak 1 µm'nin altında olan ince filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının veya moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan malzemelerdir. Bu ince filmlerin üretimi, entegre edilecek malzemeye göre pahalı olmayan bir yöntemdir. Bunun nedeni ise, üretilmek istenilen büyük ve geniş örnekler değil, kaplanmak istenilen alttaş malzemeye göre kolayca biriktirme işlemi yapılabilen bir yöntem olmasıdır. İnce filmlerin, ihtiyaca göre fonksiyonları yerine getirebilmeleri için uygun kalınlık, bileşim ve karakteristik davranışlara sahip olmaları beklenmektedir. Bu sebeple, farklı üretim metodlarının ve birbirinden farklı alttaş malzemelerinin kullanılması ile daha kaliteli ince filmlerin üretim çalışmaları denenmektedir. İnce film üretim teknikleri, depolanacak olan malzemenin bulunduğu fiziksel hale göre çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır. Buhar fazda büyütme, kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme olmak üzere ikiye ayrılır. Sıvı fazda büyütme, sol-jel, kimyasal banyo ve elektrokimyasal yöntem olmak üzere üç gruba ayrılır. Katı fazda büyütme ise, mekanik aşınma ve devitrikifasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yarıiletken endüstrisinin gelişimi ile kendine endüstride yer bulabilen Fiziksel Buhar Biriktirme tekniği, günümüzde mikro-elektronik, tıp, dekoratif amaçlı, oksidasyon ve korozyona karşı direnç gerektiren uygulamalar gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [1].

Metaller, fonksiyonel metaller, yarı iletkenler, oksitler ve seramikler gibi inorganik malzemeler DC ve RF plazma püskürtme yöntemiyle esnek alttaşlara biriktirilebilir, fakat esnek alttaşın cam ya da silikon levhalar gibi geleneksel katı alttaşlara kaplanan aynı ince filmlere göre kalitelerini ve özelliklerini nasıl etkilediği konusundaki belirsizlik, büyüyen bir araştırma ve geliştirme alanıdır [2].

Östenitik paslanmaz çelikler iyi süneklik, kaynaklanabilirlik, korozyon direnci, biyoyoumluluk, tokluk, dayanım ve süneklik kombinasyonları gibi özelliklerinden dolayı petrokimya ve otomotiv gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılan mühendislik

alaşımlarından biri olmasının yanı sıra biyomedikal uygulamalarda da ilgi duyulan malzemelerdir [3].

Son yıllarda, antimikrobiyal özellik gösteren camlara olan ilgi artmaktadır. Yüksek kimyasal stabiliteleri, şeffaflıkları, sertlikleri ve uzun süreli antimikrobiyal aktiviteleri, bunları dökme ya da toz halinde çeşitli uygulamalar için uygun şekilde kullanılabilir hale getirmektedir. Antibakteriyel etkinin mekanizması henüz tam olarak açıklanmamış olsa da, gümüş, bakır, çinko, titanyum gibi bazı metallerin antibakteriyel aktivitesi yüzyıllardır bilinmektedir ve kullanılmaktadır. Antibakteriyel özellik, camlara metal iyonlarının cam ağına doping yapılması ya da cam yüzeyine metal oksitler ya da nitrürler kaplanmasıyla kazanılabilir [4].

1960'ların sonlarında silika bazlı biyoaktif camın icadı, makroskaladan nanoskalaya kadar çok çeşitli silikon içeren biyomalzemeleri keşfetmeye yönelik önemli bir ilgi uyandırdı. Son birkaç on yılda, bu biyomalzemeler, dikkate değer biyoaktiviteleri, mükemmel biyoyumlulukları, kolay yüzey fonksiyonelleştirmeleri, kontrol edilebilir sentezleri vb. göz önünde bulundurularak çeşitli biyomedikal uygulamalardaki potansiyelleri açısından kapsamlı bir şekilde araştırıldı. Ancak, silikondan oluşan nanomedikal ve biyomalzemelerin klinik çevirisini ve beklenmedik kullanımını hızlandırmak için, genel bir perspektiften özelliklerinin ve biyolojik etkilerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılması oldukça arzu edilir [5].

Son zamanlarda tıbbi cihazlar ve cerrahi aletler için biyoyumluluk, kayganlık ve antimikrobiyal etki gibi önemli işlevsel özelliklerin geliştirilmesi amacıyla çeşitli yüzey kaplama teknolojileri araştırıldı. Çoğu geçiş metali, iyi mekanik, tribolojik, antikorozif ve biyoyumluluk özelliklerine sahip ikili ya da üçlü nitrürler oluşturmaktadır. Bu yüzden, nitrür kaplamalar tıbbi implant yüzeylerinin korunması için oldukça tercih edilebilir bir malzemedir. Son yıllarda TiN, TiAlN, ZrN, TaN, NbN ve VN gibi geçiş metali nitrürleri, cerrahi implantların ve protezlerin kullanım ömrünün artırılması hedefiyle aşınma ve korozyona karşı koruyucu kaplamalar olarak başarıyla kullanılmaktadır. Fiziksel buhar biriktirme (PVD), iyon ışını destekli biriktirme (IBAD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), veya içi boş katodik iyonik kaplama gibi çeşitli deneysel yöntemler TiN, TiAlN ve TiON filmlerinin üretimine yönelik yöntemlerdir [6].

Magnetron püskürtme (RF ve DC) yöntemi, TiO_xN_y kaplamalarında alttaşa iyi yapışma, homojenlik ve yüksek kalitede filmlerin elde edilmesi amacıyla başarıyla kullanılmıştır [7]. Titanyum Oksinitrür kaplamalar, N/O oranına bağlı olarak çeşitli uygulama alanlarına sahip ve biyouyumluluk, aşınma ve korozyon direnci, fotokatalitik kaplamalar, nanofotonik için plazmonik malzeme veya güneş seçici soğurucu gibi çok çeşitli özellikler sunmaktadır. Ancak, konsantrasyon, oksitleyici ortam, sıcaklık, pH ve basınç gibi çevresel faktörlerdeki değişimler, bunların kararlılığını bozmakla beraber istenmeyen reaksiyonlara yol açabilir [8].

Titanyumun medikal alanda stent uygulamalarında kullanımı bilinen TiO , TiN ve TiO_xN_y olmak üzere üç tür bileşeni, yapılan bu tez çalışmasında incelenmiştir. TiO_xN_y ince filmlerin soda-kireç camı (SLG) ve katkısız silisyum (i-Si) olmak üzere katı alttaşlar ve 316L paslanmaz çelik (316LSS) esnek alttaş üzerine eş-odaklı geometriye sahip püskürtme metoduyla üretilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen ince filmler difüzyon fırınında çeşitli sıcaklıklarda (400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C) ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Tavlama işleminden sonra TiO_xN_y ince filmlerin, x-ışını kırınımı (XRD) ve ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS) ile yapısal, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) ve morötesi-görünür spektroskopisi (Uv-vis spektroskopisi) ile optik, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yüzey, Hall Etkisi Ölçüm sistemi ile elektriksel özellikleri irdelendi. Ayrıca, elektrokimyasal korozyon özellikleri Potansiyodinamik Polarizasyon tekniği ile Tafel eğrileri çizilerek belirlendi. Ardından, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile morfolojik açıdan değerlendirildi.

Tez kapsamında 1. Bölüm’de tez çalışmasına dair genel bilgiler verildi. 2. Bölüm’de yarıiletken nedir sorusuna yanıt aranırken ayrıca, doğrudan ve dolaylı geçişler konusuna değinildi. Ardından TiO_2 , TiN ve TiO_xN_y ’e ait teorik bilgiler sunulurken, TiO_xN_y kullanım alanları irdelendi. 3. Bölüm’de TiO , TiN ve TiO_xN_y ’in medikal alanda özellikle stentler olarak kullanımına dair literatür bilgileri sunuldu. Bölüm 4’de ise, materyal ve metot kısmı anlatıldı. 5. Bölüm’de kullanılan cihazlar konusuna değinilirken, 6. Bölüm’de deneysel çalışmalar ve analizleri anlatıldı. Bölüm 7’de tartışma ve sonuç kısmı ile elde edilen sonuçlar değerlendirilerek öneriler sunuldu.

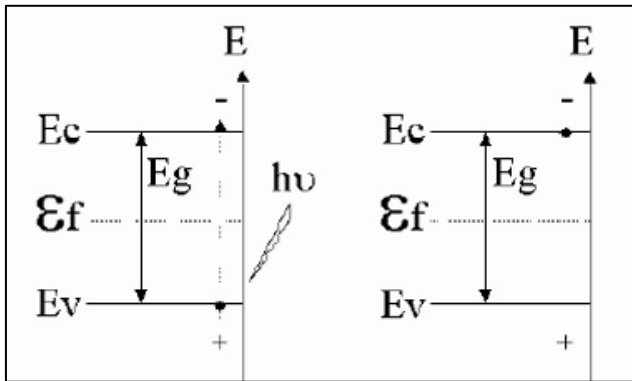
2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Yarıiletkenin Tanımı

Bir yarı iletken, enerji diyagramında iletim bandıyla valans bandını ayıran E_g (aynı zamanda "gap" olarak da adlandırılan) adı verilen bir bant aralığının varlığı ile karakterize edilir ve bu bant aralığının özelliklerine göre, onun içsel ya da dışsal niteliğinden ve malzeme içinde gerçekleşen geçiş türünden bahsedilmektedir [9].

2.1.1. Bir yarı iletkenin içsel karakteri

Bu durumda, iletim bandı 0°K 'de serbest elektronlardan yoksundur ve değerlik bandı, matrisin bağlarına bağlı elektronlarla doludur. Termal uyarımın etkisi altında (200°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda olduğumuzda) veya foto uyarımın etkisi altında, elektronlar değerlik bandından iletim bandına "sıçrayabilir". Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, iletim bandında serbest elektronlar, değerlik bandında ise malzemenin elektriksel iletkenliğini sağlayan pozitif delikler oluşturulur. E_g iletim bandının genişliği, malzemenin soğurma eşiğini ve ilişkiyi tanımlar: $E_g = hc / \lambda_a$, elektronun geçişine izin vermek için gerekli olan minimum dalga boyunu λ_a belirtir [9].

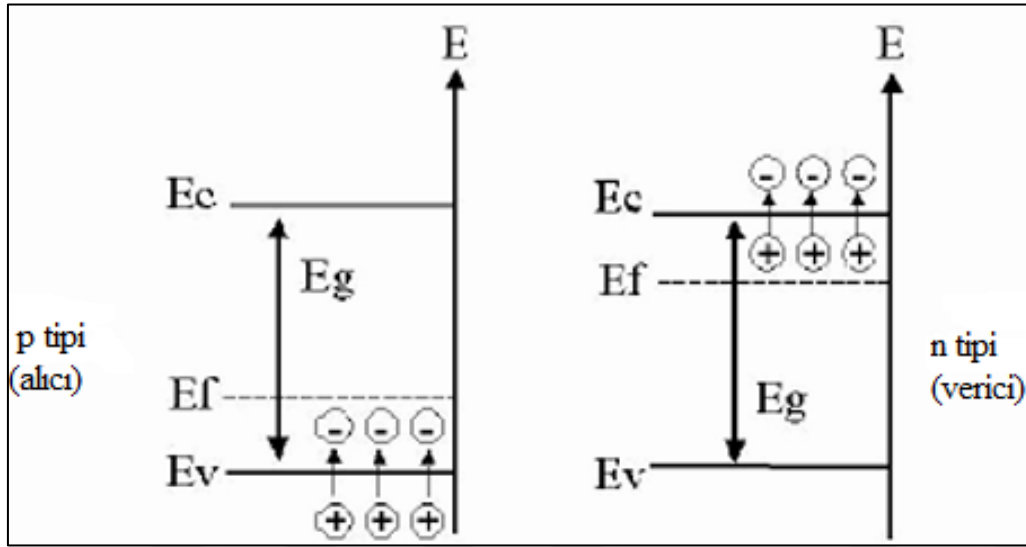


Şekil 2.1. Malzemenin valans ve iletkenlik bandı

2.1.2. Bir yarı iletkenin dışsal karakteri

Bileşiğin matrisinde doping elementlerinin varlığı veya stokiyometriden sapma, iletkenlik özelliklerini değiştirir. N tipi bir yarı iletkende, katkı atomları ağıdaki atomların yerini alır

ve iletim bandına bir elektron sağlar; bunun gerçekleştiği mekanizma ise; $D \rightarrow D^+ + e^-$ (İB). Serbest elektronların yoğunluğunun artması, materyalin Fermi seviyesinin iletim bandına doğru kaymasına neden olur. Ancak matris içinde bulunan oksijen boşluklarının da N tipi katkı işlevi gördüğü rolü vardır. P tipi bir yarı iletken, katkı unsurları, matrisle karşılaştırıldığında bir elektron eksikliği gösterir ve valans bandından bir elektronu yakalarlar; bu mekanizmanın işlemesi ise: $A + e^- (\text{VB}) \rightarrow A^-$.

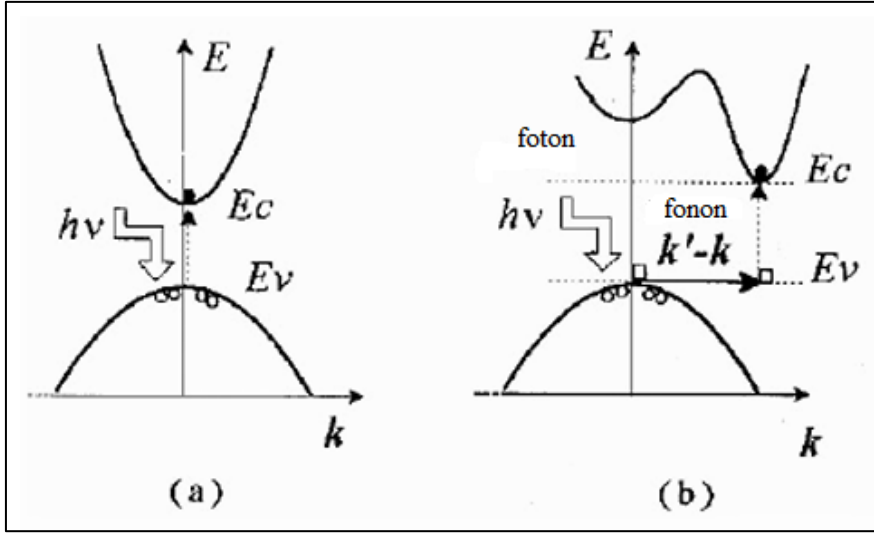


Şekil 2.2. Alıcı ve verici elektronlar

Şekil 2.2’de alıcı ve verici elektronların durumu ifade edilmektedir. Valans bandındaki pozitif yük sayısını artırıyorlar ve Fermi seviyesini valans bandına kaydırıyorlar; bu durumda "alıcı" tipinde yarı iletkenlerden bahsedilir. Katkı maddesi içeriğinin kontrol edilmesi, kontrollü özelliklere sahip bir yarı iletken malzemenin tasarımına yanıt verir. Ancak katman hazırlama aşamalarından gelen yabancı maddeler veya elementler, özelliklerin değiştirilmesine katkıda bulunabilir [9].

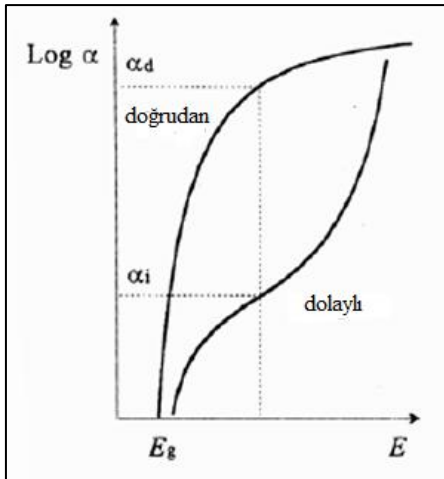
2.1.3. Doğrudan ve dolaylı geçişler

Bir yarı iletkenin bir fotonu doğrudan absorbe edebilmesi için, Şekil 2.3’de görüldüğü gibi valans bandının enerji maksimumunun iletim bandının enerji minimumuna denk gelmesi gerekir.



Şekil 2.3. Yarı iletken bir malzemede fotonun soğurulması doğrudan (a) ve dolaylı (b) aralıklı bant yapısı.

Dolaylı bir geçiş durumunda, iletim bandının enerji minimumu, valans bandının enerji maksimumuna göre farklı bir k (yapı faktörü) değerinde yer alır. Elektron geçişleri bu durumda ızgara titreşimleri ile ilişkili parçacıklar olan fononlar tarafından desteklenecektir. Bu üç parçacıklı fenomenin geçiş olasılığı, doğrudan geçişler durumuna göre daha düşüktür ve bu nedenle emilim ön profili daha yumuşak bir şekilde ilerleyecektir; bu durum, Şekil 2.4. üzerinde görülebilir.

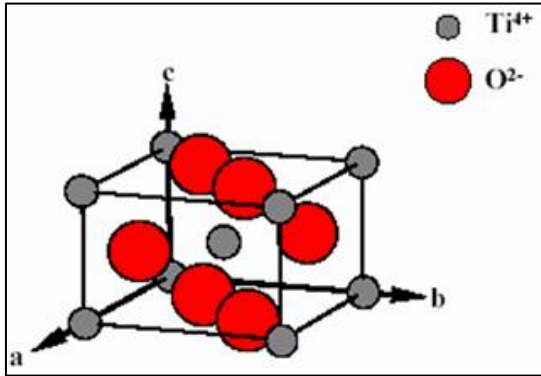


Şekil 2.4. Doğrudan ve dolaylı aralıklı yarı iletken malzeme durumunda optik soğurma cephesi.

α : emilim katsayısı E: fotonların enerjisi (EV) [9].

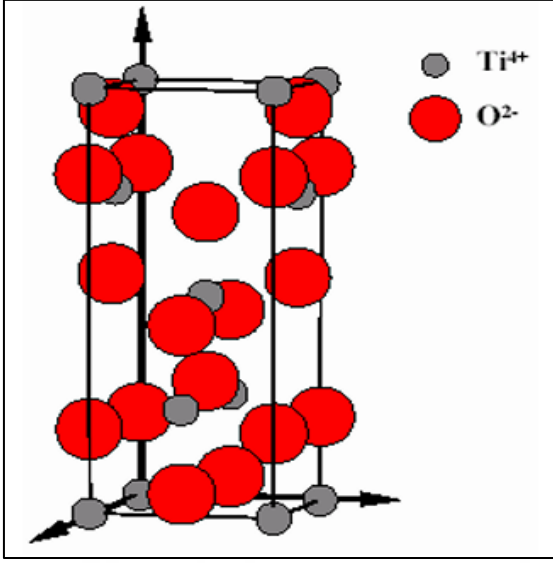
2.2. Titanyum Dioksit (TiO₂)

Çeşitli allotropik formları olan TiO₂ çoğunlukla rutil bir yapıda kristalleşir, fakat karşılaşılabilecek diğer iki polimorfik form, anataz ve brokittir [9]. TiO₂'nin rutil formunu ele alırsak, Şekil 2.5'te verildiği üzere birim hücrenin kare şekilli olduğu bir yapıya sahiptir ve bir katman içerisinde bir oktahedral bölgeyi iki yığında bir Ti⁴⁺ iyonu ile doldurulmuş, yoğun altıgen bir düzenleme şeklinde atom dizilimi olarak tanımlanır. Stokiyometrik formunda, Bravais örgüsü tetragonal olup, her hücrede altı atom içermektedir. Örgü parametreleri ise, $a = 0,45937$ nm ve $c = 0,29581$ nm'dir. Rutil formu, TiO₂'nin en yoğun formu olup yüksek sıcaklık ve yüksek basınç değerlerinde kararlıdır. Stokiyometrik olduğunda rutil formunda TiO₂ yaklaşık olarak 3 eV'lik bir bant aralığı ile yalıtkan olmasıyla, stokiyometriden sapmalar, yüksek sıcaklıkta (> 500 °C) ultra yüksek vakum altında veya indirgeyici bir atmosfer altında tavlama ve yüklü parçacıklardan (elektronlar veya iyonlar) oluşan bir ışınla etkileşim yolu ile elde edilebilmektedir. Daha sonra ya interstisyel titanyum iyonları şeklinde (düşük stokiyometri durumunda baskın kusurlar) ya da oksijen boşlukları şeklinde ortaya çıkan nokta kusurları yaratılır, bu da oksidi n-tipi yarı iletken yapar. Bununla birlikte, rutilin dielektrik sabiti, mikroelektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılan SiO₂'ninkinden daha yüksek olmasıyla onu potansiyel olarak çekici bir alternatif haline getirmektedir [9].



Şekil 2.5. TiO₂ rutilin kare yapısı

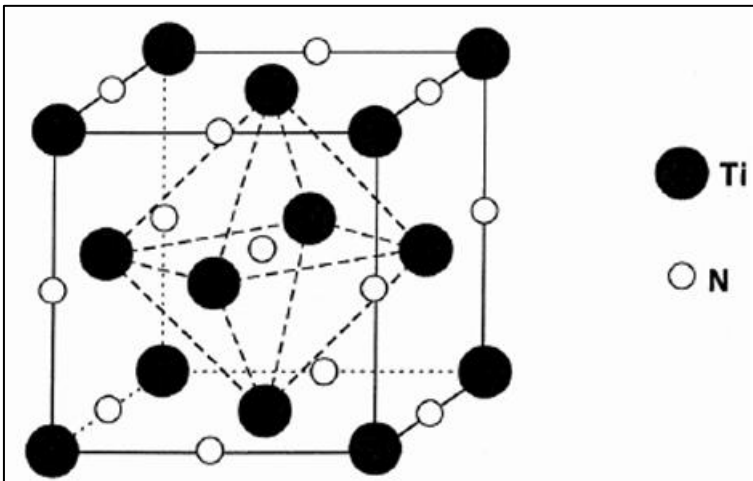
Diğer kristalografik yapılara bakarsak, anatazın örgü yapısı kararlıdır Şekil 2.6'da görüldüğü üzere ve dört temel TiO₂ birimi içermektedir. Örgü sabitleri $a = 0,378$ nm ve $c = 0,951$ nm'dir. Masif bir malzeme olarak anataz, yaklaşık 820°C'de geri dönüşümsüz olarak rutil formuna dönüşmektedir. Brokit ise, ortorombik yapıda olup, genellikle yüksek sıcaklık değerlerinde gözlemlenmektedir.



Şekil 2.6. TiO_2 anatazın kare örgüsü

2.3. Titanyum Nitrür (TiN)

TiN 'in kristal yapısı, Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, NaCl türüne sahip, yüzey merkezli kübiktir. Stokiyometrik TiN 'in birim hücre parametresi 0,424 nm'dir. Titanyum nitrürün'deki kimyasal bağların büyük bir karmaşıklığa sahip olmasından dolayı malzemenin ilginç özellikleri meydana gelmektedir. Bu bağların, hem yüksek sertliğe sebebiyet veren kovalent bir karakteri, hem de titanyumdan daha üstün mükemmel elektriksel iletkenlik davranışı sergileyen metalik bir karakteri bulunmaktadır. Bununla birlikte, iyonik bir karakter de taşımaktadır [9].



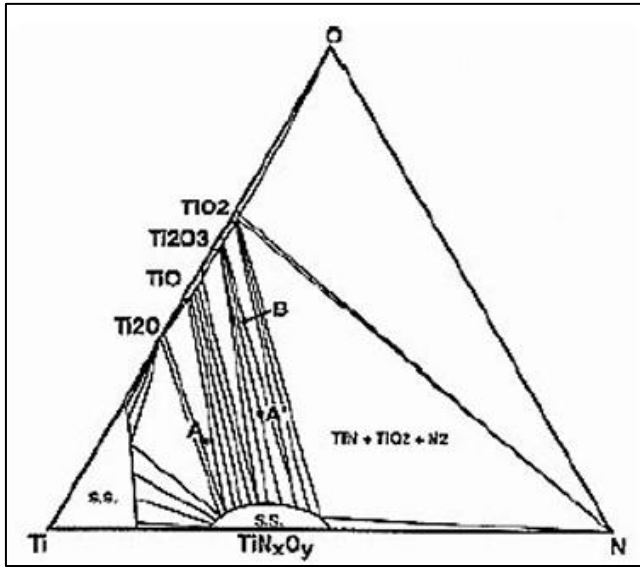
Şekil 2.7. Titanyum nitrürün kübik örgüsü [9]

TiN kaplamalar yaygın olarak kullanılan ince filmler arasındadır. Fakat, yüksek sıcaklıkta (yaklaşık olarak 450-500°C) bu kaplamalar zayıf oksidasyon dirençlerinden dolayı sınırlı olup bu oksidasyon problemi aşınma direncini düşürmektedir. Fakat nitrürlerin (aşınma direnci ve sertlik), metalik oksitlerin (optik özellikler, renk ve kimyasal kararlılık) özelliklerinin oksinitrür Ti-O-N da birleşmesinden dolayı TiN'e bir alternatif olmuştur [7].

2.4. Titanyum Oksinitrür

TiO_xN_y , Ti-O ve Ti-N sınırdaki ikili sistemler hakkında zaten çok sayıda verinin bulunması gerçeğine dayanmaktadır. Geçiş metallerinin oksitleri ve nitrürleri, çok çeşitli bileşim ve stokiyometri yelpazesinde bulunmaktadır. Boşluklar kolayca oluşabilir ve böylece yeni dolu elektronik seviyeler yaratılabilir. Nitrürlerin genellikle sadece anyonik kafeslerinde boşluklara sahip olmasına rağmen, oksitler ve oksinitrürler için katyonik boşluklar mevcut olabilir. Sonuç olarak, kristal kafes aynı kristalografik yapıyı korurken önemli ölçüde boşluk içerebilir. Bu karakteristik, yeni fizikokimyasal özelliklere ulaşmak açısından oldukça ilginçtir, çünkü bunların birçoğu boşluk oranına bağlıdır [9].

Titanyum oksinitrürün kristalografik yapısı değerlendirildiğinde; literatürdeki nadir sonuçlar, TiN_xO_y 'nin yapısının genellikle TiN ve farklı oksitlerin daha karmaşık bir karışımı olarak ifade edilirken, bundan dolayı hala pek bilinmediği görülmektedir. Kristalografik çalışmalar, çoğu durumda NaCl türünde merkezi yüzeyli kübik bir fazı, TiN ve TiO arasında bir katı çözeltiliye karşılık geldiğini ortaya koymakta ve bu faz Ti (N, O) olarak adlandırılmaktadır. Titanyum oksinitrürleri, argon ve azot atmosferinde, metalik titanyum tozu ve TiO_2 rutil karışımından kofüzyon yöntemiyle hazırlanarak, sırasıyla TiN ve TiO'ya karşılık gelen iki ayrı kübik fazın karışımı elde edilmiştir. Ayrıca, yalnızca çok laküner bileşikler için (TiN_x , $x = 0,25$) altıgen fazların gözlemlendiği veya $x = 0,45$ için kübik bir faz ile karışık olarak gözlemlendiği belirtilmiştir. Kübik faz, tüm katyonik bölgelerin dolu olduğu durumlarda %40 oranına kadar anyonik boşluk oranı korunur. Anyonik ağdaki boşluklar, $x < 0,75$ olduğunda kısa mesafede bir düzen sergiliyor gibi görünmektedir, ancak sayıları daha fazla olduğunda düzensizdir. Bu bileşikler ayrıca titanyum boşlukları veya ara anyonların varlığı nedeniyle $Ti(N, O)_{1,2}$ bileşimine kadar çıkabilen aşırı stokiyometrik olabilir. Bu bileşimin ötesinde Ti_2N tipi yapı planlanmıştır. Şekil 2.8'de Ti-N-O sisteminin üçlü faz diagramı görülmektedir [9].



Şekil 2.8. Ti-N-O sisteminin üçlü faz diyagramı. [9]

TiN_xO_y kaplamalar, biyomalzemeler, optik olarak seçici emici filmlerde, katot ışını tüpü ekranlarının kontrastını arttırmak amacıyla yansıma önleyici kaplama olarak kullanılırken, oksijen açısından zengin titanyum oksinitrür ince film dirençlerine uygulanmıştır. Bu malzemeler, NaN₃ ve TiCl₄ arasında termal sıvı-katı metatez tepkimesi yoluyla, amid Ti öncüsü kullanılarak düşük basınçlı kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle ya da saf titanyum tozunun oda sıcaklığında havada mekanik olarak öğütülmesiyle sentezlenmiştir. Bununla birlikte, TiO_xN_y kaplamalarının yüksek kalitede elde edilmesi, alttaşı üzerine iyi yapışması ve homojenliğin sağlanması hedefiyle RF ve DC magnetron püskürtme sistemiyle üretimi yaygındır. TiN_xO_y kaplamaların mekanik, optik, yapısal ve elektrokimyasal özellikleri üzerine püskürtme parametrelerinin etkisini bazı çalışmalar göstermiştir. Buna karşılık, TiO_xN_y kaplamaların özelliklerine alttaşı banyasının etkisini sistematik olarak çok az sayıda çalışma incelemiştir. Saoula ve ark. yaptıkları bu deneysel çalışmada, uygulanan alttaşı banyasının TiN_xO_y filmlerinin yapısı, biriktirme hızı ve optik özelliklerine etkisini araştırmayı hedeflemiştirlerdir [7].

Titanyum nitrürün (TiN) kısmi oksidasyonu ya da titanyum oksidin (TiO_2) kısmi nitrülenmesi yoluyla kontrol edilebilir biçimde değiştirilebilen x ve y değişkenlerini bünyesinde barındıran önemli bir malzeme sistemi olan TiN_xO_y (TiNO)'in uç bileşikleri, x değişkeni 1, y değişkeni 0 değerleriyle yüksek derecede iletken TiN ve x değişkeni 0, y değişkeni 2 değerleriyle yüksek derecede yalıtkan TiO_2 'dir. Her iki uç bileşiği de iyi bilinen özellikleriyle tanınmaktadır. TiO_2 fotovoltaiik, fotokromik, elektrokromik, fotokatalizörler

ve sensörler olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Birçok yarı iletken malzeme arasında, TiO_2 'nin yüksek stabilitesi, toksik olmaması, düşük maliyeti ve kirleticilerin giderilmesinde yüksek verimliliği dahil olmak üzere birtakım nedenlerle en umut verici fotokatalist olduğu kanıtlanmıştır. Bunun yanı sıra, TiO_2 'nin fotokatalist uygulamalarında yüksek verimli kullanımı, güneş spektrumunun sadece ufak bir bölümüne tepki vermeyi kolaylaştıran geniş bant aralığı (3,2 eV) ile engellenir. Benzer şekilde, TiN ayrıca yüksek sertlik, aşınma direnci, yüksek erime noktası, düşük elektriksel ve termal direnç gibi teknolojik olarak birçok faydalı özelliğe sahip olmasının yanı sıra çok etkili bir difüzyon bariyeridir. Mikroelektronik cihazlar, dalga boyu seçici şeffaf optik filmler, kozmetik altın renkli amaçlar, kesici aletlerin ömrünün uzatılması ve oksidasyon süreci için koruyucu bir kaplama olarak kullanılması TiN filmlerin uygulamalarından bazılarıdır. TiN son zamanlarda görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgede en umut verici alternatif plazmonik materyallerden biri olarak ortaya çıkmıştır. Son sonuçlar TiN sert kaplamaların Ti plakaların sönümünü arttırmak amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir. TiN'nin kristal yapısı, örgü parametresi $4,24 \text{ \AA}$ olan kaya tuzudur. Titanyum (Ti), periyodik tablonun IVb grubunun geçiş metallerine aittir. Ayrıca, dört değerlik elektronuna sahip olup, konfigürasyonları $3d^2 4s^2$ 'dir. Ti, N atomu ile elektrovalent bağlar oluşturmaktadır (değerlik elektronik konfigürasyonu $2s^2 2p^3$). TiN filmlerin kristallliği ve mikro yapısı, TiN'in elektronik özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Mevcut araştırmada, TiNO malzeme sisteminde x ve y değişkenlerini değiştirme yeteneğinden faydalanmak ve iki ikili bileşiğin ayrı ayrı sunamayacağı özellikleri elde etmektir. x ve y değişkenleri sırasıyla x ve y sırasıyla $0 \leq x \leq 1$ ve $0 \leq y \leq 2$ aralığında değiştirilebilir. x ve y'deki bu çeşitlilik, sonraki bileşikler bir uçta iletken (TiN) ve yalıtkan ve diğer uçta (TiO_2) değişken öz direnç, optik şeffaflık ve bant aralığına sahip ara üçlü bileşiklerle yapar. Fotodedektörler, çok eklemli güneş pilleri, plazmonik ve metamalzeme cihazları vb. çok sayıda cihazın imalatında TiNO malzeme sisteminin bu özellikleri kullanılabilir. TiNO sisteminin özelliklerini yapılandırmak için (kontrollü oksidasyon yoluyla) önerilen yöntem, bir nitrürleme işleminin oksidasyon işlemine kıyasla daha yüksek aktivasyon enerjisinden dolayı, TiO_2 malzemesinin nitrürleme yoluyla geleneksel bant aralığı mühendisliği metoduna göre bir avantaja sahiptir. Oksidasyon işleminin olumlu enerjisinin ayrıca oksijenin titanyum nitrüre nitrojeninden titanyum diokside çok daha geniş bir katkılama aralığının gerçekleşmesiyle sonuçlanması beklenmektedir. Şimdiye kadar elde edilen nitrojenin titanyum diokside maksimum çözünmesinin atomik yüzde 5,5 olması gerçeği nitrürleme işleminin zorluğunu gösterir. Ayrıca, TiNO malzeme sistemi, örgü sabitleri ve termal genleşme katsayılarındaki ufak uyumsuzluk sebebiyle silikon ve safir gibi

teknolojik bakımdan önemli alttaşlarla entegrasyon için güçlü bir potansiyele sahip olmasıyla bilinir [10].

2.5. Titanyum Oksinitrür Kullanım Alanları

Şeffaf iletken ince filmler, optoelektronik uygulamaları için temel elektrotlar haline geldiklerinden dolayı dikkat çekmektedir. İndiyum kalay oksit (ITO), görünür aralıkta %80 geçirgenliğe sahip olmasının yanı sıra, $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 'lik bir özdirence sahip mükemmel şeffaf iletkenidir. Ancak, ITO'nun, yer kabuğundaki indiyum kıtlığı sebebiyle zehirli, kırılğan ve çok pahalı olmasından dolayı sürdürülebilir alternatifler aranmıştır. Titanyumun bol miktarda bulunması ve oksinitrürlerin N/O oranının değiştirilerek uyarlanıyor olabilmesi dikkate değer mekanik, optik ve elektriksel özellikleri göstermesi titanyum oksinitrürleri çok ilginç bir alternatif haline getirmiştir. Ancak, uygun bir elektrotun tasarlanması için şeffaflık ile iletkenlik arasında dengenin sağlanması zorlu bir süreçtir diyerek, E. Enríquez ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada vakumda darbeli lazer biriktirme (PLD) ile TiON nanofilmleri hazırlamışlar ve biriktirme lazer enerjisini değiştirerek N/O oranını kontrol ederek şeffaflık ve iletkenlik davranışlarını ayarlamışlardır. Gaz akışının olmaması, %50'ye kadar şeffaflık ve ITO'ya benzer iletkenlik ($1,8 \cdot 10^2 \text{ S/cm}$) gösteren kusursuz filmler elde edilmesini sağlar ve bu sonuçlar, elektronik ve optik cihazlar, fotonik ve güneş pilleri için kullanışlı olan yoğun ve düzlemsel TiON filmlerine dayalı sürdürülebilir şeffaf iletken elektrotların geliştirilmesi amacıyla yeni bir araştırma alanı açmaktadır [11].

Beshchasna ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kalp damar hastalıkları tedavisinde kullanılan stentlerin restenoz riskini en aza indirmek için çıplak metal stentler (BMS) üzerine uygulanan birkaç kaplama malzemesinden TiO_xN_y ile çalışmışlardır. Bu çalışma için, 1/2, 1/5 ve 1/10 (reaktif gazların oranları hazneye giren kütle akışlarının değerleri için verilmiştir) anlamına gelen farklı O_2/N_2 oranları seçilmiştir. Simüle edilmiş vücut sıvılarında (SBFs) stabilite, yüzey morfolojisi ve protein adsorpsiyonu ve HUVEC hücrelerindeki örneklerin ön sitotoksik davranışı analiz edilmiştir [12].

Abd El-Rahman ve arkadaşı, kendi kendini temizleyen ve fotoelektrokimyasal su ayırma uygulamalarında nanoyapılı titanyum oksinitrür filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu olarak adlandırdıkları çalışmalarında, bazı numuneleri tavlama ve tavlama numunelerinin hazırlanan numunelerden daha iyi fotoelektrokimyasal su ayırma

tepkisine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. TiO_2/TiO_xN_y çift katmanlı filmler hidrofobikti (temas açıları, $81^\circ - 93^\circ$) ve temas açıları azot içeriğinden bağımsızdı. Tavlanan numuneler hazırlanan numunelerden daha düşük temas açlarına sahip bulunmuştu. Hazırlanan numunelerin ve tavlanan numunelerin ıslanabilirliği değerlendirildiğinde aydınlatma süresinin artması sonucunda hidrofobikten daha hidrofilğe değişmiştir. Bu sonuçlar, kendi kendini temizleyen yüzeyler için oldukça dikkat çekicidir [13].

Lin ve arkadaşlarının, TiN_xO_y filmlerini, güç yoğunluğu ve alttaş öngeriliminin değişen parametreler olduğu reaktif radyo frekansı (RF) magnetron püskürtme sistemi ile polietilen tereftalat (PET) alttaşlar üzerine biriktirdikleri çalışmalarında, su buharı ve oksijen iletim oranları sırasıyla kaplanmamış PET alttaşın yaklaşık 6 ve 47 katı daha düşük olan $0,98 \text{ g/m}^2\text{-gün-atm}$ ve $0,60 \text{ cm}^3/\text{m}^2\text{-gün-atm}$ kadar düşük değerlere ulaştığını gözlemlemişlerdir. Bu iletim oranları DLC, karbon bazlı ve Al_2O_3 bariyer filmlerinin oranlarıyla karşılaştırılabilir olmasından dolayı, TiN_xO_y filmleri PET alttaş için gaz geçirgenlik bariyeri olarak kullanılmak üzere potansiyel adaylardır [14].

$TiON$ kaplamaların biyouyumluluğu hakkında yapılan birkaç çalışma değerlendirildiğinde; Subramanian ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, TiN , $TiON$ ve $TiAlN$ olmak üzere üç titanyum nitrür kaplamanın performansını biyomedikal uygulamalar için değerlendirmişlerdir. Yüzey özelliklerini, simüle edilmiş vücut sıvısında elektrokimyasal korozyon testi ve sitotoksosite açısından incelemişlerdir. TiN , $TiON$ ve $TiAlN$ katmanları oluşturulurken, Ti , $Ti-Al$ hedefleri ve $Ar-N_2$ karışımı deşarj gazı kombinasyonu ile DC reaktif magnetron püskürtme yöntemiyle ticari saflıkta Ti alttaşları üzerine biriktirmişlerdir [6].

Rtimi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, $Ar/N_2/O_2$ atmosferinde DC reaktif magnetron püskürtme yöntemi ve darbeli magnetron püskürtme (DCP) yöntemi ile polyester üzerine biriktirilen $TiON$ ve $TiON-Ag$ kaplamalarındaki *Escherichia coli* inaktivasyon kinetiğinin ayrıntılarını bildirmişlerdir. $TiON$ kullanımı, Ag 'nin sızmasını önleyen bakteriyel inaktivasyona yol açmaktadır sonucuna ulaşmışlardır [15].

Duta ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, anormal magnetron deşarjının reaktif atmosferinde 1:2, 1:5 ve 1:10 olmak üzere farklı $O_2:N_2$ oranında üretilen TiO_xN_y filmle kapladıkları paslanmaz çelikten yapılmış, özelliklerinin iyileştirildiği yeni bir stent üretmeyi

hedeflemişlerdir. Argon gazını, plazma oluşturan bir gaz olarak kullanmışlardır. Yapay bir implantın canlı doku ile temas ettirilme sürecinde dikkat edilmesi gereken önemli bir husus, implantın vücut sıvıları ve proteinlerin yanı sıra amino asitlerle tepkimeye girme şeklidir çünkü adsorpsiyon meydana gelebilmektedir. Bu yüzden, üretilen kaplamaların proteinin yüzeyine yapışmasına izin verip vermediğini test etmek amacıyla, stentleri insan kanında bulunan başlıca protein durumundaki albümin içeren kanın pH'ı (7,4) olan simüle edilmiş vücut sıvısına, 36,5°C normal vücut sıcaklığında 1, 3, 7, 14 ve 28 gün daldırmışlardır [16].

TiON kaplamaların aşınma ve korozyon direnci hakkında yapılan birkaç çalışma aşağıda verilmiştir:

Braic ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, rf darbeleri lazer biriktirme ve reaktif darbeleri magnetron püskürtme yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle TiN_xO_y filmlerini biriktirmişlerdir. Filmin özellikleri üzerinde O_2 ve N_2 reaktif gazların farklı akış hızı oranlarının etkisini karşılaştırmışlardır. XRD, XPS ve AFM gibi karakterizasyon sistemleri ile filmin analizleri yapılırken, Vickers mikro sertliği ve yapışma (çizilme testleri) gibi mekanik özelliklerini de incelemişlerdir [17].

Vaz ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 300 °C'lik sabit sıcaklıkta, cam, silikon ve çelik altaşlar üzerine rf reaktif magnetron püskürtme sistemiyle TiN_xO_y filmleri biriktirmişlerdir. Elde edilen filmler, altaş bias voltajı ve reaktif gazların akış hızı (N_2/O_2 karışımı) gibi işlem parametrelerinin değişimi altında saf Ti hedefinden gerçekleştirilmiştir. Film renkleri, düşük oksijen içeriğinden dolayı parlak altın tipinden (TiN filmlerinin davranışı) daha yüksek içeriği için koyu maviye kadar değişmiştir [18].

Braic ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, TiO_xN_y kaplamalarını iyon difüzyon bariyer katmanları olarak kullanımı amacıyla olası adaylar olarak araştırmışlardır. Kaplamaların element ve faz kompozisyonu, sertliği, dokusu, yapışması ve korozyon direnci özellikleri açısından analiz etmişlerdir. Kaplanamayan ve kaplanan numunelerin Ringer çözeltisindeki iyon salınımını da belirlemişlerdir. Film özelliklerinin O_2/N_2 oranına önemli ölçüde bağlı olduğunu bulmuşlardır. Kaplamaların korozyon korumasını arttırdığını bulmalarının yanı sıra kaplanmayan numunelerin iyon salınımını azalttığını kanıtlamışlardır [19].

