

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAF VE KATKILI TiO₂ FİLMLERİN OPTİK, YAPISAL VE
FOTOAKTİVİTE ÖZELLİKLERİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Ebru Devrim ŞAM**

Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER

Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ŞUBAT 2007

**SAF VE KATKILI TiO₂ FİLMLERİN OPTİK, YAPISAL VE
FOTOAKTİVİTE ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Ebru Devrim ŞAM
(706012002)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Eylül 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 5 Şubat 2007

Tez Danışmanları : **Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN**
Prof.Dr. Fatma Z. TEPEHAN

Diğer Jüri Üyeleri **Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR (İ.T.Ü.)**
Prof.Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Sevim AKYÜZ (İ.Ü.)
Prof.Dr. Önder PEKCAN (İ.Ü.)
Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

ŞUBAT 2007

ÖNSÖZ

Titanyumdioksit (TiO_2) UV ışığı ile uyarıldığında fotoaktif özellik gösteren yarıiletken bir malzemedir. Cam yüzeyine uygulanan TiO_2 ince filmi, ışık ile uyarıldığında, cama kendi kendisini sterilize edebilme özelliği kazandırabilmektedir. Bu tez çalışmasında, düzcamların yüzeyleri, yüksek oksidasyon özelliği ile bakterileri öldürebilen saf ve katkılı TiO_2 filmlerle kaplanmıştır.

Bu çalışmanın hazırlanmasında, değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için gerekli olanakların sağlanmasında her türlü desteği veren saygıdeğer hocalarım ve danışmanlarım sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve sayın Prof. Dr. Fatma TEPEHAN' a yürekten teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca, beni yüreklendiren, konu üzerinde yaptığımız tartışmalarla bana fikir veren ve tavsiyelerde bulunan, bana sol-jel prosesinin inceliklerini öğreten, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Bülent YOLDAŞ' a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR hocama çok teşekkür ederim. İTÜ-MOBGAM merkezinin imkânlarını açan Doç. Dr. Candan TAMERLER' e, Şişecam Araştırma Merkezi' nin imkânlarını açan Araştırma ve Teknoloji Genel Müdür Yardımcısı Dr. Yıldırım TEOMAN' a, çalışmaları destekleyen Projeler Müdürü Nedim ERİNÇ'e ve tüm ŞİŞECAM çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmanın büyük bir bölümünün tamamlanmasında maddi olanaklarını esirgemeyen INM (Leibniz-Institut für Neue Materialien) enstitüsüne şükranlarımı sunarım. Buna ilave olarak, desteklerinden dolayı, Korozyon Laboratuvarı ve Yüzey Karakterizasyonu Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Her zaman beni sabırla dinleyen, her zaman yardımına koşan, umutsuzluğa düştüğümde beni yüreklendiren, karşı komşum, değerli arkadaşım Behiye YÜKSEL' e yürekten teşekkür ederim. Bakteri testlerinin gerçekleştirilmesinde, çok yoğun bir programı olmasına rağmen, benimle birlikte gece gündüz çalışan arkadaşım Senem DONATAN' a yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Ne zaman ihtiyacım olsa, sorunu çözebilmek için elinden gelen her şeyi yapan, zor anlarda yardımına koşan arkadaşım Refika BUDAKOĞLU' na çok teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca beni motive etmeye çalışan her zaman her türlü yardımına koşan arkadaşım Siew Siew YIP' e de yürekten teşekkür ederim. Her zaman bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Şakir Murat TELLİ' ye, Esat PEHLİVAN' a, Arca İYİEL' e, Burak İZMİRLİOĞLU' na ve Aslı KARAMAN' a çok teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca, hem maddi hem de manevi destek veren aileme sonsuz teşekkür ederim. Uzun süren doktora çalışmam boyunca rahat edebilmem için her türlü fedakârlığı yapan, bana her zaman sabır ve anlayış gösteren anneme tüm kalbimle teşekkür ederim. Son olarak, bu tez çalışması için elinden gelen her türlü yardımı yapan, her konuda her zaman desteğini hissettiğim, Cenk AKTAŞ' a yürekten teşekkür ederim.

Eylül, 2006

Ebru Devrim ŞAM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. TiO ₂ Fotokatalistleri	2
1.2. Tez Çalışmasının Amacı	5
2. TEORİK İNCELEME	7
2.1. TiO ₂ ' in Fotokatalitik Reaksiyonlarının Mekanizması	7
2.1.1. Yarıiletkenler ve Elektronik Özellikleri	7
2.1.2. TiO ₂ ' in Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi	10
2.1.3. Oksidasyon-Redüksiyon Reaksiyonları	13
2.1.4. Fotokatalistin Verimi	14
2.2. Saf ve Katkılı TiO ₂ Fotokatalistlerinin Antibakteriyel Özellikleri	15
2.2.1. TiO ₂ Fotokatalistlerinin Antibakteriyel Özellikleri	15
2.2.2. Gümüş Katkılı TiO ₂ Fotokatalistlerinin Antibakteriyel Özellikleri	20
2.2.3. Tungsten ya da Molibden Katkılı TiO ₂ Fotokatalistlerinin Antibakteriyel Özellikleri	25
2.3. Camın Çevresel Davranışı	27
2.4. Sodyum Göçünün Etkisi ve Önlenmesi	28
2.5. Sol-Jel Prosesi	31
2.5.1. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri	35
2.5.1.1. Daldırma Yöntemi	35
2.5.1.2. Döndürerek Kaplama Yöntemi	37
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
3.1. Numune Hazırlama	39
3.2. Başlangıç Maddeleri	39
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması	40
3.4. Kaplama Prosesi	40
3.4.1. Daldırma Prosesi	40
3.4.2. Döndürerek Kaplama Prosesi	41
3.5. Kurutma İşlemi	41
3.6. Sinterleme İşlemi	41
3.7. Optik Özelliklerin Ölçülmesi	41

3.7.1. Yasak Bant Aralığının Hesaplanması	41
3.8. İnce Film X-Işınları Difraktometresi ile Faz Analizi ve Kalınlık Ölçümleri	44
3.9. Raman Analizleri	44
3.10. GD-OES Analizi	45
3.11. TEM Analizleri	45
3.12. AFM Görüntülerinin Alınması	45
3.13. Bakteri Testi	45
3.14. Jellerde Yüzey Alanı Ölçümü	47
3.15. Temas Açılarının Ölçümü	47
3.16. ICP Analizleri	47
4. DENEY SONUÇLARI	49
4.1. Filmlerin Optimizasyonu İçin Jelleri Kullanarak Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları	49
4.1.1. Jellerin XRD Analiz Sonuçları	49
4.2. Anataz Formunda TiO ₂ Filmlerinin Üretilmesi İçin Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları	50
4.3. Gümüş Katkısının TiO ₂ ' in Özelliklerine Olan Etkilerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları	55
4.3.1. Gümüş Katkılı TiO ₂ Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonları	55
4.3.2. Gümüş Katkılı TiO ₂ Filmlerinin Yüzey Karakterizasyonu	70
4.3.3. Bakteri Testi Sonuçları	76
4.4. Tungsten Katkısının TiO ₂ ' in Özelliklerine Olan Etkilerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları	79
4.4.1. Tungsten Katkılı TiO ₂ Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonları	79
4.4.2. Tungsten ya da Molibden Katkılı TiO ₂ Filmlerinin Yüzey Karakterizasyonu	90
4.4.3. Bakteri Testi Sonuçları	92
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	99
5.1. Sodyum Göçünün TiO ₂ Filmlerinin Kristal Yapılarına olan Etkileri	99
5.2. Gümüş Katkılı TiO ₂ Filmlerinin Antibakteriyel Aktiviteleri	100
5.2.1. Gümüş Katkısının TiO ₂ Filmlerinin Yapısal ve Optik Özelliklerine Olan Etkisi	100
5.2.2. Gümüş Katkısının TiO ₂ Filmlerinin Bakteriyel Aktivitelerine Olan Etkisi	102
5.3. Tungsten ya da Molibden Katkılı TiO ₂ Filmlerinin Antibakteriyel Aktiviteleri	103
5.3.1. Tungsten ya da Molibden Katkısının TiO ₂ Filmlerinin Yapısal ve Optik Özelliklerine Olan Etkisi	103
5.3.2. Tungsten ya da Molibden Katkısının TiO ₂ Filmlerinin Bakteriyel Aktivitelerine Olan Etkisi	104
6. GENEL SONUÇLAR	106
KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ	120