TiON kaplamaların fotokatalitik kaplamalar hakkında yapılan birkaç çalışma aşağıda verilmiştir:

Metal oksinitrür fotokatalizörleri, gözlemlenen küçük bant aralıklarının görünür aralıkta aktiviteye yol açmasından dolayı fotokatalitik su ayrıştırma alanında dikkat çekmektedir. Titanyum, niyobyum, galyum, tantal ve zirkonyum, görünür ışıkla yönlendirilen fotoreaksiyonlarda umut vadeden önemli fotokatalizörler oluşturur. Perovskit yapıların yanı sıra, görünür ışık altında aktif olan çift kompleksli perovskit oksinitrürlerin geliştirilmesi de incelenmiştir. Ahmed ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, hidrojen üretmek amacıyla su ayrıştırıcı fotokatalizörlerin geliştirilmesine ilişkin genel bir bakış sunmuşlardır ve oksinitrür fotokatalizörlerinde görünür ışık kaynaklı genel su ayrıştırmasındaki gelişmelere odaklanarak mevcut çalışma durumunu özetlemişlerdir [20].

Asahi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Güneş ışınımının ya da iç aydınlatmanın verimli bir şekilde kullanılması amacıyla, görünür ışık altında yüksek reaktiviteye sahip bir fotokatalizör aramışlardır. $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ filmleri ve tozları, görünür ışıkta (dalga boyu < 500 nanometre) TiO_2 üzerinde, metilen mavisi ve gaz halindeki asetaldehitin fotodegradasyonları ve film yüzeyinin hidrofilitesi gibi optik emilim ve fotokatalitik aktivitede bir gelişme olduğunu ortaya koymuştur. TiO_2 'nin ikame bölgelerine eklenen azot, ilk prensip hesaplamaları ve x-ışını fotoemisyon spektroskopisi ile değerlendirildiğinde, bant aralığının daraltılması ve fotokatalitik aktivite için vazgeçilmez olduğunu kanıtlamıştır [21].

TiON kaplamaların nanofotonik için plazmonik malzeme hakkında yapılan bir çalışma: Braic ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, TiO_xN_y ince filmlerini reaktif magnetron püskürtme kullanılarak üretmişlerdir. Büyüme oluşum mekanizması açıklanmış ve optik özelliklerini sunmuşlardır. Arka plan vakumunda kalan oksijen seviyesi 5 nTorr ile 20 nTorr arasında olduğunda büyütülen filmler, sırasıyla 700–850 ve 1100–1350 nm spektral aralıklarında ayarlanabilen ENZ1 ve ENZ2 dalga boylarıyla çift epsilon-neredeyse-Sıfır (2-ENZ) davranışı sergiler sonucuna ulaşmışlardır [22].

TiON kaplamaların güneş seçici soğurucu hakkında yapılan bir çalışma aşağıda verilmiştir:

El-Mahallawi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 400 °C'de havada ve vakumda tavllanmış

ve tavlannmamış TiN ve aynı saf Ti hedef, Ar gazı akış hızı, azot akış hızları ve paslanmaz çelik alttaşlar üzerinde kaplama süresi kullanılarak RF magnetron püskürtme yöntemi ile biriktirilen TiN_xO_y ince filmleri arasında bir karşılaştırma yapmışlardır. TiN_xO_y ince filmi durumunda, ek olarak oksijen pompalanmıştır. Spektrofotometre ve FTIR, SEM, AFM ve XRD analizlerini yapmışlardır. Sonuç olarak, her iki ince filmin de fazlarda, yapıda ve mikro yapıda bazı benzerlikler ve optik absorbans farklılıkları ile metal benzeri davranışa sahip olduğunu göstermiştir. TiN'in (vakum tavlamadan sonra) ve TiN_xO_y 'un absorbansının, kararsız bir profile sahip görünür ışık aralığında yakın absorbans yüzdelere sahip olduğu, hava tavlamadan sonra ise TiN'in optik absorbansının TiN_xO_y 'unkini aştığını göstermiştir ve tavlannmış TiN ince filmlerini, TiN_xO_y 'a alternatif olarak yüksek sıcaklık uygulamalarında aday bir güneş seçici absorban olarak tanıtmaktadır [23].



3. MEDİKAL ALANDA TiO, TiN ve TiO_xN_y KULLANIMI

Medikal alanda TiN ile ilgili yapılan literatürdeki çeşitli çalışmalar irdelendiğinde;

1. Chung ve arkadaşları [24] TiN bazlı kaplamalar sayesinde, temel malzemenin biyouyumluluk özelliğinin ve elektrokimyasal davranışlarının büyük oranda iyileştirildiğini,
2. Mitamura ve arkadaşları [25] kan uyumluluğu açısından düşük sıcaklık değerindeki izotropik pirolitik karbona benzer şekilde TiN filmlerinde iyi davranış sergilediğini ve TiN ile kaplanan titanyumdan oluşan kalp kapak kafeslerinin dayanıklılığının yedi kat daha arttığını,
3. Dion ve diğerleri [26] sol karıncık destek cihazlarında titanyum nitrür malzemesinden faydalandığını,
4. Scarano ve diğerleri [27] ve Koerner ve arkadaşları [28] bakteriyel yapışmanın TiN yüzeylerinde azalmakta olduğunu,
5. Coll ve Jacquet [29] TiN ile kaplanan imlant yüzeylerinin aşınma oranının büyük ölçüde azalmakta olduğunu gözlemlemişlerdir [6].

Ayrıca, stent malzemesi olarak kullanımı literatürde mevcut olan oksit, nitrür ve oksinitrürlü yapılarla ilgili çalışmalara bakacak olursak; Co-Cr altaşına TiN filmin endotel uyumluluğu ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini Pham ve arkadaşları [30] bildirmişlerdir. Leng ve diğerleri [31] filtreli katodik vakum ark tekniği ile 316L paslanmaz çelik levha ve çıplak metal stentler üzerine film olarak Ti-O büyütürük, bu filmle kaplanmış stent malzemelerinin yapışma, yorulma davranışı ve bununla birlikte korozyon direnci davranışları üzerine araştırma yapmışlardır. Hou ve diğerleri [32] magnetron püskürtme yöntemiyle MgZn alaşımı yüzeyine üretilen titanyum oksit kaplamanın biyouyumluluk özelliklerini ve korozyon davranışını değerlendirmişler ve sonucunda TiO₂ kaplı numunelerin kaplanmamış Mg alaşımlarına göre, anti-trombosit yapışma yeteneğinin daha iyi ve hemoliz oranının daha az olduğunu göstermenin yanı sıra, MgZn alaşımının TiO₂ ile kaplı olması sitotoksikite davranışını daha düşük sergilerken yüzeye iyi tutunan endotel hücrelerinin davranışının iyi bir sito-uyumluluk göstergesi olduğunu yorumlamışlardır. İlaç salınımlı stent (DES) uygulamaları için, Huan ve diğerleri [33] polimer içermeyen bir ilaç taşıyıcısı üretmek amacıyla 316L paslanmaz çelik altaş yüzeyinde Ti magnetron püskürtme yöntemiyle plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) işlemlerini birleştirerek gözenekli bir oksit katmanı oluşturmuşlardır. Üretilen tabakaların elementel bileşimlerini, morfolojisini, yüzey serbest

enerjisini ve ıslanabilirliğini araştırmışlardır. Sonuçta, var olan oksit tabakası DES uygulamaları için ilaç taşıyıcısı olarak kullanım potansiyeline sahipken bu durumda polimer içeren taşıyıcı sistemlerle ilgili istenmeyen durumların önlenebileceği sonucuna varılmıştır. Reaktif magnetron püskürtme yöntemiyle 316LSS düz ve stent numuneleri farklı oksijen/azot (O_2/N_2) gaz oranları seçilerek kaplandıktan sonra, bu gaz oranlarının titanyum oksinitrür filmi ile üzerine kaplandığı malzeme arasındaki yapışma, proteinlerin emilebilme kabiliyeti, yüzey morfolojisinin yanı sıra SBF olarak kısaltılan simüle edilmiş bir vücut sıvısı olarak adlandırılan çözeltiden tuz kristalizasyonu üzerindeki etkisini Beshchasna ve diğerleri [12] çalışmışlardır.

TiO_2 yüzeyleri biyomedikal davranışları açısından irdelendiğinde, kan uyumluluğu özelliklerinden ve mükemmel biyokimyasal stabiliteyi nedeniyle polimer matrislere alternatif olarak dikkat çekecek şekilde gösterilmesinden dolayı, TiO_2 katmanının, metalik stenti ilaç elüsyonu tamamlanmasının sonrasında damar duvarıyla doğrudan temasını engelleyebildiği tahmin edilmektedir [33]. Restenoz, kalıcı yeniden endotelizasyon ve inflamasyon vb. problemlerin üstesinden gelinebilmesi için stentler emilebilir Mg alaşımlarından yapılabilir. Fakat, Mg alaşımlarının temel dezavantajı, fizyolojik ortamda hızlı ve homojen olmayan korozyon davranışı olup, bu malzemenin kullanıldığı implantların doku tamamen iyileşme aşamasını tamamlamadan mekanik bütünlüklerini kaybetme sorunuyla karşılaşmaktadır. Çözüm olarak ise, korozyon koruyucu tabakalarla birlikte, Mg alttaşı üzerine filmlerin elde edilmesi ve bu malzemelerin mekanik stabilitesinin sağlanmasının yanı sıra biyoyumluluğunun geliştirilmesi hedefiyle yüzey modifikasyonlarının yaygın olarak gerçekleştirilmesi gerektiğidir [32]. TiO katmanı, bozulan damar yapısının yeniden endotelizasyonunu hızlandırarak, kanın pıhtılaşmasını engellemesiyle birlikte, geç ya da çok geç stent trombozunu azaltmasıyla dikkat çekmektedir [31]. Çözeltilere toksik iyonlar salmamasıyla bilinen TiO_2 korozyona da uğramaz. Rutil ve anataz fazının sergilemekte olduğu davranışlardan termal kararlılık, son derece kritik önem arz etmektedir. Çünkü, medikal sistemlerin termal ve buhar bazlı sterilizasyonu konusunun ince filmlerde termal strese neden olduğu bilinmektedir. Endotelial fonksiyonların doğal bir düzenleyicisi konumunda bulunan nitrik oksit (NO), hücresel membrandan kolaylıkla geçebilmektedir. Ayrıca, lökositlerin yani beyaz kan hücrelerinin endotele yapışmasına engel olmaktadır. Bununla birlikte, trombosit yapışmasını ve aktivasyonunu geliştirmenin yanı sıra, neointimal hiperplaziyi, proliferasyonu ve vasküler düz kas hücreleri (VSCM) nin migrasyonunu indüklemektedir. Yara iyileşmesini etkilemesiyle bilinen, NO'nun salınımı

engellendiğinde yara iyileşmesi bozulmasından dolayı, stent implantasyon işlemlerinin sebep olduğu kardiyovasküler yaralanmaların tedavisinde lokal NO düzeyinin artırılması dikkat çekici bir stratejidir. Stentleme işleminin vasküler damarın endotel tabakasına zarar vermesi NO salınımını azaltan sebeplerden biridir. Kontrollü bir lokal ve bölgeye özgü NO salınımını tetiklemek amacıyla, NO salgılayan matrislerin, bandajların, parçacıkların ve katalizörlerin üretimi önerilmektedir [34].

TiN_xO_y biyolojik olarak inert bariyer görevi görmektedir. Buradaki inert kavramı, malzemenin dokuda hiçbir değişikliğe sebep olmadan malzemenin doku ile bir arada bulunması anlamında kullanılmaktadır. Koroner restenoza sebep olan aşırı duyarlılık reaksiyonları ve inflamatuvarı, kobalt, krom ve nikel metal iyonlarının, krom-kobalt alaşım (veya çelik) alttaştan salınımını azaltması sayesinde, en aza seviyeye indirmektedir [35]. TiO_xN_y filmleri irdelendiğinde; yapısındaki titanyum, mükemmel korozyon direncine sahip olmasıyla birlikte, hem biyouyumluluğu artırır hem de inerttir. Stent uyumluluğunu canlı hücreler ve kan ile iyileştiren titanyum oksittir. Fibrinojen bağlanmasını ve trombosit yapışmasını ise, yapıdaki azot azaltmaktadır [12]. Oksinitrür Ti-O-N, metalik oksitlerin ve nitrürlerin özelliklerinin birleşimiyle (kimyasal kararlılık, renk, optik özellikler, sertlik, aşınma direnci) TiN'e bir alternatif olmuştur [7].

Kardiyovasküler stent uygulamaları için bütün inorganik malzemeler arasında titanyum oksit bazlı katmanlar en dikkat çekici kaplamalardır. İyileşme sürecine mani olan ilaç ve polimer içermeyen biyoaktif stent (BAS) terimi, nitrojen katkılı titanyum oksit (TiO_xN_y) kaplamalarla alakalıdır [36].

İlk olarak Hexacath (Paris, Fransa) tarafından geliştirilen fikir daha sonra akut miyokard enfarktüsü 425 hastada biyoaktif stent (BAS) ile paklitaksel kaplı stentler (PES) karşılaştırılmış ve yapılan testlerin sonuçları [37] da sunulup genelleştirilmiştir. Titanyumun nitrojen-oksijen karışımı atmosferde plazma ortamında güçlendirilmiş buhar birikimi yöntemiyle kaplanmış paslanmaz çelik biyoaktif stent Titan2 (Hexacath, Paris, Fransa), iltihabı azaltabilir, trombosit agregasyonunu önleyebilir, fibrin birikimini en aza indirebilir ve iyileşmeyi teşvik edebilir. Yapılan klinik deneylerde TiO_xN_y ve TITAX-AMI'nin stent içi restenozu (ISR) azaltmada başarılı ve güvenli olduğu kanıtlanmış olup, klinik sonuçlar DES (TAXUS-Liberte Stent) ile karşılaştırılabilir [36].

Stent çeşitlerinden, BMS'lerin stent içi restenozunun yüksek insidansından ve DES'lerin implantasyonunu takiben yaşamı tehdit eden geç tromboz riski taşıması yüzünden, titanyum oksinitrür kaplamalara gereksinim duyulmuştur. Titanyum oksinitrür kaplamalı bu stentler, biyolojik olarak aktif stentlerin yeni neslidir ve BAS olarak kısaltılmaktadır. Böyle bir TiNOX stent olan Titan-2® biyoaktif stent (Hexacath, Fransa), dünya çapında 5000'den fazla ünite ile Avrupa, Asya'nın yanı sıra Kuzey, Orta ve Güney Amerika'da klinik kullanım için onaylanmıştır. 2005 yılında bir domuz modelinde titanyum oksinitrür kaplı stentin yapılan prelinik bir incelemesi sonucuna göre neointimal hiperplazinin %50 oranında azaltıldığı ve aynı tasarımdaki titanyum oksinitrür kaplanmamış 316L paslanmaz çelik stent ile karşılaştırılması sonucunda fibrinojen bağlanması ve trombosit yapışmasının büyük ölçüde azaldığı görülmüştür [27].

Bozulmuş yeniden endotelizasyonla ilişkili sitotoksik ilaçlar ve polimer kaplamalardan arı olması nedeniyle TiNOX stentleri mevcut ilaç kaplı stentlerle uzun süreli ikili antitrombosit tedavisine ihtiyaç duymaz. Özellikle, uzun süreli ikili antiplatelet tedavisi gerektiren ve bu tedaviye yanıt vermeyen hastalarda, titanyum oksinitrür kaplı bu stentler, koroner açıklığı korumanın Karjalainen ve ark. [38] daha güvenli ve daha az maliyetli bir yol haline getirmektedir. Biyolojik olarak inert bariyer görevi gören TiN_xO_y , metal iyonlarının (krom, kobalt, nikel) çelikten (ya da kobalt-krom alaşımı) alttaştan salınımını azaltarak koroner restenoza neden olan aşırı duyarlılık reaksiyonları ve inflamatuvarı en aza indirir [35].

Piyasada bulunan stentler arasında, kan pıhtılaşması ve koroner damarların yeniden daraltılması riski, titanyum oksinitrürlerle kaplanmış ürünlerde en düşüktür, üretilebilirlik-kalite-fiyat oranı çok umut vericidir. Titanyum, paslanmaz çelik dahil diğer metallere kıyasla inertliği ve yüksek biyouyumluluk özelliklerinden dolayı tıbbi cihazlar için yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. TiO_xN_y ile kaplı stentlerin trombosit yapışmasını ve fibrinojen bağlanmasını azaltmasının yanı sıra kitle kaybı, restenoz ve hedef vaskülarizasyonda daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu kaplamaların çıplak metal stentlerin birtakım dezavantajlarını büyük ölçüde azaltan iyi bir seçenek olduğu bildirilmektedir. Ayrıca, TiO_xN_y kaplamasının içeriği değerlendirilirse; titanyum biyouyumluluğu iyileştirir, mükemmel korozyon direncine sahip olmasıyla birlikte, inerttir; canlı hücreler ve kan ile stent uyumluluğunu yapıdaki, titanyum oksit iyileştirir; buradaki azot ise, fibrinojen bağlanmasını ve trombosit yapışmasını azaltır. TiO_xN_y kaplama nikel, krom, molibden ya da diğer metallerin paslanmaz çelik yüzeyden göçünü önler ayrıca, iltihaplanma ve toksisiteyi azaltır. Daha ince TiO_xN_y

bazlı kaplamalar için mekanik bir problem vardır. Daha kalınlar filmler daha biyoyoumludur, ancak alttaş üzerine daha kötü yapışmaları kaplamada hatalara yol açar ve hem kan hem de doku uyumunu bozar [12].

Windecker ve arkadaşları [39], iki TiNOX kaplamayı (farklı malzeme özelliklerine sahip) incelemişlerdir. TiNOX 1 ($6 \times 10^3 \mu\Omega \cdot m$ öz direnç) seramik ve TiNOX 2 ($1 \times 10^2 \mu\Omega \cdot m$ öz direnç) metalik özellikleriyle karakterize edildi. In vitro deneyler, insan plazması ile 48 saatlik inkübasyondan sonra TiNOX 1 için başlangıçta ve hem TiNOX 1 hem de TiNOX 2 için trombosit yapışmasının azaldığını göstermiştir. Buna ek olarak, hem TiNOX 1 hem de 2 için fibrinojen bağlanması azalmıştır oysa ki zayıflama TiNOX 2 için büyük ölçüde daha güçlüydü. Bununla beraber, TiNOX 1 ve 2 için antiproliferatif etkinin benzer olması, elektrokimyasal özelliklerin, fibrinojen bağlanması ve trombosit adezyonunda gözlenen farklılıklarından öte neointimal proliferasyonun zayıflaması açısından daha önemli olduğunu düşündürdü [39].

Canlı dokuda farklı seviyelerde oksidasyon uygulayan çeşitli metallere üretilen stentlerin korozyon süreci hücre toksisitesinden sorumlu olup proteini, trombosit yapışmasını ve fibroblast büyümesini uyarır. Metalik implantlar canlı doku ile

1. Redoks reaksiyonu (elektron değişimi)
 2. Hidroliz (proton değişimi)
 3. Metal iyonu-organik molekül bağlanması (kompleks oluşumu)
- olmak üzere 3 şekilde etkileşime girebilirler.

Paslanmaz çeliğin işlevselliğine, 3 reaksiyonun hepsini indükleyen nikel bileşeni hakim iken, titanyum ile hiçbirini gözlenmez. Paslanmaz çelik stentlerin kaplanması için elverişli titanyum alaşımı titanyum nitrür oksit (TiNOX) olup Windecker ve ark. [39] bu çalışmada trombosit ve fibrinojen bağlanması azaltılmış iki çeşit TiNOX kaplama seçilmiştir. Hipotez, TiNOX'un fibrinojen bağlanmasını ve trombosit azaltarak, neointimal hiperplaziyi azaltarak stent yüzeyini biyolojik olarak inert hale getirmesiydi [39].



4. MATERYAL VE METOT

4.1. Püskürtme Tekniği

Püskürtme biriktirme yöntemi, yüksek vakumlu ortamlarda plazmanın yüksek enerjili Ar^+ iyonlarının çarpışmasıyla, (yüksek saflıkta) hedeflerden (püskürtme tekniğinde target olarak adlandırılan) adatomların fırlatılmasıyla birlikte, ince filmler oluşturmak amacıyla alttaş üzerine yoğunlaşmayı kapsayan metoda denir. Bileşik filmlerin, ($Ar+N_2/O_2$) gibi bir inert gazla birlikte bir reaktif gazın (tipik olarak oksijen veya nitrojen) dahil edilmesiyle biriktirilmesine imkan tanıyan işlem ise reaktif püskürtmedir. Püskürtülen atomların, alttaş üzerine birikmeden önce plazmadaki reaktif iyonik türlerle yerinde kimyasal reaksiyona girmektedir. Püskürtme metodunda yer alan çeşitli biriktirme parametrelerine değinirsek, inert/reaktif gaz karışımının bileşimi, püskürtme gazı basıncı, hedef güç, negatif alttaş bias voltajı ve alttaş sıcaklığı, vb. genellikle büyütülen nanokompozit filmlerin bileşimini, büyüme hızını ve mikro yapısının değiştirilmesi amacıyla çeşitlidir [40].

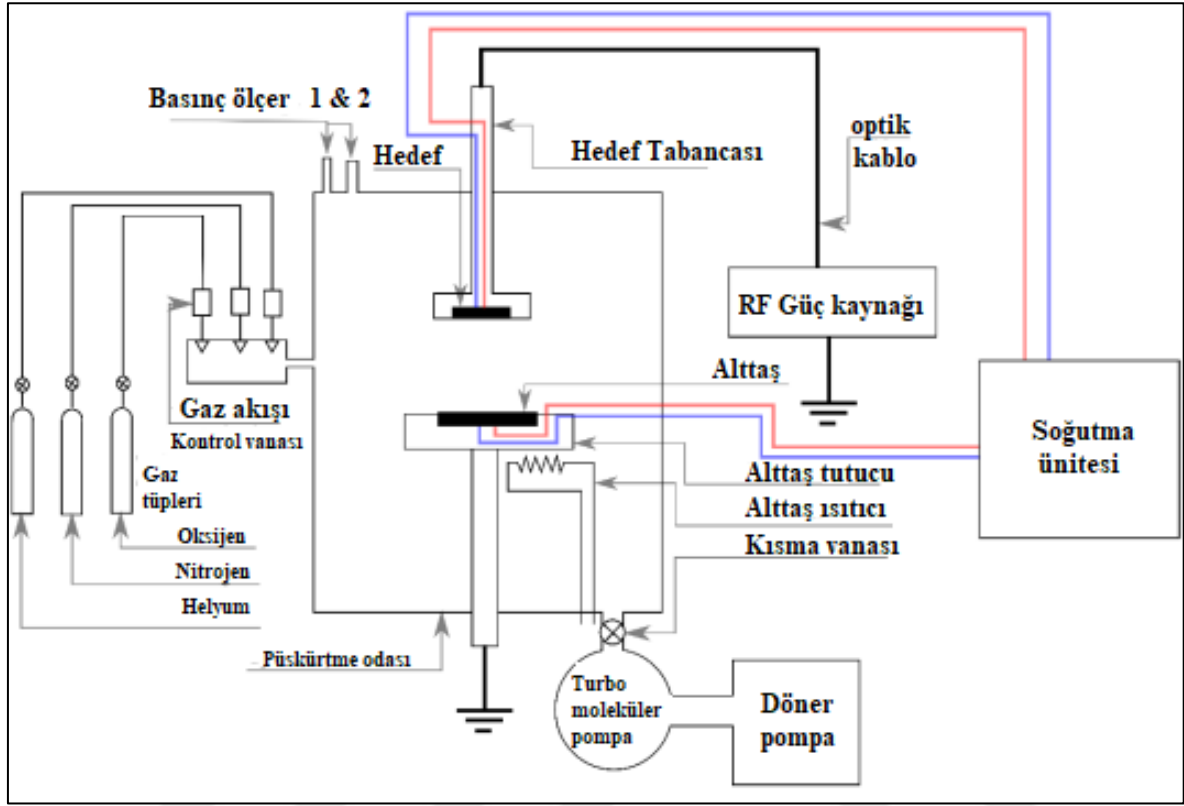
Püskürtme Metodunun Avantajları:

- ✓ İnce filmlerin element, alaşım ve bununla birlikte, bileşik kullanılarak oluşturulabilmesi
- ✓ Hedef malzemelerin uzun ömürlü ve beklenen şekilde olması
- ✓ Kaplamanın reaktif gaz varlığında yapılabilmesi
- ✓ Alttaş malzeme yüzeyinin temizliğinin rahat yapılabilmesi
- ✓ Kaplamaların yüzeye iyi yapışma özelliği göstermesi
- ✓ Film yapısında partikül gözlenme olasılığının düşük oranda olması [41]

Püskürtme Metodunun Dezavantajları:

- ✓ Kullanılacak hedef malzemelerin yanı sıra metodun pahalı olması
- ✓ Belli koşullarda radyasyonun ve bombardımanın film ayrışmasına sebebiyet vermesi
- ✓ Püskürtmede buharlaştırmaya kıyasla enerji tüketiminin daha fazla, biriktirme hızlarının daha düşük olması
- ✓ Homojen özelliklerle birlikte kaplama kalınlığının homojen olarak elde edilmesi konusunda sistem içerisinde, biriktirme akısının her yerde aynı olmaması nedeniyle problemlerin yaşanması
- ✓ Hedef üzerine aktarılan enerjinin bir kısmının ısı şeklinde kaybedilmesi [41]

Püskürtme sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir [42].

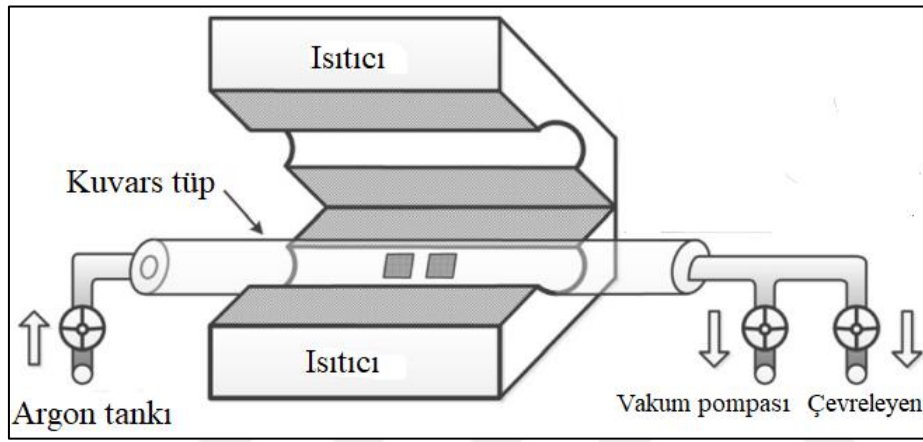


Şekil 4.1. Püskürtme sisteminin şematik diyagramı [42]

4.2. Difüzyon Fırını ile Tavlama

Elektrikli bir ısıtma cihazı olan tüp fırın, genellikle çevreleyen ısıtma elemanları aracılığıyla ısıtılan silindirik bir tüpe sahiptir. Tüp malzemeleri olarak alümina, erimiş kuvars ve Pyrex, tüp fırınlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşındırıcı malzemelerin söz konusu olduğu durumlarda molibden ya da tungsten tüpler kullanılmaktadır. Ortama ısı transferini en aza indirmek amacıyla dış mekanlarda izolasyon kullanılmaktadır. Prosese ya da gereksinimlere göre tek ya da birden fazla ısıtma bölgesine sahip olabilmektedir. Sıcaklık, bir termokupl ve kontrolör geri bildirim sistemi ile ölçülüp ve kontrol edilebilir. Borulu fırın kullanımının öncelikli sebebi, silindirik boruda tekdüzeliğin elde edilmesidir. Çoklu bölgelerin ayrı ayrı kontrol edildiği bir tüp fırın, tüm uzunluk boyunca daha iyi bir homojenliğe sahip olabilirken, çok bölgeli tüp fırın, iyi tanımlanmış bir sıcaklık gradyanı verebilir. Uygulama alanlarına bakıldığında, yaşlandırma, kaplama, kurutma, tavlama, sertleştirme, gaz giderme, kalsinasyon, lehimleme, sinterleme, temperleme vb. gibi birçok

işlemlerde kullanılır. İnorganik bileşiklerin saflaştırılmasını ve sentezini gerçekleştirmek için bir tüp fırının kullanılabilmesinin yanı sıra bazen organik sentez için de kullanılmaktadır. Sentez, bir ya da daha fazla ürün elde edilmesi amacıyla yapay olarak gerçekleştirilen bir kimyasal tepkimedir. Tüp fırın, organik ya da inorganik bileşiklerin ısı daha basit bir forma ısı kullanılarak parçalanması yani termal ayrışma için kullanılabilir. Termokupl kalibrasyonu için tüp fırınlar da kullanılabilmektedir [43]. Şekil 4.2’de argon taşması olan kuvars tüp fırınının şematik diyagramı verilmiştir [44].



Şekil 4.2. Argon taşması olan kuvars tüp fırınının şematik gösterimi [42]



5. KULLANILAN CİHAZLAR

5.1. UV-vis Spektroskopi

UV (morötesi), Vis (görünür) ve NIR (yakın kızılötesi) olmak üzere spektral bölgelerdeki fotonların spektroskopisini içeren bu sistemde, elektromanyetik spektrumun UV-Vis-NIR bölgelerindeki fotonların örnek üzerine gönderilmesiyle örnek içerisindeki moleküllerin elektronik geçişlere uğramasıyla, gelen fotonların bir bölümü soğurulmaya uğrarken, bir bölümü yansır ve bir bölümü de geçer. Uv-vis spektroskopi şekilde görüldüğü gibi ışık kaynağı, monokromatör, numune tutucu ve algılayıcı dedektör olmak üzere dört kısımdan oluşur. Bu sistem, örneğin ışığı soğurma (A), yansıtma (R) ya da geçirme (T) özelliklerinin analiz edilmesi amacıyla kullanılır. Gönderilen optik sinyalin dedektör aracılığıyla elektrik sinyaline çevrilerek bilgisayara aktarılmasıyla örneğin optik spektrumları elde edilir.

Uv-vis spektroskopisiyle elde edilen geçirgenlik spektrumu, Eş. 5.1'de verilen Beer-Lambert eşitliği ile bir ince film optik soğutma seçeneklerinin belirlenmesini sağlar.

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln(T) \quad (5.1)$$

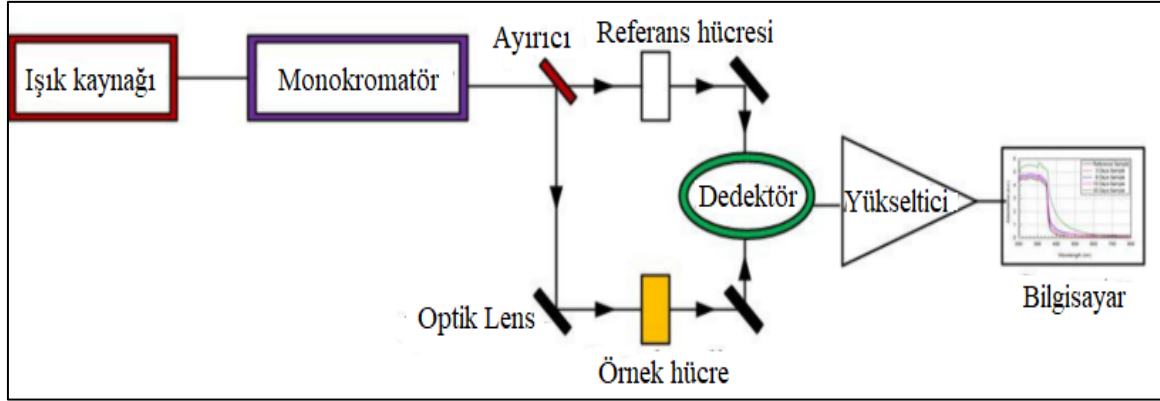
Burada T optik geçirgenlik, d ise filmin kalınlığıdır [45].

Yarıiletken ince filmlerin E_g (optik yasak enerji bant aralığı) ise, Eş. 5.2'de verilen Tauc formülünün kullanılmasıyla hesaplanır.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.2)$$

Burada, A bir sabit iken, $h\nu$ gelen fotonun enerjisidir [46].

Uv-vis spektroskopi sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Uv-vis spektroskopi sisteminin şematik diyagramı [47]

Bu tez kapsamında üretilen ince filmlerin optik özellikleri, Resim 5.1’de verilen ve Gazi-Fotonik’te bulunan Perkin Elmer Lambda 2S UV-Vis spektroskopi sistemi ile gerçekleştirildi. Bu sistemde 200-340 nm ve 340-1100 nm arasındaki dalga boylarını tarayan Döteryum ve Halojen olmak üzere iki tane lamba, Si dedektör ve iki ayrı numune tutucu bulunmaktadır.

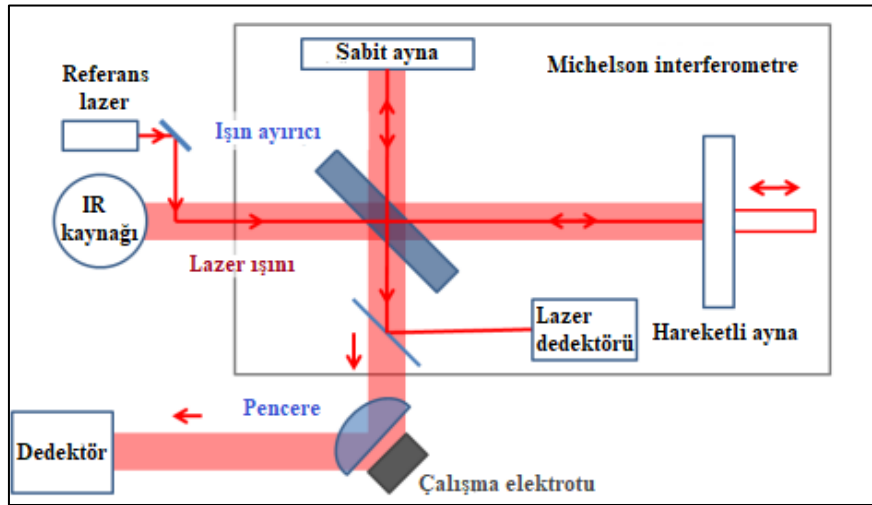


Resim 5.1. Perkin Elmer Lambda 2S marka Morötesi-görünür bölge spektroskopisi

5.2. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)

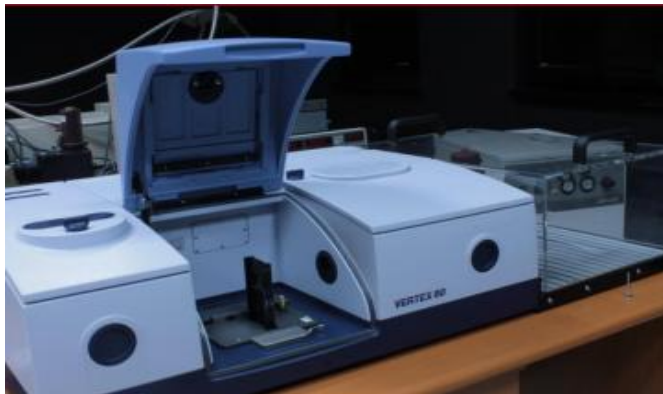
Kızılötesi spektroskopi (IRS), katı-gaz ve katı-sıvı arayüzlerinde absorbe edilmiş durumdaki moleküllerin incelenmesinde kullanılan son derece güçlü bir tekniktir. Yapısal ve analitik alanlarla ilgilenen kızılötesi radyasyon, 4000 ve 600 cm^{-1} arasındaki spektrum bölgesini kapsamaktadır. Bu, moleküllerin titreşim seviyeleri arasındaki ayrıma uymakta olan bir enerjidir. Elektrokimyacılar tarafından moleküler düzeyde elektrot-elektrolit arayüzünün

incelenmesinde yaygın olarak kullanılan IRS, gelen ışığın bir bölümünün arayüzde var olan moleküller tarafından soğurulmasını içermektedir. Fotonlar, bir molekülün ardışık titreşim seviyeleri arasındaki ayrıma karşılık gelen enerji ile eşleştiklerinde onunla etkileşim içinde olduğunda ışık soğurulabilmektedir. Bu durumda, absorpsiyonun meydana geldiği dalga boylarının yanı sıra absorbe edilen fotonların sayısının irdelenmesi, sırasıyla molekülün farklı titreşim modları ve analizi yapılan numunede bulunan moleküllerin sayısı ile ilgili fikir edinilmesini sağlar. FTIR sisteminin şematik diyagramı Şekil 5.2’de verilmiştir [48].



Şekil 5.2. FTIR spektrometresinin şematik gösterimi [48]

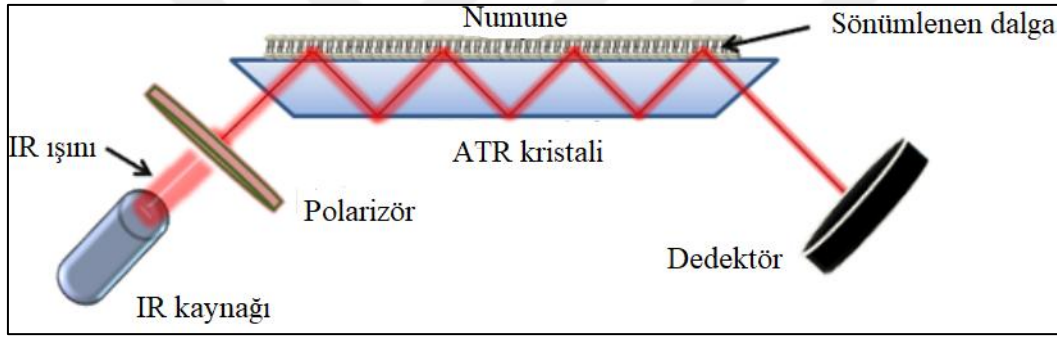
Bu tez çalışmasında kullanılan ve Resim 5.2’de verilen Gazi-FOTONİK’de bulunan Bruker Vertex 80 marka FTIR spektrometresinde HeNe lazer, hava soğutmalı yüksek enerjili DLaTGS dedektör, geniş bant MCT dedektör ve NIR bölgede çalışan bir InGaAs diyot dedektör bulunmaktadır.



Resim 5.2. FTIR cihazı (Bruker Vertex 80)

5.3. Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR)

Zayıflatılmış Toplam Yansıma FTIR (ATR-FTIR), kızılötesi ışın tarafından geçirildiğinde sönümlenen dalgayla sonuçlanan yamuk şeklinde kırılma indisi yüksek bir kristalin toplam iç yansıma özelliğinin kullanıldığı tekniktir. Gerçekleştirilmesi istenen deneyin türüyle ilişkili olarak genellikle kristal malzemeler Si, Ge, ZnS ya da KRS-5'tir. Kızılötesi ışının İç Yansıma Elemanı (IRE) toplam yansıması, gelen ışığın kritik açının üzerindeki eğiminden kaynaklanmasının yanı sıra malzemenin kırılma indeksine bağlıdır. Numunenin doğrudan kristal yüzeyine yerleştirilmesiyle 0,5 ila 2 μm arasında nüfuz eden sönümlenen dalgayı emebilir ve genellikle polarize ışık kullanılarak deneyler gerçekleştirilir. ATR-FTIR sisteminin şematik diyagramı Şekil 5.3'te gösterilmektedir.



Şekil 5.3. ATR-FTIR sisteminin şematik gösterimi. Üst kısmı numuneyle kaplanmış olan ATR kristalinden kızılötesi ışın geçer. Sönümlenen dalganın numunenin içine nüfuz etmesiyle birlikte numune tarafından emilir. Kutuplaştırıcı paralel ve dik polarize olay ışını üretir [49]

Bu tez kapsamında üretilen TiO , TiN ve TiO_xN_y ince filmlerin ATR-FTIR karakterizasyonu Gazi-Fotonik bünyesinde yapıldı.

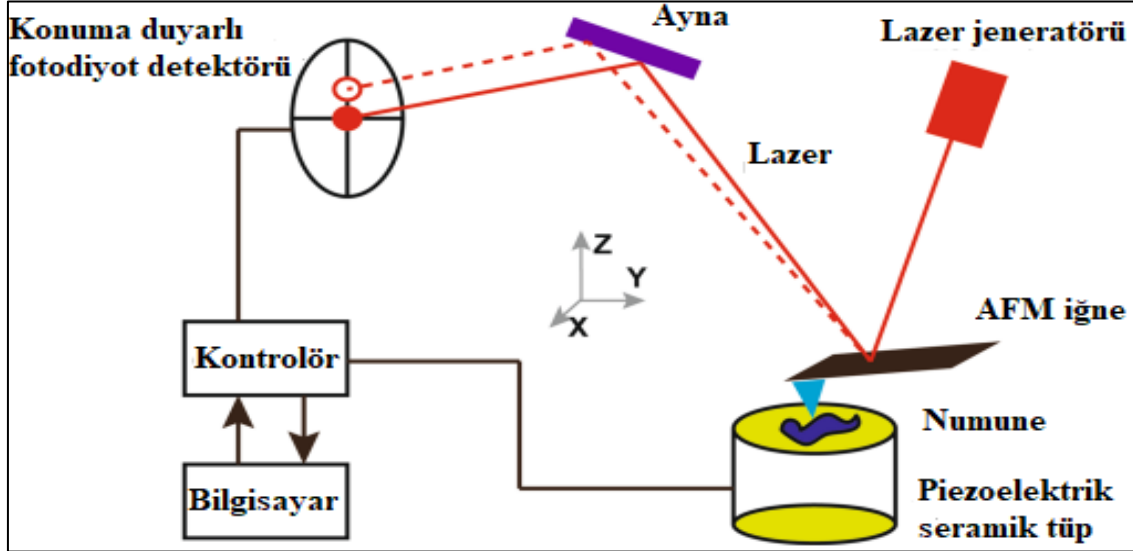
5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı tünelleme mikroskobu ile prob ucu profilometresinin prensiplerinin bir kombinasyonudur. İçerdiği prob yüzeye zarar vermez. Bu sistemle, küçük parçacıklar (tek atom kadar) üzerindeki ultra küçük kuvvetlerin ölçümü çeşitli yay türlerinin elastik deformasyonunu taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile izleyerek yapılmıştır. Bir kuvvet ölçüsü olarak yayların yer değiştirmesini kullanmak yaygın bir uygulama olmuştur ve önceki metotlar elektrostatik, manyetik alanlara, optik dalgalara

ve x ışınlarına dayanmaktadır. Değişken kapasitans kullanan cihazları inceleyen Jones, 10^{-4} Å'luk yer değiştirmelerin ölçülebileceğini bildirmiştir. SQUID'ler, manyetik alanların değişken endüktanslı cihazlarda atılmasını ölçen süper iletken elemanlardır. Yerçekimi gradiometrelerinde 10^{-6} Å'luk yer değiştirmeleri ölçmek için kullanılırlar. Tabor ve arkadaşları, van der Waals kuvvetleri ile ilgili yaptıkları çalışmalarında 1 Å'luk yer değiştirmeleri ölçmek amacıyla optik girişim yöntemlerini kullandılar. Deslattes, tek bir silikon kristalinden yapılmış olan bir x-ışını interferometresi ile nükleer çapın yaklaşık %1'i olan 10^{-6} Å'luk yer değiştirmeleri de ölçmüştür. STM'nin ultra küçük kütleye sahip manivela ışınının hareketini ölçmek için yeni bir sistem önerilmiş olup, bu ışını ölçülebilir mesafelerde (10^{-4} Å) hareket ettirmek amacıyla gerekli olan kuvvet 10^{-18} N kadar küçük değerlerde olabilir. Diğer yöntemlerde yer alan kütlelerin bu değere ulaşamayacak kadar büyük olmasından dolayı bu hassasiyet seviyesi, tek atomlar arasındaki atomlar arası kuvvetlerin rejimine açıkça nüfuz etmesiyle birlikte çeşitli uygulamalara kapı açmaktadır. AFM, bu hassasiyet seviyesinden faydalanmak için tasarlanmış bir araçtır. Atomik ölçekte iletkenlerin yanı sıra yalıtkanlarında araştırılmasında kullanılacak olup, her türlü kuvveti ölçebilecek (sadece atomlar arası kuvvetler değil, aynı zamanda elektromanyetik kuvvetler de) genel amaçlı bir cihaz olarak öngörülmüştür [50].

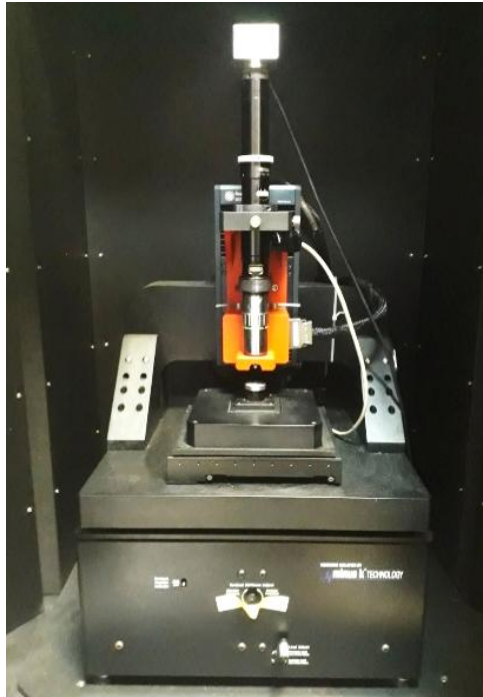
AFM sisteminin bileşenleri: iğneli bir mikro yay, bir mikro yay hareket algılama cihazı, bir geri besleme döngüsü (mikro yay hareketini izlemek için), bir piezoelektrik seramik tarama cihazı (numune taraması için) ve bilgisayar kontrollü bir görüntü alma, ekran ve işleme sistemi Şekil 5.4'te verilmiştir. AFM, numunenin yüzey yapısını ve özelliklerini, numune yüzeyi ile iğne ucu arasındaki çok zayıf atomlar arası etkileşimleri tespit ederek incelerken, çalışma prensibi ise, zayıf kuvvete karşı son derece hassas olan mikro yayın bir ucunu sabitlerken, iğnenin içerdiği yayın diğer ucunu numuneye yaklaştırmaktır. Bu bir kez gerçekleştiğinde, iğnenin uç atomu ile numune yüzeyinin atomları arasında itici ya da çekici olabilen çok zayıf bir kuvvet bulunur ve bu kuvvetin büyüklüğü, mikro yayın deformasyonunu ya da hareket durumunu değiştirir. Numunenin taranmasıyla sensörlerin kullanımı ile bu değişimler algılanmaktadır ve kuvvet dağılım bilgisinin elde edilmesiyle kullanıcının nanometre çözünürlüğe sahip yüzey yapı bilgisi alması sağlanır. AFM tarayıcısı X, Y ve Z yönlerinde hareket edebilmektedir. X ve Y yönlerinde kat etmiş olduğu mesafe tarayıcıya göre değişmekteyken, dikey Z yönü tipik olarak birkaç mikron ile sınırlı durumdadır. Bunun yanı sıra, piezoelektrik seramik tarama tüpünün Z-yönünde ve X-Y

düzlemindeki konumunun yeniden oluşturulmasıyla tarama alanı numunesinin morfolojisi elde edilebilmektedir [48].



Şekil 5.4. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik diyagramı [51]

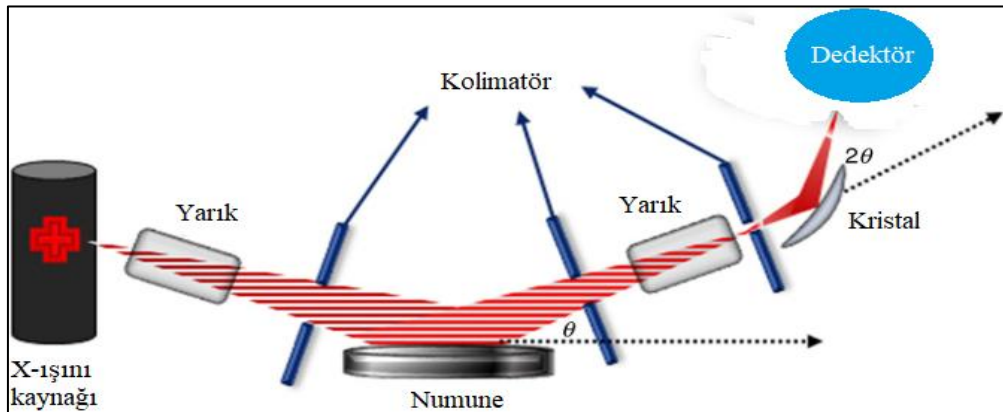
Bu tez çalışması kapsamında yapılan AFM analizleri, Gazi-Fotonik'te bulunan Nanomanyetik marka hpAFM sistemi ile yapıldı (Resim 5.3).



Resim 5.3. AFM cihazı (NanoMagnetics)

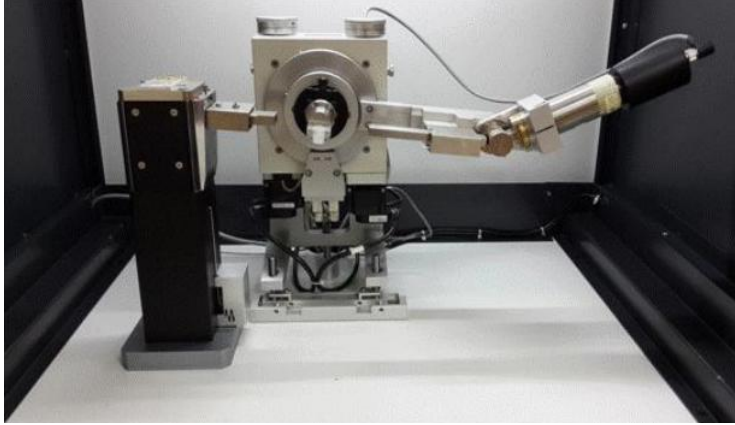
5.5. X-Işınları Kırınımı (XRD)

Tek kristalli ya da çok kristalli malzemelere bakmak için kullanılan XRD tekniğinin öncelikli uygulaması, bileşiklerin kırınım modellerine bağlı tanımlanması ve karakterizasyonudur. XRD'lerin büyük çoğunluğu, X-ışını kaynağının ve dedektörün örneğin aynı tarafında olduğu yansıma geometrisine dayalı olarak çalışır. X-ışınları, X-ışını tüpünden saçılarak örnek üzerinden dedektöre yansıtılır. Saçılan X-ışınlarının yapıcı bir şekilde birbirini etkilemesiyle bu girişime, örneklerin çeşitli özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Bragg Yasası kullanılarak bakılabilir. Ölçümler, Angstrom cinsinden yapılır, 1 Angstrom = 0,1 nm değerine karşılık gelir. Şekil 1'de görüldüğü gibi, temel olarak bu sistem bir kaynak, birincil optik, numune kısmı, ikincil optik ve dedektörden oluşur. Bu sistemden elde edilen çıktıya kırınım grafiği adı verilirken; burada y eksenini yoğunluk olarak sunulurken, x eksenini tarama açısının bir fonksiyonu olarak verilir. Kırınım grafiği irdelendiğinde, kristal yapı, niteliksel faz bilgisinin yanı sıra tepe konumlarından uzay grubu simetrisi hakkında bazı bilgiler elde edilir. Bununla birlikte, tepe yoğunlukları niceliksel faz fraksiyonlarını ve nokta simetrisini sunar. Pik şekilleri ve piklerin genişliği, istifleme hatalarını, kristalit boyutunu ve antifaz sınırlarını gösterir. X-ışını optiklerinin kullanıldığı X-ışını kırınımı, numune dokusunun değerlendirilmesi, ince film analizi, kristal fazın ve yapının incelenmesi ve numune gerilimi ve zorlanmasının araştırılması dahil çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. X-ışını kırınımı sisteminin şematik gösterimi Şekil 5.5'te görülmektedir [52].



Şekil 5.5. X-ışını kırınımı sisteminin şematik diyagramı [52]

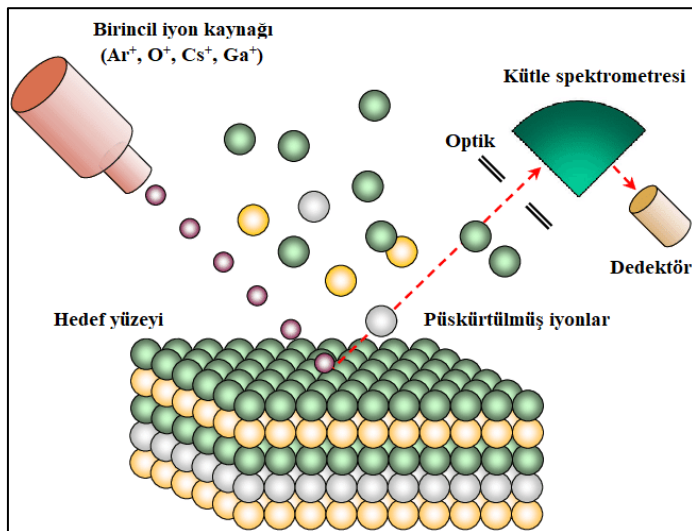
Bu tez çalışmasında üretilen TiO_xN_y ince filmlerin yapısal özelliklerinin irdelendiği, kaynağı $\text{CuK}\alpha_1$ (1,540 Å) olan ve Gazi-Fotonik'te bulunan XRD sistemi Resim 5.4'te görülmektedir.



Resim 5.4. APD 2000 PRO XRD sistemi

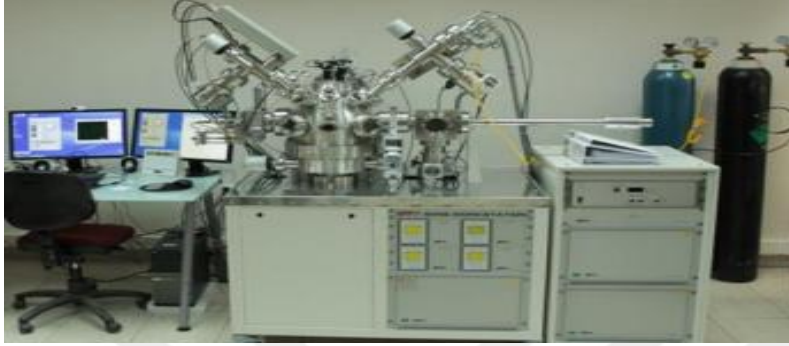
5.6. İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS)

İyonların yanı sıra fotonların ikincil emisyonu püskürtme işleminde iyon-yüzey etkileşimlerinde elastik olmayan bir olgu olup malzeme analizinde son derece önemli uygulamalara sahiptir. Bahsedilen olguya analitik olarak dayanan önemli metotlardan biri, püskürtülen türlerin iyonize fraksiyonunun (ikincil iyonlar olarak bilinmektedir) uygun toplama optikleriyle donatılmış olan bir kütle spektrometresi tarafından saptandığı SIMS olarak kısaltılan İkincil İyon Kütle Spektrometresi'dir. Şekil 5.6'da şematik diyagramı verilen teknikte, birincil ışın, malzemenin moleküler (atomik) katmanlarını, bombardıman iyonlarının kütlesi, yoğunluğu ve enerjisi ve malzemenin kendisinin kimyasal ve fiziksel özellikleri tarafından tayin edilen bir oranda kaldırır.



Şekil 5.6. SIMS tekniğinin şematik gösterimi [53]

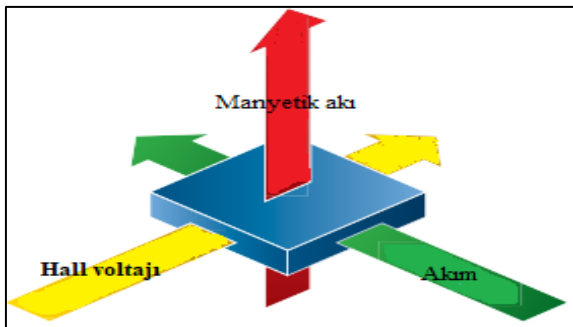
Bu tez çalışmasında çeşitli alttaşlar (SLG, i-Si ve 316LSS) üzerine eş-odaklı geometriye sahip püskürtme metoduyla biriktirilen TiO_xN_y ince filmlerin atomik türlerinin derinliğe bağlı dağılımlarının incelendiği Gazi-Fotonik'te bulunan SIMS cihazı Resim 5.5'te görülmektedir.



Resim 5.5. SIMS cihazı (Hiden Analytical marka)

5.7. Hall Etkisi Ölçüm Cihazı

Edwin Hall'un 1879 yılında keşfettiği ve malzeme karakterizasyonu için son derece önemli olan Hall etkisi ölçümlerinin temelinde, bir numuneden geçen bir manyetik alanın yanı sıra numunenin uzunluğu boyunca bir akımın kombinasyonu, hem akıma hem de manyetik alana dik bir elektrik akımı oluşturduğunda gözlemlenirken, bu da hem akıma hem de manyetik alana dik olan bir çapraz gerilim oluşturmaktadır. Bu durum, Şekil 5.7'de görülmektedir. Hall etkisi, elektromanyetik alanlardan kaynaklanan bir noktasal yük üzerindeki kuvvet anlamına gelen Lorentz kuvveti esasına dayanmaktadır. Hareket yönüne aynı zamanda uygulanan manyetik alanın yönüne bağlı olarak bir yük taşıyıcı üzerindeki kuvvetin yönünü, fizik derslerinden bilinen "sağ el kuralı" belirlememizi sağlar.



Şekil 5.7. Hall etkisinin gösterimi

Hall etkisi ölçüm sistemi birçok malzeme parametresini belirlemek amacıyla kullanılsa da en önemli parametre Hall voltajıdır (V_H). Hall voltajı ölçümünden, taşıyıcı yoğunluğu (n), taşıyıcı mobilitesi, öz direnç, manyetodirenç (R), Hall katsayısı (R_H) ve iletkenlik tipi (N ya da P) gibi diğer önemli parametrelerin tümü elde edilir.

$$I = \frac{V}{R} = \frac{V}{\frac{\rho L}{A}} = \frac{VA}{\rho L} = \frac{qn\mu VA}{L} \quad (5.3)$$

I = Akım (A)

V = Voltaj (V)

R = Numunenin direnci (Ω)

ρ = Numunenin öz direnci ($\Omega \cdot \text{cm}$)

L = Numune uzunluğu (cm)

A = Numunenin kesit alanı (cm^2)

Katkılı bir yarıiletken için:

$$\rho = \frac{1}{qn\mu} \quad (5.4)$$

q = Elektron yükü (C/cm^2)

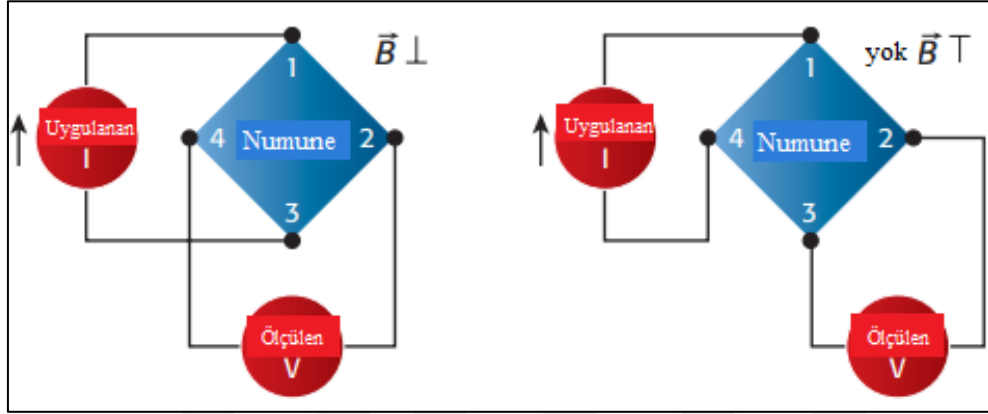
n = Taşıyıcı konsantrasyonu (cm^{-3})

μ = Taşıyıcı hareketliliği (cm^2/Vs)

Taşıyıcı mobilitesini belirlemek için uygulanan ilk aşama, hem numune boyunca bir akımı hem de numuneye dik bir manyetik alanı zorlayarak V_H 'yi ölçmektir. Akım akışının ve manyetik alanın kombinasyonu, çapraz bir akıma neden olmasıyla ortaya çıkan potansiyel cihaz boyunca ölçülür. Hem numune t 'nin (numune kalınlığı) hem de ρ 'nun (öz direnç) doğru ölçümleri de gereklidir. Direncin belirlenmesi ise, dört nokta prob ya da van der Pauw ölçüm tekniği ile belirlenebilmektedir. Hall mobilitesinin bu beş parametre ile (B , I , V_H , t ve ρ) hesaplanmasında kullanılan formül:

$$\mu_H = \frac{|V_H t|}{BI\rho} \quad (5.5)$$

Ölçülen van der Pauw öz direnci gibi Hall voltajları da tipik olarak oldukça küçüktür (milivolt ya da daha az). Bu formülü kullanırken doğru mobilite sonuçları elde edilmesi için doğru ölçüm ve ortalama alma yöntemleri kritik önem taşımaktadır. Hall etkisi gerilimi ve van der Pauw direnci ölçüm yapılandırmaları Şekil 5.8’de görülmektedir.



Şekil 5.8. Hall etkisi gerilimi ve van der Pauw direnci ölçüm yapılandırmaları [54]

Hassas ölçüm alabilen bir voltmetre ile (1 μ A-1 V), (10 μ A ile 100 mA arası) sabit akım kaynağının yanı sıra, (2 T’lık) bir elektromıknatıs ve numune sıcaklığının hassas bir biçimde ölçülmesini sağlayan sıcaklık kontrol ünitesinin bulunduğu Hall etkisi ölçüm cihazında (Lake Shore marka) 12-350 K sıcaklıkları arasında ölçüm yapılmasını sağlayan kryostat adı verilen kapalı devre Helyum soğutuculu bir sıcaklık ünitesi mevcut durumdadır.

Bu tez kapsamında üretilen ince filmlerin elektriksel özelliklerinin incelendiği Gazi-Fotonik’te bulunan Hall etkisi ölçüm sistemi Resim 5.6’da görülmektedir.



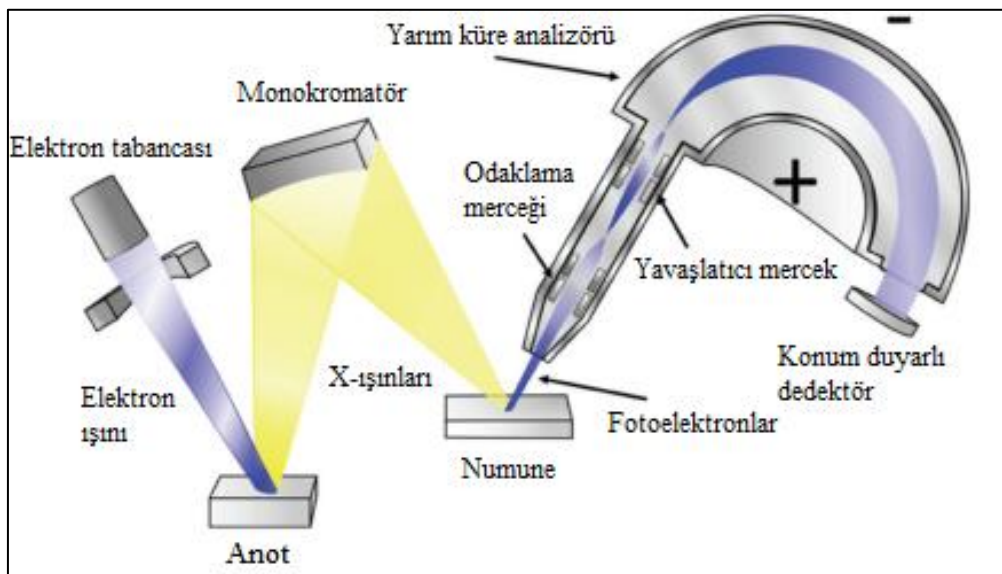
Resim 5.6. Hall etkisi ölçüm cihazı (Lake Shore)

5.8. X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)

Malzemenin yüzeyini araştırmak için kullandığı parçacık ya da ışına ve üretilen parçacıklara/türlere bağlı olarak bir yüzey analiz yöntemi karakterize edilebilir. X-ışınları içeri ve fotoelektronların dışarı çıktığı XPS in temeli aslında Einstein'ın açıkladığı ve kendisine Nobel Ödülü getiren klasik fotoelektron etkisidir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi, bir malzemenin atomlarından çekirdek elektronların fırlatılması anlamına gelmektedir. Bu fotoelektronların eşsiz bağlanma enerjileri vardır. Bu, elementin kimliğine, atıldıkları çekirdek seviyesinin yanı sıra atomun kimyasal ortamıyla ilişkili olarak onları çekirdekten uzaklaştırmak için ihtiyaç duyulan enerjidir. XPS'nin temel denklemi, teknik açıdan termodinamiğin birinci yasasının yeniden ifade edilmesidir bu da demek oluyor ki enerji korunur. Yani, Eş. 5.6'da görüldüğü üzere, gelen x-ışını fotonunun enerjisi, $E_{\text{bağlanma}}$ ve E_{kinetik} arasında paylaştırılır. Buradaki, $E_{\text{bağlanma}}$ fırlatılan elektronun bağlanma enerjisi iken, E_{kinetik} ardından gelen kinetik enerjisidir.

$$E_{\text{foton}} = E_{\text{bağlanma}} + E_{\text{kinetik}} \rightarrow (E_{\text{bağlanma}} = E_{\text{foton}} - E_{\text{kinetik}}) \quad (5.6)$$

XPS sisteminin şematik diyagramı Şekil 4.9'da görülmektedir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan XPS analizlerinde Gazi-Fotonik'te bulunan Resim 5.7'de gösterilen Omicron marka XPS sistemi kullanıldı.



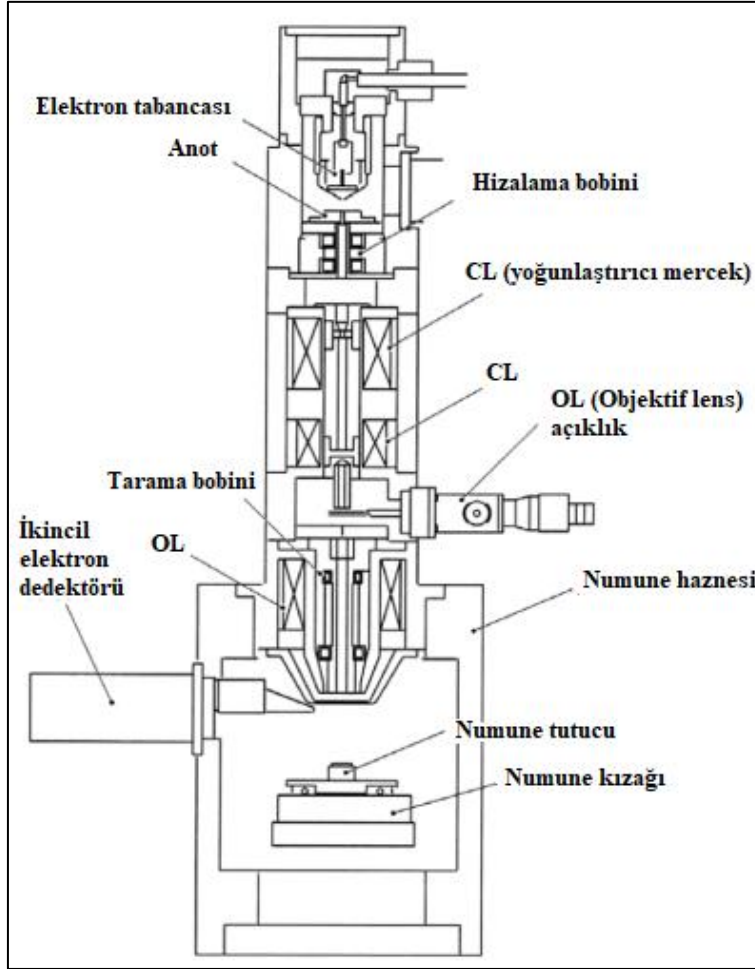
Şekil 5.9. X-ışını fotoelektron spektroskopisi şematik gösterimi [55]



Resim 5.7. XPS cihazı (Omicron)

5.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal bileşim karakterizasyonu ve mikro yapı morfolojisinin incelenmesi ve analizi için mevcut durumda olan çok yönlü araçlardan biridir. Geleneksel bir SEM'in kolon yapısı Şekil 5.10'da gösterilmektedir. Elektron tabancası, kolonun tepesinde bulunmaktadır ve elektronları üretmesinin yanı sıra onları 0,1-30 keV enerji seviyesine kadar hızlandırmaktadır. Firkete tungsten tabancasının ürettiği elektron ışınının çapı, yüksek çözünürlüklü bir görüntü elde edilebilmesi için çok büyük olmasından dolayı, elektron ışınını tanımlamak ve odaklamak ayrıca, numune üzerinde küçük bir odaklanmış elektron noktası oluşturması hedefiyle elektromanyetik lensler ve açıklıklar kullanılmaktadır. Bu proses, elektron kaynağının boyutunu (bir tungsten filamanı için $\sim 50 \mu\text{m}$) gereken nihai nokta boyutuna (1–100 nm) kadar küçültür. Elektronların hava tarafından saçılmadan hareketine izin veren yüksek vakumlu bir ortama gereksinim vardır. Numune tablası, elektron ışını tarama bobinleri, sinyal saptama ve işleme sistemi, numune yüzeyinin gerçek zamanlı gözlemine ve görüntü kaydını sağlamaktadır. SEM cihazının şematik diyagramı Şekil 5.10'da görülmektedir.



Şekil 5.10. Taramalı elektron mikroskobunun şematik diyagramı (JSM—5410, JEOL, ABD'nin izniyle) [56].

5.10. Elektrokimyasal Korozyon Testi

Tanım olarak korozyon, metallerin yanı sıra metal olmayan malzemelerin ortam ile kimyasal ve elektrokimyasal tepkimesi sonucu malzemenin özellikleri üzerindeki olumsuz etkilerdir. Tepkimenin türüne göre, kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki tür korozyon olayı mevcuttur. Bu olaylardan kimyasal korozyon, metalin içinde bulunduğu ortamdaki başka bir elementle doğrudan elektron alışverişinin mümkün olduğu bir tepkime iken, elektrokimyasal korozyon ise, metal ve alaşımların sulu ortamlar içindeki bozulma durumları olarak ifade edilmektedir [57].

Bu tez kapsamında üretilen tavlınmayan numunenin kaplanmış ve kaplanmamış kısmından korozyon direncini tespit etmek için Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi kullanılarak Tafel eğrileri çıkarılarak birbiriyle karşılaştırılmış ve korozyon hızları ölçülmüştür.

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan bilgisayar kontrollü Gamry Interface 1010E cihazıyla korozyon testi yapılmıştır.

Teste maruz kalan numune yüzeyi bir cm^2 'dir. Çözeltiye daldırılan numunelere sırasıyla iki farklı elektrokimyasal test uygulanmış olup, ilk aşamada bir saat potansiyelsiz ringer çözeltisi (%3,5 NaCl) içerisinde (açık devre potansiyeli) korozyon ölçümleri alınmadan bekletilmiş olup bir saat sonunda ölçümler alınmaya başlanılmıştır. Ardından potansiyodinamik polarizasyon tekniğiyle tafel eğrileri elde edilmiştir. Bu süre sonundaki potansiyel değerleri kaydedilmeye başlanırken, nihai korozyon (I_{corr}) olarak belirlenmiştir. Numunenin korozyon testi tamamlandıktan sonra korozyona maruz kalan yüzeylerinden SEM görüntüleri SE (Seconder Electron) modunda alınmıştır.

5.11. Potansiyodinamik Polarizasyon Testleri

Potansiyodinamik polarizasyon tekniği belirli bir potansiyel aralığında bir metal– elektrolit sistemin belirli bir bölümünün, kısa bir süre içindeki, genel korozyon davranışını belirlemek hedefiyle kullanılan bir yöntemdir [58].

Bu testler için üç elektrotlu bir sistemde korozyon davranışı incelenecek olan alaşımdan hazırlanmış elektrot (çalışma elektrodu) numune, karşı elektrot ise platin levha, doymuş Ag/AgCl referans elektrot olarak yerleştirilmiştir. Korozyon testinde kaplanmış ve kaplanmamış numunenin korozyon davranışı ağırlıkça %3,5 NaCl ringer çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniğine göre bir korozyon hücre içerisinde yapılmıştır. Bu çalışmada -1600 mV ile +1000 mV tarama gerilimleri aralığında bir mV/s tarama hızıyla uygulanan polarizasyon ölçümü gerçekleştirilmiş ve taramaya başlamadan önce örnek elektrotların sabit açık devre potansiyeli değerleri belirlenmiştir.



6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE ANALİZLER

6.1. Altaş Temizlik Prosesi

Deneysel aşamada kullanılan SLG olarak kısaltılan, soda-kireç camı, i-Si ve 316LSS olmak üzere altaşlar, sisteme yüklemmeden önce temizlendi. SLG ve 316LSS altaşlar öncelikle sabunla yıkanarak suyla durulandı. Ardından, deiyonize suyla temizlendi. Sonrasında, bütün altaşlar önce aseton içerisinde ultrasonik banyoda 10 dakika süreyle yıkandı. Ardından alkol içerisinde ultrasonik banyoda 10 dakika süreyle yıkandı. Sonrasında deiyonize suda bir süre bekletilmesinin ardından azot yardımıyla kurutuldu ve altaş temizleme prosesi tamamlandı.

6.2. TiO_xN_y İnce Filmlerin Üretilmesi

TiO_xN_y ince filmlerin biriktirilmesi sürecinde SLG, i-Si ve 316LSS altaş olarak kullanılırken, TiN hedef malzemesi olarak kullanıldı. İnce filmlerin üretimi, eş odaklı geometriye sahip püskürtme (Nanovak marka) ile sağlandı. %100 Argon oranına sahip ortamda çalışılmasına rağmen, elde edilen filmlerin yapısında oksijen gözlemlendi ve TiO_xN_y ince filmleri üretildi. Literatürde yapılan bir çalışmada, d.c. magnetron püskürtme ile, (Ar^+ , N_2) plazma ve titanyum hedef kullanılarak cam altaşlar üzerine TiN_xO_y ince filmler elde edilerek, burada, vakum odasındaki artık atmosferden kaynaklı kirlenmeye bağlı oluşan oksijenin varlığı, yüzey katmanlarının yanı sıra filmlerin büyük bölümünde her zaman tespit edilebilmektedir ve bunun da TiN_xO_y oluşumunu doğruladığı vurgulanmaktadır ve titanyumun alma etkisiyle ilişkilendirilmektedir [59].

Ti–N–O sisteminden malzemeler üç farklı yolla elde edilebilir:

- ✓ nitrürleme, yani azotun TiO_2 anataz veya rutil kafese dahil edilmesi,
- ✓ oksidasyon, yani oksijenin TiN'e dahil edilmesi ve
- ✓ elementlerin veya öncüllerin moleküler düzeyde eş zamanlı karıştırılması, örneğin sol-jel veya püskürtme teknikleri durumunda.

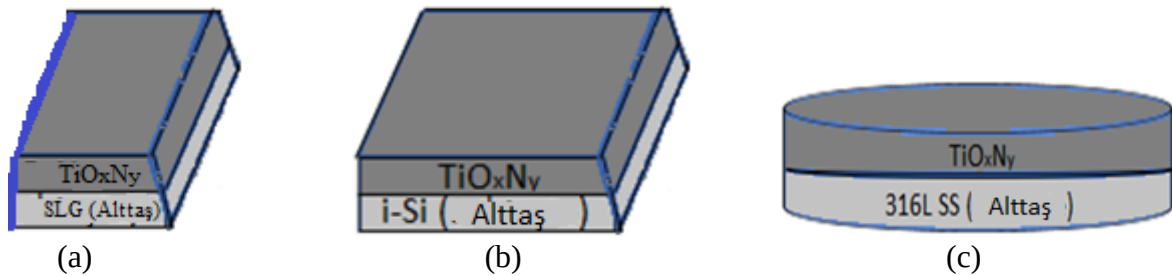
Oksijenin azottan daha yüksek reaktivitesi nedeniyle, titanyum oksitlerin nitrürlenmesiyle Ti–N–O malzemeleri elde etmek oldukça zordur [60].

TiN'in oksidasyonu iki farklı duruma yol açabilir. Yüksek oksijen kısmi basıncı altında ve yüksek sıcaklıkta ürün azotla katkılanmış titanyum dioksittir, TiN_xO_{2-x} . Düşük oksijen kısmi basıncında ve nispeten düşük sıcaklıkta, titanyum nitrürün oksidasyonu bir TiN–TiO katı çözeltisi, yani titanyum oksinitrür $TiN_{1-x}O_x$ verir. TiN_xO_{2-x} ve $TiN_{1-x}O_x$ 'un kristalografik yapıları tamamen farklı olmasına rağmen, bu iki durum sıklıkla karıştırılır. Azotla katkılanmış titanyum dioksit TiN_xO_{2-x} anataz/rutil (tetragonal) yapıda kristalleşirken $TiN_{1-x}O_x$ kübik (NaCl) yapıyı temsil eder [60].

Ayrıca, literatürde alttaş bias voltajı ve alttaş sıcaklığı püskürtme parametrelerinin uygulanması [7,10] bu tez çalışmasında iki parametrenin de uygulanmaması çalışmayı dikkat çekici hale getirmektedir. Çizelge 6.1'de kaplama parametreleri verilmiştir. Numuneler sistemden çıkartılmasının ardından kalınlıkları profilometre (Dektak 150 marka) cihazı kullanılarak ölçüldü. Şekil 6.1'de, elde edilen filmlerin şematik gösterimi verildi.

Çizelge 6.1. TiO_xN_y ince film kaplama parametreleri

Numune	Güç (W) RF1-Set 1- Set2	Kalınlık (nm)	Kaplama Basıncı (Torr)	Alttaş Sıcaklığı (°C)
TiO_xN_y /SLG	75, 120	225	$2,03 \times 10^{-6}$	RT
TiO_xN_y /i-Si	75, 120	230	$2,03 \times 10^{-6}$	RT
TiO_xN_y /316LSS	75, 120	220	$2,03 \times 10^{-6}$	RT



Şekil 6.1. (a) SLG, (b) i-Si ve (c) 316L SS alttaşlar üzerine kaplanan TiO_xN_y ince filmlerin şematik gösterimi

Bu tez çalışmasında ince film katmanları, Resim 6.1'de verilen Gazi-Fotonik'te bulunan Nanovak marka NVTs-500 model eş püskürtme cihazı ile gerçekleştirildi.



Resim 6.1. Nanovak NVTs-500 marka eş püskürtme sistemi

6.3. TiO_xN_y İnce Filmlerin Difüzyon Fırını ile Tavlama

Püskürtme prosesinin ardından üretilen numuneler bir kuvars cam fırınında ve Ar atmosferinde farklı sıcaklıklarda (400 °C, 600 °C, 800 °C ve 1000 °C olmak üzere) ısıtılma işlemine tabi tutuldu. İstenilen sıcaklık değerlerine varıldığında, o sıcaklık değerinde 1 saat süreyle beklenildi. Isıl işleme geçilmeden, difüzyon fırını sisteminin temizliği sağlandı ve vakum altına alınarak, vakum tüpünün kuru azot verilip, pompalanması (purge) işlemi 3 kez olmak üzere tekrarlandı. Basınç ise, 10^{-3} mbar olmak üzere ayarlandı. Tavlama işleminin gerçekleşmesi sırasında difüzyon fırınının ısıtma hızı 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 ulaşılmasının ardından, sistem ve numunelerin kendiliğinden soğuyarak oda sıcaklığına gelmesi beklenildi. Çizelge 6.2’de TiO_xN_y ince filmlerine ait numune kodları verilmektedir. Sağlık alanında stent uygulamalarında kullanımı hedeflenen 316LSS alttaşı üzerine TiO_xN_y ince filmlerin kaplanması konusundan yola çıkılarak bu tez çalışması kapsamında belli sıcaklık aralıkları seçildi. Resim 6.2. ve Resim 6.3’te difüzyon fırınında

tavlama sistemi ve numunelerin ısıtılma tabi tutulma aşaması verildi. Resim 6.4'te elde edilen numunelerin görüntüleri verildi.



Resim 6.2. Difüzyon fırını ve tavlama aşamasındaki numuneler



Resim 6.3. TiO_xN_y 'nin 400°C , 600°C , 800°C ve 1000°C 'de tavlandığı difüzyon fırını

Çizelge 6.2. Tavlanmayan ve tavlanan TiO_xN_y ince filmlerine ait numune adları

Numune	Numune Adı
Tavlanmayan TiO_xN_y	T0
400°C 'de tavlanan TiO_xN_y	T1
600°C 'de tavlanan TiO_xN_y	T2
800°C 'de tavlanan TiO_xN_y	T3
1000°C 'de tavlanan TiO_xN_y	T4



Resim 6.4. Difüzyon fırınında (a) tavlanmayan, (b) 400°C (c) 600°C (d) 800°C (e) 1000°C'de tavlanan numunelerin görüntüleri

6.4. TiO_xN_y Kaplanan ve Tavlanan İnce Filmlerin Analizleri

SLG, i-Si, 316LSS alttaşlar üzerine eş-odaklı geometriye sahip püskürtme ile TiO_xN_y film kaplamaları gerçekleştirildi. Elde edilen ince filmler difüzyon fırınında çeşitli sıcaklıklarda (400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C) ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Tavlama işleminden sonra TiO_xN_y ince filmlerin, x-ışını kırınımı (XRD) ve ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS) ile yapısal, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) ve morötesi-görünür spektroskopisi (Uv-vis spektroskopisi) ile optik, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve x-ışını spektroskopisi (XPS) ile yüzey, Hall Etkisi Ölçüm sistemi ile elektriksel özellikleri irdelendi. Ayrıca, elektrokimyasal korozyon özellikleri Potansiyodinamik Polarizasyon tekniği ile Tafel eğrileri çizilerek belirlendi. Ardından, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile morfolojik açıdan değerlendirildi.

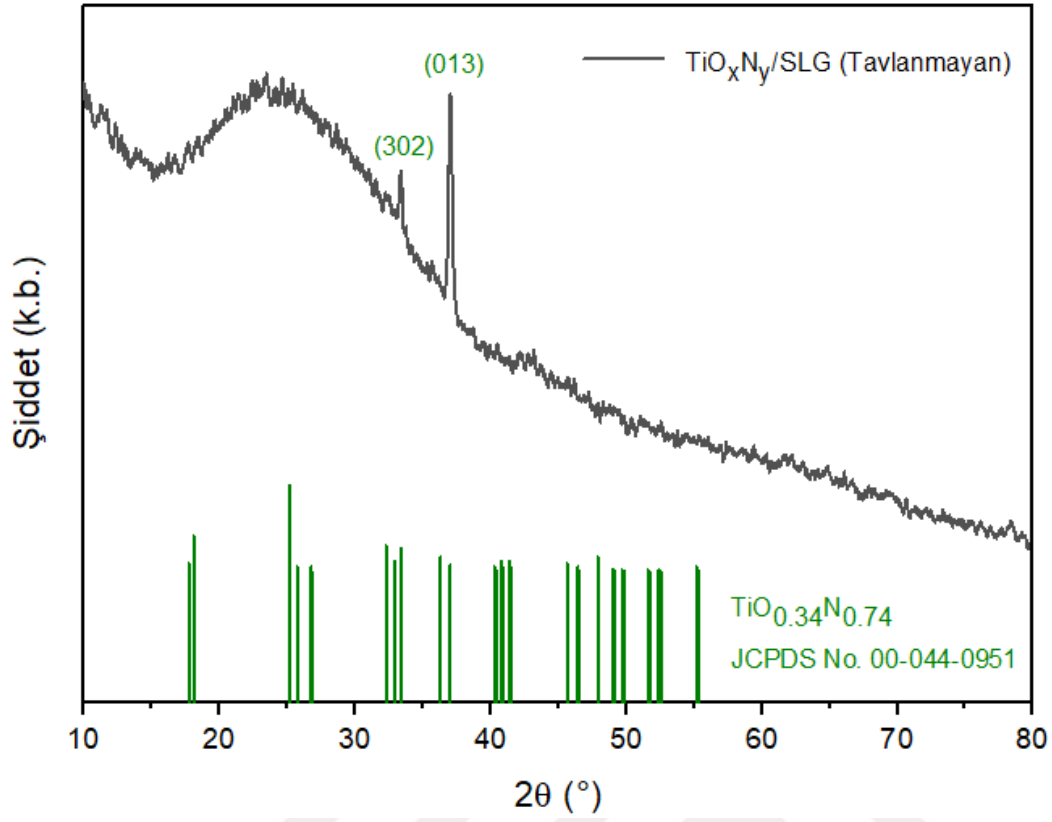
6.4.1. Katı alttaş üzerine eş-odaklı geometriye sahip püskürtme metoduyla büyütülen TiO_xN_y ince filmlerin karakterizasyonları

Eş-odaklı geometriye sahip püskürtme ile SLG ve i-Si katı alttaşlara kaplanan TiO_xN_y ince filmlerin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. SLG alttaş üzerine biriktirilen filmlerin optik, yapısal ve yüzey analizleri elde edilirken, i-Si alttaş üzerine biriktirilen filmlerin optik, yapısal ve yüzey analizlerinin yanı sıra elektriksel analizleri de gerçekleştirildi.