KISALTMALAR

TiO₂	: Titanyumdioksit
CVD	: Chemical Vapor Deposition
UV	: Ultraviyole
VB	: Valans Bandı
İB	: İletkenlik Bandı
Escherichia coli	: E. coli
Micrococcus lylae	: M. lylae
RBS	: Rutherford Backscattering Spectroscopy
SiO₂	: Silika
TEOS	: Tetraetilortosilikat
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
XRR	: X-ışınları Yansıması
GD-OES	: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
MDA	: Malondialdehit
LB	: Luria Broth
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ICP	: Inductively Coupled Plasma
Rms	: Root mean square
BET	: Brunner Emmet Teller

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Rutil ve anatazın karşılaştırması.....	11
Tablo 2.2. Çeşitli oksidanların oksidasyon potansiyelleri	13
Tablo 2.3. Ortamdaki ultraviyole ışınları	15
Tablo 3.1. SiO ₂ ve TiO ₂ çözeltilerinin bileşimleri	40
Tablo 3.2. LB Agar katı besiyeri ve LB Broth sıvı besi yerlerinin içerdikleri maddeler ve miktarları	46
Tablo 4.1. ICP analizi sonuçları	56
Tablo 4.2. Farklı konsantrasyonlarda Ag içeren TiO ₂ filmlerin d değerleri	58
Tablo 4.3. TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmlerin kalınlıkları ve yasak bant aralık değerleri	66
Tablo 4.4. TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmlerin Rms pürüzlülük değerleri, ortalama yarıçapları ve ortalama yarıçap dağılımları	72
Tablo 4.5. TiO ₂ ve farklı konsantrasyonlarda Ag içeren TiO ₂ kaplamaların ölçülen temas açısı değerleri	76
Tablo 4.6. ICP analiz sonuçları	79
Tablo 4.7. Farklı konsantrasyonlarda W içeren TiO ₂ filmlerin d değerleri	82
Tablo 4.8. TiO ₂ ve W katkılandırılmış TiO ₂ filmlerin doğrudan ve doğrudan olmayan geçişli yasak bant aralık değerleri ve kaplama kalınlıkları.....	89
Tablo 4.9. TiO ₂ , TiO ₂ -xW ve TiO ₂ -5Mo filmlerin Rms pürüzlülük değerleri, ortalama partikül yarıçapları ve ortalama partikül yarıçap dağılımları	92
Tablo 4.10. Saf TiO ₂ ve W ya da Mo katkılı TiO ₂ filmlerin 600 nm' deki reflektans değerleri	93