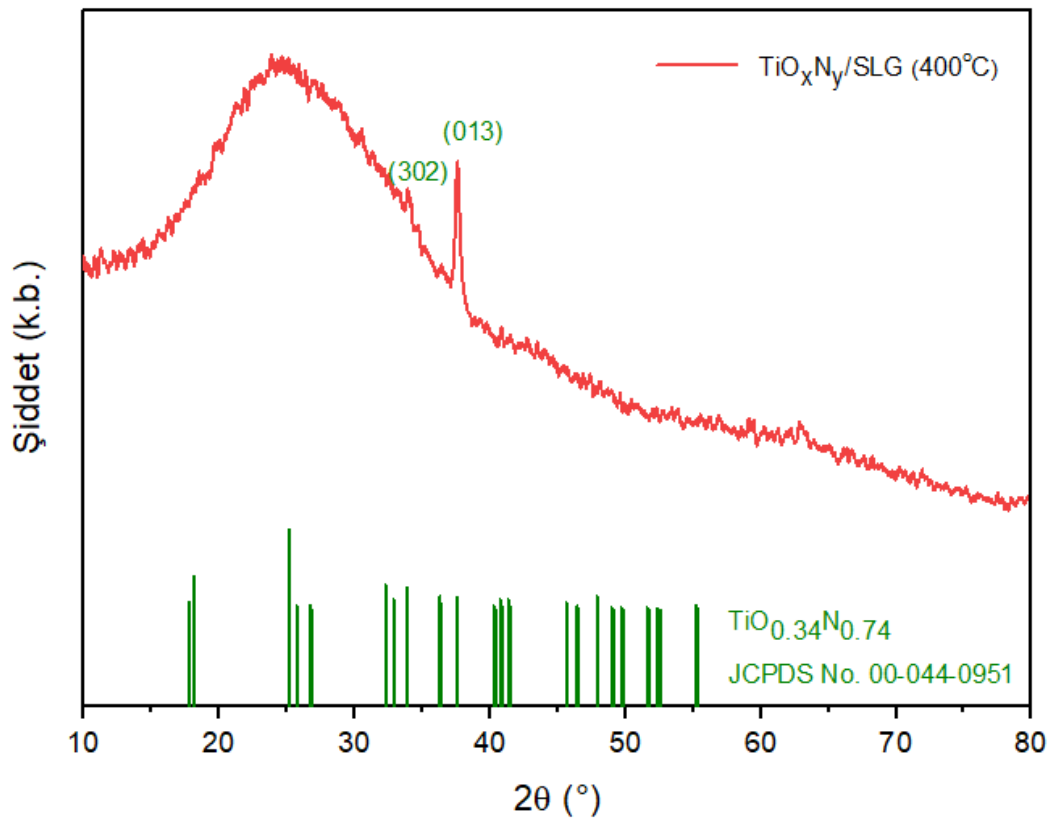
Yapısal analizler: Katı SLG ve i-Si alttaşlar üzerine eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemiyle kaplanan ve tavlamanmayan filmlerle 400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C’de tavlanan ve sırasıyla (T0, T1, T2, T3 ve T4) olarak adlandırılan örneklerin Şekil 6.2 ile Şekil 6.10 arasında XRD desenleri verildi. Bununla birlikte, tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak bütün grafikler Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de verildi. Ayrıca, tavlama sıcaklığına göre FWHM ve kristalit boyutunun değişimi Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’de verildi. XRD analiz verilerinden elde edilen parametreler ise Çizelge 6.3’te verilirken, Çizelge 6.4’te ise kristal sistemi ve JCPDS kart numaraları verildi. Eşitlik 6.1’de verilen Scherrer ifadesinden kristalit boyutu hesaplandı [61].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.1)$$

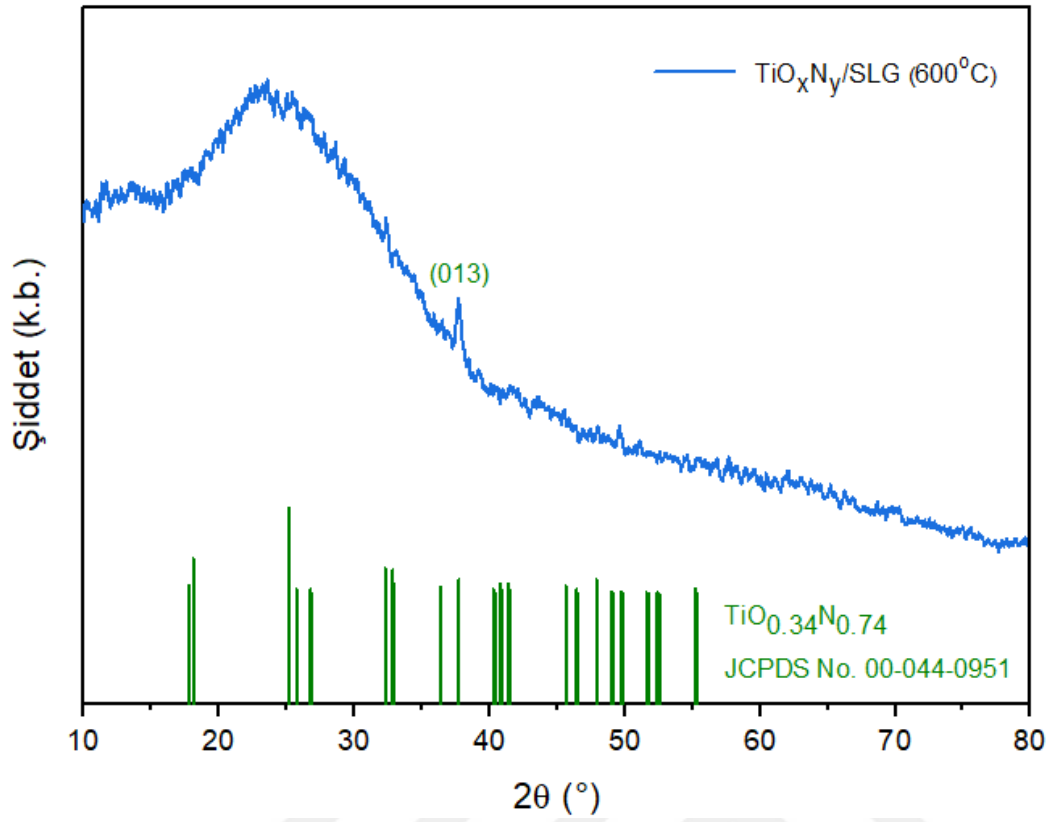
TiO_xN_y/SLG ince filmlerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, T0 numunesinin ve T1, T2, T3 ve T4 numunelerinin JCPDS No. 00-044-0951 referansında monoklinik kristal sistemine sahip, Ti_{0.34}N_{0.74} filmine ait (013) piki gözlemlendi. Sıcaklığın artması ile birlikte, piklerin şiddeti ve kristallliği azaldı. T0 numunesinin ve 400°C’ de tavlanan T1 numunesinin Ti_{0.34}N_{0.74} filmine ait (302) piki gözlenirken, 800°’de tavlanan T3 numunede JCPDS No. 00-049-1325 referansında kübik kristal sistemine sahip olan TiN_{0.6}O_{0.4} filmine ait (400) piki gözlemlendi. Bu malzemenin poli-kristal formunda olduğu kristal yapının irdelenmesiyle bulundu. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, tavlamanın ve tüm tavlama sıcaklıklarındaki numunelerin JCPDS No. 00-040-0958 referansında rombohedral kristal sistemine sahip Ti₃N_{2-x} filmine ait (009) piki gözlemlendi. T1, T2 ve T4 numunelerindeki piklerin daha keskin olduğunun görülmesi, bu sıcaklıklarda yapının daha kristalize olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, T0 numunesinde Ti₃N_{2-x} filmine ait (1010) ve (1013) yönelimine ve alttaşı olan silisyumun (JCPDS No. 96-901-1999 referansında) (131), (110) ve (040) yönelimine sahip pikleri gözlenirken, T1 numunesinde JCPDS No. 00-074-0948 referansında monoklinik kristal sistemine sahip Ti(NO₃)₄ yapısının (122) yönelimine ait pik gözlemlendi. 800°’de tavlanan numunede yani T3 numunesinde JCPDS No. 00-049-1325 referansında kübik kristal sistemine sahip TiN_{0.6}O_{0.4} filmine ait (200) piki gözlemlendi. T4 numunesinde alttaşı 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 mevcut olup, bununla birlikte JCPDS No. 00-023-1455 referansında Ti₂N filmine ait (220) yönelimine sahip pik gözlemlendi.



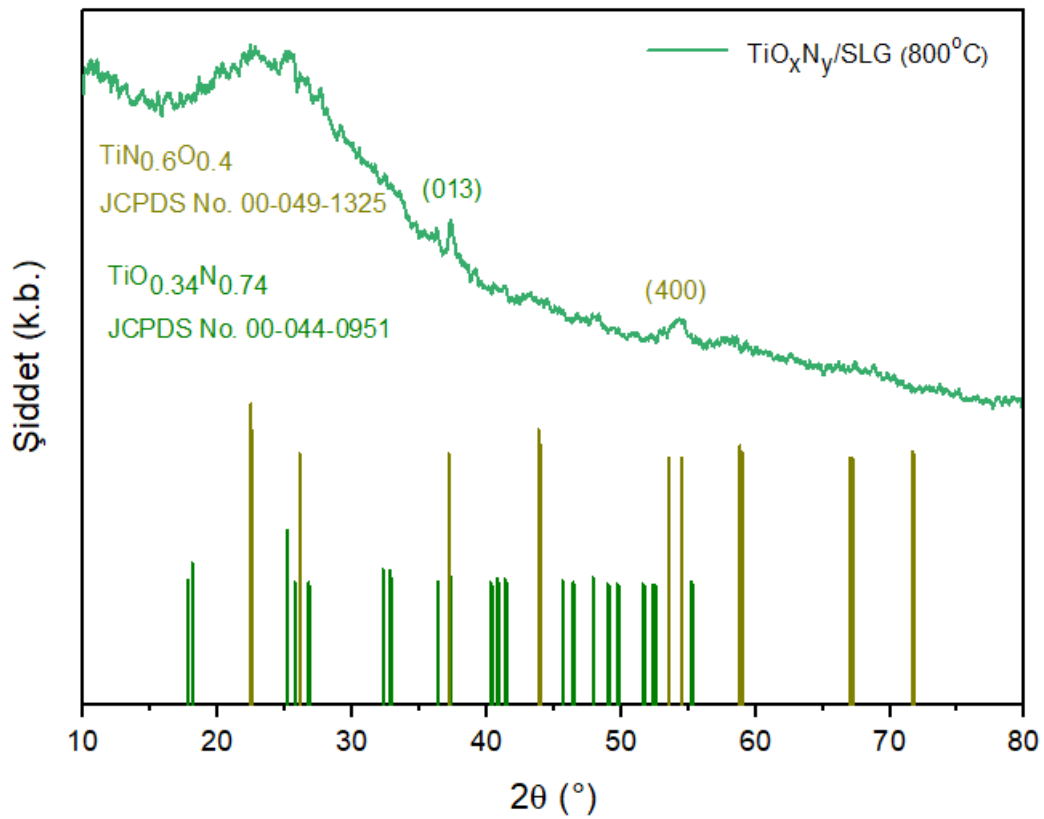
Şekil 6.2. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerden T0 numunesinin XRD deseni



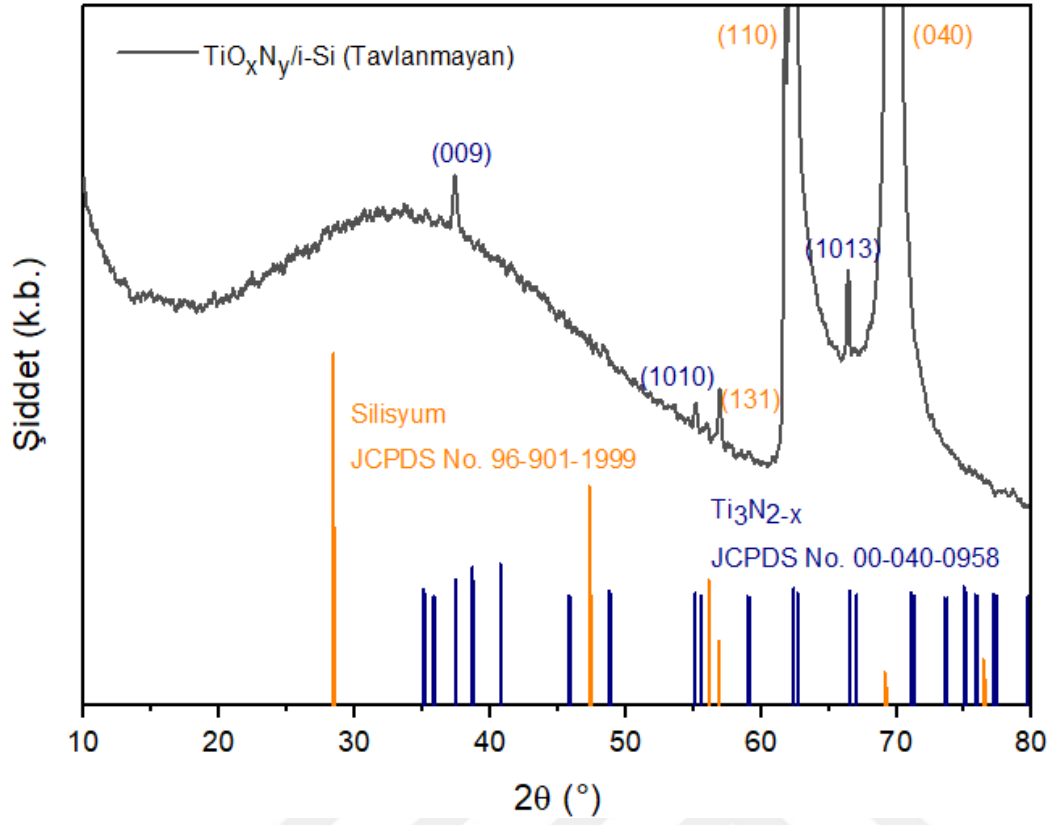
Şekil 6.3. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerden T1 numunesinin XRD deseni



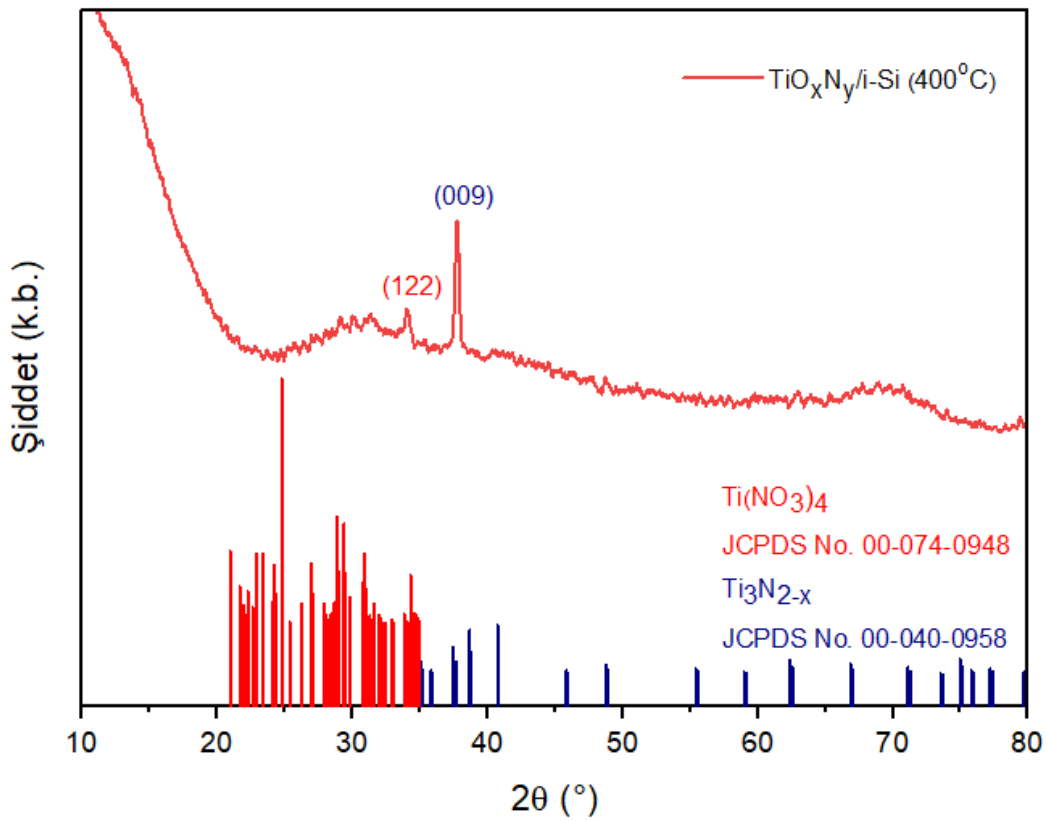
Şekil 6.4. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerden T2 numunesinin XRD deseni



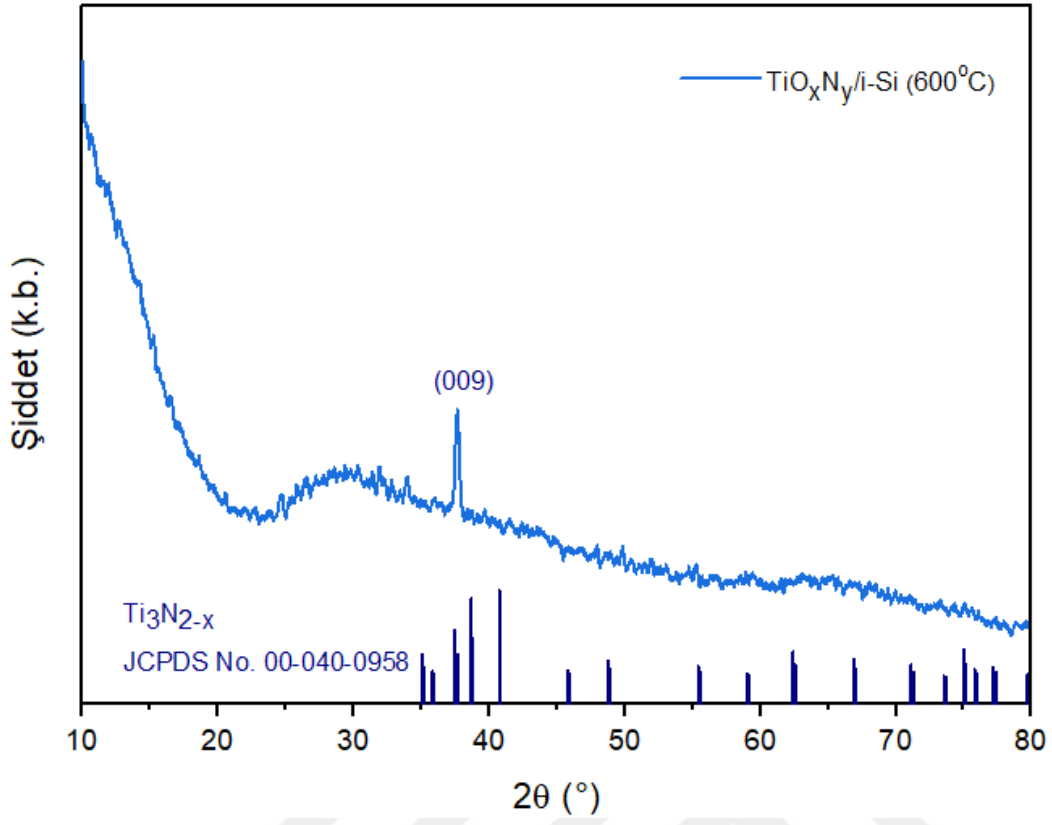
Şekil 6.5. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerden T3 numunesinin XRD deseni



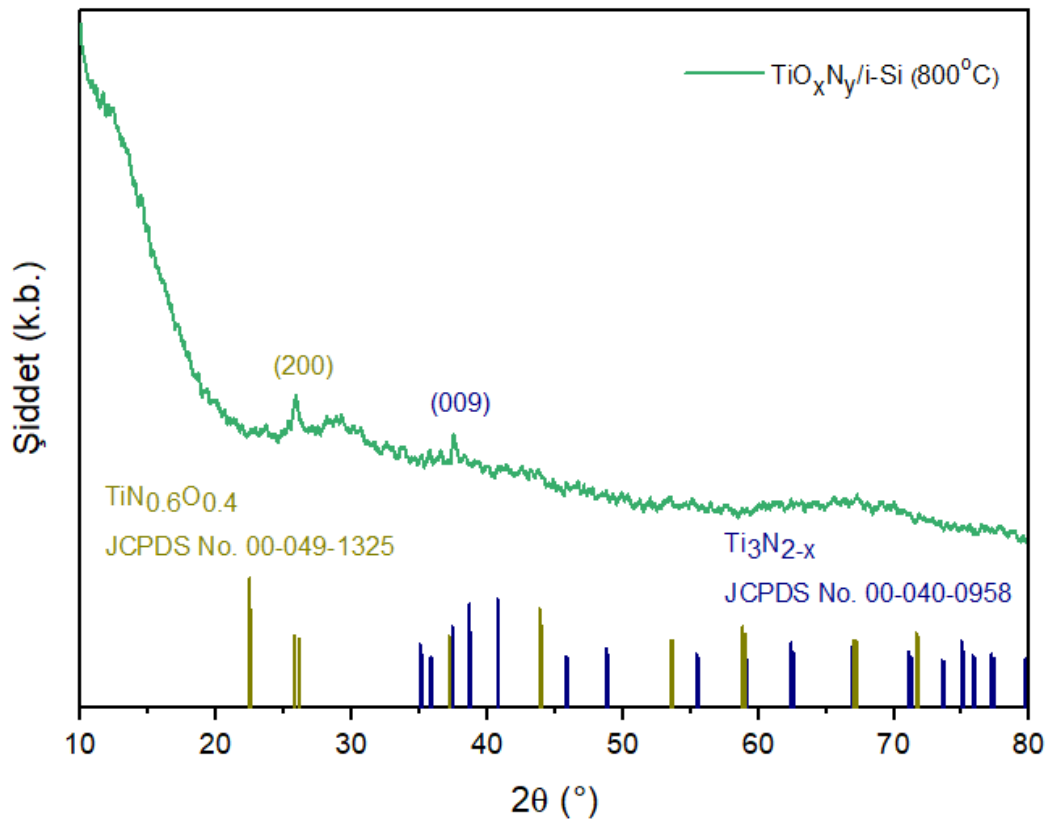
Şekil 6.6. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerden T0 numunesinin XRD deseni



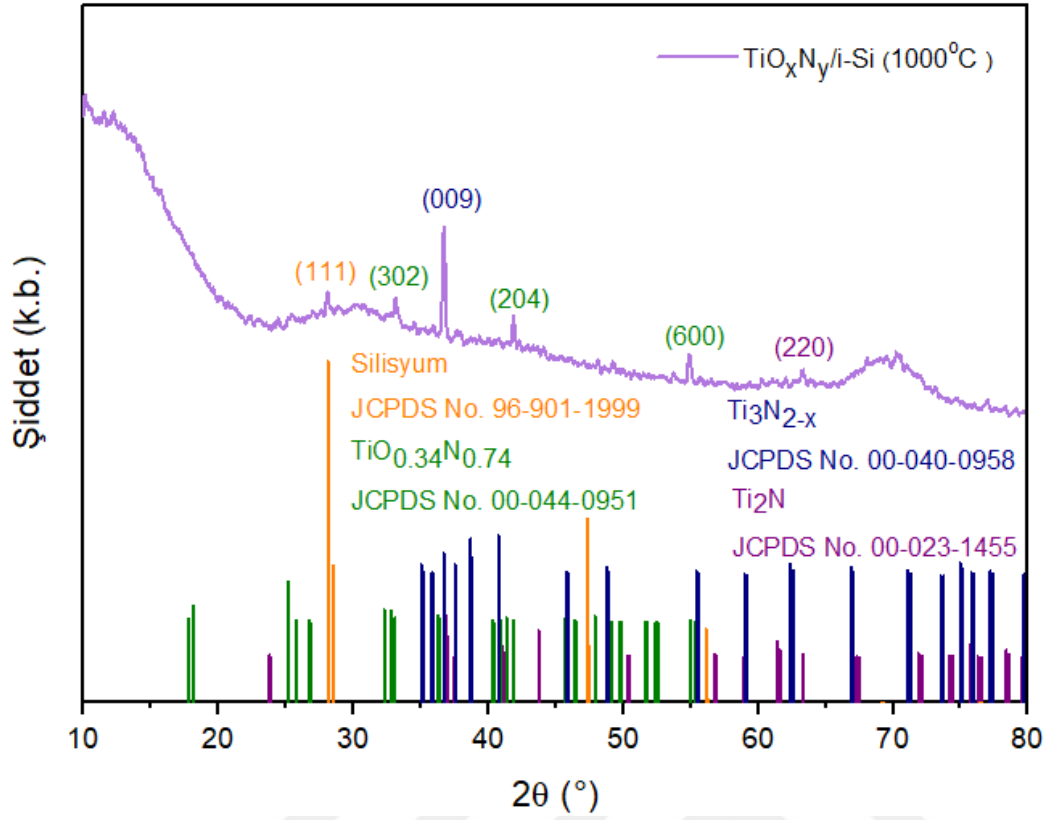
Şekil 6.7. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerden T1 numunesinin XRD deseni



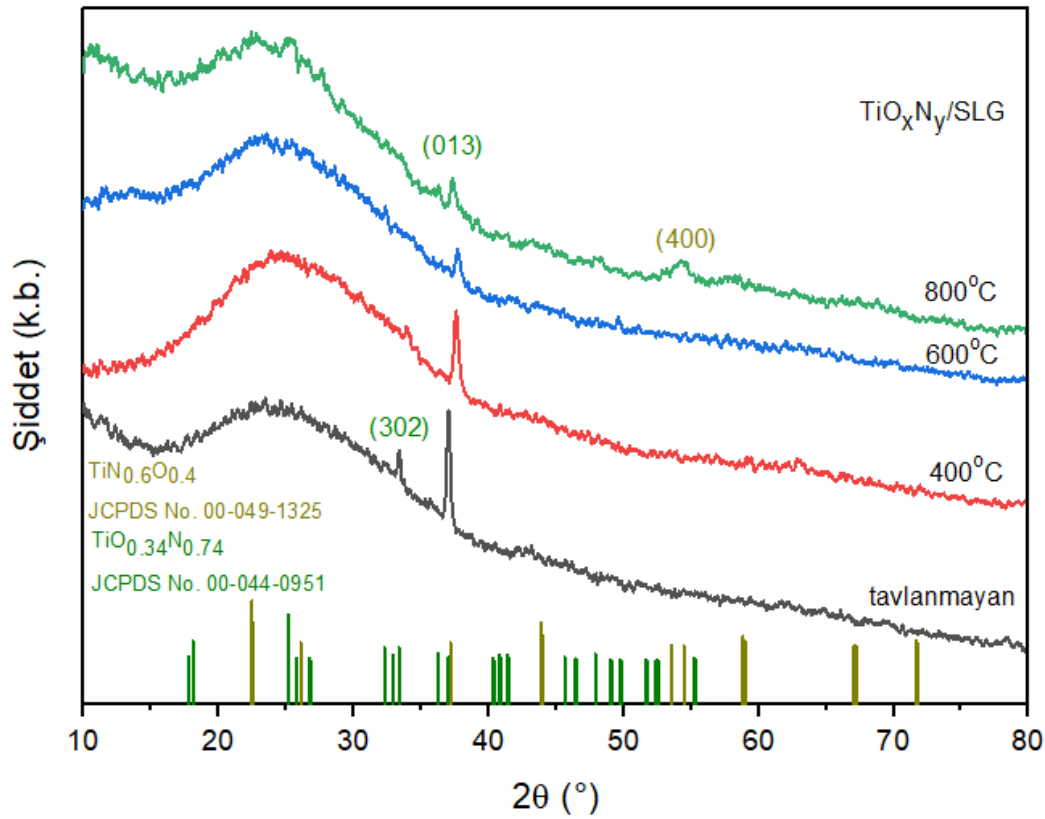
Şekil 6.8. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerden T2 numunesinin XRD deseni



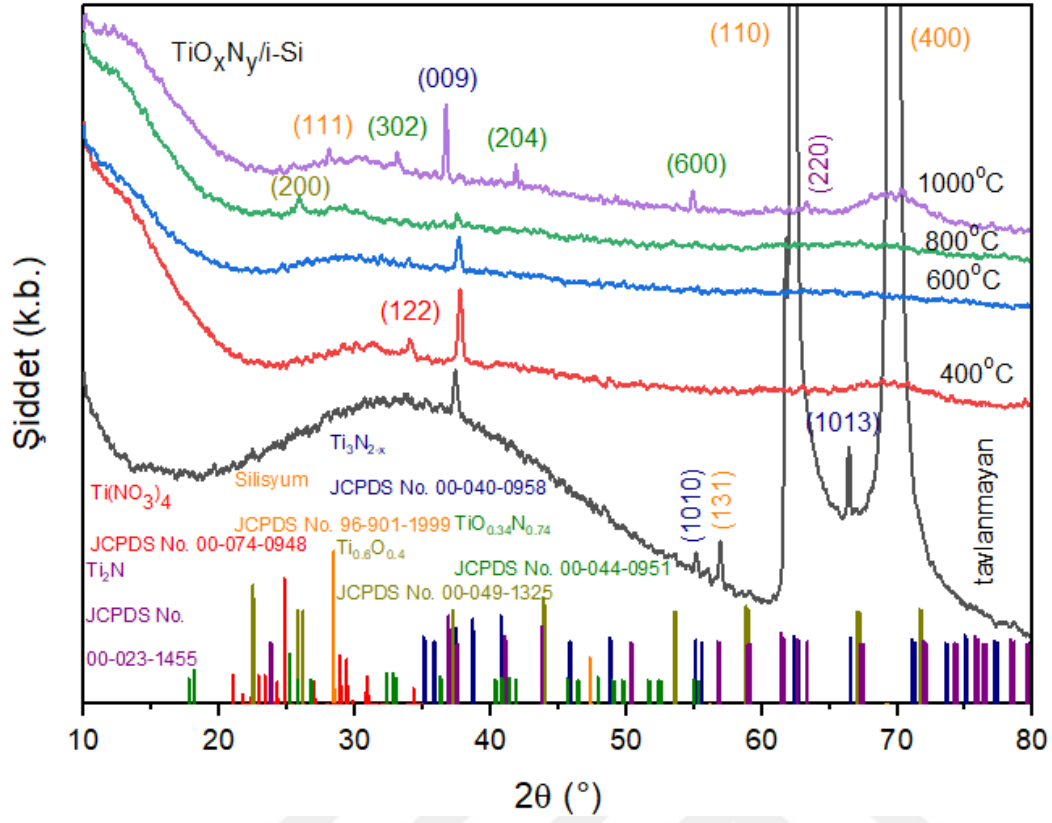
Şekil 6.9. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerden T3 numunesinin XRD deseni



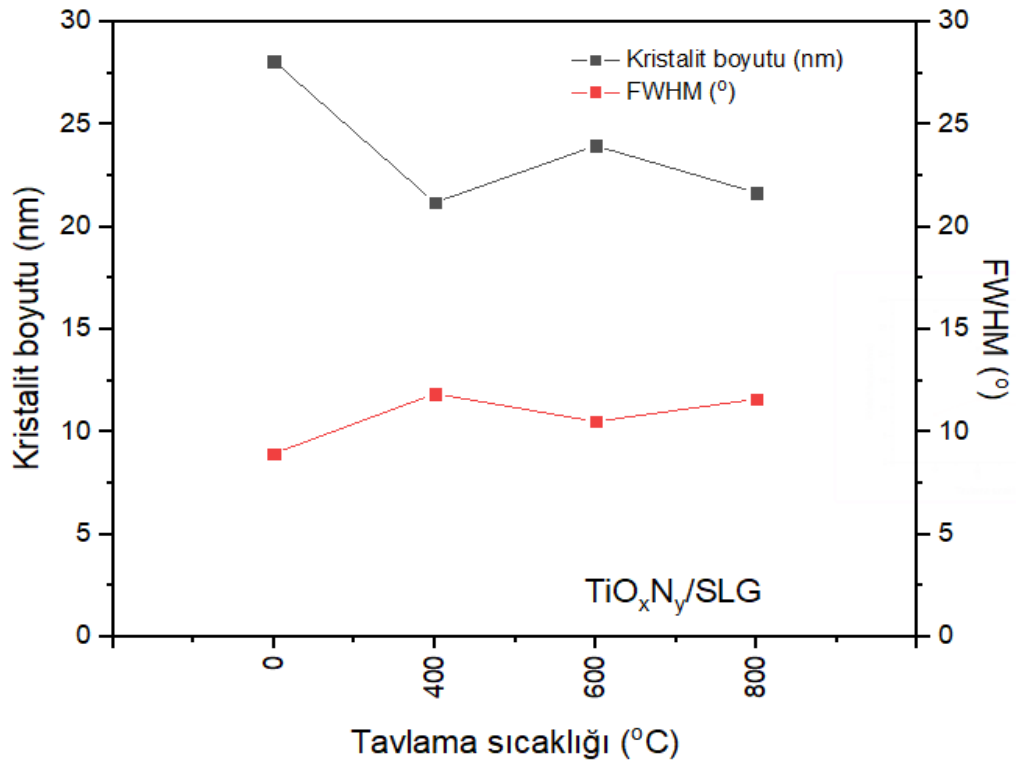
Şekil 6.10. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerden T4 numunesinin XRD deseni



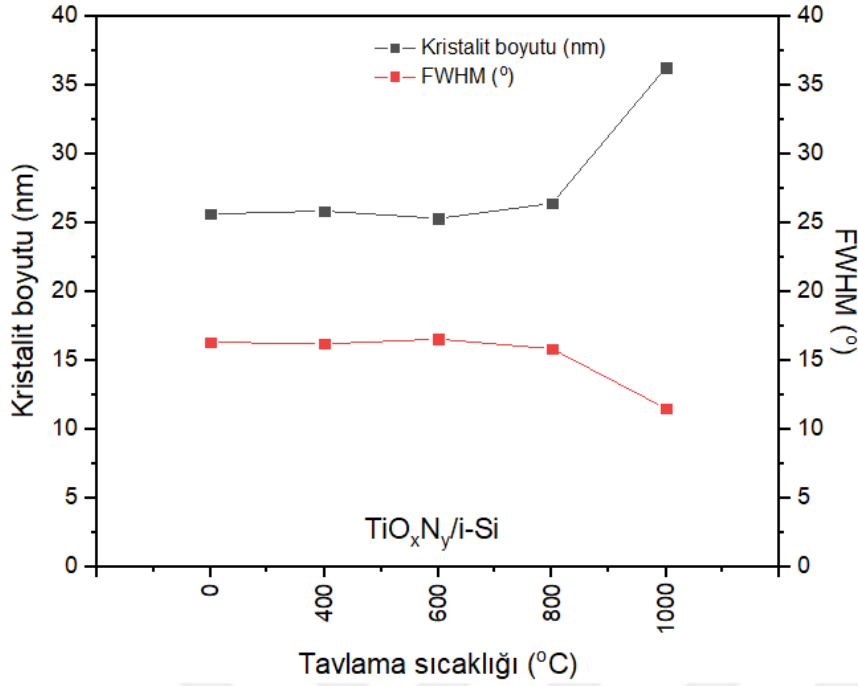
Şekil 6.11. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filminin tüm tavlama sıcaklıklarındaki XRD deseni



Şekil 6.12. TiO_xN_y/i-Si ince filminin tüm tavlama sıcaklıklarındaki XRD deseni



Şekil 6.13. TiO_xN_y/SLG ince filmlerin kristalit boyutu ve FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi



Şekil 6.14. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin kristalit boyutu ve FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi

TiO_xN_y ince filmlerin XRD analiz sonuçlarından elde edilen, FWHM değerinin ve kristalit boyutunun tavlama sıcaklığı ile ilişkili grafikleri incelendiğinde, FWHM değerinin azaldığı durumlarda kristalit boyutu artmaktadır ve bu durumun tersi yani FWHM değerinin arttığı durumlarda kristalit boyutunun azaldığının görülmesiyle, XRD desenlerinden gözlemlenen pik pozisyonlarıyla birlikte, pik şiddetleriyle de bu durumun uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 6.3. XRD ölçüm sonuçlarından elde edilen parametreler

Numune Adı	Numune Kodu	FWHM (°)	Kristalit Boyutu (nm)	2θ (°)	
$\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$	T0	8,95	28,08929	37,01	$\text{TiO}_{0,34}\text{N}_{0,74}$ (013)
	T1	11,88	21,19260	37,56	$\text{TiO}_{0,34}\text{N}_{0,74}$ (013)
	T2	10,51	23,96501	37,70	$\text{TiO}_{0,34}\text{N}_{0,74}$ (013)
	T3	11,61	21,66701	37,28	$\text{TiO}_{0,34}\text{N}_{0,74}$ (013)
$\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$	T0	16,343	25,66306	37,44	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (009)
	T1	16,2245	25,87200	37,72	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (009)
	T2	16,5705	25,32876	37,68	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (009)
	T3	15,8705	26,43258	37,51	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (009)
	T4	11,5325	36,28910	36,70	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (009)

Çizelge 6.3'ten görüldüğü üzere, $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ numunesinde tavlama sıcaklığının artmasıyla kristalit boyutu azalmıştır. $\text{TiO}_{0,34}\text{N}_{0,74}$ (013) piki mevcuttur. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ numunesinde $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (009) piki mevcuttur. Tavlama sıcaklığının artmasıyla kristalit boyutu artmıştır.

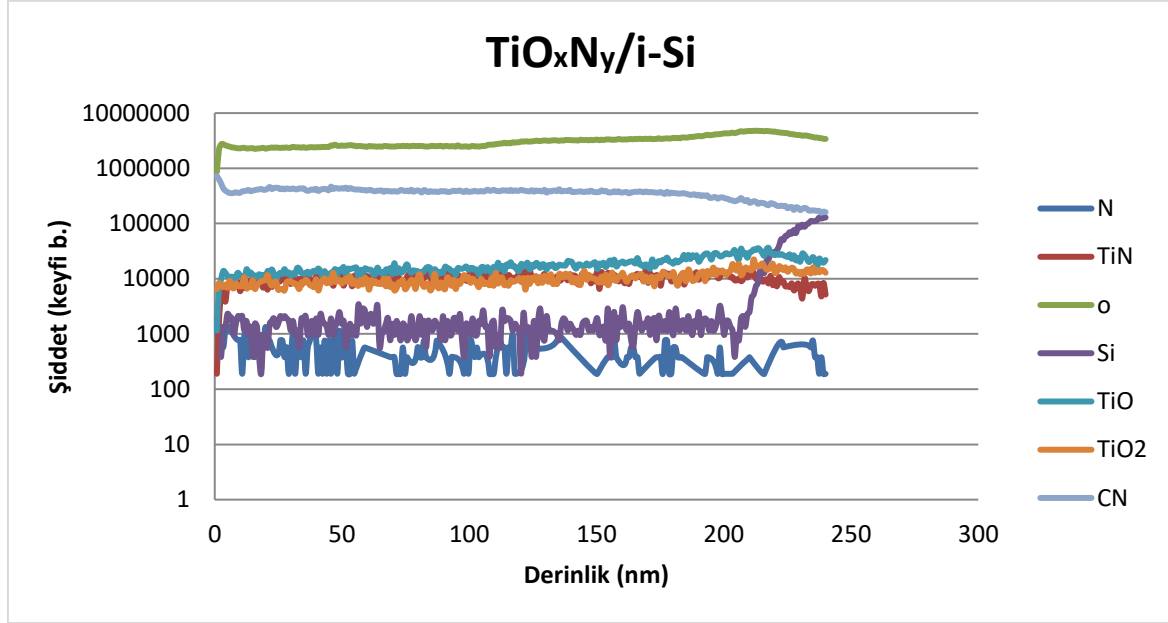
Çizelge 6.4. TiO_xN_y ince filmlerin kristal sistemi ve JCPDS kart numaraları

Numune Adı	Numune	Kristal Sistemi	JCPDS Kart No
$\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$			
$\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$			
	$\text{TiO}_{0,34}\text{N}_{0,74}$	Monoklinik	00-044-0951
	$\text{TiN}_{0,6}\text{O}_{0,4}$	Kübik	00-049-1325
	Silisyum	Kübik	96-901-1999
	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	Monoklinik	00-074-0948
	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$	Rombohedral	00-040-0958
	Ti_2N	Tetragonal	00-023-1455

Literatürde, Yaskiv ve arkadaşları [62] yaptıkları çalışmada, XRD kırınım deseninde TiO_2 , Ti_2N , $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$, $\alpha\text{-Ti}$ olmak üzere farklı fazlar gözlemlemişlerdir.

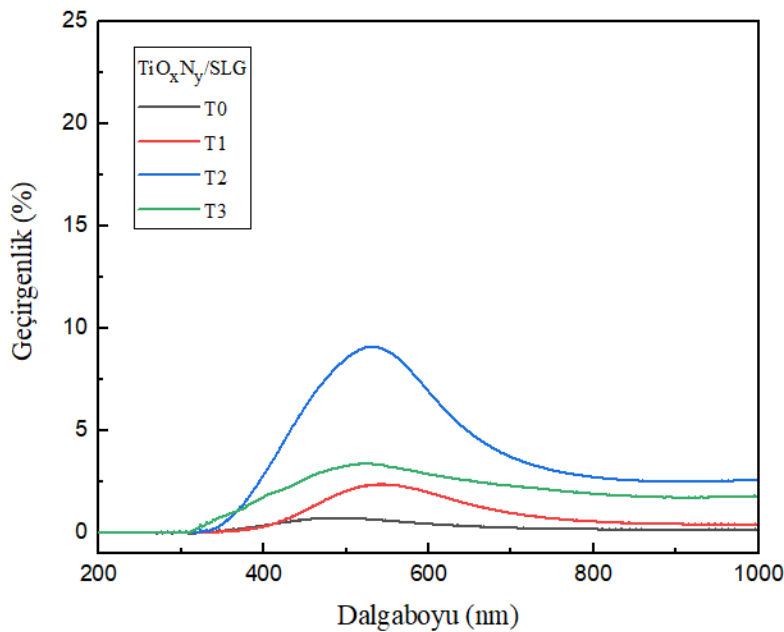
TiO_xN_y ince filmlerin derinlik profilleri Şekil 6.15 verildi. SIMS analizi sırasında oluşan kraterlerin DECTAC 150 stylus marka profilometre ile derinliklerine bakılması sonucunda, i-Si alttaş üzerine kaplanan numunenin 230 nm kalınlıkta üretildiği görüldü.