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Farklı yarıiletken türleri: (A) saf (B) n-tipi (C) p-tipi	8
Şekil 2.2 : n-tipi bir yarıiletken ile çözelti arayüzeyinde oluşan boşluk şarj tabakası: (a) düz-bant durumu (b) yığılma tabakası (c) tüketme tabakası (d) ters dönüşüm tabakası	9
Şekil 2.3 : TiO_2 tanesinin fotokatalitik aktivitede izleyebileceği yollar	10
Şekil 2.4 : TiO_2 ' in (a) anataz ve (b) rutil fazları için birim hücreleri	11
Şekil 2.5 : TiO_2 ' in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redoks potansiyelleri	12
Şekil 2.6 : Zenith' teki güneş ile deniz seviyesindeki solar spektrum	14
Şekil 2.7 : Normal TiO_2 filmi ve Cu/TiO_2 filmi üzerindeki bakıra dayanıklı E. coli hücreleri için bakteriyel prosesin şematik resmi: (a) E. coli hücresinin resmi (b)-(e) hücre zar bölümlerinin genişletilmiş resmi	18
Şekil 2.8 : Boya ile hassaslaştırılmış TiO_2 filmlerin antibakteriyel aktivite mekanizmasının şematik gösterimi	19
Şekil 2.9 : (a) İşlem görmemiş E. coli hücresinin iç yapısı (b) E. coli hücresinin, Ag^+ iyonları ile işlem gördükten sonra DNA moleküllerinin hücre merkezinde yoğunlaşmış hali.....	21
Şekil 2.10 : Farklı sürelerde, görünür ışığa maruz bırakılan, Ag/AgBr/TiO_2 süspansiyonları içerisindeki E. coli hücrelerinin TEM görüntüleri. (A) ışığa tabi tutulmayan E.coli, (B) 30 dakika ışığa maruz kalan E. coli, (C) 2 saat ışığa maruz kalan E.coli (D) ve (E) 4 saat ışığa maruz kalan E. coli.....	24
Şekil 2.11 : Enerji stoklayabilen $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ fotokatalistin mekanizması.....	26
Şekil 2.12 : Camın korozyon kademeleri.....	28
Şekil 2.13 : Bor kordinasyonlarının bağlanma türüne olan etkisinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.14 : Sol-jel yöntemi ile elde edilebilen çeşitli ürünlerin şematik diyagramı.....	31
Şekil 2.15 : Alkoksitlerin hidrolitik polikondensasyonu ile oksit ağ oluşumunun şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.16 : Daldırma prosesinin kademeleri: kaplama solüsyonu içerisine altlığın daldırılması, altlığın çekilmesi ile ıslak tabakanın oluşumu ve solventin buharlaşması ile tabakanın jelleşmesi.....	36

Şekil 2.17	: Döndürerek kaplama prosesinin kademeleri.....	37
Şekil 3.1	: Bakteri testi düzeneğinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.1	: Tozların XRD spektrumları (A: Anataz, R: Rutil)	50
Şekil 4.2	: Düzcam üzerine yapılan TiO ₂ kaplamaların x-ışınları yansıması paternleri.....	51
Şekil 4.3	: Farklı kalınlıklarda, düzcamlar üzerine kaplanan TiO ₂ filmlerin XRD paternleri.....	51
Şekil 4.4	: Düzcam üzerine yapılan ve film kalınlığı 75 nm olan TiO ₂ kaplamanın, sodyum, kalsiyum ve titanyum için GD-OES derinlik profili (0-35 s arasında)	52
Şekil 4.5	: Düzcam üzerine kaplanan SiO ₂ filminin GD-OES derinlik profili.....	53
Şekil 4.6	: SiO ₂ /düzcam altlıklar üzerine kaplanan TiO ₂ filmlerin XRR paternleri (Spektrumda çekme hızlarına karşılık gelen kaplama kalınlık değerleri gösterilmiştir)	53
Şekil 4.7	: SiO ₂ /düzcam altlıklar üzerine kaplama kalınlıkları (a) ~30 nm (b) ~67 nm (c) ~110 nm olan TiO ₂ filmlerin GD-OES derinlik profilleri (silisyum ve magnezyum yayınımları 3 ile çarpılmıştır)	54
Şekil 4.8	: SiO ₂ /düzcam altlıklar üzerine kaplanan TiO ₂ filmlerin XRD paternleri (~110, 67 ve 30 nm değerleri, TiO ₂ filmlerin kaplama kalınlık değerleridir.)	55
Şekil 4.9	: SiO ₂ /düzcam üzerine, 5 mm/s çekme hızı kullanılarak, sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan saf TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmlerin x- ışınları yansıması paternleri.....	56
Şekil 4.10	: SiO ₂ /düzcam üzerine, 5 mm/s çekme hızı kullanılarak, sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan saf TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmlerin XRD paternleri.....	57
Şekil 4.11	: SiO ₂ /SLG altlıklar üzerine kaplanan TiO ₂ -xAg filmlerin GD- OES derinlik profilleri.....	59
Şekil 4.12	: Ag içeren TiO ₂ filmlerin TEM (a) TiO ₂ -1Ag (c) TiO ₂ -3Ag (e) TiO ₂ -5Ag ve HRTEM (b) TiO ₂ -1Ag (d) TiO ₂ -3Ag (f) TiO ₂ -5Ag görüntüleri.....	60
Şekil 4.13	: SiO ₂ /SLG altlıklar üzerine kaplanan TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmlerin optik geçirgenlik spektrumları (a) 250-1000 nm (b) 200-2500 nm arasında.....	62
Şekil 4.14	: Saf TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmlerin kırılma indislerinin dalga boyuna bağlı olarak değişimi.....	63
Şekil 4.15	: Saf TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmlerin söndürme katsayılarının dalga boyuna bağlı olarak değişimi.....	64
Şekil 4.16	: Kuvars camlar üzerine kaplanan TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmler için (a) $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ ve (b) $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ eğrileri.....	65
Şekil 4.17	: Saf TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmlerin (a) sanal ve (b) reel dielektrik sabitleri.....	66
Şekil 4.18	: Saf ve Ag ile katkılandırılmış TiO ₂ filmlerin mikro-Raman spektrumları.....	68
Şekil 4.19	: TiO ₂ -xAg filmlerin mikro-Raman derinlik profilleri.....	68
Şekil 4.20	: Saf TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.....	71
Şekil 4.21	: TiO ₂ ve TiO ₂ -xAg tozlarının yüzey alanları.....	73