Analiz sonuçlarına göre: oksijen yoğunluğu kaplama boyunca nispeten sabit bir dağılım göstermektedir, bu da kaplamada TiO_2 fazının baskın olduğunu düşündürmektedir. Azot ve TiN bileşikler kaplama yüzeyinde belirli bir yoğunluk göstermekte, ancak derinlik arttıkça azalma eğilimi sergilemektedir. Silikon sinyali, yaklaşık 200 nm derinlikten sonra belirgin şekilde artış göstermektedir. Bu durum, kaplamanın sona erdiği ve alt tabakanın ortaya çıktığını göstermektedir. Titanyum oksit bileşikler (TiO , TiO_2) kaplama boyunca homojen bir şekilde dağılmış olup, oksijen ile güçlü bir bağ oluşturdıklarını göstermektedir. Karbon-Nitrür (CN) sinyali, nispeten düşük yoğunlukta olup kaplama içindeki karbon kirliliğinin minimum seviyede olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.15. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ numunesinin SIMS grafiği

Optik analizler: Optik özelliklerin değerlendirilmesi aşamasında SLG alttaşı üzerine biriktirilen TiO_xN_y ince filmlerin optik geçirgenlik davranışları, 200-1000 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektroskopisi ile belirlendi. Şekil 6.16'da tavlama sıcaklığı ile dalga boyu kayma eğilimindedir.



Şekil 6.16. TiO_xN_y ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları

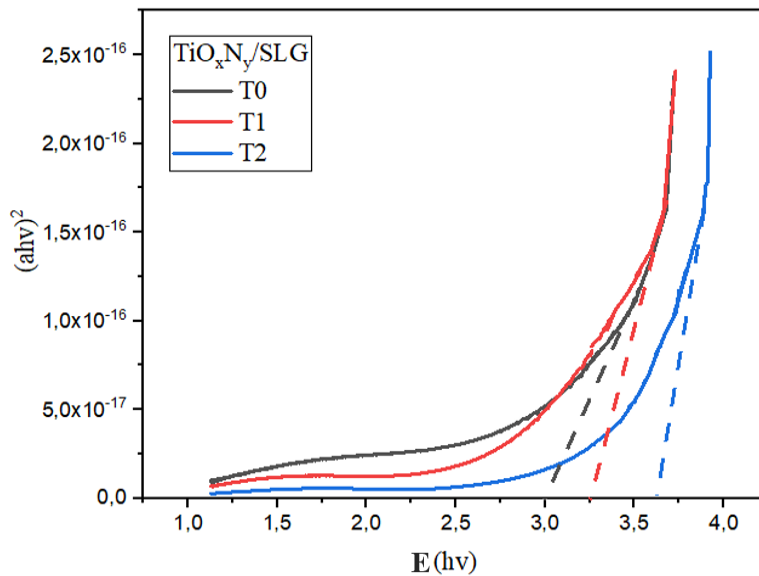
Literatüre bakıldığında, TiO_2 tek kristalinin (>%80) gibi yüksek geçirgenliğe, TiN 'in ise %10'dan daha düşük geçirgenliğe sahip olduğu görülmektedir. Bundan dolayı, TiON katı çözeltisindeki her iki malzeme birleşiminin, numunenin N/O oranıyla ilişkili olarak orta düzeyde geçirgenlik sunması beklenmektedir [11]. Tavlama sıcaklığının artmasıyla geçirgenliğin arttığı gözlenirken en yüksek geçirgenliğe 600°C 'de tavlanan T2 numunesi sahiptir. Aynı zamanda AFM ölçümlerinde SLG alttaş üzerine kaplanan filmin yüksek RMS değerine sahip olduğu görüldü.

TiO_xN_y ince filmlerin E_g (optik yasak enerji bant aralığı), Eş. 6.2'de verilen Tauc formülü kullanılarak hesaplandı.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (6.2)$$

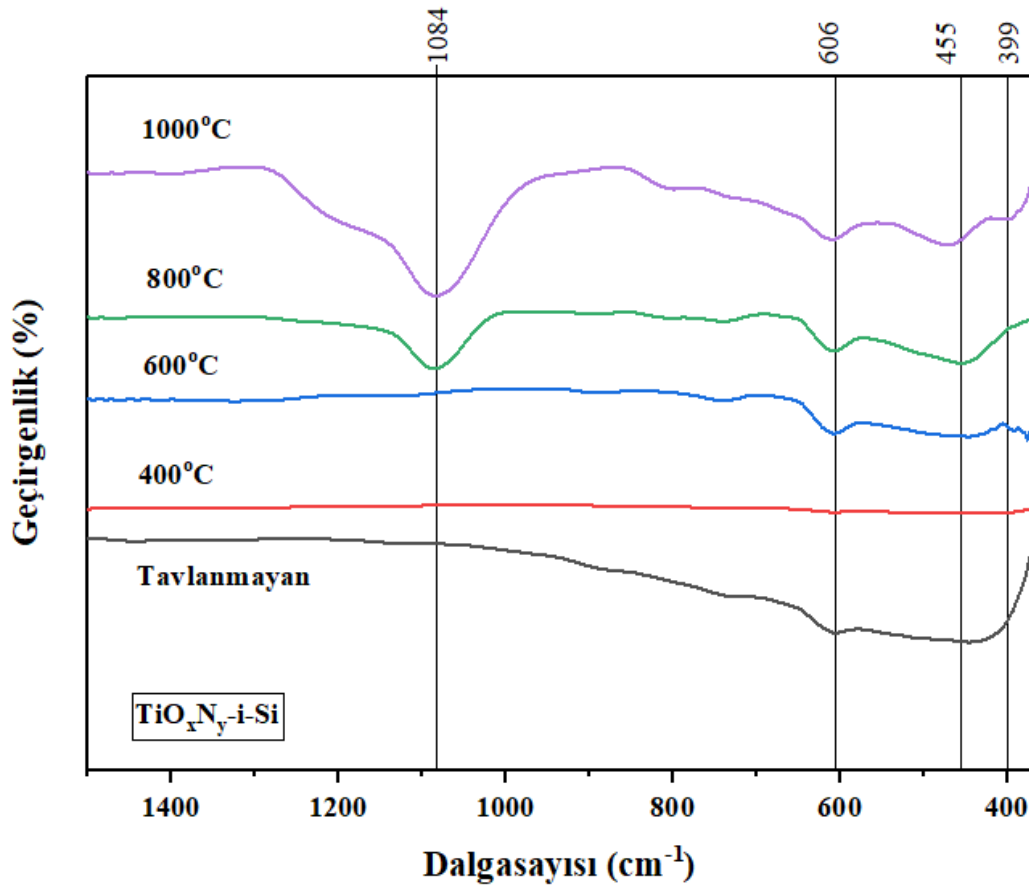
Burada, A bir sabit ve $h\nu$ gelen fotonun enerjisidir [46].

TiO_xN_y ince filmlerin tavlınmayan ve tavlanan numunelerin optik enerji bant aralığı değerleri, $h\nu$ 'ye karşı çizilen $(\alpha h\nu)^2$ grafiklerinden belirlendi ve Şekil 6.17'de verildi. SLG alttaş üzerine kaplanan ince filmlerin optik-enerji bant aralıklarının sırasıyla 3,00 eV ve 3,70 eV arasında değiştiği tespit edildi. Literatüre bakıldığında, TiN_xO_y filmleri oksijen açısından zengin hale geldiğinde, optik özellikler bantlar arası geçişler tarafından yönetilecek, yalıtkan ve yarı iletken malzemelerin özelliği olan O konsantrasyonu ile bant aralığı artacaktır [63].



Şekil 6.17. TiO_xN_y ince filmlerin optik bant aralıkları

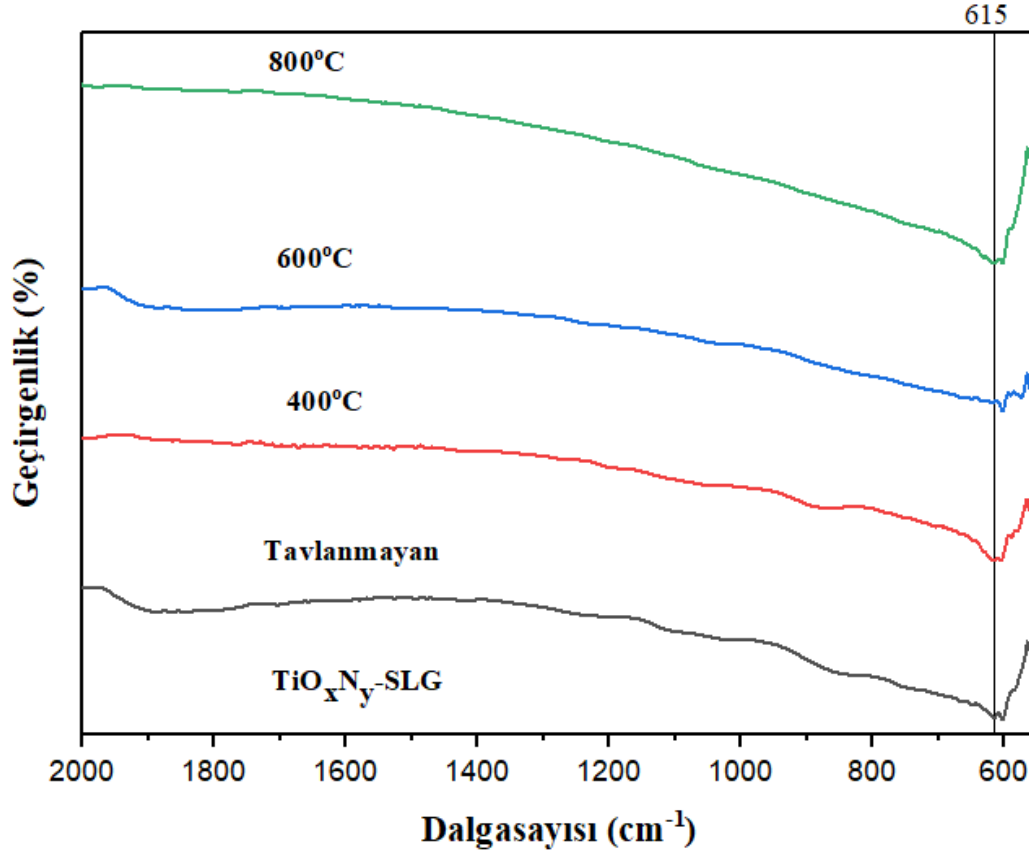
TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin optik özellikleri FTIR ile incelendi. TiO_xN_y/i-Si numunesi için yaklaşık 1084 cm⁻¹'deki bant Ti-N gerilme titreşimleriyle ilişkilendirilirken, 606 cm⁻¹'deki bant Ti-O-Ti gerilme titreşimlerine ve Ti-O bağı seviyesindeki titreşimlerle ilişkilendirilmektedir. 455 cm⁻¹'deki bant TiO₆ oktahedronunun Ti ile ilgili titreşimlerine atfedilebilirken, yaklaşık 399 cm⁻¹'deki bant N-Ti-N bağlarının oluşumuyla ilişkilendirilebilir [64,65]. Elde edilen spektrum Şekil 6.18'de verildi.



Şekil 6.18. TiO_xN_y ince filmlerinden alınan FTIR spektrumları

TiO_xN_y yapısının alttaşlar üzerinde oluştuğunu FTIR analiz sonuçları kanıtlamaktadır.

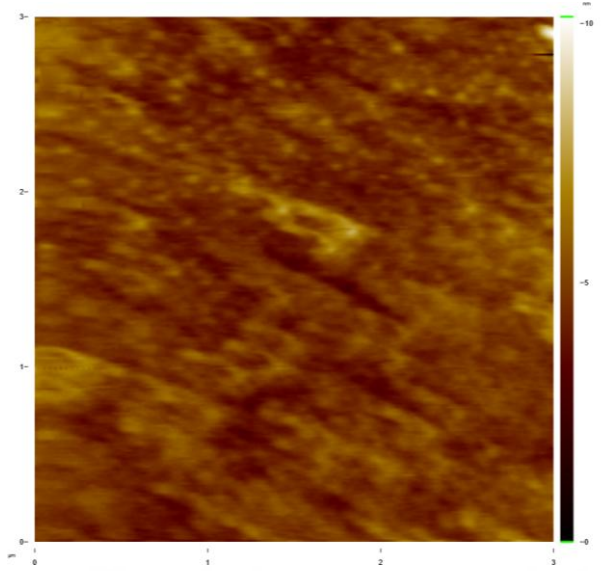
TiO_xN_y-SLG ince filmlerin optik özellikleri ATR ile incelendi. Elde edilen spektrumlar Şekil 6.19'da verildi. TiO_xN_y-SLG numunesi için yaklaşık 615 cm⁻¹'deki bant Ti-O-Ti gerilme titreşimlerine ve Ti-O bağı seviyesindeki titreşimlerle ilişkilendirilebilir [64,65].



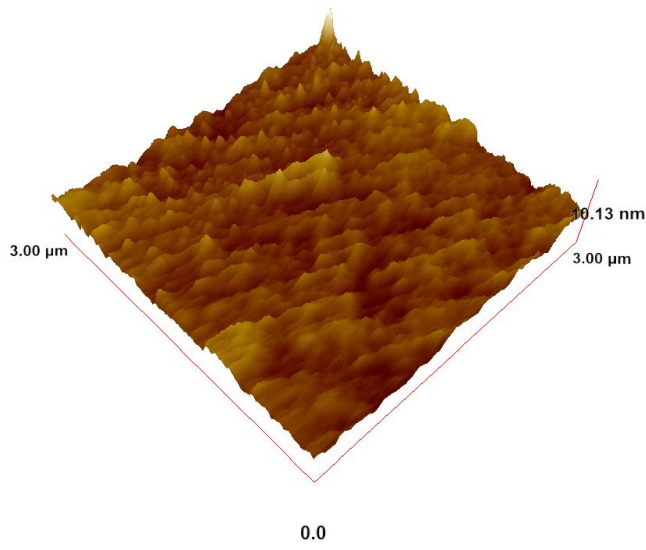
Şekil 6.19. TiO_xN_y ince filmlerinden alınan ATR spektrumları

ATR ölçümleri, FTIR ölçümleri ile uyumludur.

Yüzey analizleri: TiO_xN_y ince filmlerin AFM ile yüzey morfolojisi incelendi. SLG, i-Si alttaşlar üzerine büyütülen T0, T1 ve T2 numunelerinin yüzey analizi gerçekleştirildi. SLG alttaş üzerine kaplanan numuneler $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ yüzey alanında taranırken, i-Si alttaş üzerine kaplanan numuneler $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ve $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ yüzey alanında taranırken, analiz sonucundan 2 boyutlu ve 3 boyutlu yüzey görüntüleri elde edilerek Şekil 6.20 ile Şekil 6.49 arasında verildi. Bununla birlikte, Çizelge 6.5'te TiO_xN_y ince filmlerinin yüzey pürüzlülük değerleri verildi. i-Si alttaş üzerine kaplanan filmlerin daha düşük yüzey pürüzlülüğü kök ortalama kare (RMS olarak kısaltılan) değerine sahip olduğu görüldü. Literatürdeki bir çalışmaya bakıldığında, temas modu kullanılarak yapılan AFM ölçümünde, silisyum alttaş üzerindeki $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ filmlerin $< 2 \text{ nm}$ RMS değeri ile elde ettiğimiz sonuç uyumludur [66].

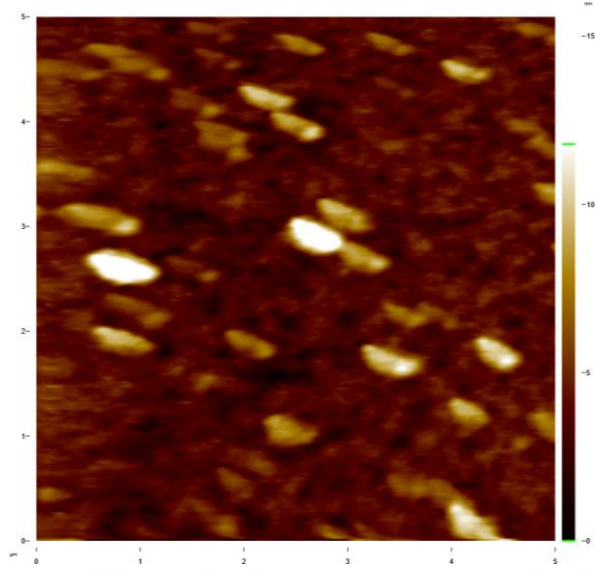


Şekil 6.20. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

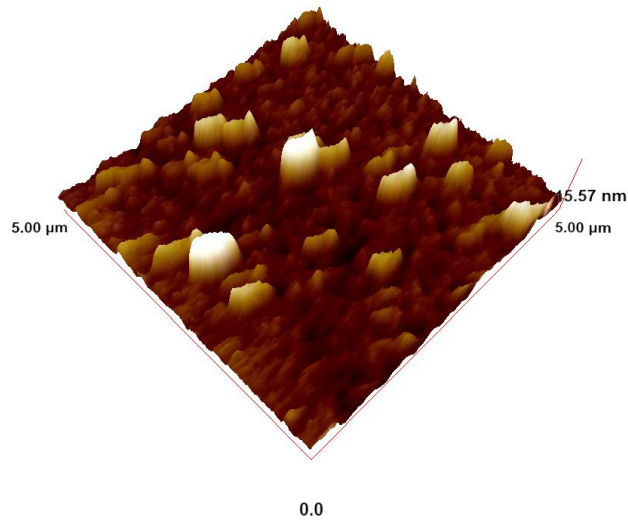


Şekil 6.21. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.20 ve Şekil 6.21’de görüldüğü üzere tabakalar birbirine yığılmış ve dar alanda yığınların sıkı paketlenildiği görülürken, geniş alanda teraslar çok daha net görünüyor.

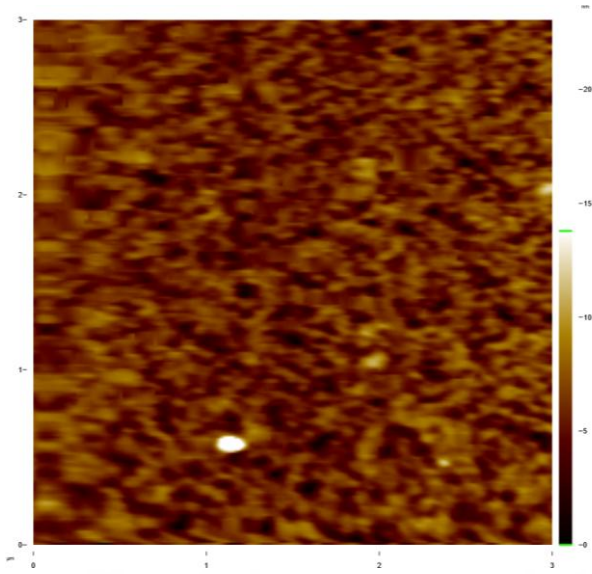


Şekil 6.22. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

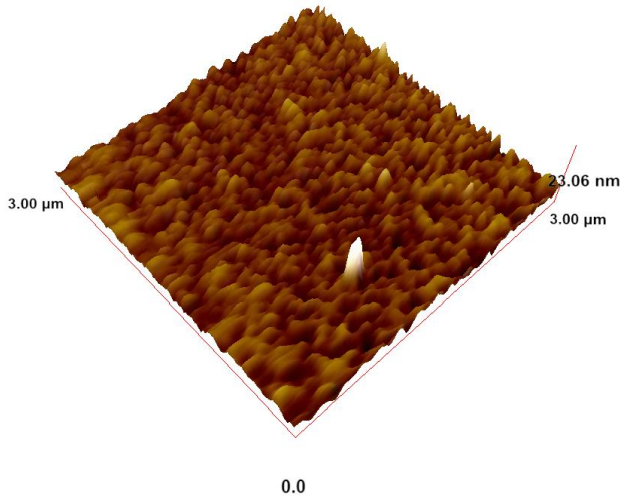


Şekil 6.23. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.22 ve Şekil 6.23'te tepecikler ve oksitler daha net gözükmemektedir.

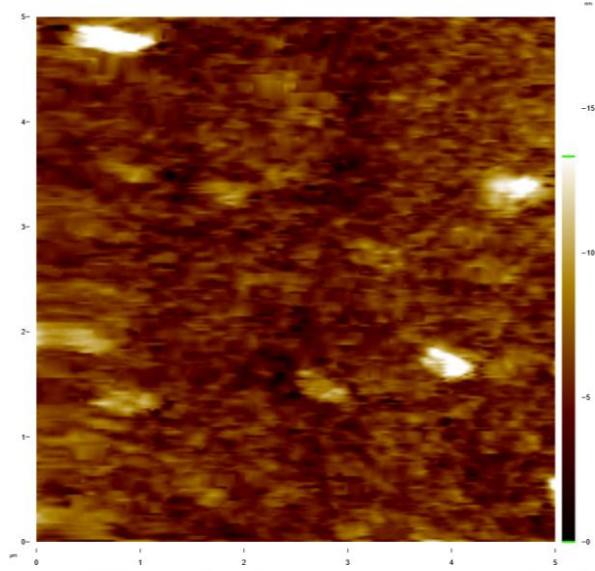


Şekil 6.24. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

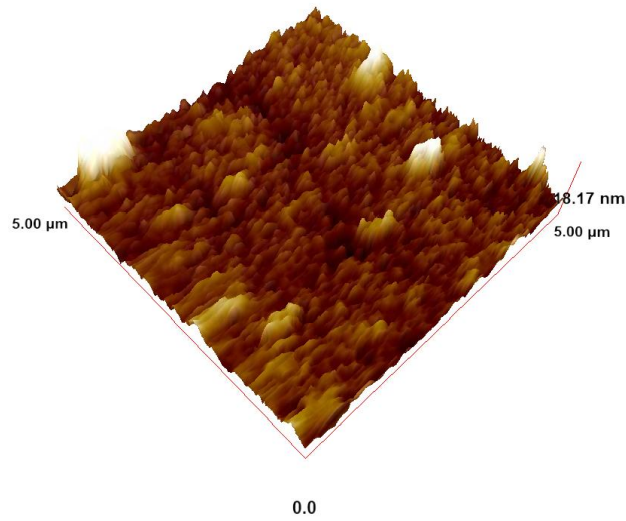


Şekil 6.25. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.24 ve Şekil 6.25 incelendiğinde, siyah noktalar dislokasyon görüntüsü teraslıdan çok daha yoğun adacık mevcuttur.

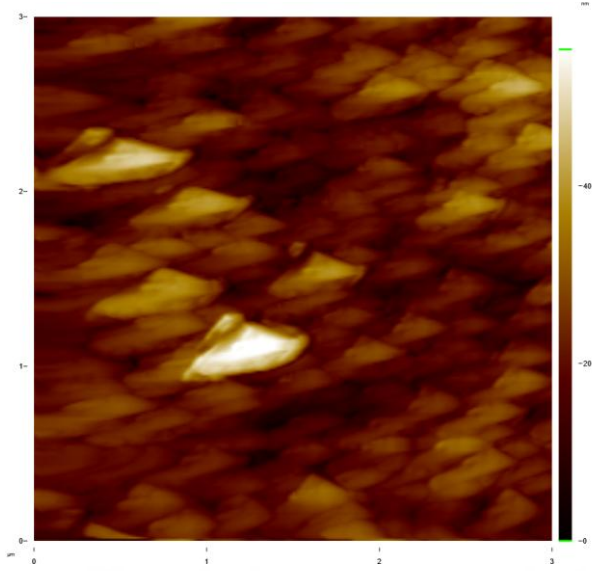


Şekil 6.26. TiO_xN_y/SLG ince filmlerin T1 numunesinin 5x5 μm² tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

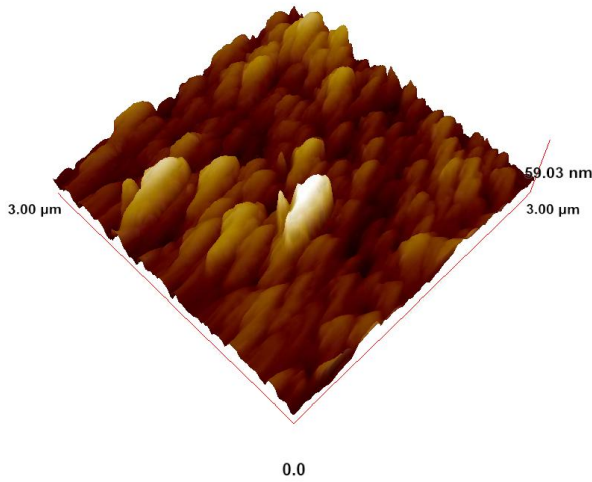


Şekil 6.27. TiO_xN_y/SLG ince filmlerin T1 numunesinin 5x5 μm² tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.26 ve Şekil 6.27’de dar alanda dislokasyonlar bir hat boyunca birleşmiş, yoğun adacıkların olduğu yerde kümeleşme olmuştur.

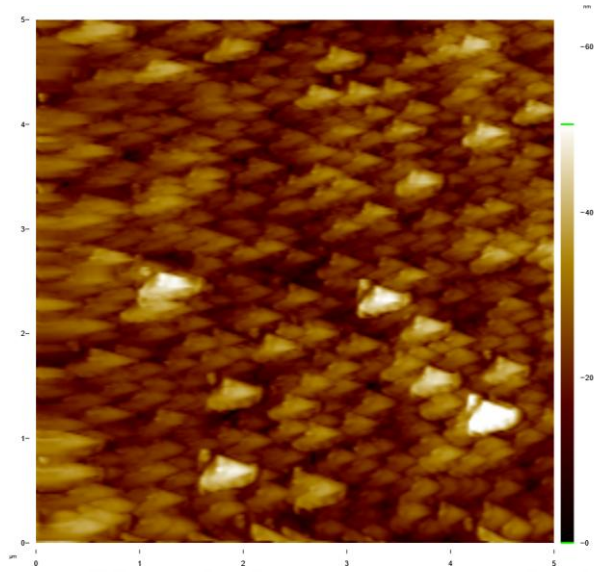


Şekil 6.28. TiO_xN_y/SLG ince filmlerin T2 numunesinin 3x3 μm² tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

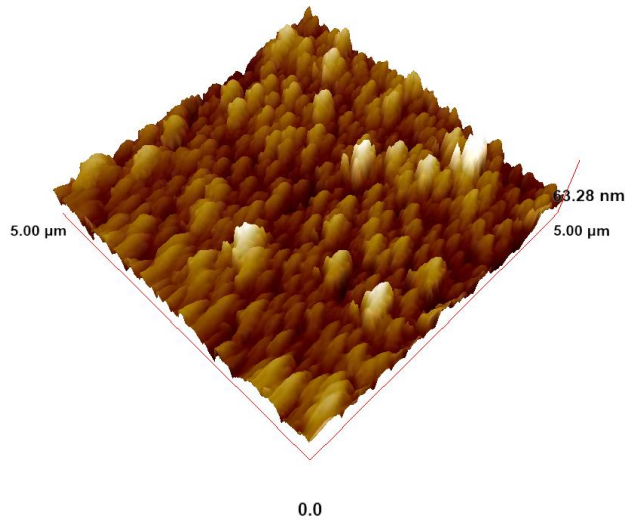


Şekil 6.29. TiO_xN_y/SLG ince filmlerin T2 numunesinin 3x3 μm² tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.28 ve Şekil 6.29’da dislokasyonlar gelişigüzel yoğunlukta kristalize olmaya başlamış, belli bir yönelimde yönelimli kristalitlerin ve dislokasyonların genel bir dağılımını görmekteyiz.

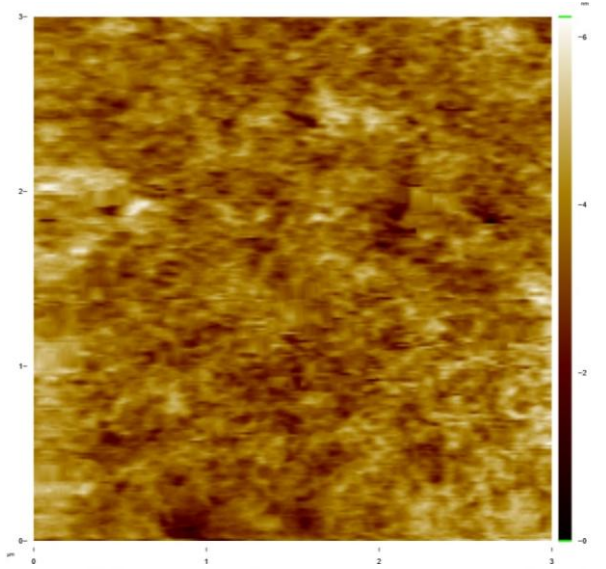


Şekil 6.30. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

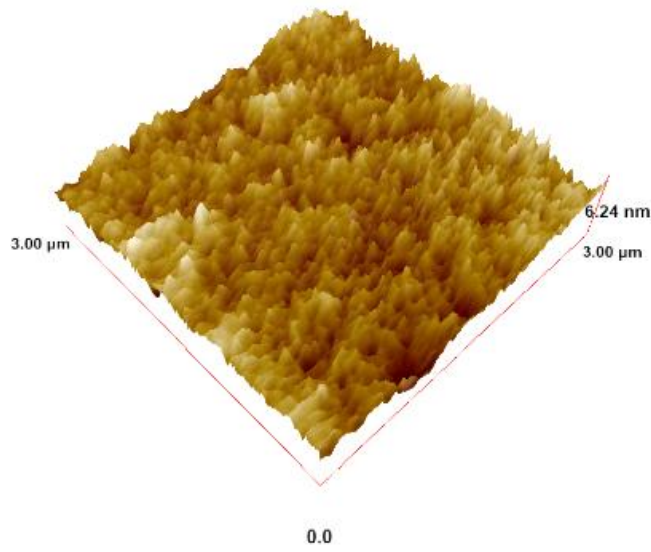


Şekil 6.31. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.30 ve Şekil 6.31’de görüldüğü üzere, kristalit daha belirgin olmakla beraber yer yer de olsa dislokasyon kapanma meyilindedir.

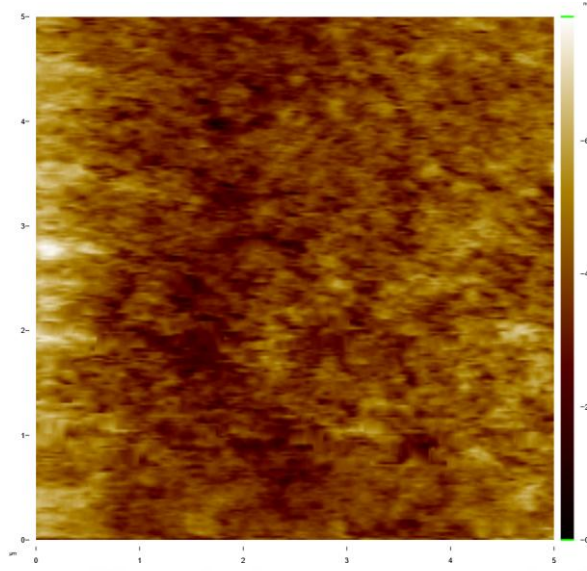


Şekil 6.32. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

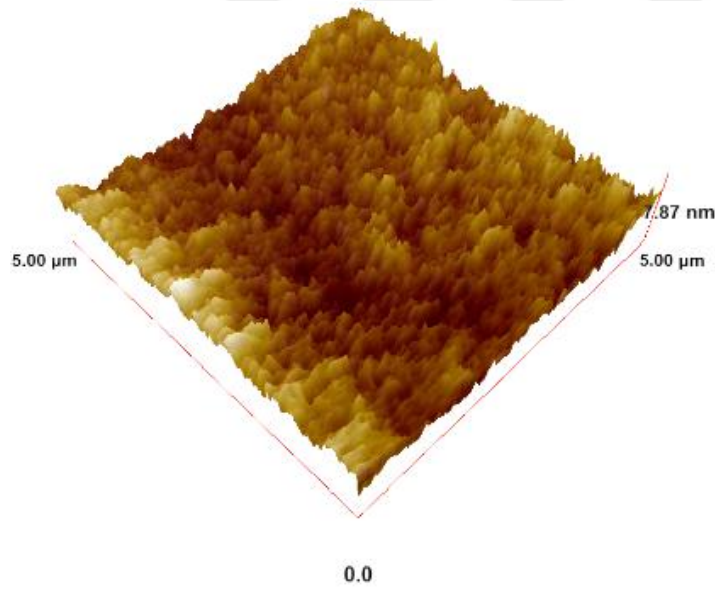


Şekil 6.33. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.32 ve Şekil 6.33'te daha küçük tepecikler mevcut olup, dislokasyonda SLG'ye göre daha azdır.

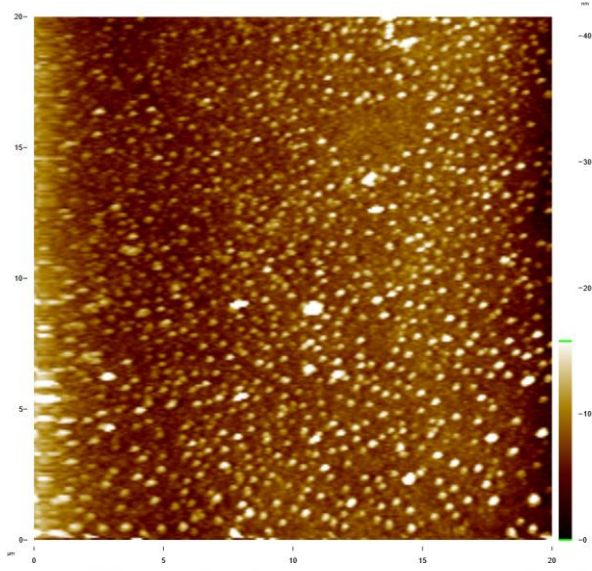


Şekil 6.34. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

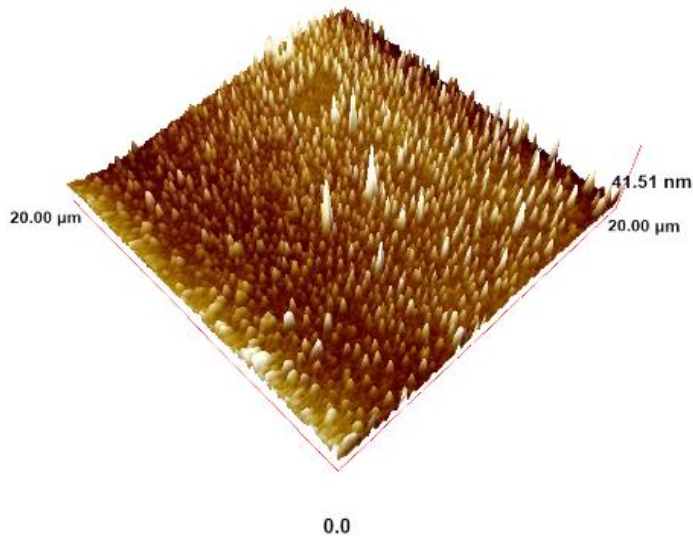


Şekil 6.35. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.34 ve Şekil 6.35'te küçük kristalitler arasında dislokasyonlar bir hat boyunca görülmektedir.

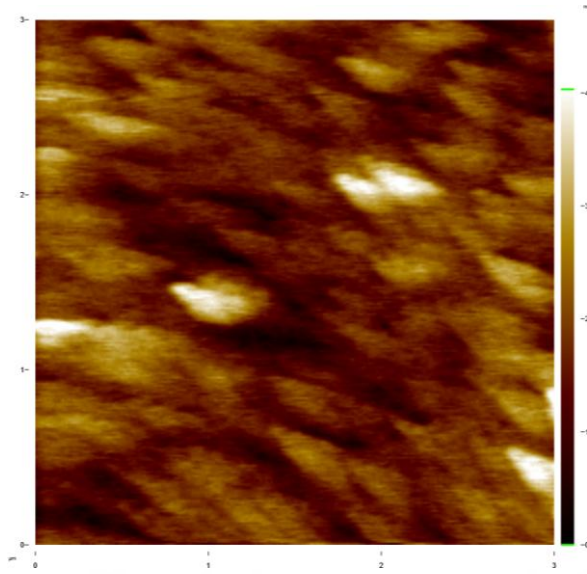


Şekil 6.36. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T0 numunesinin 20x20 μm² tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

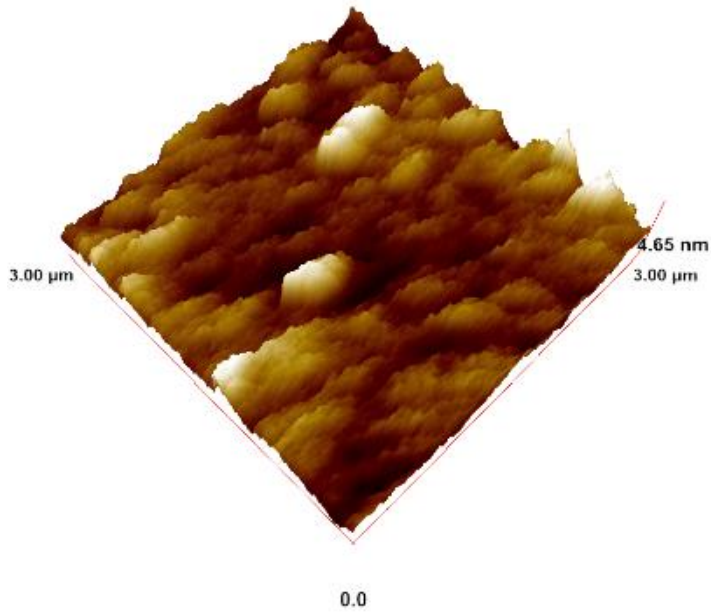


Şekil 6.37. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T0 numunesinin 20x20 μm² tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.36 ve Şekil 6.37 incelendiğinde, kristalitlere ek olarak oksitlenmeler mevcut ve dislokasyon hattı var.

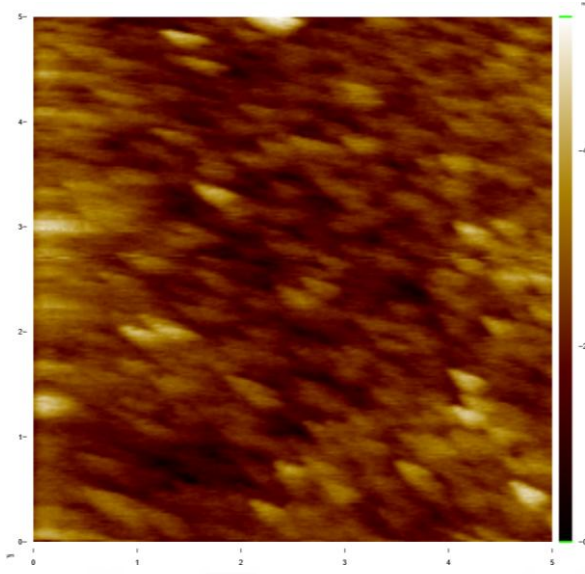


Şekil 6.38. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T1 numunesinin 3x3 μm^2 tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

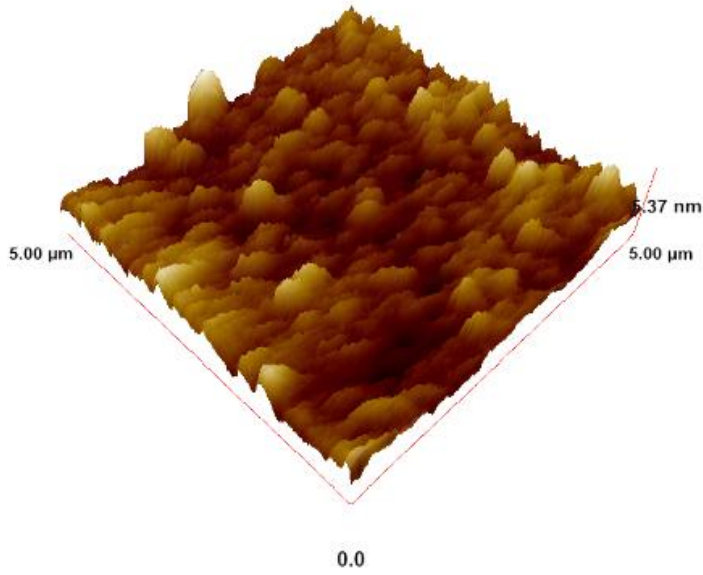


Şekil 6.39. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T1 numunesinin 3x3 μm^2 tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.38 ve Şekil 6.39’da kristalitlerle beraber dislokasyon yoğunluğu gözükmektedir.