Şekil 4.22	: (a) TiO_2 (b) $\text{TiO}_2\text{-1Ag}$ (c) $\text{TiO}_2\text{-3Ag}$ (d) $\text{TiO}_2\text{-5Ag}$ (e) $\text{TiO}_2\text{-7Ag}$ ve (f) $\text{TiO}_2\text{-10Ag}$ filmlerinin su ile yaptıkları temas açılarının görüntüleri.....	74
Şekil 4.23	: (a) TiO_2 (b) $\text{TiO}_2\text{-1Ag}$ (c) $\text{TiO}_2\text{-3Ag}$ (d) $\text{TiO}_2\text{-5Ag}$ (e) $\text{TiO}_2\text{-7Ag}$ ve (f) $\text{TiO}_2\text{-10Ag}$ filmlerinin hegzadekan ile yaptıkları temas açılarının görüntüleri.....	76
Şekil 4.24	: TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerinin görünür ışıktaki antibakteriyel aktivitelerinin gümüş içeriğine bağlı olarak değişimi.....	78
Şekil 4.25	: $\text{SiO}_2/\text{düzcam}$ üzerine, 5 mm/s çekme hızı kullanılarak, sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan $\text{TiO}_2\text{-xW}$ ve $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerin x-ışınları yansıması paternleri.....	80
Şekil 4.26	: $\text{SiO}_2/\text{düzcam}$ üzerine. 5 mm/s çekme hızı kullanılarak. sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan saf TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-xW}$, $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerin XRD paternleri.....	81
Şekil 4.27	: $\text{TiO}_2\text{-xW}$ ve $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerin mikro-Raman spektrumları.....	83
Şekil 4.28	: Filmlerin TEM analizleri (a) $\text{TiO}_2\text{-1W}$ (c) $\text{TiO}_2\text{-3W}$ (e) $\text{TiO}_2\text{-5W}$ filmlerinin elektron difraksiyon paternleri. (b) $\text{TiO}_2\text{-1W}$ (d) $\text{TiO}_2\text{-3W}$ (f) $\text{TiO}_2\text{-5W}$ filmlerinin aydınlık alan görüntüleri.....	84
Şekil 4.29	: SiO_2/SLG altlıklar üzerine kaplanan W veya Mo katkılılandırılmış TiO_2 filmlerin GD-OES derinlik profilleri.....	85
Şekil 4.30	: $\text{SiO}_2/\text{düzcam}$ altlıklar üzerine, sol-jel daldırma yöntemi ile kaplanan $\text{TiO}_2\text{-xW}$ ve $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.....	86
Şekil 4.31	: TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xW}$ filmlerin kırılma indislerinin dalgaboyuna bağlı olarak değişimi.....	86
Şekil 4.32	: TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xW}$ filmlerin dalgaboyuna bağlı olarak söndürme katsayılarının değişimi (a) 300-1000 nm (b) 300-450 nm arasında.....	87
Şekil 4.33	: Kuvars camlar üzerine kaplanan TiO_2 ve W katkılılandırılmış TiO_2 filmlerinin: $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ karşı $h\nu$ eğrileri.....	88
Şekil 4.34	: TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xW}$ filmlerin dielektrik sabitlerinin (a) sanal kısmının (b) reel kısmının dalgaboyuna bağlı olarak değişimi.....	89
Şekil 4.35	: Saf TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-xW}$ ve $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri.....	91
Şekil 4.36	: 500°C ' de 1 saat süreyle sinterlenen saf TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xW}$ tozlarının yüzey alanları.....	92
Şekil 4.37	: 24 saat UV ışığına maruz bırakılarak şarj edilen TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xW}$ filmlerinin karanlıktaki antibakteriyel aktivitelerinin tungsten içeriğine bağlı olarak değişimi.....	94
Şekil 4.38	: 24 saat UV ışığına maruz bırakılarak şarj edilen TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerinin karanlıktaki antibakteriyel aktivitelerinin değişimi.....	95
Şekil 4.39	: 24 saat UV ışığına maruz bırakılarak şarj edilen saf TiO_2 filminin karanlıkta tekrarlanan antibakteriyel aktivite deneyleri.....	97

SEMBOL LİSTESİ

t	: Kaplama kalınlığı
v	: Çekme hızı
η	: Vizkozite
ρ	: Yoğunluk
g	: Yerçekimi
α	: Soğurma katsayısı
k	: Söndürme katsayısı
λ	: Dalgaboyu
A_1, A_2	: Sabit
E_{g1}	: Doğrudan geçişteki yasak bant aralığı
E_{g2}	: Doğrudan olmayan geçişteki yasak bant aralığı
$h\nu$	: Gelen foton enerjisi
y	: Soğurma katsayısı
x	: Enerji
a, b	: Sabit
P_a, P_b	: a ve b 'nin muhtemel hataları
E_y	: Yasak bant aralığı
P_{ey}	: E_y üzerindeki hatanın tahmini
ϵ_i	: Sanal dielektrik sabiti
ϵ_r	: Reel dielektrik sabiti
n	: Kırılma indisi
r	: Pürüzlülük faktörü
θ_w	: Wenzel temas açısı
θ_y	: Gerçek temas açısı
γ_{SV}	: Katı-buhar arayüzeyinin birim alanındaki arayüzey serbest enerjisi
γ_{SL}	: Katı-sıvı arayüzeyinin birim alanındaki arayüzey serbest enerjisi
γ_{LV}	: Sıvı-buhar arayüzeyinin birim alanındaki arayüzey serbest enerjisi

SAF VE KATKILI TiO₂ FİLMLERİN OPTİK, YAPISAL VE FOTOAKTİF ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Bir yarıiletken olan TiO₂ ancak UV ışığı ile aktive edilebilmektedir. UV ışığı solar spektrumun çok sınırlı bir bölümünü oluşturmaktadır. Pratik uygulamalar için TiO₂' in fotoaktivitesinin geliştirilmesi gerekmektedir. Fotoaktiviteyi arttırmak için kullanılan yöntemlerden bir tanesi TiO₂' in geçiş metalleri veya soy metaller ile katkılanmasıdır.

Bu çalışmanın amacı, fotoaktivite özellikleri geliştirilmiş TiO₂ esaslı filmlerin katkılama yolu ile sol-jel yöntemini kullanarak düzcamlar üzerine kaplanması, bakteri öldürebilme kabiliyetlerinin tespit edilmesi ve yapılan kaplamaların optik ve fiziksel özelliklerinin kontrol edilmesini sağlayacak proses parametrelerinin ortaya çıkartılmasıdır. Bu amaca yönelik katkı elementleri olarak gümüş, tungsten ve molibden seçilmiştir.

Yapılan çalışma sırasında titanyum oksidin en iyi fotokatalitik özellikler verdiği bilinen anataz fazının oluşumunun camın bünyesinde bulunan sodyumun, filmin sinterlenme aşamasında kaplama içerisine göç ederek kristalizasyonu etkilemesinin engellenebilmesi için cam yüzeyleri silika (SiO₂) ile kaplanarak anataz kaplama prosesi optimize edilmiştir.