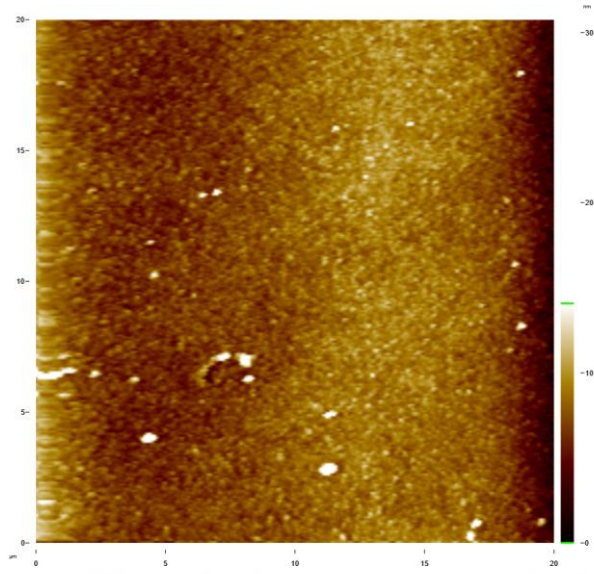


Şekil 6.40. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T1 numunesinin 5x5 μm^2 tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

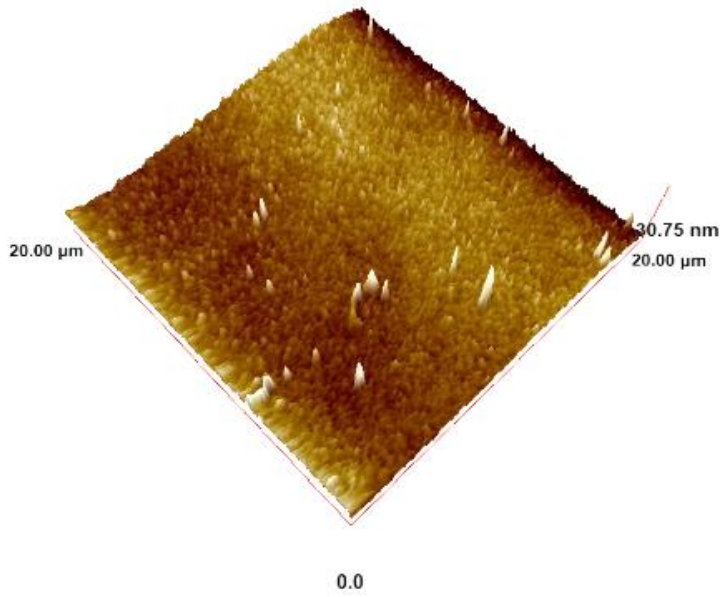


Şekil 6.41. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T1 numunesinin 5x5 μm^2 tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.40 ve Şekil 6.41’de kristalitler arasında dislokasyon yoğunluğunu daha net görmekle beraber, oksitlenmeler mevcuttur.

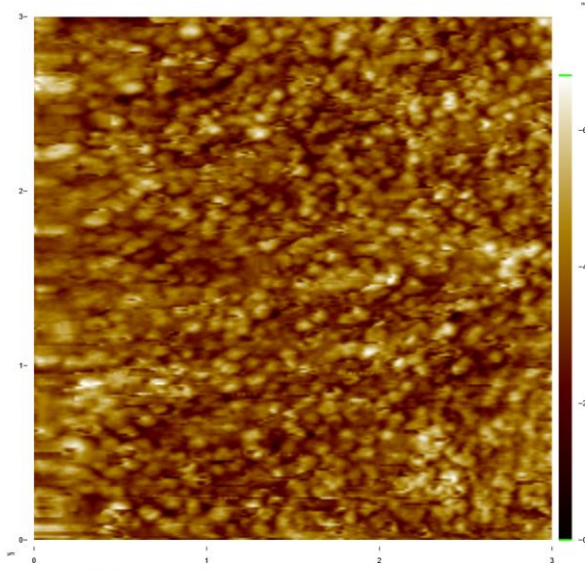


Şekil 6.42. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T1 numunesinin 20x20 μm² tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

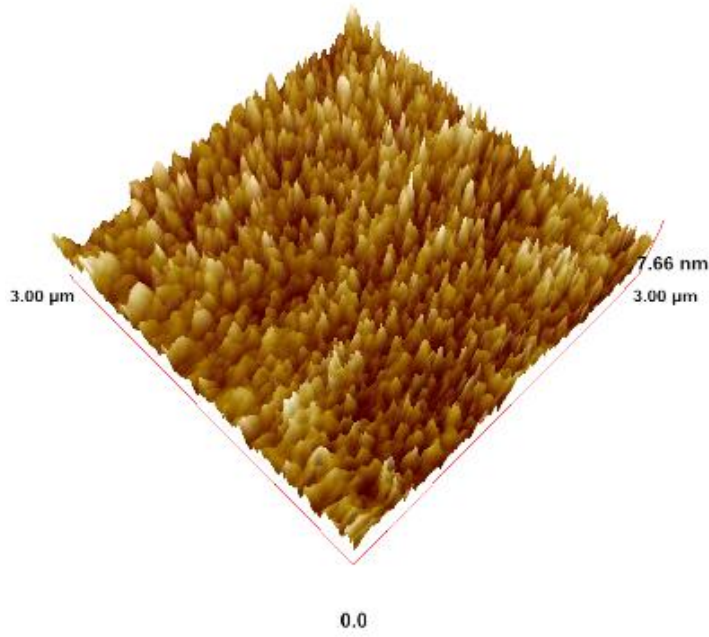


Şekil 6.43. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T1 numunesinin 20x20 μm² tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.42 ve Şekil 6.43'te dislokasyon hattı mevcut ve kristalit bölgesi ayrıdır.

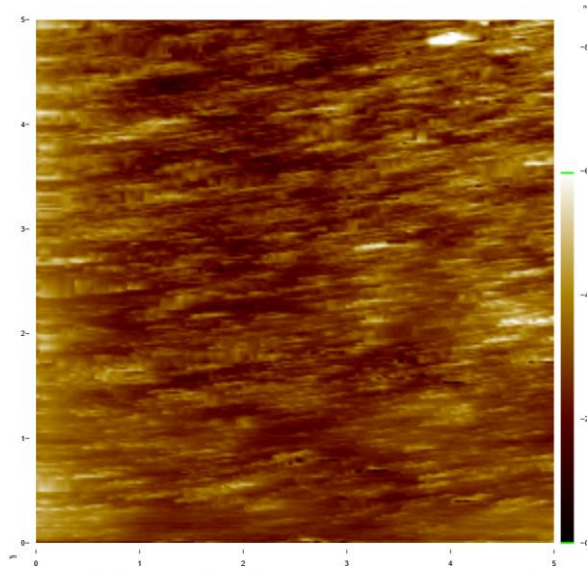


Şekil 6.44. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

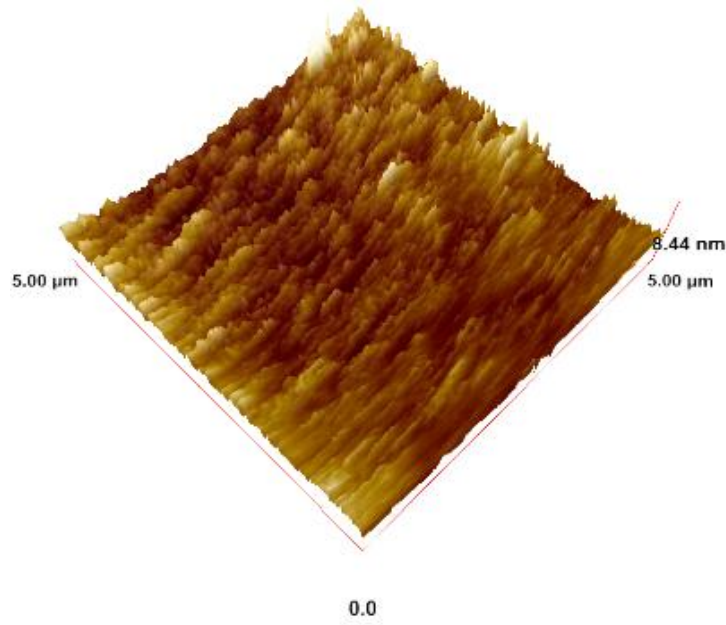


Şekil 6.45. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.44 ve Şekil 6.45'te kristalitler dislokasyona göre çok yoğun gözükmemektedir. Homojen dağılım olmuştur.

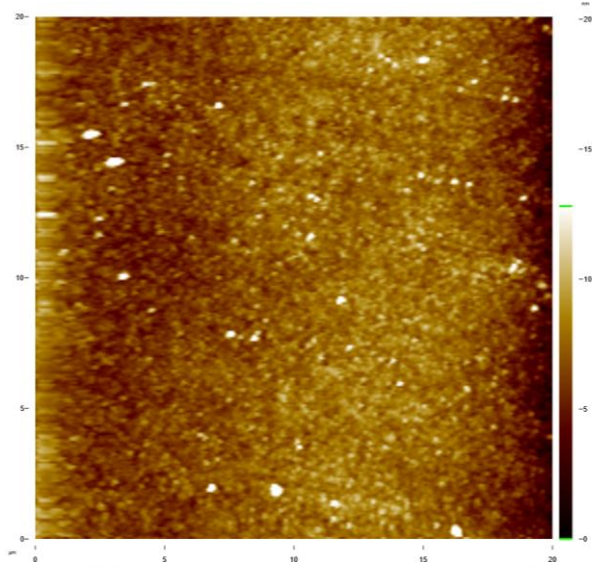


Şekil 6.46. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

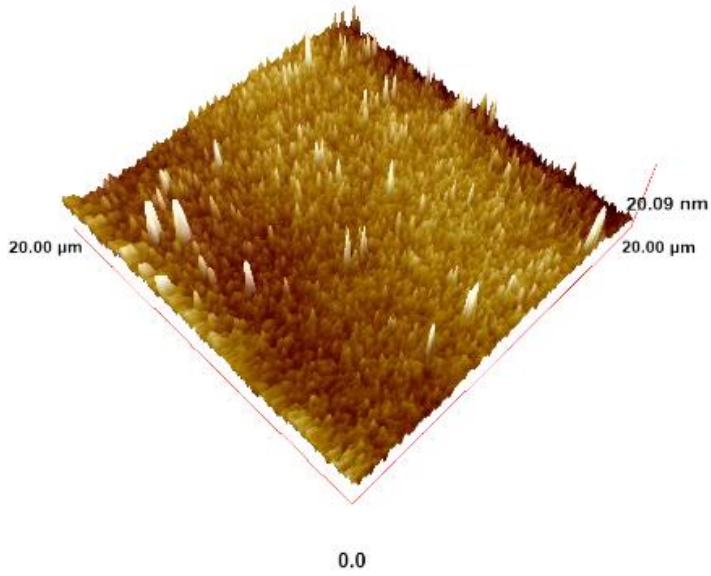


Şekil 6.47. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerin T2 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.46 ve Şekil 6.47’de kristalitler teraslı ve dislokasyonların teraslı olarak yöneldiği görülmektedir.



Şekil 6.48. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T2 numunesinin 20x20 μm² tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü



Şekil 6.49. TiO_xN_y/i-Si ince filmlerin T2 numunesinin 20x20 μm² tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.48 ve Şekil 6.49’da dislokasyon ve kristalit hattı bölgeleri oluşmuştur.

Çizelge 6.5. TiO_xN_y ince filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri

Numune	Tarama Alanı (μm^2)	Numune Kodu		
		T0	T1	T2
		RMS değeri (Nm)		
$\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$	3x3	0,65	1,52	7,27
	5x5	1,66	1,74	6,91
	-			
$\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$	3x3	0,62	0,60	0,88
	5x5	0,93	0,64	0,68
	20x20	2,64	1,84	1,58

$\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ numunesinin yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde, tavlama sıcaklığının artmasıyla RMS değeri artmıştır. En yüksek RMS değeri 7,27 nm ile T2 numunesine aittir. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ numunesinin yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde, tarama alanı artırıldığında T0 numunesinin pürüzlülük değerlerinde artış gözlenirken, T1 ve T2 numunesinde $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanında tavlama sıcaklığıyla RMS değeri azalmıştır. $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanında tavlama sıcaklığı ile RMS azalmıştır. Daha derinlemesine yorumlandığında, SLG alttaşı üzerine büyütülen TiNO Filmi:

Tavlanmayan Numune (RMS 0,65 nm - $3 \times 3 \mu\text{m}^2$): Tavlanmayan numune, daha düşük pürüzlülük gösteriyor, bu da başlangıçta yüzeyin daha düzgün olduğu anlamına gelir. 400°C Tavlanmış (RMS 1,52 nm): Tavlama işlemi ile yüzeyde belirgin bir pürüzlülük artışı gözlemlenmiştir. Bu, tavlama sırasında filmdeki malzeme yapısının değişmeye başladığını ve yüzeyde bazı mikro yapısal bozulmalar veya kristalleşmelerin meydana geldiğini gösterebilir. 600°C Tavlanmış (RMS 7,27 nm): 600°C 'de tavlama ile yüzeyde önemli bir pürüzlülük artışı yaşanmış. Yüksek tavlama sıcaklıkları, film içinde daha büyük kristallerin oluşmasına neden olabilir ve bu da yüzeyin pürüzlülüğünü artırır. Ayrıca, bu sıcaklıkta filmdeki stresin serbest kalması ve faz dönüşüm süreçlerinin (örneğin, TiNO'nun TiO_2 veya TiN'e dönüşümü) etkisiyle yüzey yapısında belirgin değişiklikler yaşanmış olabilir.

Katkısız Silisyum Alt Tabakasındaki TiNO Filmi: Tavlanmayan Numune (RMS 0,62 nm - $3 \times 3 \mu\text{m}^2$): Silisyum alt tabakasındaki film daha düzgün, çünkü silisyum yüzeyi genellikle daha stabil ve oksitlenmeye yatkın olduğundan yüzeyde az sayıda düzensizlik bulunur.

400°C Tavlanmış (RMS 0,60 nm): Tavlama sıcaklığındaki değişim, silisyum alt tabakasındaki yüzey pürüzlülüğünde pek bir artışa yol açmamış. Bu, silisyumun yüzey yapısının tavlama işlemi sırasında nispeten stabil kaldığını ve film yüzeyinin düzgünlüğünü

koruduğunu gösterir. 600°C Tavlanmış (RMS 0,88 nm): Yüzey pürüzlülüğünde hafif bir artış gözlemlenmiştir. Ancak bu artış, SLG alt tabakasına kıyasla daha düşük seviyededir. Bu da silisyumun 600°C gibi yüksek sıcaklıklarda tavlamaya karşı daha az tepki verdiğini ve yüzey yapısının daha stabil kaldığını işaret eder.

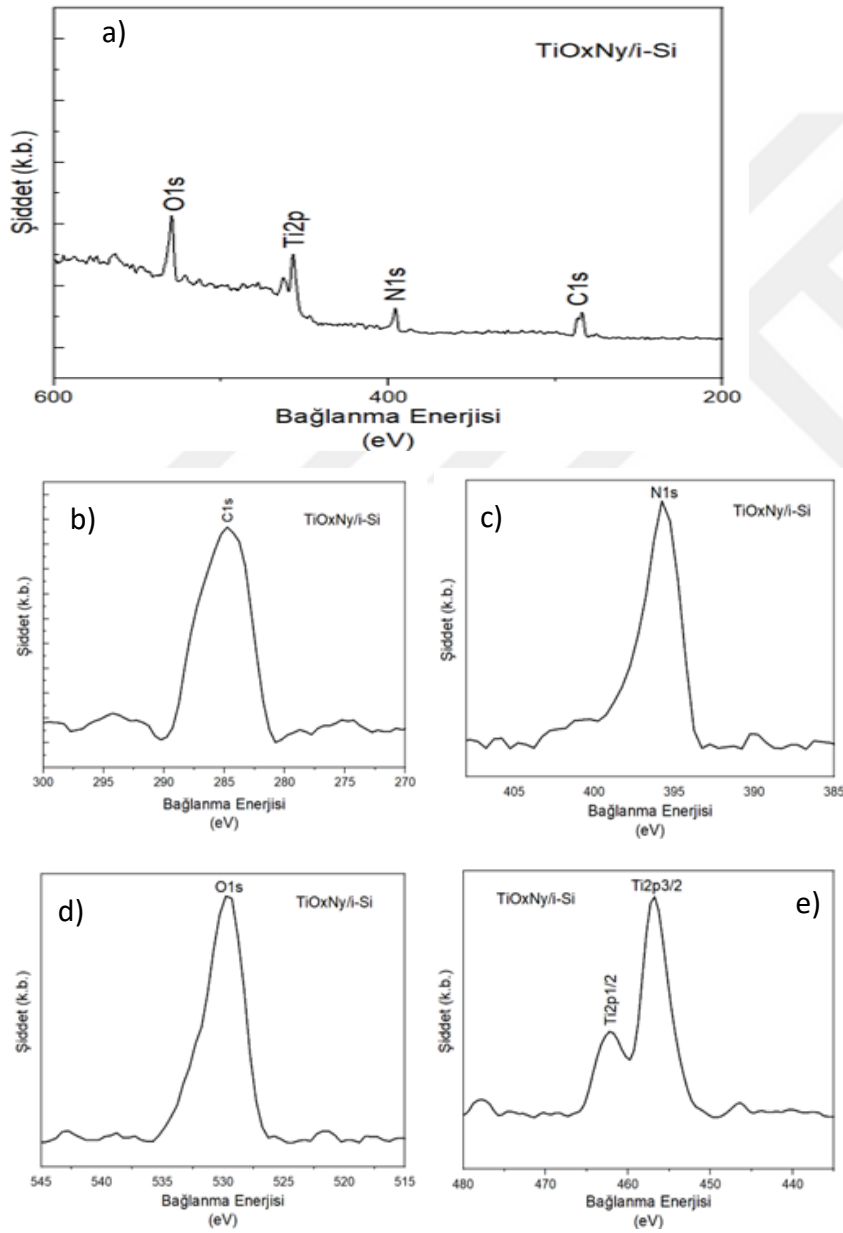
Trombojenite, doku reaksiyonları ve kan uyumluluğunun belirlenmesinde kritik bir öneme sahip olan stentlerin yüzey pürüzlülüğü değerlendirildiğinde pürüzsüz bir yüzeyin trombositlerin stente tutunmasını önlediği bilinmektedir. Ayrıca, yüzey pürüzlülüğünün azalmasıyla, son derece önemli bir klinik sorun olan neointimal hiperplasia'nın gerçekleşme sıklığı azalmaktadır [56].

Bu tez çalışmasında i-Si alttaş üzerine kaplanan ve tavlınmayan TiO_xN_y numunesinin stokiyometrisini belirlemek için XPS ölçümleri yapıldı. Bir yüzey analiz tekniği olan ve elementlerin atomik oranlarının elde edilmesine imkan sağlayan XPS sistemi ile tavlınmayan TiO_xN_y ince filmin analizi gerçekleştirildi. Şekil 6.50'de TiO_xN_y ince filmin genel tarama spektrumu verildi. Spektrumlar $Ti2p$, $O1s$, $N1s$ ve $C1s$ piklerini gösterir. Spektrumlar, $C1s$ piki referans piki kabul edilip 284,7 eV olacak şekilde kalibre edildi [67]. Yapıdaki $C1s$ pikinin nedeni, numune hazneye yerleştirilmeden önce numunenin yüzeyinde atmosferden kontaminasyon olmasıdır [68].

XPS spektrumlarındaki 395,7 eV bağlanma enerjisine sahip $N1s$ piki, literatürde Achour ve arkadaşları [69] 395,2 - 395,9 eV aralığındaki yoğun tepe TiO_2 alt kafesindeki oksijenin yerini alan $\beta-N$ 'ye atfetmişlerdir. Buradaki $\beta-N$, titanyum nitrür filminin oksitlenmiş yüzeyindeki azottur [69]. 529,5 eV bağlanma enerjisine sahip $O1s$ piki için, literatürde Shum ve arkadaşları tarafından Ti, oksitleri şeklinde mevcuttur yorumunda bulunmuşlardır [70]. $Ti2p$ zirvesi, $Ti2p\ 3/2$ ve $Ti2p\ 1/2$ tepelerini sunar. $Ti2p\ 3/2$ tepesi, 456,9 eV bağlanma enerjisine sahiptir. Bu pik, literatürde Bertoti ve arkadaşlarının [71] çalışmalarında 456,9 – 457,3 eV aralığında TiN_xO_y 'e atfedilmiştir. Referans olarak Wolff ve arkadaşlarının çalışmalarına atıfta bulunmuşlardır [72]. $Ti2p\ 1/2$ tepesi, 462,2 eV bağlanma enerjisine sahiptir. Bu pik, Ardila ve arkadaşları [73] tarafından ~462 eV olarak Ti-N bağları için görülebilir yorumunda bulunmuşlardır [73].

TiO_xN_y ince filmin oranları hesaplanırken $Ti2p$, $O1s$ ve $N1s$ piklerinin altındaki alanlar ve atomik duyarlılık faktörü değerleri kullanıldı. Filmin yaklaşık olarak TiO_2N yapısında

olduğu bulundu. i-Si alttaş üzerine büyütülen ve tavlanmayan TiO_xN_y ince filmin XPS sonuçlarında oksijenin varlığı kanıtlanmış olsa da XRD analizinde TiN oluştuğu gözükmemektedir. Bunun nedeni, XPS tekniğinde doğal oksitten kaynaklı oksijen gözükmesi olabilir. Numunenin atmosfer olmasında kalmış olmasından dolayı yüzeyde hızlı bir oksitlenme meydana gelmiştir. Depth XPS analizi yapılmadığı için ve 4 nm derinliğe kadar veri elde edilebildiği için, XRD tekniğinde ise, 200 nm'den kalın ince filmlerden sonuç alınabildiği için XRD tekniği elementel olarak daha doğru sonuç verecektir.



Şekil 6.50. Tavlanmayan $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmin XPS spektrumları a) Tarama tarama spektrumu b) C1s çekirdek seviyesinin dar tarama spektrumu c) N1s çekirdek seviyesi d) O1s çekirdek seviyesi e) Ti2p çekirdek seviyesi

Elektriksel analizler: $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerine ait T0, T1 ve T2 numunelerinin oda sıcaklığında taşıyıcı yoğunluğu, özdirenç ve Hall mobilitesi gibi değerleri Hall etkisi ölçüm cihazı aracılığıyla belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 6.6’da verildi.

Çizelge 6.6. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ ince filmlerine ait oda sıcaklığına (300K) bağlı elektriksel parametreler

Numune Kodu	Özdirenç (Ωcm)	Taşıyıcı Yoğunluğu ($1/\text{cm}^3$)	Hall Mobilitesi ($\text{cm}^2/(\text{VS})$)	Hall Katsayısı (cm^3/C)	Tipi
T0	$6,34 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{21}$	$9,37 \times 10^{-1}$	$5,93 \times 10^{-3}$	p
Numune $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ T1	$2,94 \times 10^{-3}$	$4,85 \times 10^{21}$	$4,38 \times 10^{-1}$	$1,29 \times 10^{-3}$	p
T2	$7,42 \times 10^{-3}$	$3,76 \times 10^{20}$	$2,24 \times 10^0$	$1,66 \times 10^{-2}$	p

Hall etkisi ölçüm sonuçlarından elde edilen verilere göre, filmlerin 10^{20} mertebesinde, yüksek taşıyıcı yoğunluğu davranışı sergilemesiyle birlikte, düşük özdirençli yapıların oluştuğu gözlemlendi. Bununla birlikte, T1 örneğinin en düşük yüzey direnci özelliği ve yüksek iletkenlik sergilediği görülmektedir. Gupta ve arkadaşları yaptıkları çalışmada TiN ve TiN_{1-x} ince filmleri için taşıyıcı yoğunluğunu 10^{22} mertebesinde bulmuşlardır [74].

Tavlama sıcaklığının artması ile önceki düşük sıcaklıkta elde edilen daha düzenli yapılar, yüksek sıcaklıkta grain büyümesi ve faz dönüşümleri ile etkilenmiş. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda taşıyıcı yoğunluğunun azalmasına ve özdirencin artmasına yol açmıştır. 400°C tavlama elektriksel iletkenlik arttı, çünkü kristalleşme süreci düzgün bir yapı oluşturdu. Ancak 600°C tavlama, daha büyük grain yapılarının oluşması nedeniyle elektriksel iletkenliği bozmuş olabilir. Yüksek sıcaklıkların, grain büyümesi ve faz değişimlerine yol açtığı için, her iki faktör de elektriksel iletkenliği etkileyen önemli parametrelerdir.

6.4.2. Esnek alttaş üzerine eş-odaklı geometriye sahip püskürtme metoduyla büyütülen TiO_xN_y ince filmlerin karakterizasyonları

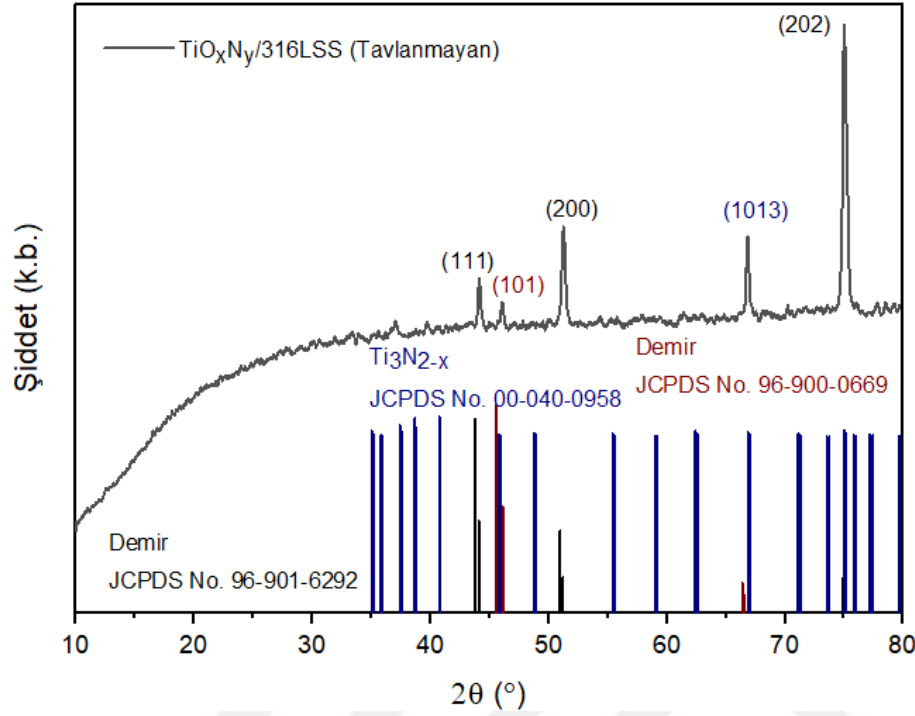
Eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemi ile 316LSS esnek alttaş üzerine kaplanan TiO_xN_y ince filmlerin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. 316LSS alttaş üzerine biriktirilen filmlerin yapısal, optik ve yüzey analizleri elde edilirken, elektrokimyasal korozyon özellikleri Potansiyodinamik Polarizasyon tekniği ile Tafel eğrileri çizilerek belirlendi. Ardından, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile morfolojik açıdan değerlendirildi.

Yapısal analizler: Eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemiyle 316L SS alttaşa oluşturulan T0, T1, T2, T3 ve T4 numunelerinin XRD desenleri Şekil 6.51 ile Şekil 6.55 arasında verildi. Bununla birlikte, Şekil 6.56'de $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmin tüm tavlama sıcaklıklarına göre XRD deseni verildi. Ayrıca, Şekil 6.57'de FWHM ve kristalit boyutunun tavlama sıcaklığına göre değişimi verilirken XRD analiz verilerinden elde edilen parametreler Çizelge 6.7'de verildi. Bununla birlikte, Çizelge 6.8'de kristal sistemi ve JCPDS kart numaraları verildi. Eşitlik 6.2'de verilen Scherrer ifadesinden kristalit boyutu hesaplandı [61].

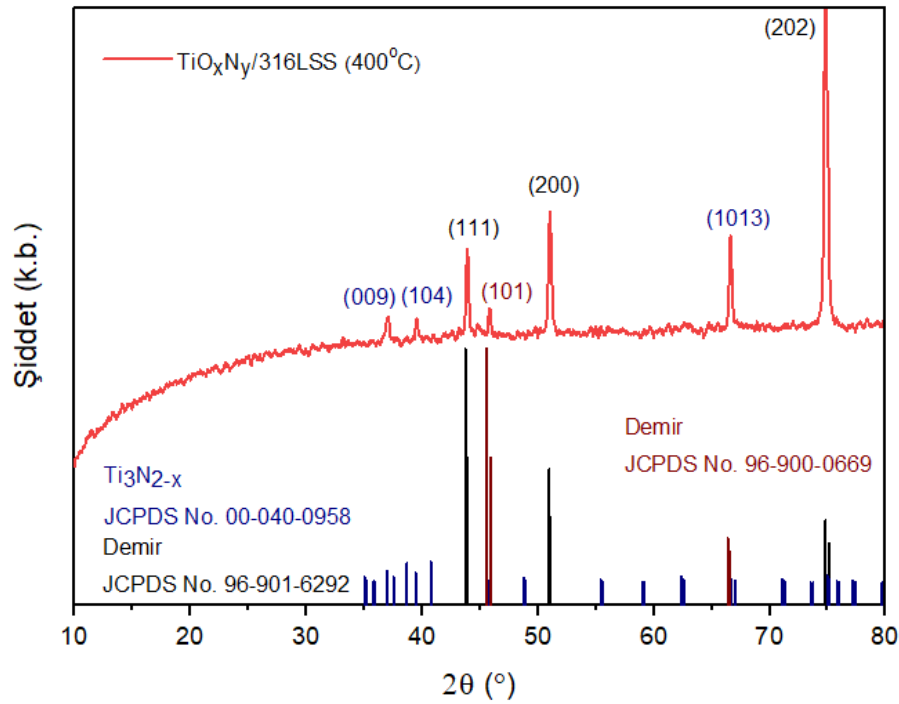
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.2)$$

$\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin XRD analiz sonuçları değerlendirildiğinde, T0, T1, T2 ve T3 numunelerinin JCPDS No. 00-040-0958 referansında rombohedral kristal sistemine sahip $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ filmine ait (1013) piki gözlenirken bu pikin T4 numunesinde ortadan kaybolduğu gözlemlendi. Bununla birlikte, aynı sıcaklıklarda 316LSS'den 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 T4 numunesinde ortadan kayboldu. T1 numunesinde JCPDS No. 00-040-0958 referansında rombohedral kristal sistemine sahip $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ filmine ait (009) ve (104) yönelimli pikler gözlemlendi. Ayrıca, $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ filminin (104) yönelimine ait pik T2 numunesinde de gözlemlendi. T3 numunesinin JCPDS No. 00-040-0958 referansında rombohedral kristal sistemine sahip $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ filmine ait (012) yönelimine, JCPDS No. 00-044-0951 referansında monoklinik kristal sistemine sahip $\text{Ti}_{0.34}\text{N}_{0.74}$ 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. T4 numunesinin 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 $\text{Ti}_{2.85}\text{O}_4\text{N}$ filmine ait (153) ve (152) yönelimine, JCPDS No. 00-074-0948 referansında monoklinik kristal sistemine sahip $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 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 $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ filmine ait (104) ve (012) yönelimine, JCPDS

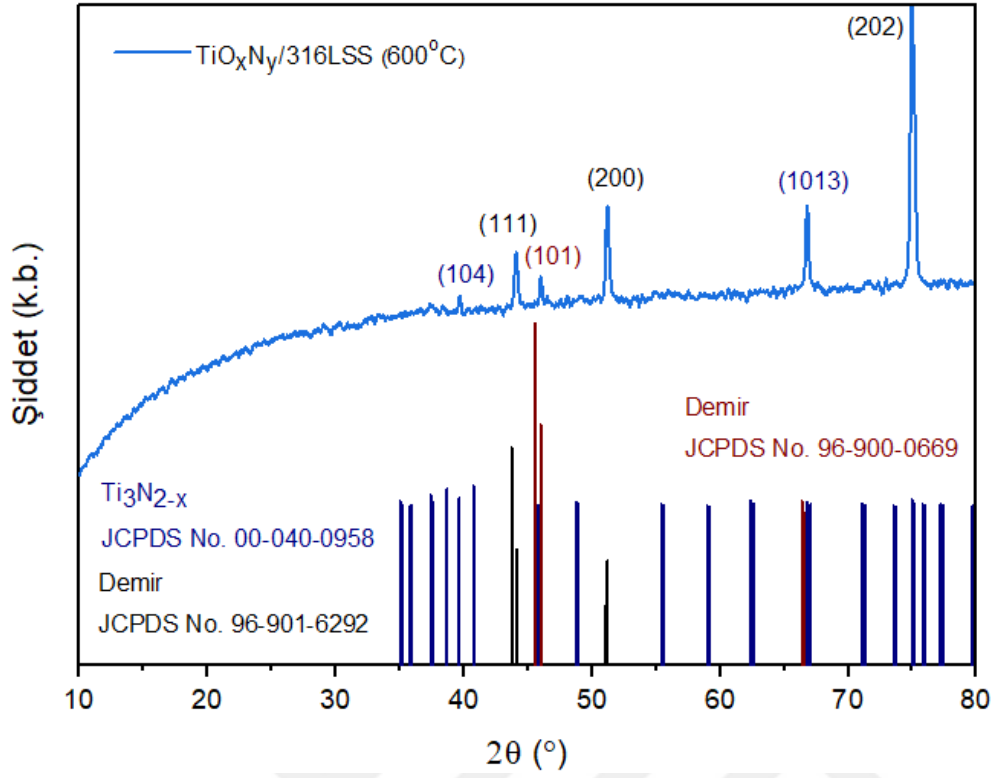
No. 00-044-0951 referansında monoklinik kristal sistemine sahip $\text{Ti}_{0.34}\text{N}_{0.74}$ filmine ait (30-2) yönelimine ait piklere sahip olduğu gözlemlendi.



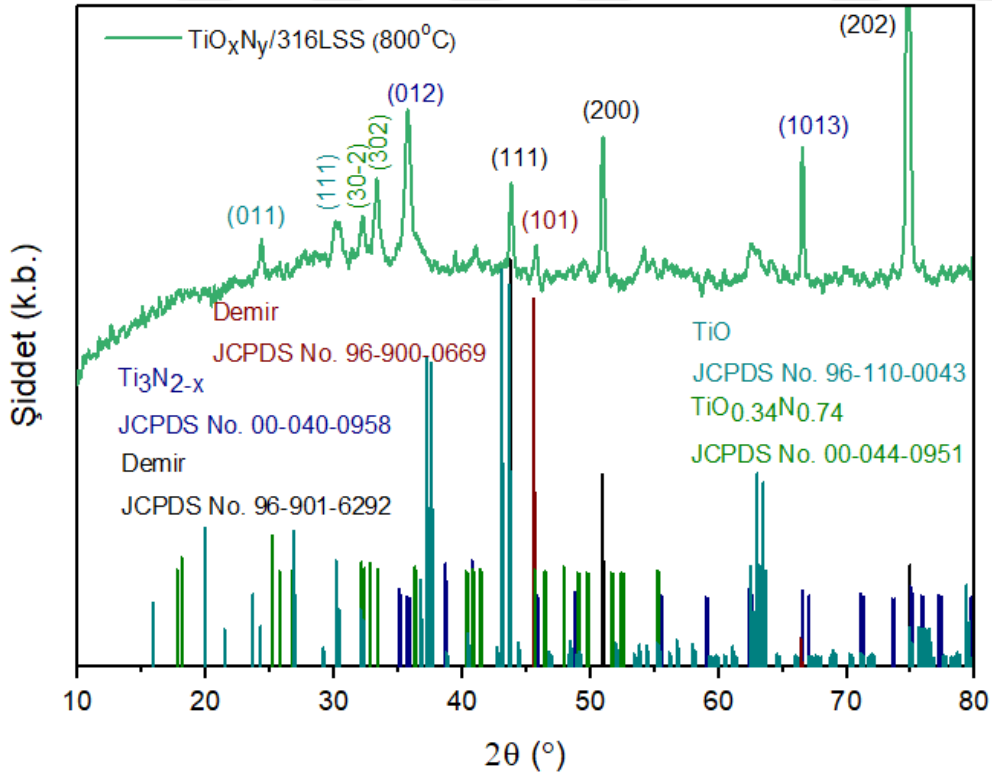
Şekil 6.51. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T0 numunesinin XRD deseni



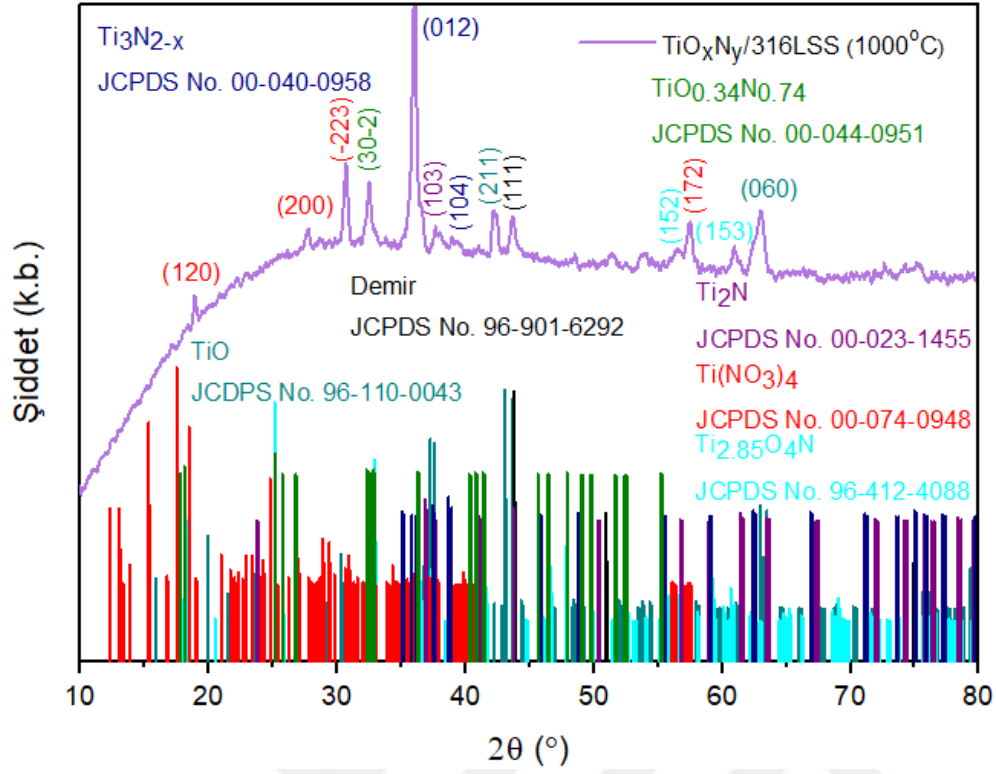
Şekil 6.52. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T1 numunesinin XRD deseni



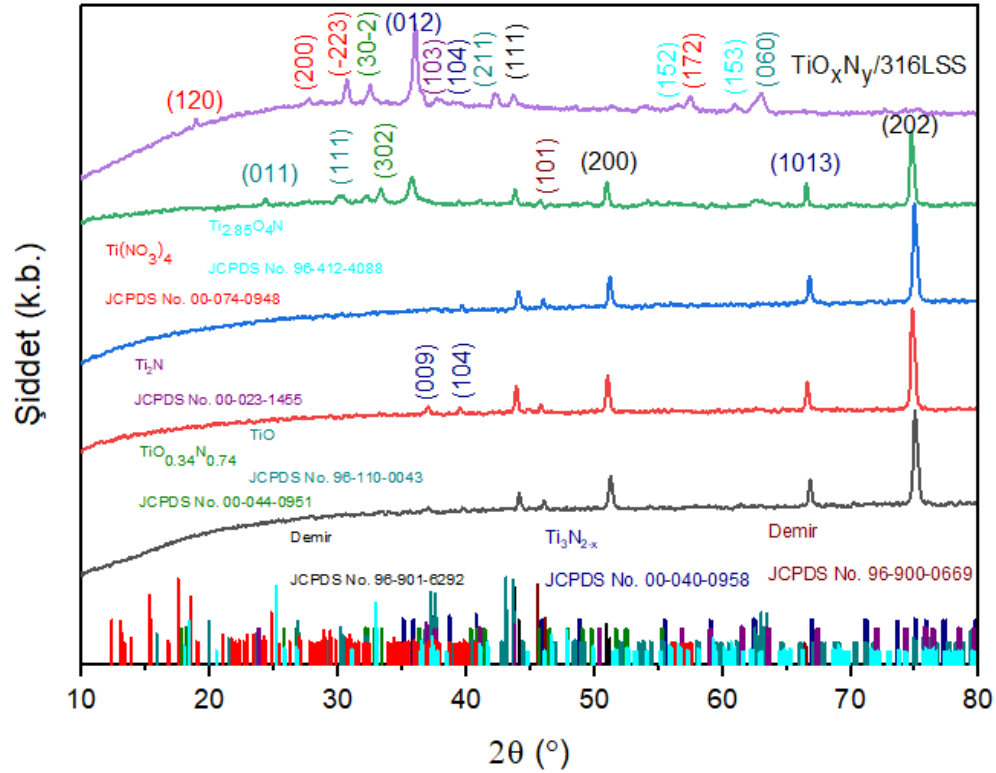
Şekil 6.53. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T2 numunesinin XRD deseni



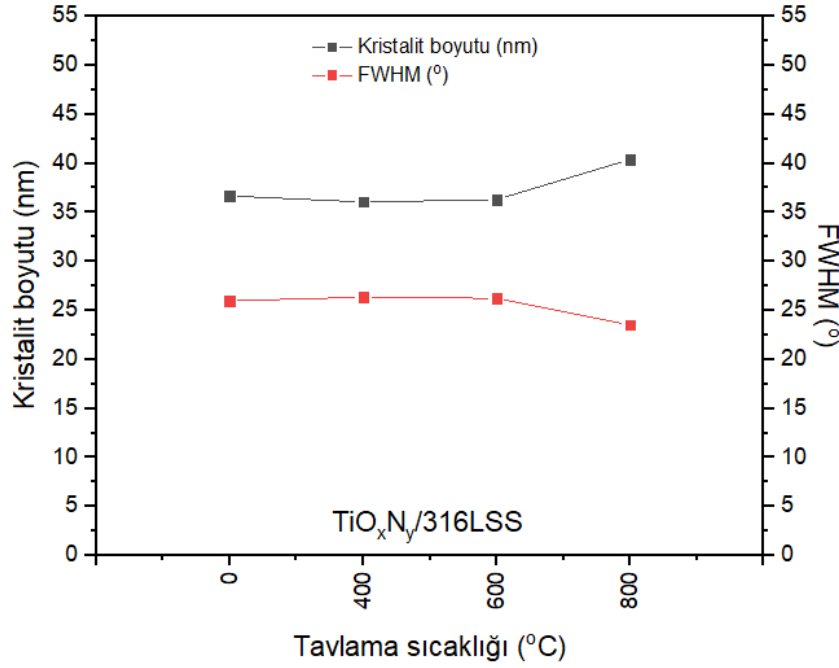
Şekil 6.54. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T3 numunesinin XRD deseni



Şekil 6.55. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerden T4 numunesinin XRD deseni



Şekil 6.56. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filminin tüm tavlama sıcaklıklarındaki XRD deseni



Şekil 6.57. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin kristalit boyutu ve FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimi

TiO_xN_y ince filmlerin XRD ölçüm sonuçlarından elde edilen kristalit boyutu ve FWHM değerinin tavlama sıcaklığına bağlı değişimine bakıldığında, FWHM değerinin arttığı durumlarda kristalit boyutunun azalmaktadır. Ayrıca, FWHM değerinin azaldığı durumlarda kristalit boyutu artmaktadır. Bu durumun, elde edilen XRD desenlerinden gözlemlenen pik pozisyonları ve şiddetleriyle uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 6.7. XRD ölçüm sonuçlarından elde edilen parametreler

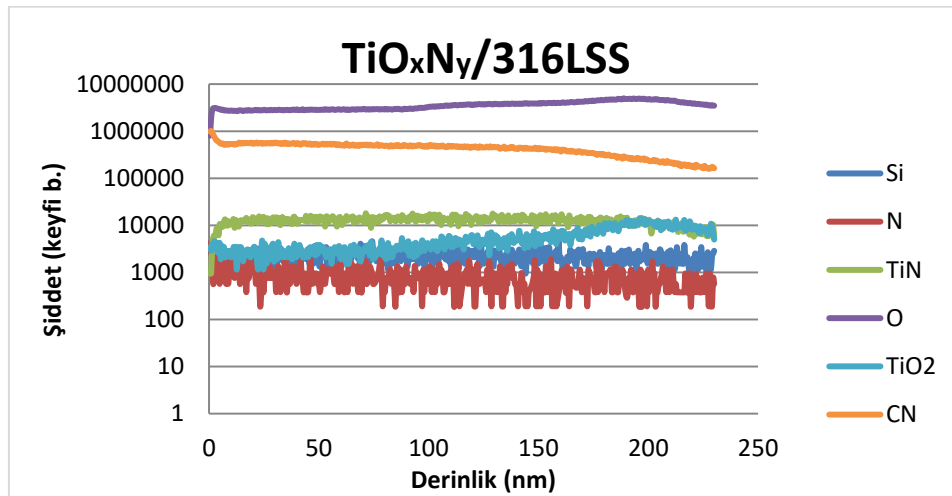
Numune Adı	Numune Kodu	FWHM (°)	Kristalit Boyutu (nm)	2θ (°)	
$\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$	T0	25,966	36,66170	66,86	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (1013)
	T1	26,359	36,06530	66,62	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (1013)
	T2	26,225	36,28709	66,80	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (1013)
	T3	23,521	40,39835	66,54	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (1013)

Çizelge 6.7’den görüldüğü üzere, $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ numunesinde $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (1013) piki mevcuttur. T3 numunesinde kristalit boyutu en yüksektir.

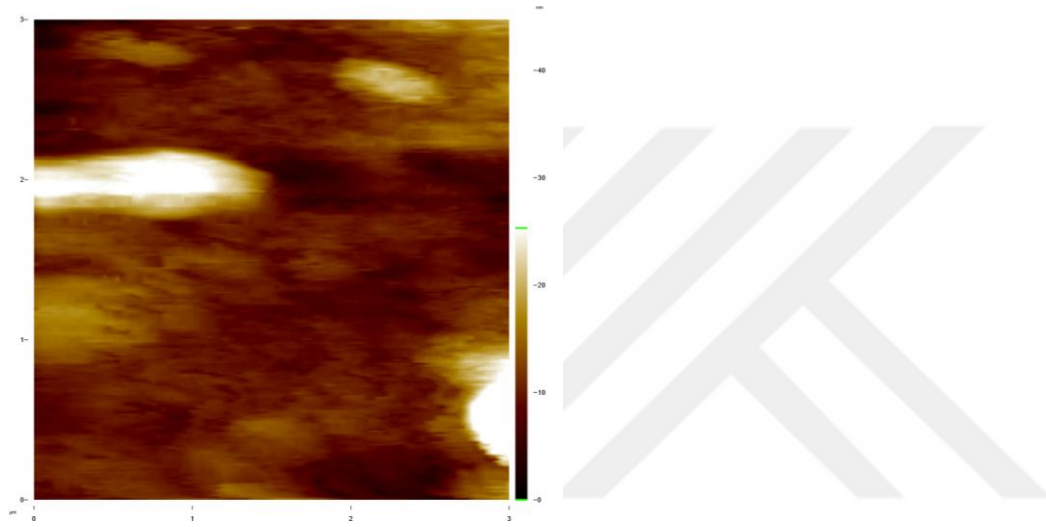
Çizelge 6.8.. TiO_xN_y ince filmlerin kristal sistemi ve JCPDS kart numaraları

Numune Adı	Numune	Kristal Sistemi	JCPDS Kart No
$\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$			
	$\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$	Monoklinik	00-044-0951
	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	Monoklinik	00-074-0948
	$\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$	Rombohedral	00-040-0958
	Ti_2N	Tetragonal	00-023-1455
	Demir	Kübik	96-901-6292 96-900-0669
	TiO	Monoklinik	96-110-0043
	$\text{Ti}_{2.85}\text{O}_4\text{N}$	Ortorombik	96-412-4088

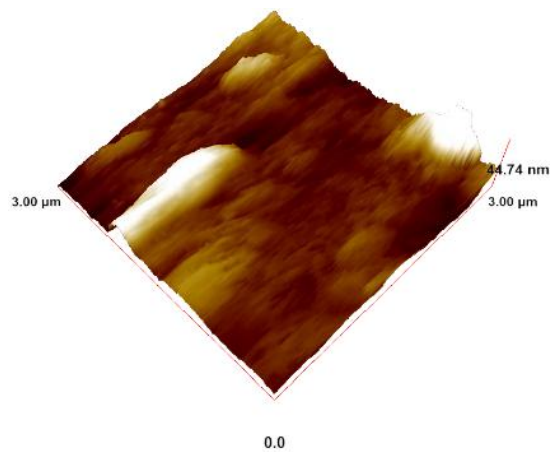
TiO_xN_y ince filmlerin derinlik profilleri Şekil 6.58’de verilmiştir. SIMS analizi sırasında oluşan kraterlerin DECTAC 150 stylus marka profilometre ile derinliklerine bakılması sonucunda, 316LSS alttaşı üzerine kaplanan numunenin 220 nm kalınlıkta üretildiği görüldü. Analiz sonucuna göre, silikon sinyali, i-Si alt tabakasının aksine, kaplama boyunca düşük seviyede kalmıştır. Bu, paslanmaz çelik yüzeyinde silikon bileşiklerinin bulunmadığını veya çok düşük seviyede olduğunu göstermektedir. Azot ve TiN bileşikleri, i-Si yüzeyine kıyasla daha homojen bir dağılım göstermiştir. Bu, TiN fazının çelik yüzeye daha iyi bağlandığını düşündürmektedir. Oksijen ve titanyum oksit bileşikleri (TiO , TiO_2) kaplama boyunca sabit bir yoğunluk göstermiştir, bu da oksitlenmenin kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. Karbon-nitrür sinyali, 316LSS alt tabakasında i-Si’ye kıyasla daha yüksek seviyede bulunmuştur. Bu, yüzeyde karbon kaynaklı bileşiklerin daha fazla olabileceğini veya kaplamanın çelik yüzeyinde farklı bir bağlanma yapısına sahip olabileceğini göstermektedir.

Şekil 6.58 $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ numunesinin SIMS grafiği

Yüzey analizleri: 316LSS üzerine üretilen TiO_xN_y ince filmlerin AFM cihazı ile yüzey morfolojisi incelendi. T0, T1 ve T2 numunelerinin AFM analizi yapıldı. 316LSS alttaş üzerine kaplanan numunelerin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ve $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ yüzey alanında taraması sonucunda Şekil 6.59 ile Şekil 6.76 arasında elde edilen 2 boyutlu ve 3 boyutlu yüzey görüntüleri verildi. Ayrıca, Çizelge 6.9’da yüzey pürüzlülük değerleri verildi. 316LSS alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin daha yüksek RMS değerine sahip olduğu görüldü. Tavlama sıcaklığı ile birlikte oksitlenme artarken, partiküllerin de büyüdüğü gözlemlendi.

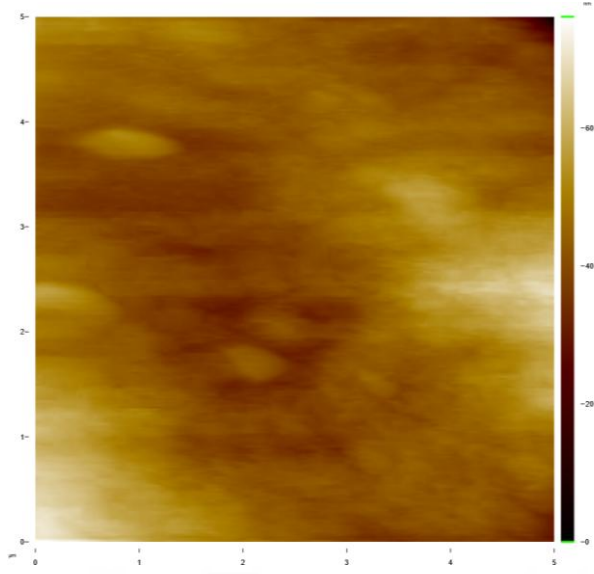


Şekil 6.59. TiO_xN_y /316LSS ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

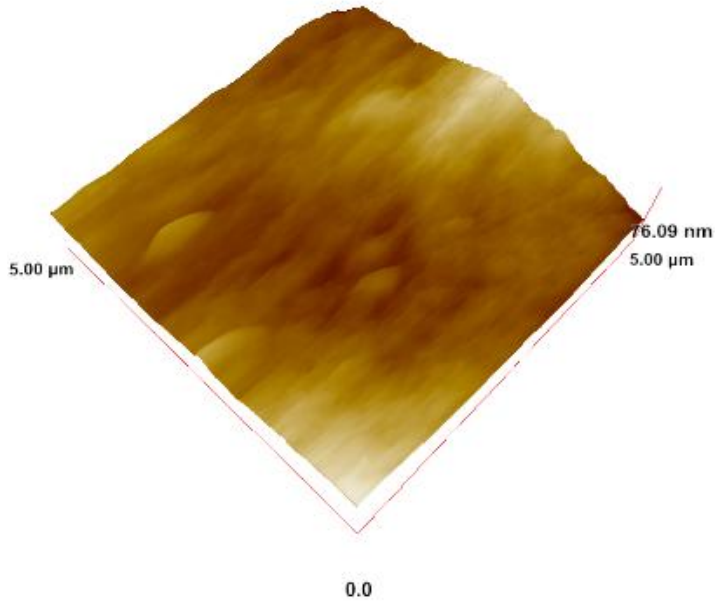


Şekil 6.60. TiO_xN_y /316LSS ince filmlerin T0 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.59 ve Şekil 6.60 incelendiğinde, makro kristalitler ve makro gözenekler mevcuttur.

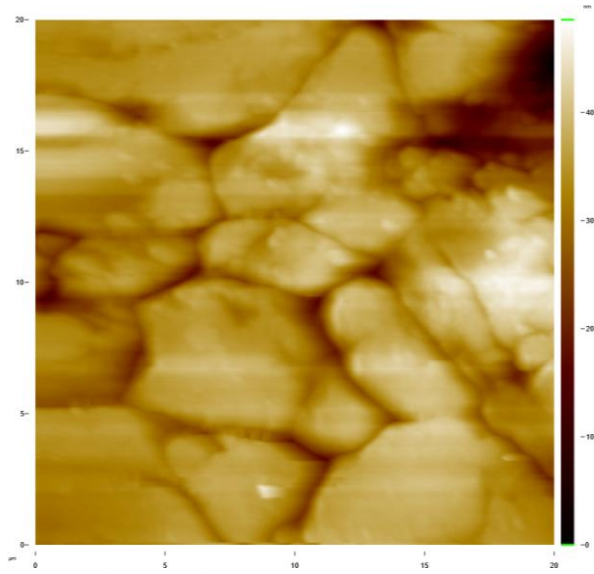


Şekil 6.61. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

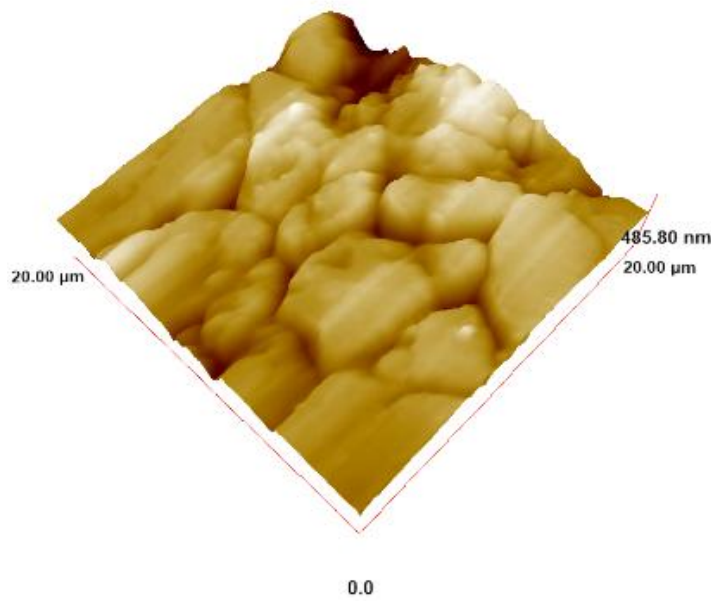


Şekil 6.62. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.61 ve Şekil 6.62 incelendiğinde, kristalitler ve dislokasyonlar yoğun olarak gözükmektedir.

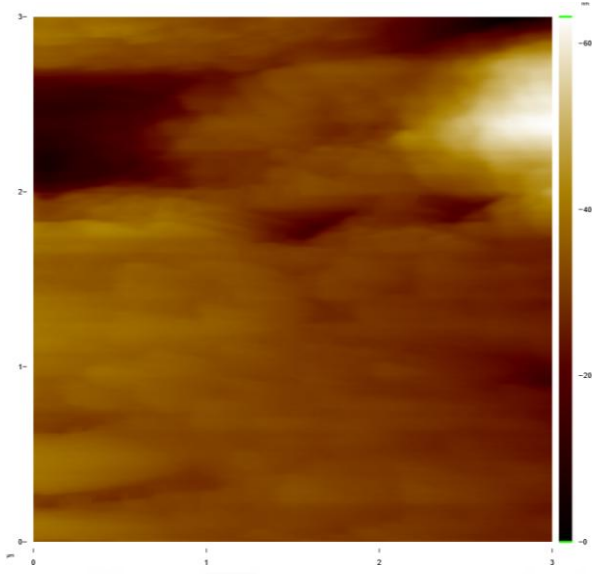


Şekil 6.63. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

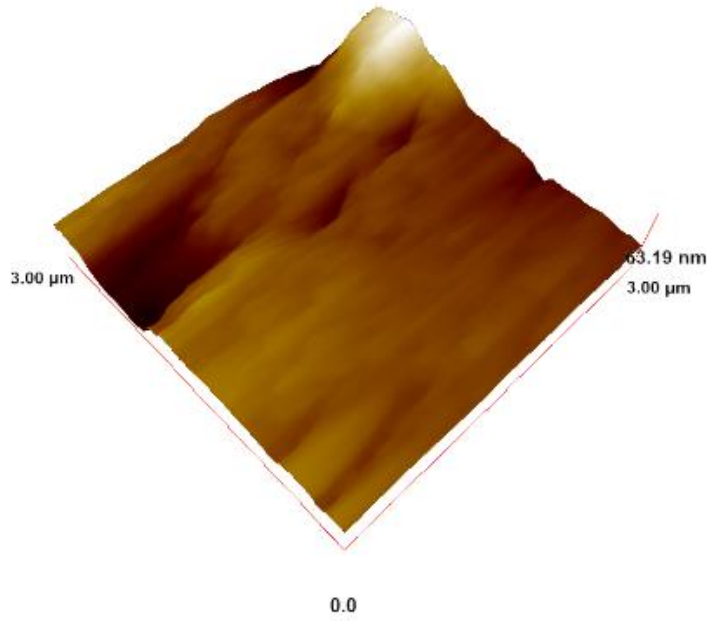


Şekil 6.64. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T0 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.63 ve Şekil 6.64’de kristalitler daha büyük gözükmemektedir, yönelimli ve homojen büyümüştür.

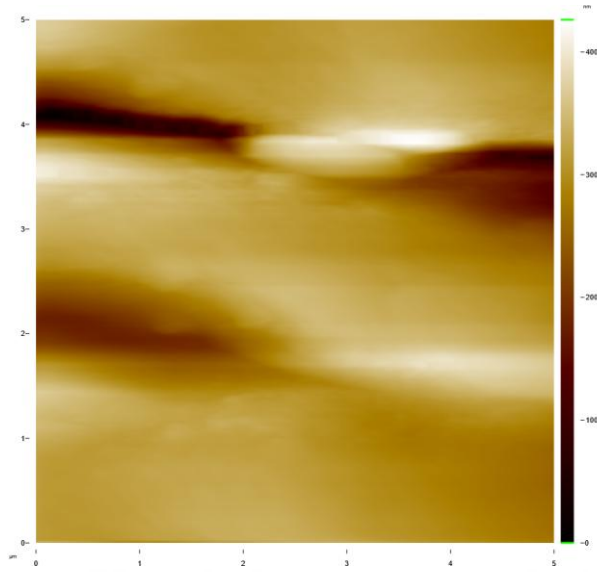


Şekil 6.65. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

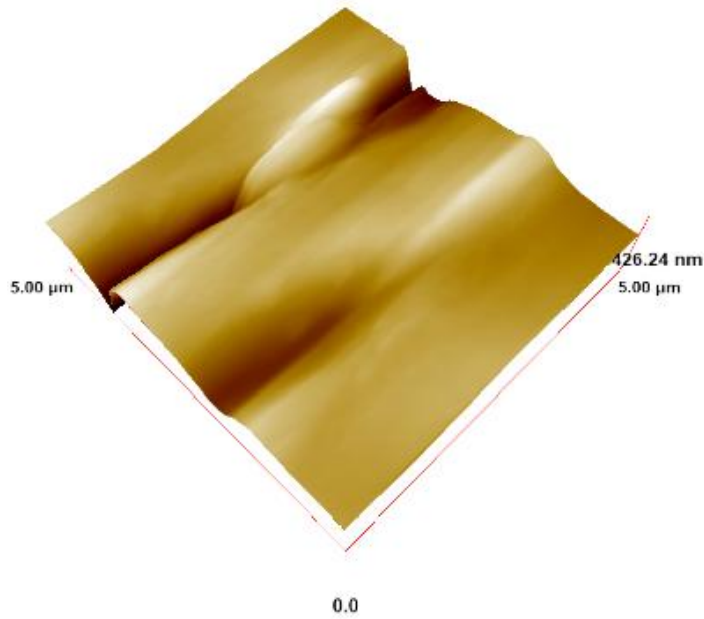


Şekil 6.66. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.65 ve Şekil 6.66’da kristalit yönelimlidir. Geniş adacık ve çukurlar oluşmuştur.

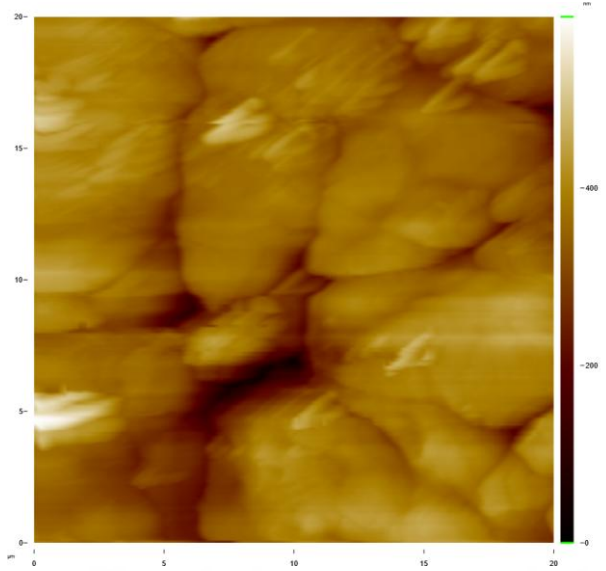


Şekil 6.67. TiO_xN_y/316LSS ince filmlerin T1 numunesinin 5x5 µm² tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

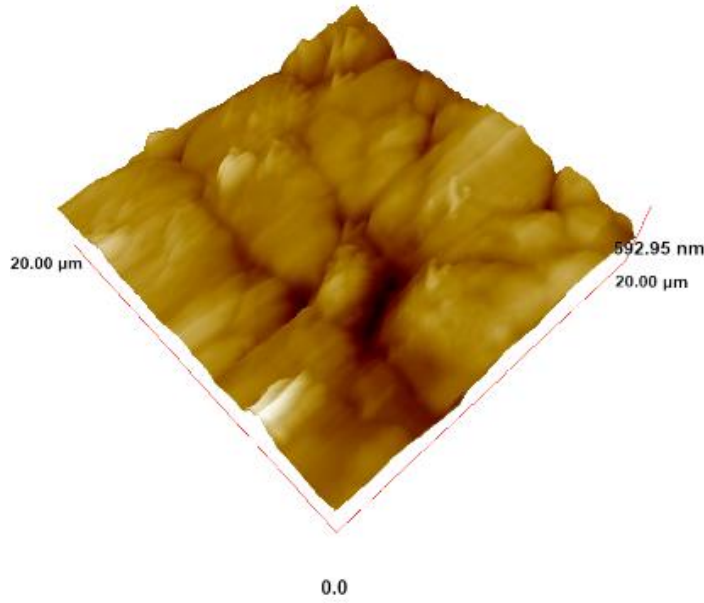


Şekil 6.68. TiO_xN_y/316LSS ince filmlerin T1 numunesinin 5x5 µm² tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.67 ve Şekil 6.68’de kristalit büyümüş ve yer yer dislokasyon boşlukları gözükmemektedir.

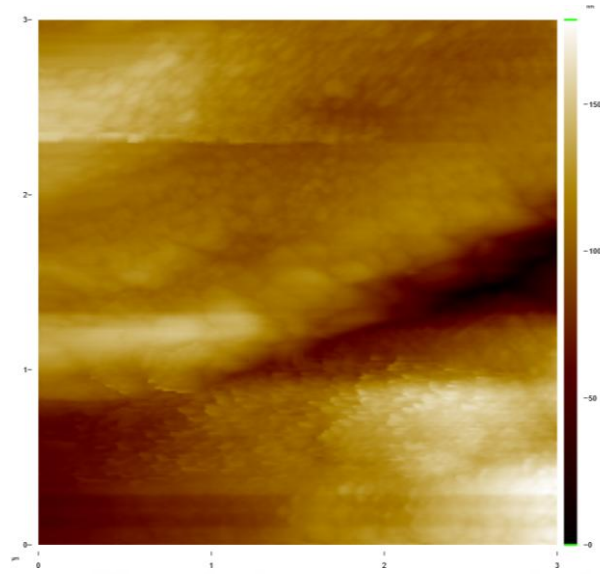


Şekil 6.69. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

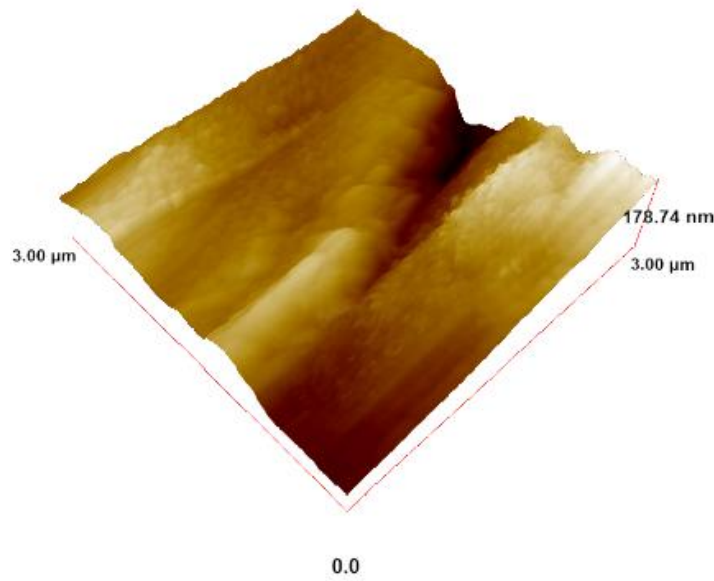


Şekil 6.70. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T1 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.69 ve Şekil 6.70’de kristalit büyümüş olmakla beraber, yer yer dislokasyon boşlukları gözükmemektedir.

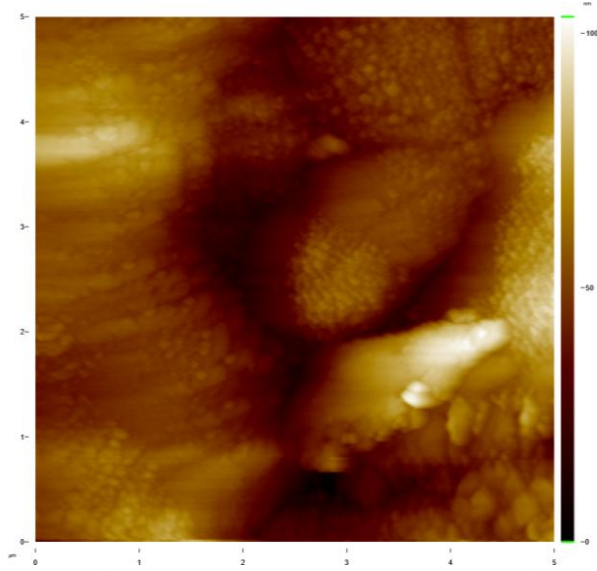


Şekil 6.71. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

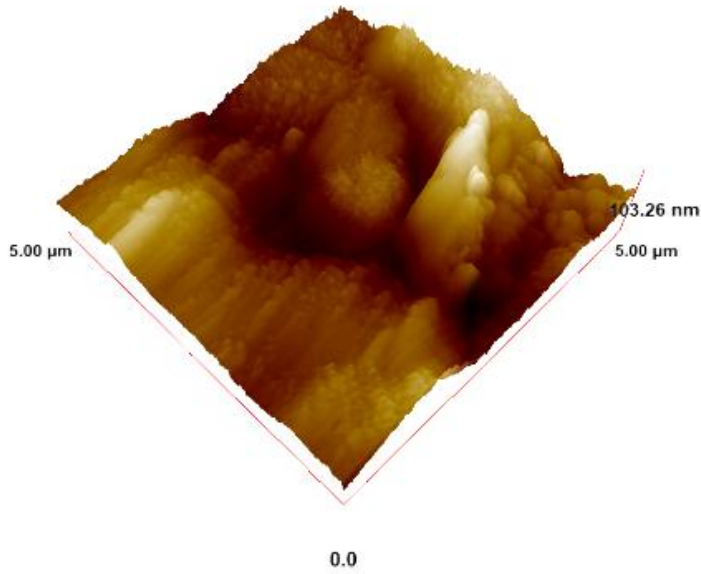


Şekil 6.72. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.71 ve Şekil 6.72 incelendiğinde, dislokasyon geniş, kristalitler büyükse daha dikkatli bakıldığında geniş adacıkların parçası olarak kristalitler gözükmektedir.

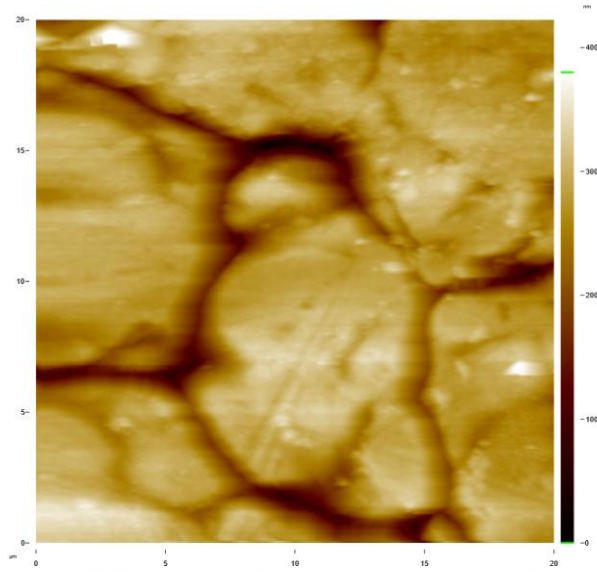


Şekil 6.73. TiO_xN_y/316LSS ince filmlerin T2 numunesinin 5x5 μm² tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü

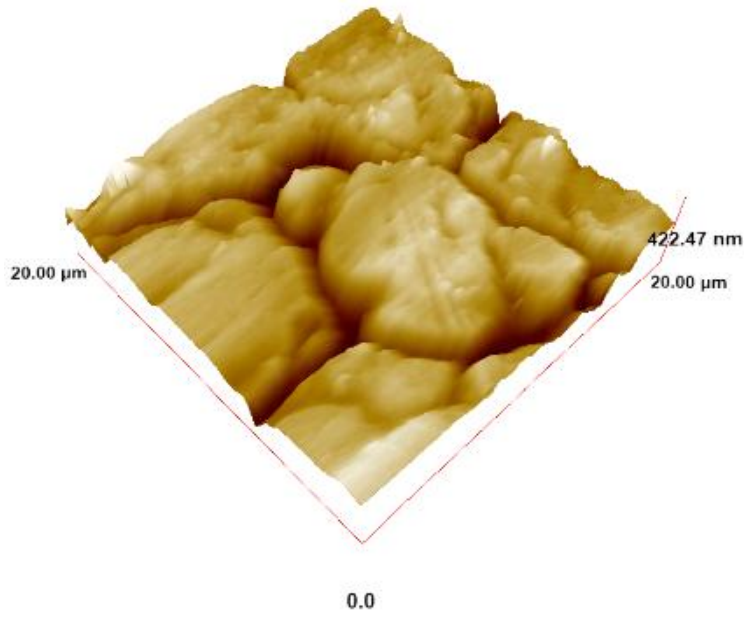


Şekil 6.74. TiO_xN_y/316LSS ince filmlerin T2 numunesinin 5x5 μm² tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.73 ve Şekil 6.74 incelendiğinde, geniş dislokasyon mevcuttur.



Şekil 6.75. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 2D AFM görüntüsü



Şekil 6.76. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ ince filmlerin T2 numunesinin $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ tarama alanındaki 3D AFM görüntüsü

Şekil 6.75 ve Şekil 6.76 incelendiğinde, makro kristalitler net gözükmemektedir ve homojen büyümüştür.

Çizelge 6.9. TiO_xN_y ince filmin yüzey pürüzlülük değerleri

Numune	Tarama Alanı (μm^2)	Numune Kodu		
		T0	T1	T2
		RMS değeri (Nm)		
$\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$	3x3	4,65	7,39	26,60
	5x5	7,11	53,46	15,67
	20x20	58,98	59,43	48,69

$\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ numunesinin yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde, T2 numunesinin artan tavlama sıcaklığıyla RMS değerinde belli bir artış göstermediği gözlenirken, T0 ve T1 numunesinin tavlama sıcaklığı ile RMS değerinde artış gözlemlendi. En yüksek RMS değeri 59,43 nm ile T1 numunesinde elde edildi. Bütün numunelerdeki RMS değerlerindeki bu değişimin oksijen yoğunluğundan ve malzemenin polikristal olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha derinlemesine yorumlandığında,

316L paslanmaz çelik alttaşı üzerine büyütülen TiNO Filmi:

Tavlanmayan Numune (RMS 4,65 nm - 3x3 μm^2): Paslanmaz çelik alt tabakası, daha pürüzlü bir yüzey gösteriyor. Paslanmaz çelik yüzeyi, silisyum ve SLG'ye göre daha düzensiz olabilir ve bu, yüzeydeki doğal mikro yapıların etkisiyle pürüzlülüğü artırır.

400°C Tavlanmış (RMS 7,39 nm): Tavlama işlemiyle yüzey pürüzlülüğü daha da artmış. 400°C'deki tavlama işlemi, film yüzeyindeki kristalleşme ve yapısal bozulmaların etkisini göstermeye başlamış.

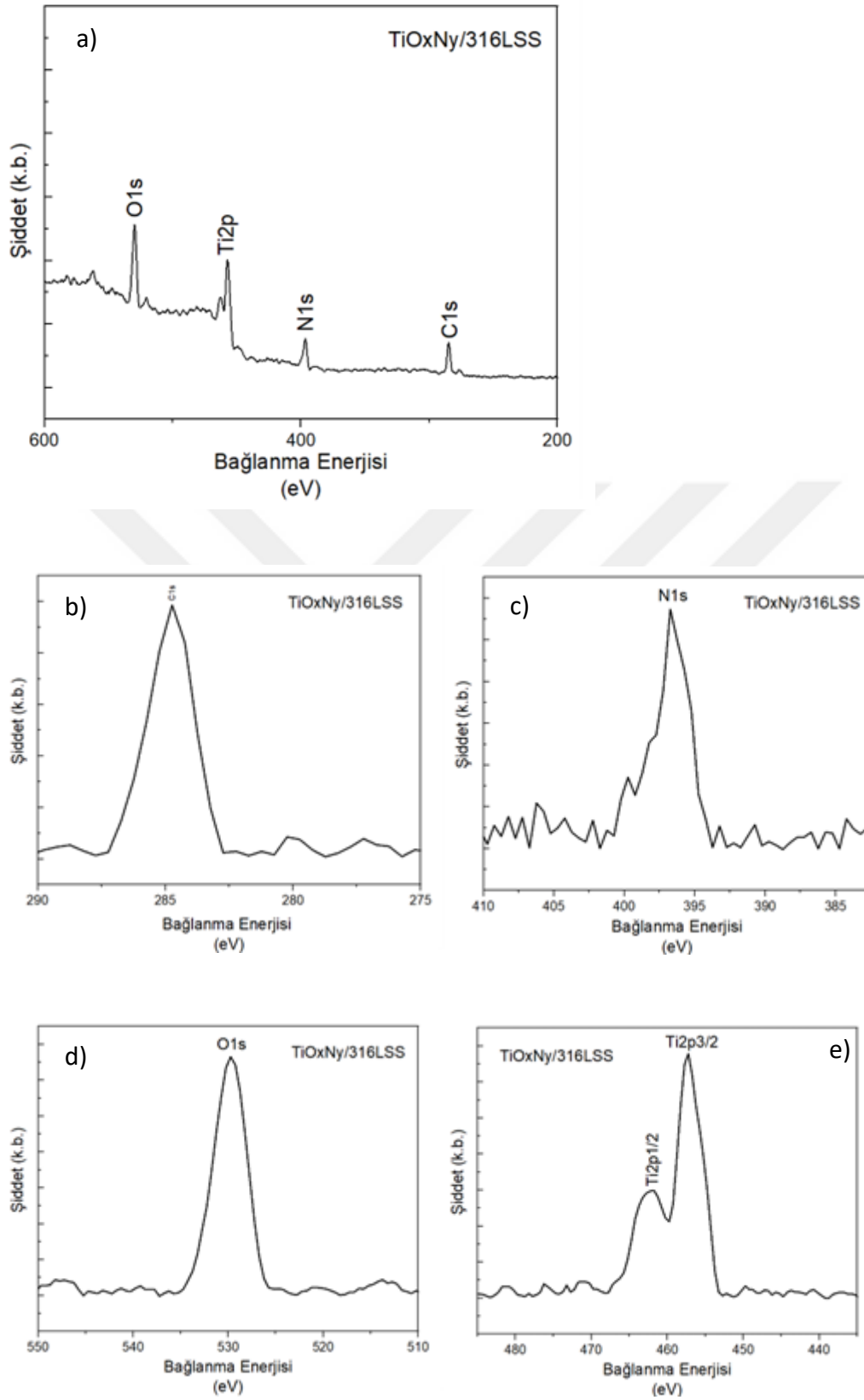
600°C Tavlanmış (RMS 26,60 nm): 600°C'deki tavlama sıcaklığı ile yüzey pürüzlülüğü oldukça yüksek bir seviyeye çıkmış. Bu, paslanmaz çelik alt tabakasındaki filmde daha büyük yapısal bozulmaların ve faza dönüşüm süreçlerinin etkisiyle yüzeyin daha pürüzlü hale geldiğini gösteriyor.

Bu tez çalışmasında 316LSS alttaşı üzerine biriktirilen ve tavlanmayan TiO_xN_y numunesinin stokiyometrisini belirlemek için XPS ölçümleri yapıldı. Bir yüzey analiz tekniği olan ve elementlerin atomik oranlarının elde edilmesine imkan sağlayan XPS sistemi ile analizi gerçekleştirilen tavlanmayan TiO_xN_y ince filmin Şekil 6.77'de genel tarama spektrumu verildi. Spektrumlar $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$, $\text{N}1s$ ve $\text{C}1s$ piklerini gösterir. Spektrumlar, $\text{C}1s$ piki referans piki kabul edilip 284,7 eV olacak şekilde kalibre edildi [67]. Yapıdaki $\text{C}1s$ pikinin nedeni, numune hazneye yerleştirilmeden önce numunenin yüzeyinde atmosferden kontaminasyon

olmasıdır [68].

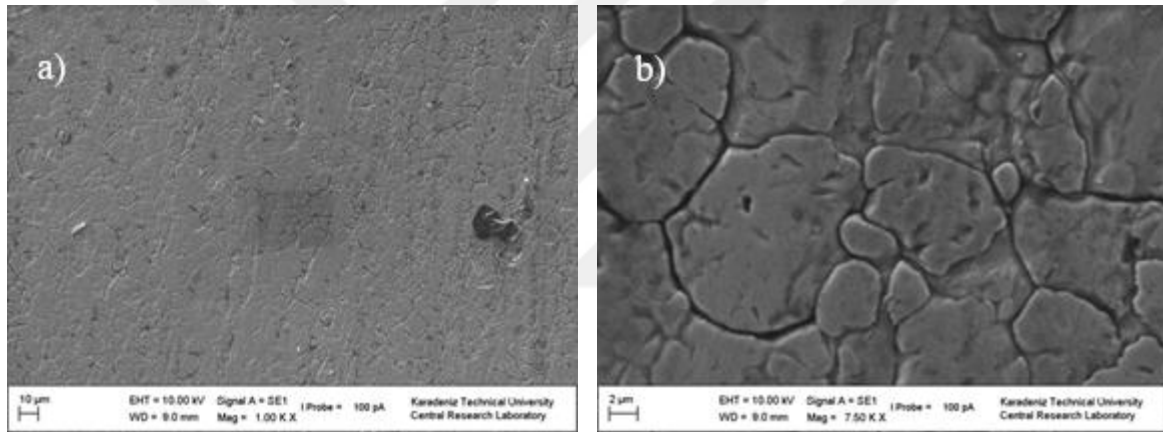
XPS spektrumlarındaki 396,7 eV bağlanma enerjisine sahip N1s piki, literatürde Achour ve arkadaşları [69] 396.1-396.9 eV aralığında yer alan tepe noktasının titanyumla bağlanmış azottan kaynaklandığını söylemişlerdir. O1s piki, 529,7 eV bağlanma enerjisine sahip olup, literatürde Guillot ve arkadaşları [75] bu pikin, TiO_2 'ye karşılık geldiğini raporlamışlardır. Ti2p zirvesi, Ti2p 3/2 ve Ti2 p1/2 tepelerini sunar. Ti2p 3/2 tepesi, 457,1 eV bağlanma enerjisine sahiptir. Bu pik, literatürde Bertoti ve arkadaşlarının [71] çalışmalarında 456,9 – 457,3 eV aralığında TiN_xO_y 'e atfedilmiştir. Referans olarak Wolff ve arkadaşlarının çalışmalarına atıfta bulunmuşlardır [72]. Ti2p 1/2 tepesi, 462,2 eV bağlanma enerjisine sahiptir. Bu pik, Ardila ve arkadaşları [73] tarafından ~462 eV olarak Ti-N bağları için görülebilir yorumunda bulunmuşlardır [73].

TiO_xN_y ince filmin oranları hesaplanırken Ti2p, O1s ve N1s piklerinin altındaki alanlar ve atomik duyarlılık faktörü değerleri kullanıldı. Filmin yaklaşık olarak TiO_2N yapısında olduğu bulundu. 316LSS alttaşı üzerine büyütülen ve tavlanmayan TiO_xN_y ince filmin XPS sonuçlarında oksijenin varlığı kanıtlanmış olsa da XRD analizinde TiN olduğu gözükmemektedir. Bunun nedeni, XPS tekniğinde doğal oksitten kaynaklı oksijen gözükmesi olabilir. Numunenin atmosfer olmasında kalmış olmasından dolayı yüzeyde hızlı bir oksitlenme meydana gelmiştir. Depth XPS analizi yapılmadığı için ve 4 nm derinliğe kadar veri elde edilebildiği için, XRD tekniğinde ise, 200 nm'den kalın ince filmlerden sonuç alınabildiği için XRD tekniği elementel olarak daha doğru sonuç verecektir.

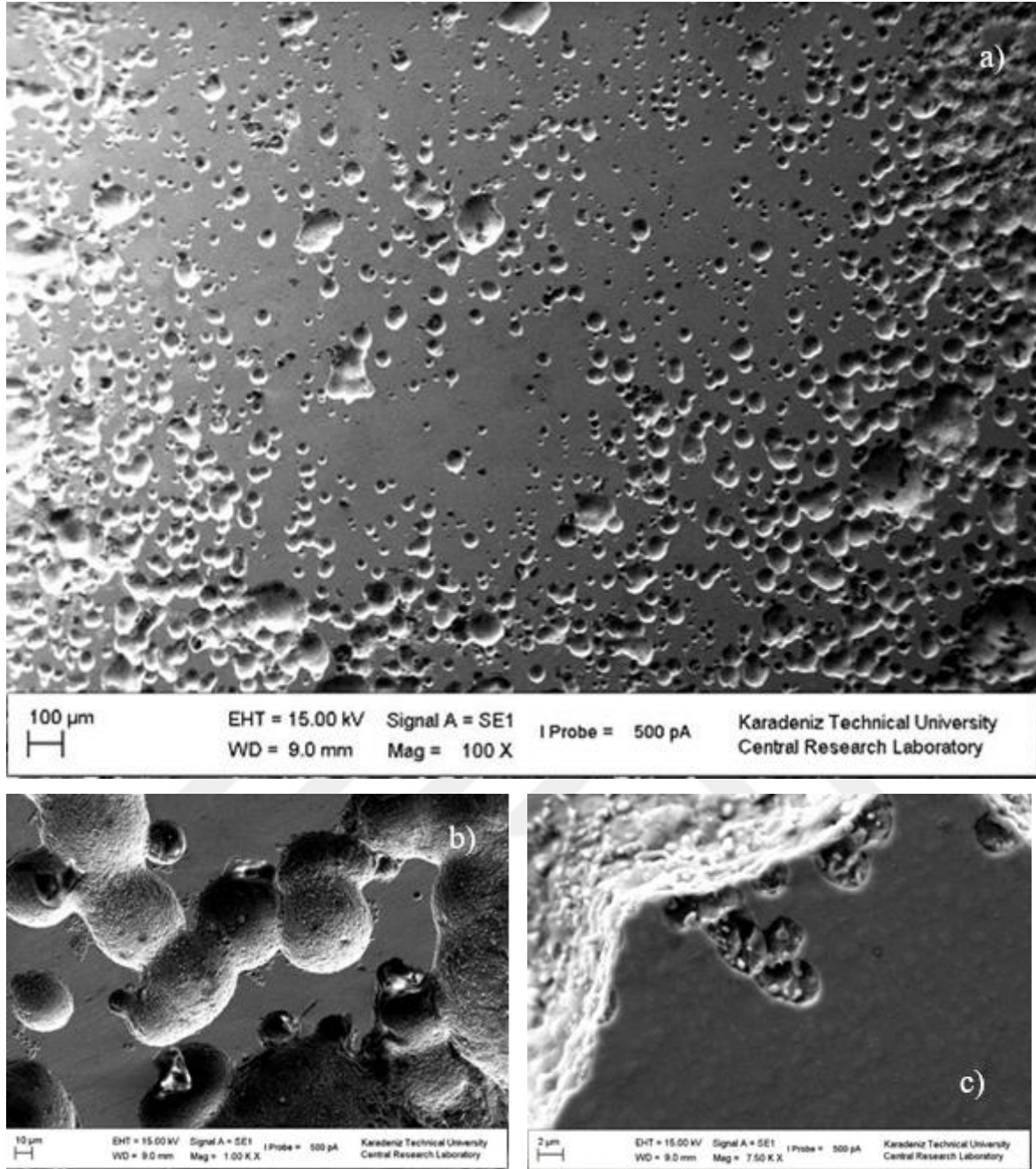


Şekil 6.77. Tavlanmayan TiO_xN_y/316LSS ince filmin XPS spektrumları a) Tarama tarama spektrumu b) C1s çekirdek seviyesinin dar tarama spektrumu c) N1s çekirdek seviyesi d) O1s çekirdek seviyesi e) Ti2p çekirdek seviyesi

Morfolojik analizler: TiO_xN_y ince filmlerin yüzey yapılarını incelemek amacıyla elektrokimyasal korozyon testinden sonra SEM analizi yapıldı. Elde edilen görüntüler Şekil 5.78 ve Şekil 5.79’da verildi. Kaplamanın SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzey morfolojisinde belirgin tane sınırları ve çatlak oluşumları gözlenmiştir. Kaplamanın mikro yapısında homojen bir dağılım görülmekle birlikte, bazı bölgelerde gözenekler ve çatlaklar mevcuttur. Bu durum, kaplamanın mekanik ve kimyasal dayanıklılığı açısından bazı zayıflıklar gösterebileceğini düşündürmektedir. Çatlakların ve gözeneklerin varlığı, özellikle korozyon testleri sırasında agresif iyonların (örneğin Cl^-) kaplamaya nüfuz etmesine olanak tanıyabilir ve böylece malzemenin korozyon direncini azaltabilir. Elde edilen yüzey görüntüleri literatürle uyumludur [23]. Ayrıca, AFM ile de uyum içinde sonuçlar bulunmuştur.



Şekil 6.78. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası $TiO_xN_y/316LSS$ ince filminin T0 numunesinin (a) 1.00kX ve (b) 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri



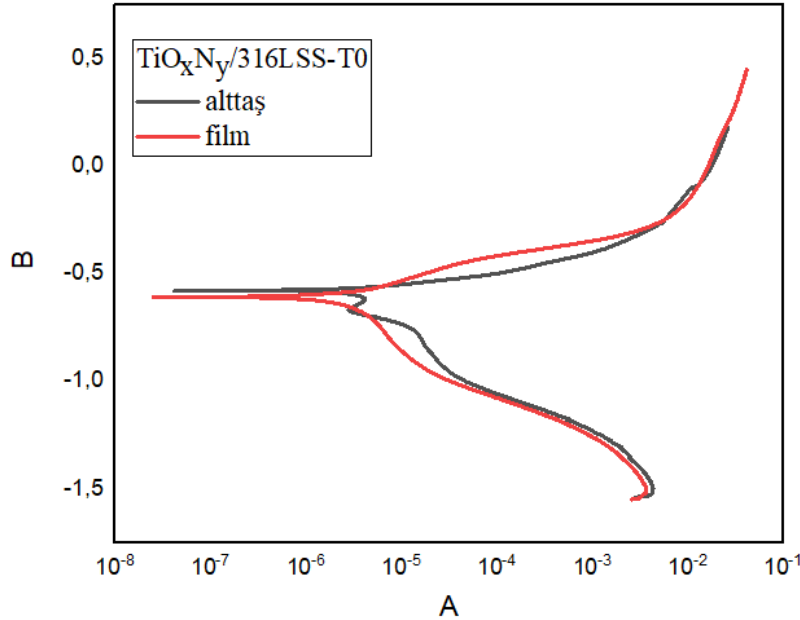
Şekil 6.79. Elektrokimyasal korozyon testi sonrası 316LSS alttaşın (a) 100X ve (b) 1.00kX (c) 7.50kX büyütmedeki yüzey SEM görüntüleri

Şekil 6.79’da kaplamanın Ringer solüsyonu içinde belirli bir süre bekletilmesi ve ardından gerçekleştirilen korozyon testi sonrası alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, kaplamanın belirli bölgelerinde delaminasyon (ayrılma) yaşandığı ve alttaş yüzeyinin açığa çıktığı gözlemlenmiştir. Özellikle düşük büyütme görüntülerde, yüzeyde çukurcuk oluşumu (pitting corrosion) meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu tür bir korozyon mekanizması, özellikle klor iyonlarının varlığında yaygın olarak gözlenmektedir. Ayrıca, kaplama yüzeyinde belirli bölgelerde kabarcık benzeri yapılar oluştuğu görülmüştür. Bu yapılar,

kaplama altında meydana gelen gaz çıkışı veya kaplama içinde oluşan gerilimler sonucunda meydana gelmiş olabilir. Yüksek büyütme görüntülerde ise, kaplamanın bazı bölgelerinde ciddi bozulmalar olduğu, bu bozulmaların sonucunda kaplamanın altındaki 316L paslanmaz çeliğin maruz kaldığı aşınmanın arttığı belirlenmiştir.

Elektrokimyasal korozyon testi analizleri: Tafel eğrileri, korozyon potansiyelinden başlanıp anodik ya da katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri olarak bilinmektedir. Korozyona uğrayan elektrodun potansiyeli pozitif yönde olmak üzere, katodik tepkimenin potansiyeli de negatif yönde değişerek birbirine yaklaşmasıyla bir süre sonra bu iki elektrot potansiyeli bir E korozyon potansiyel değerine erişir. Bu potansiyele karşı gelen akım da (I_{cor}) korozyon akımı olarak adlandırılır. Kaplamaların korozyon potansiyelinin yüksek olması ve akım yoğunluğunun düşük olması düşük korozyon hızına ve iyi korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir [58]. Şekil 6.80 TiO_xNy kaplamaların T0 numunesinin ve kaplanmamış alttaşın potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini göstermektedir.

Çizelge 6.10'da polarizasyon deneyi sonucunda elde edilen gerilim, akım değerleri verildi.



Şekil 6.80. $TiO_xNy/316LSS$ ince filminin T0 numunesinin polarizasyon eğrisi, potansiyel / log (akım/A)

Çizelge 6.10. Polarizasyon deneyi sonucunda elde edilen gerilim, akım ve korozyon hızı değerleri

Numune Adı	Numune Kodu	E_{cor} (mV)	I_{cor} ($\mu A/cm^2$)	R_{cor} Korozyon Hızı (mm/yıl)
TiO _x N _y /316LSS	T0 (film)	-608,4	$2,33 \times 10^{-6}$	0,027
	T0 (alttaş)	-568,6	$7,09 \times 10^{-5}$	0,819

Korozyon hızı, polarizasyon sırasında ölçülen korozyon akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Korozyon hızı hesaplanmasında Eşitlik 6.3. kullanılmıştır [58].

$$CR = 3,27 \times 10^{-3} \times i_{cor} \times Ew \times \rho^{-1} \quad (6.3)$$

Eşitlik 6.3.'te CR, korozyon hızı (mm/yıl), i_{cor} korozyon akım yoğunluğu ($\mu A/cm^2$), Ew değeri eşdeğer ağırlık yani molar kütleyi göstermekle beraber hesaplamalarda 27,6 olarak alınmıştır. Denklemden bulunan ρ (yoğunluk) değeri ise çeliğin yoğunluk değeri olarak hesaplamalar için yaklaşık 7,81 olarak alınmıştır [58]

Elde edilen sonuçlardan alttaşın filme göre daha hızlı korozyona uğradığı tespit edildi. İnce film kaplanmış numunenin anodik ve katodik tepkimelerinin alttaş numunesine göre farklılık gösterdiği görülmektedir. Özellikle pasivasyon bölgesinde film kaplanmış numunenin daha kararlı bir davranış sergilediği söylenebilir. Çizelge 6.10'daki veriler incelendiğinde, film kaplı numunenin (T0) E_{cor} değeri -608,4 mV iken, alttaş numunesinin -568,6 mV olduğu görülmektedir. Daha negatif korozyon potansiyeli, filmin daha katodik bir doğaya sahip olduğunu ve korozyon eğilimini azalttığını göstermektedir. I_{cor} değeri film kaplı numunede $2,33 \times 10^{-6} \mu A/cm^2$ iken, alttaş numunesinde $7,09 \times 10^{-5} \mu A/cm^2$ olarak belirlenmiştir. Bu durum, kaplamanın korozyon akımını ciddi şekilde düşürdüğünü ve daha düşük korozyon hızına sahip olduğunu göstermektedir. Korozyon hızı açısından değerlendirildiğinde, film kaplı numunenin R_{cor} değeri 0,027 mm/yıl iken, alttaş numunesinin 0,819 mm/yıl olduğu görülmektedir. Bu, ince film kaplamanın korozyon hızını yaklaşık 30 kat düşürdüğünü göstermektedir.



7. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında öncelikle TiO_xN_y ince filmlerin üretilmesi, ardından tavlama işlemi ile birlikte ince film özelliklerinin iyileştirilmesi ve karakterizasyon sistemleri aracılığıyla yapısal, optik, yüzey, morfolojik davranışlarının incelenmesiyle beraber korozyon testi ile film kalitesinin tartışılması hedeflendi. Bu bağlamda Eş-odaklı geometriye sahip püskürtme yöntemi ile TiN hedef kullanılarak oda sıcaklığında katı alttaşlar (SLG ve i-Si) ve esnek alttaş (316LSS) üzerine TiO_xN_y ince filmleri üretildi. Elde edilen filmler difüzyon fırınında (400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C)'de tavlandı. Tavlanmayan numuneler T0, tavlanan numuneler sırasıyla (T1, T2, T3 ve T4) olarak adlandırıldı. TiO_xN_y ince filmlerin XRD ve SIMS ile yapısal, ATR, FTIR ve Uv-vis spektroskopisi ile optik, AFM ve XPS ile yüzey, Hall etkisi ölçüm sistemi ile elektriksel özellikleri incelendi. Ayrıca, potansiyodinamik polarizasyon tekniği ile tafel eğrileri çizilerek, elektrokimyasal korozyon özellikleri belirlendi. Ardından, SEM ile morfolojik açıdan değerlendirildi. Ayrıca, kaplama aşamasında ortama oksijen verilmediği ve %100 argon ortamında çalışıldığı halde malzemenin yapısında oksijenin varlığı belirli karakterizasyon sistemleri ile kanıtlandı. Üretilen ince filmlerin polikristal formda olduğu belirlendi.

UV-vis spektroskopisi analizi, katı alttaş (SLG) üzerinden incelendiğinde; tavlama sıcaklığının artmasıyla geçirgenliğin arttığı gözlenirken en yüksek geçirgenliğe T2 numunesi sahip olup, AFM ölçümlerinde SLG alttaş üzerine kaplanan filmin yüksek RMS değerine sahip olduğu görüldü.

SLG alttaş üzerine büyütülen TiO_xN_y ince filmin optik enerji bant aralığı değerleri 3,00 eV ve 3,70 eV arasında değiştiği gözlemlendi.

i-Si alttaş üzerindeki ince filmde FTIR ve SLG alttaş üzerindeki filmde alınan ATR analizleri değerlendirildiğinde; 1084 cm^{-1} 'deki Ti-N gerilme titreşimlerine atfedilirken, 606 cm^{-1} 'deki bant Ti-O-Ti gerilme titreşimleri Ti-O bağı seviyesindeki titreşimlerle ilişkilendirildi. 399 cm^{-1} 'deki bant ise, N-Ti-N bağlarının oluşumu gibi yapıya dair bantlar elde edildi.

AFM analizleri incelendiğinde; SLG, i-Si ve 316LSS alttaşlar için karşılaştırıldığında 3x3 μm^2 'lik tarama alanında en yüksek RMS değerleri T2 numunesine aittir. TiO_xN_y /SLG numunesinin RMS değerleri kendi içinde değerlendirildiğinde tavlama sıcaklığının

artmasıyla artmıştır. Bu tez çalışmasında, 800°C ve 1000°C de tavlanan numunelerin AFM analizi gerçekleşemedi. i-Si alttaş üzerine büyütülen ince filmlerden T0 numunesi için daha küçük kristal bloklar ve T1 numunesi için daha iri taneli kristaller gözlemlendi. Aynı tarama alanlarında ise T2 numunesi için daha küçük taneli kristaller gözlemlendi. 316LSS alttaş üzerine büyütülen filmlerden, T0, T1 ve T2 numuneleri için benzer geniş kristaliteler gözlenirken, bu durum hem 316LSS alttaş üzerinde kristalitelerin daha iyi hem de XRD piklerinin de kristalitesinin yüksek olmasıyla sonuçların uyumlu olduğunun göstergesidir. Yüksek tavlama sıcaklıklarında (özellikle 600°C), filmin mikro yapısı değişir. Kristalleşme süreci hızlanır, bu da grain büyümesine yol açar. Bu bağlamda, grainli yapının artması, tavlama sıcaklığının etkisiyle filmin daha düzenli veya daha büyük kristal yapılar oluşturduğunu gösterebilir.

XRD analizleri incelendiğinde; $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{SLG}$ numunesinde $\text{TiO}_{0,34}\text{N}_{0,74}$ (013) piki mevcut olup, en düşük FWHM 8,95° ve en yüksek kristalit boyutu 28,08929 nm ile T0 numunesine aittir. $\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{i-Si}$ numunesinde $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (009) piki mevcut olup, en düşük FWHM 11,5325°, kristalit boyutu en yüksek 36,28910 nm ile T4 numunesine aittir. $\text{TiO}_x\text{N}_y/316\text{LSS}$ numunesinde, $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ (1013) piki mevcut olup, en düşük FWHM 23,521°, en yüksek kristalit boyutu 40,39835 nm ile T3 numunesine aittir. SLG alttaş üzerine büyütülen TiO_xN_y yapıların XRD deseni irdelendiğinde, T0, T1, T2 ve T3 numunelerinin artan kod değerlerinde örneklerin kristalitesinin azaldığı görülürken, i-Si alttaş üzerine büyütülen TiO_xN_y yapıların XRD deseni irdelendiğinde, T0, T1, T2, T4 ve T3 numunelerinin kristaliteleri azalmaktadır. 316LSS alttaş üzerine büyütülen TiO_xN_y yapıların XRD deseni irdelendiğinde, T0, T1, T2, T3 ve T4 numunelerinin iyi kristalize olduğu, yüksek şiddetli piklerinden ve düşük FWHM değerleriyle anlaşılmaktadır. Genel olarak, tavlama sıcaklığının artmasıyla birlikte, 316LSS haricinde kristalite düşmektedir. 316LSS örneğinde ise tabakaların kristalize kalmasının nedeni yüksek sıcaklıkta ısı iletiminin yavaş olmasıdır. Ayrıca, sıcaklık arttıkça kristal faz dönüşümleri meydana gelmektedir. Örneğin, TiO 'nun 1000°C'ye kadar rutil, anataz ve brokit (600°C-800°C-1825°C) olmak üzere, üç kristal fazı bulunmaktadır. Ayrıca, TiO_xN_y filmin farklı alttaşlar üzerine büyütüldüğünde alttaşın kristal yapısına bağlı olarak film oluşma kristali değişebilir. SLG numunesi 1000°C tavlama sıcaklığında eridiği için, 316LSS numunesi 1000°C tavlama sıcaklığında, diğer numunelerdeki $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ filmine ait (1013) yönelimini göstermediği için, bazı hesaplamalarda sonuç alınamadı ve kristal boyutu-tavlama sıcaklığı-FWHM grafiklerinde verilemedi. SLG numunesi için 400°C'ye kadar FWHM artarken kristalit boyutu azalmaktadır sonra 800°C'ye

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

SIMS analizleri incelendiğinde; kalınlık değerleri TiO_xN_y /i-Si için 230 nm, TiO_xN_y /316LSS için 220 nm olarak belirlendi. Elde edilen SIMS analiz sonuçları, kaplamanın alt tabaka türüne bağlı olarak farklı element dağılımı gösterdiğini ortaya koymaktadır. Kaplamanın homojenliği açısından, 316LSS yüzeyi üzerindeki TiO_xN_y kaplaması daha düzenli ve sabit bir dağılım sergilemektedir. Buna karşın, i-Si yüzeyinde yaklaşık 200 nm derinlikten sonra keskin bir Si sinyal artışı gözlemlenmiştir, bu da kaplama ile alt tabaka arasındaki sınırın belirgin olduğunu göstermektedir. Azot ve TiN içeriği bakımından, 316LSS yüzeyinde daha stabil bir dağılım gözlenmiş, bu da nitrülenmenin çelik yüzeyinde daha iyi entegre olduğunu göstermektedir. Oksijen içeriği, her iki yüzeyde de yüksek bulunmuş olup, kaplamanın oksitlenmiş yapıda olduğu görülmüştür. Bu durum, TiO_2 fazının varlığını doğrulamaktadır. Karbon içerikli bileşiklerin varlığı, 316LSS yüzeyinde daha yüksek seviyede olup, bu durum kaplamanın farklı yüzeyler ile etkileşimi sonucu oluşmuş olabilir.

Hall etkisi ölçüm sonuçları incelendiğinde; filmlerin yüksek taşıyıcı yoğunluğuna, düşük öz dirence sahip yapılar olduğu gözlenirken, T1 numunesi en düşük yüzey direnci ve yüksek iletkenliğe sahiptir. AFM sonuçları yüzey pürüzlülüğünü gösterir, ancak yüzeyin mikroyapısındaki değişikliklerin Hall Effect sonuçlarıyla doğrudan ilişkisi vardır. Daha büyük kristallerin oluşması (grain büyümesi) yüzey pürüzlülüğünde artışa yol açar ve bu da taşıyıcıların hareketini daha fazla engeller.

XPS analizleri incelendiğinde; her iki alttaş da (i-Si ve 316LSS) N 1s piki gözlemlenmiştir. Katkısız silisyum alt tabakası üzerine kaplanan numunede N 1s piki 395.7 eV'de bulunurken, 316L paslanmaz çelik alt tabakası üzerine kaplanan numunede ise pikin konumu 396.7 eV'ye kaymıştır. Bu kayma, iki farklı yüzeydeki oksitlenme derecelerinin farklı olduğunu göstermektedir. Silisyum alt tabakasındaki daha düşük N 1s enerji (395.7 eV), yüzeyde daha az oksitlenmiş TiN fazının baskın olduğunu ima ederken, paslanmaz çelik alt tabakasındaki daha yüksek N 1s enerji (396.7 eV), TiN'in oksitlenmiş formu ($TiNO$) veya TiO_2 'nin varlığını işaret etmektedir. Bu fark, alt tabakanın oksitlenmeye karşı duyarlılığını ve oksijenin kaplama yüzeyine etkisini göstermektedir. XPS tekniği ile filmin yaklaşık olarak TiO_2N stokiyometrisine yakın olduğu belirlendi.

SEM analizleri incelendiğinde, kaplamanın Ringer solüsyonu içindeki dayanımının belirli bölgelerde zayıflık gösterdiğini ortaya koymaktadır. Kaplamanın çatlak içermesi ve bazı gözenekler barındırması, korozyon sürecini hızlandırarak alttaş malzemenin korunmasını sınırlamaktadır. Alttaş yüzeyinde gözlenen çukurcuk korozyonu ve kabarcık oluşumları, kaplamanın iyileştirilmesi gerektiğini düşündürmektedir.

Orta esneklikte olan 316LSS alttaşın elektrokimyasal korozyon testi incelendiğinde; korozyon hızı film ve alttaş için belirlendi Elde edilen sonuçlar, TiO_xN_y ince film kaplamanın 316L paslanmaz çelik yüzeyinde belirgin bir korozyon direnci artışı sağladığını göstermektedir. Film kaplanmış numune, daha düşük korozyon akımı ve korozyon hızı göstererek metalin elektrokimyasal bozunmasını yavaşlatmaktadır. Bu durum, TiO_xN_y ince film kaplamanın koruyucu bir bariyer etkisi yarattığını ve yüzeyin pasivasyonunu desteklediğini ortaya koymaktadır.

XPS, FTIR ve XRD analiz sonuçları, numunelerin yüzeylerinde TiN ve TiNO (oksitlenmiş TiN) fazlarının birlikte bulunduğunu göstermektedir. XRD analizi, TiN kristal yapısının her iki alt tabakada da var olduğunu ortaya koyarken, XPS ve FTIR analizleri, yüzeydeki oksitlenmiş TiN fazının (TiNO veya TiO_2) varlığını kanıtlamaktadır. Bu bulgular, alt tabaka malzemenin kaplama yüzeyindeki kimyasal yapıyı etkilediğini ve oksitlenme sürecini farklı şekillerde yönlendirdiğini ortaya koymaktadır.

Katkısız silisyum alt tabakasındaki TiN filminin yüzeyi, daha az oksitlenmiş ve daha çok nitrürleşmiş bir formda bulunurken, 316L paslanmaz çelik alt tabakasındaki TiN yüzeyi, daha fazla oksitlenmiş ve TiNO veya TiO_2 fazlarını içermektedir. Bu, paslanmaz çelik alt tabakasının yüzeyinde oksijenin daha fazla etkileşime girerek TiN'in oksitlenmesine neden olduğunu ve dolayısıyla yüzeyde TiNO fazının oluştuğunu göstermektedir.

Tavlanmamış numune ile yapılan korozyon testi sonucunda TiNO filminin korozyon hızının, 316L paslanmaz çelikten daha düşük olduğunu gözlemledik. Bu durum, TiNO'nun beklenen koruyucu özellikleri sergilediğini ve korozyon direncinin beklenenden yüksek olduğunu gösteriyor. Stent malzemesi olarak kullanılacak bir kaplamanın, vücut sıvıları ve çevresindeki diğer kimyasal etkileşimlere karşı yüksek korozyon direnci göstermesi gerekir.

Korozyon hızının düşük çıkması, TiNO'nun stent gibi uzun süreli biyolojik etkileşimde bulunan bir materyal olarak kullanımını sağlayabilir. Fakat bazı testlerin yapılması

gereklidir. Örneğin. biyouyumluluk testleri (hücre kültürü testleri, sitotoksite analizleri), kan uyumluluk testleri (pıhtılaşma eğilimi, trombosit etkileşimi), mekanik testler (bükülme, yorulma ve kaplama yapışma testleri).

Yüksek RMS değeri, TiNO filminin yüzeyindeki pürüzlülüğün arttığını gösteriyor. Yüksek yüzey pürüzlülüğü, biyouyumluluk açısından zararlı olabilir çünkü stent malzemelerinin yüzeyleri, biyolojik dokularla uyumlu ve düzgün olmalıdır. Pürüzlü yüzeyler, doku reaksiyonlarını tetikleyebilir ve iltihaplanma, kan pıhtılaşması gibi istenmeyen yan etkileri artırabilir.

Yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi gerektiği aşîkar. Yüzey pürüzlülüğünü azaltacak işlemler, TiNO'nun biyolojik uyumluluğunu ve korozyon direncini artırabilir.

XPS ve FTIR analizleri, TiNO filminin bileşenlerini belirlemek için önemli. Ancak TiNO'nun oksijen içeriği ve nitrojen bağları, stent malzemesi olarak kullanımı için uygun olmalı. Oksijen ve nitrojenin varlığı, biyolojik uyumluluğu etkileyebilir, ancak bu da malzemenin kimyasal yapısına ve tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak değişebilir.

Hall effect ölçümleri ve elektriksel iletkenlik gibi parametreler, TiNO'nun mekanik özellikleri ile birlikte biyolojik dokularda serbest elektron hareketini de etkileyebilir. Bu tür analizler, biyomühendislik açısından önemli olabilir. Ancak, TiNO'nun elektriksel iletkenliği çok yüksek ise, bu bazı biyolojik etkiler yaratabilir.

Stent malzemesi olarak TiNO'nun potansiyeli olduğu söylenebilir, ancak şu anki verilerle doğrudan bir öneri yapmak zordur. Yüzey pürüzlülüğünün ve biyouyumluluğunun iyileştirilmesi gerektiği açıkça ortaya çıkmaktadır.

TiNO filminin biyouyumluluğu, tavlama sıcaklıkları ve kaplama yöntemleri ile iyileştirilebilir. Bu nedenle, TiNO'nun biomedikal uygulamalarda, özellikle stent malzemesi olarak kullanılabilmesi için daha fazla optimizasyon ve daha derin biyolojik testler yapılması gerektiğini belirtmek önemlidir.

Sonuç olarak, bu çalışma, TiN ince filmlerinin kaplama süreçlerinde yüzeydeki oksitlenme ve alttaşın kimyasal etkisi hakkında önemli veriler sağlamaktadır. TiN ve TiNO'nun birlikte varlığı, kaplama malzemesinin elektriksel, optik ve mekanik özelliklerini etkileyebilir ve bu tür kaplamaların uygulama alanlarına yönelik daha fazla araştırma yapılmasını gerektirebilir.

Sağlık alanında stent uygulamasında kullanım potansiyeline sahip malzemeler oldukları için, TiO_xN_y 'nin üretimi kritik önem taşımaktadır. Yapılan analizler ve deneysel sonuçlar, TiO_xN_y ince filminin stent malzemeleri için potansiyel taşıyan bir kaplama materyali olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, tavlammamış TiO_xN_y filminin yüzey pürüzlülüğü ve biyolojik uyumluluğu üzerinde yapılan gözlemler, bu materyalin biyomedikal uygulamalarda daha iyi performans gösterebilmesi için iyileştirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. TiO_xN_y 'nin tavlama ve yüzey işleme koşullarının optimize edilmesi, biyoyumluluğunu geliştirebilir ve bu materyalin stent gibi uzun süreli biyolojik etkileşimde bulunan uygulamalarda kullanımını mümkün kılabilir.

$TiON$ ince filmlerin, medikal alan haricinde ise, Elektronik ve optik cihazlarda, Endüstriyel kaplama ve koruma uygulamalarında, Enerji üretim ve depolama sistemlerinde, Su arıtma ve çevre uygulamalarında, Nanoteknolojik ve ileri malzeme uygulamalarında kullanımı mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

1. Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(5), 389-404.
2. Vopson, M. M., Naylor, J., Saengow, T., Rogers, E. G., Lepadatu, S., Fetisov, Y. K. (2017). Development of flexible Ni₈₀Fe₂₀ magnetic nano-thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 525, 12-15.
3. Dincel, Ö. (2023). *Sprey kaplanan 316L paslanmaz çelik biyomalzemelerin aşınma ve korozyon performanslarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Karabük, 1-2.
4. Guldiren, D., Aydin, S. (2016). Characterization and antimicrobial properties of soda lime glass prepared by silver/sodium ion exchange. *Materials Science and Engineering: C*, 67, 144-150.
5. Chen, L., Zhang, S., Duan, Y., Song, X., Chang, M., Feng, W., Chen, Y. (2024). Silicon-containing nanomedicine and biomaterials: materials chemistry, multi-dimensional design, and biomedical application. *Chemical Society Reviews*, 53(3), 1167-1315.
6. Subramanian, B., Muraleedharan, C. V., Ananthakumar, R., Jayachandran, M. (2011). 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.
7. Saoula, N., Bait, L., Sali, S., Azibi, M., Hammouche, A., Madaoui, N. (2019). Re active 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, 743-747.
8. Pana, I., Braic, V., Dinu, M., Mouele, E. S. M., Parau, A. C., Petrik, L. F., Braic, M. (2020). In vitro corrosion of titanium nitride and oxynitride-based biocompatible coatings deposited on stainless steel. *Coatings*, 10(8), 710.
9. Guessas, H. (2018). *Caractérisation optique des couches minces de TiN, TiO₂ et TiO_xN_y par spectrophotométrie*, Doktora Tezi, Sétif: Ferhat Abbas Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Fakültesi, Optik ve Hassas Mekanik Bölümü, Cezayir, 54-66.
10. Mucha, N. R., Som, J., Shaji, S., Fialkova, S., Apte, P. R., Balasubramanian, B., Shield, J.E., Anderson, M., & Kumar, D. (2020). Electrical and optical properties of titanium oxynitride thin films. *Journal of Materials Science*, 55, 5123-5134.

11. Enríquez, E., Mariscal, A., Serna, R., Fernández, J. F. (2022). Transparent high conductive Titanium oxynitride nanofilms obtained by nucleation control for sustainable optoelectronics. *Applied Surface Science*, 574, 151631.
12. Beshchasna, N., Ho, A. Y. K., Saqib, M., Kraśkiewicz, H., Wasyluk, Ł., Kuzmin, O., Duta, O.C., Fikai, D., Trusca, R. D., Fikai, A., Pichugin, V.F., Opitz, J., Andronescu, E. (2019). Surface evaluation of titanium oxynitride coatings used for developing layered cardiovascular stents. *Materials Science and Engineering: C*, 99, 405-416.
13. Abd El-Rahman, A. M., Mohamed, S. H. (2020). Preparation and characterization of nanostructured titanium oxynitride films for the application in self-cleaning and photoelectrochemical water splitting. *Thin Solid Films*, 698, 137864.
14. Lin, M. C., Chang, L. S., Lin, H. C. (2008). Gas barrier properties of titanium oxynitride films deposited on polyethylene terephthalate substrates by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 254(11), 3509-3516.
15. Rtimi, S., Baghriche, O., Sanjines, R., Pulgarin, C., Bensimon, M., Kiwi, J. (2013). TiON and TiON-Ag sputtered surfaces leading to bacterial inactivation under indoor actinic light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 256, 52-63.
16. Duta, O. C., Fikai, D., Fikai, A., Andronescu, E., Beshchasna, N., Saqib, M., Opitz, J., Kraskiewicz, H., Wasyluk, L., Kuzmin, O., Pichugin, V. (2018, August). Titanium oxynitride coatings deposited by magnetron sputtering for improvement of cardiovascular stent design. In *Proceedings of the World Congress on New Technologies, Madrid, Spain* (pp. 19-21).
17. Braic, M., Balaceanu, M., Vladescu, A., Kiss, A., Braic, V., Epurescu, G., Dinescu, G., Moldovan, A., Birjega, R., Dinescu, M. (2007). Preparation and characterization of titanium oxy-nitride thin films. *Applied Surface Science*, 253(19), 8210-8214.
18. Vaz, F., Cerqueira, P., Rebouta, L., Nascimento, S. M. C., Alves, E., Goudeau, P., Rivière, J. P. (2003). Preparation of magnetron sputtered TiN_xO_y thin films. *Surface and Coatings Technology*, 174, 197-203.
19. Braic, M., Braic, V., Balaceanu, M., Kiss, A., Cotrut, C., Drobe, P., Vladescu, A., Vasilescu, C. (2007). On some characteristics of Ti oxynitrides obtained by pulsed magnetron sputtering. *Plasma Processes and Polymers*, 4(S1), S171-S174.
20. Ahmed, M., Xinxin, G. (2016). A review of metal oxynitrides for photocatalysis. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(5), 578-590.
21. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293(5528), 269-271.

22. Braic, L., Vasilantonakis, N., Mihai, A., Villar Garcia, I. J., Fearn, S., Zou, B., Alford, N. M., Doiron, M., Oulton, R.F., Maier, S.A., zayats, A.V., & Petrov, P. K. (2017). Titanium oxynitride thin films with tunable double epsilon-near-zero behavior for nanophotonic applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(35), 29857-29862.
23. El-Mahallawi, I., Khalifa, W., El-Fattah, A., Shazly, M. (2019). Optical Properties and Microstructure of TiN_xO_y and TiN Thin Films before and after Annealing at Different Conditions. *Coatings*, 9(1), 22.
24. Chung, K. H., Liu, G. T., Duh, J. G., Wang, J. H. (2004). Biocompatibility of a titanium–aluminum nitride film coating on a dental alloy. *Surface and Coatings Technology*, 188, 745-749.
25. Mitamura, Y., Hosooka, K., Matsumoto, T., Otaki, K., Sakai, K., Tanabe, T., Yuta, T., Mikami, T. (1989). Development of a ceramic heart valve. *Journal of Biomaterials Applications*, 4(1), 33-55.
26. Dion, I., Roques, X., More, N., Labrousse, L., Caix, J., Lefebvre, F., Rouais, F., Gautreau, J., Baquey, C. (1993). Ex vivo leucocyte adhesion and protein adsorption on TiN. *Biomaterials*, 14(9), 712-719.
27. Scarano, A., Piattelli, M., Vrespa, G., Caputi, S., Piattelli, A. (2003). Bacterial adhesion on titanium nitride-coated and uncoated implants: an in vivo human study. *Journal of Oral Implantology*, 29(2), 80-85.
28. Koerner, R. J., Butterworth, L. A., Mayer, I. V., Dasbach, R., Busscher, H. J. (2002). Bacterial adhesion to titanium-oxy-nitride (TiNOX) coatings with different resistivities: a novel approach for the development of biomaterials. *Biomaterials*, 23(14), 2835-2840.
29. Coll, B. F., Jacquot, P. (1988). Surface modification of medical implants and surgical devices using TiN layers. *Surface and Coatings Technology*, 36(3-4), 867-878.
30. 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).
31. 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).
32. 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).

33. Huan, Z., Fratila-Apachitei, L. E., Apachitei, I., Duszczak, 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).
34. 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).
35. Gotman, I., Gutmanas, E.Y. (2014). Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices. *Advanced Biomaterials and Devices in Medicine*, 1, 53-73.
36. Beshchasna, N., Saqib, M., Kraskiewicz, H., Wasyluk, Ł., Kuzmin, O., Duta, O. C., Fica, D., Ghizdave, Z., Marin, A., Fica, A., Sun, Z., Pichugin, V. F., Opitz, J., Andronescu, E. (2020). Recent advances in manufacturing innovative stents. *Pharmaceutics*, 12(4), 349.
37. Lehtinen, T., Airaksinen, K. E., Ylitalo, A., Karjalainen, P. P. (2012). Stent strut coverage of titanium-nitride-oxide coated stent compared to paclitaxel-eluting stent in acute myocardial infarction: TITAX-OCT study. *The International Journal of Cardiovascular Imaging*, 28(8), 1859-1866.
38. Karjalainen PP, Ylitalo A, Airaksinen KEJ, Nammas W. (2010). Ti-tanium-nitride-oxide-coated Titan-2 bioactive coronary stent: a new horizon for coronary intervention. *Expert Rev Med Devices*, 7(5): 599-604.
39. 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). (2001). Stent coating with titanium-nitride-oxide for reduction of neointimal hyperplasia. *Circulation*, 104(8), 928-933.
40. Sahu, B. P. Ray, M., Mitra, R., (2020). "Structure and properties of Ni_{1-x}Ti_xN thin films processed by reactive magnetron co-sputtering", *Materials Characterization*, 169: 110604.
41. Şeker, S. (2017). *Magnetron Sıçratma Yöntemi İle Tekstil Yüzeylerine İnce Film Oluşturarak Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 16-17.
42. Jariwala, N. N., Chauhan, K. V., Pandya, P. P., Patel, N. P., Rawal, S. K. (2016, September). Consequences of N₂ gas flow variation on properties of zirconium oxide-nitride films. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 149, No. 1, p. 012058). IOP Publishing.

43. İnternet: Tempsens. (2022, Kasım 15). *Tüp fırın*. URL: <https://tempsens.com/blog/tube-furnace/>, Son Erişim Tarihi: 10.03.2025.
44. Sun, H., Luo, J., Ren, Z., Lu, M., Nykypanchuk, D., Mangla, S., Shi, Y. (2020). Shape memory alloy bimorph microactuators by lift-off process. *Journal of Micro-and Nano-Manufacturing*, 8(3), 031003.
45. Ramdzan, N.S.M., Fen, Y.W., Omar, N.A.S., Anas, N.A.A., Daniyal, W.M.E.M.M., Saleviter, S. and Zainudin, A.A. (2019). Optical and surface plasmon resonance sensing properties for chitosan/carboxyl-functionalized graphene quantum dots thin film. *Optik*, 178, 802-812.
46. Viezbicke, B.D., Patel, S., Davis, B.E. and Birnie III, D.P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (b)*, 252(8), 1700-1710.
47. Alshehawy, A. M., Mansour, D. E. A., Ghali, M., Lehtonen, M., Darwish, M. M. (2021). Photoluminescence spectroscopy measurements for effective condition assessment of transformer insulating oil. *Processes*, 9(5), 732.
48. Escudero-Escribano, M. (2011). *Electrocatalysis and surface nanostructuring: atomic ensemble effects and non-covalent interactions*, Doktora Tezi, Madrid Özerk Üniversitesi Uygulamalı Fiziksel Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Enstitüsü “Rocasolano” Elektrokimya Grubu, Madrid, 45-49.
49. Ausili, A., Sánchez, M., Gómez-Fernández, J. C. (2015). Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, 4(2), 159-170.
50. Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9), 930.
51. Deng, X., Xiong, F., Li, X., Xiang, B., Li, Z., Wu, X., Guo, C., Li, X., Li, Y., Li, G., Xiong, W., Zeng, Z. (2018). Application of atomic force microscopy in cancer research. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1), 1-15.
52. Gumustas, M., Sengel-Turk, C. T., Gumustas, A., Ozkan, S. A., Uslu, B. (2017). Effect of polymer-based nanoparticles on the assay of antimicrobial drug delivery systems. *In Multifunctional systems for combined delivery, biosensing and diagnostics Elsevier*, (67-108).
53. Saha, B., Chakraborty, P. (2009, September). Inelastic ion-surface collisions: Understanding secondary emission of molecular ions. *In Journal of Physics: Conference Series IOP Publishing*, (185, 1, 012039).

54. Green, R. (2011). Hall effect measurements in materials characterization. *White paper*, 3111.
55. Cushman, C. V., Chatterjee, S., Major, G. H., Smith, N. J., Roberts, A., Linford, M. R. (2017). Trends in Advanced XPS Instrumentation. *Near-Ambient Pressure XPS in Vac. Technol Coatings August*.
56. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., Joy, D. (2006). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *In Scanning microscopy for nanotechnology Springer*, New York, NY. (1-40).
57. Ekinci, G. (2016). *(Ti, V) N Kaplamalarının AZ31 Magnezyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi. Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Gebze. 95.
58. Çil, B. (2023). *100Cr6 malzeme üzerine RF magneron püskürtme tekniği ile farklı kalınlıklarda TiN nano kaplamanın mikroyapı özellikleri ve elektrokimyasal korozyon direnci üzerine etkilerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 47.
59. Guillot, J., Jouaiti, A., Imhoff, L., Domenichini, B., Heintz, O., Zerkout, S., Mosser, A., Bourgeois, S., “Nitrogen plasma pressure influence on the composition of TiNxOy 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).
60. Radecka, M., Pamula, E., Trenczek-Zajac, A., Zakrzewska, K., Brudnik, A., Kusior, E., Kim-Ngan, N.T.H., Balogh, A. G. (2011). Chemical composition, crystallographic structure and impedance spectroscopy of titanium oxynitride TiNxOy thin films. *Solid State Ionics*, 192(1), 693-698.
61. Fatimah, S. Ragadhita, R. Al Husaeni, D. F., & Nandiyanto, A. B. D. (2022). “How to calculate crystallite size from x-ray diffraction (XRD) using Scherrer method”, *ASEAN Journal of Science and Engineering*, 2(1): 65-76.
62. Yaskiv, O. I., Pohrelyuk, I. M., Fedirko, V. M., Lee, D. B., Tkachuk, O. V. (2011). Formation of oxynitrides on titanium alloys by gas diffusion treatment. *Thin Solid Films*, 519(19), 6508-6514.
63. Chen, F., Wang, S. W., Yu, L., Chen, X., Lu, W. (2014). Control of optical properties of TiN x O y films and application for high performance solar selective absorbing coatings. *Optical Materials Express*, 4(9), 1833-1847.

64. 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).
65. 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).
66. 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).
67. Chen, X., Wang, X. and Fang, D. (2020). A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. Fullerenes, *Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(12), 1048-1058.
68. Babelon, P., Dequiedt, A. S., Mostefa-Sba, H., Bourgeois, S., Sibillot, P. and Sacilotti, M. (1998). SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films*, 322(1-2), 63-67.
69. Achour, A., Chaker, M., Achour, H., Arman, A., Islam, M., Mardani, M., Boujtita, B., Brizoual L.L., Djouadi, M.A. Brousse, T. (2017). Role of nitrogen doping at the surface of titanium nitride thin films towards capacitive charge storage enhancement. *Journal of Power Sources*, 359, 349-354.
70. Shum, P. W., Zhou, Z. F., Li, K. Y., Shen, Y. G. (2003). XPS, AFM and nanoindentation studies of Ti_{1-x}Al_xN films synthesized by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering: B*, 100(2), 204-213.
71. Bertoti, I., Mohai, M., Sullivan, J. L., Saied, S. O. (1995). Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study. *Applied Surface Science*, 84(4), 357-371.
72. Wolff, M., Schultze, J. W., Strehblow, H. H. (1991). Low-energy implantation and sputtering of TiO₂ by nitrogen and argon and the electrochemical reoxidation. *Surface and Interface Analysis*, 17(10), 726-736.
73. Ardila, L. C., Dueñas, R., Orozco, G., Olaya, J. J., Ordoñez, A. F., Moreno, C. M., Pineda, Y. (2023). Influence of Si addition on the chemical and tribological performance of TiAlCrN coating deposited by co-sputtering. *Crystals*, 13(12), 1666.
74. Gupta, S., Moatti, A., Bhaumik, A., Sachan, R., Narayan, J. (2019). Room-temperature ferromagnetism in epitaxial titanium nitride thin films. *Acta Materialia*, 166, 221-230.

75. Guillot, J., Jouaiti, A., Imhoff, L., Domenichini, B., Heintz, O., Zerkout, S., Mosser, A., Bourgeois, S. (2002). 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.





Gazili olmak ayrıcalıktır