Anataz şeklinde üretimi optimize edilen TiO₂ filmler, farklı konsantrasyonlarda gümüş, tungsten ve molibden ile katkılanmıştır. Kaplanan filmlerin optik özellikleri ölçülmüş ve yasak bant aralıkları hesaplanmıştır. Filmlerin faz yapıları X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve mikro-Raman spektroskopisi yöntemleri ile belirlenmiştir. Filmlerin elementel derinlik profil analizleri için, r.f. GD-OES (Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) cihazı kullanılmıştır. Filmlerin yüzey topografileri, AFM cihazı ile görüntülenmiştir. Filmlerle yapılamayan karakterizasyon çalışmaları çözeltilerin kurutulması ile elde edilen jeller kullanılarak yapılmıştır. BET yöntemi ile jellerin yüzey alanları belirlenmiştir. TiO₂ ve tungsten ya da gümüş ile katkılanmış filmlerin tane boyutları TEM analizleriyle tespit edilmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda TiO₂ matriksi içerisine katkılanılan gümüşün, filmlerin yüzey alanlarını ve yüzeylerinin ıslanabilirlik kabiliyetlerini arttırdığı tespit edilmiştir. Isıl işlem prosesi esnasında TiO₂ filminin yüzeyine göç eden gümüşün plazmon etkisi yarattığı gözlenmiştir. Plazmonun etkisi TiO₂' in yasak bant aralığı değerlerine de yansımış ve artan gümüş konsantrasyonu ile TiO₂' in yasak bant aralığı değerlerinin azaldığı saptanmıştır.

Benzer şekilde, tungsten katkısının da gümüş katkısı gibi TiO₂ filmlerinin yüzey alanlarını arttırdığı görülmüştür. TiO₂ matriksi içerisine tungsten katkılanılması filmlerin optik özelliklerini de etkilemiş ve tungsten katkısının artması ile TiO₂' in yasak bant aralığı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Filmlerin bakteri öldürebilme kabiliyetlerinin tespit edilmesinde Escherichia coli (E. coli) bakteri hücreleri kullanılmıştır. Tungsten katkılı TiO₂ filmlerin yüzeyleri, 24 saat boyunca UV ışığına maruz bırakılmış ve UV ışığının etkisi ile enerji stoklamaları sağlanmıştır. Işık ile şarj edilmiş tungsten katkılı TiO₂ filmler, stokladıkları enerjiyi kullanarak, 6 saatlik sürenin sonunda karanlıkta E. coli bakteri hücrelerini öldürmüşlerdir. Işık altında enerji stoklayabilen

ve stokladıkları bu enerjiyi karanlıkta kullanarak E. coli hücrelerini öldürebilen tungsten katkılı TiO₂ filmlere alternatif olarak molibden katkılı TiO₂ filmler üretilmiştir. Üretilen molibden katkılı TiO₂ filmlerin antibakteriyel aktiviteleri W katkılı filmler ile aynı koşullarda test edilmiş ve bakteri öldürebilme performansları W katkılı filmlerin performansları ile karşılaştırılmıştır.

GD-OES derinlik profili analizlerinde, gümüşün TiO₂ filminin yüzeyine göç ettiği tespit edilmiştir. Antibakteriyel bir madde olan gümüşün, TiO₂ filminin yüzeyinde bulunmasından faydalanarak, Ag katkılı TiO₂ filmlerin bakteri testleri, filmlerin yüzeyleri UV ışığına maruz bırakılmadan gerçekleştirilmiştir. Gümüş konsantrasyonunun artmasıyla, ortamda UV ışığı olmaksızın da, tüm bakterilerin öldükleri tespit edilmiştir.

OPTICAL, STRUCTURAL AND PHOTOACTIVITY PROPERTIES of PURE and DOPED TiO₂ FILMS

SUMMARY

TiO₂ is a semiconductor and it can be chemically activated by UV light. Since the amount of UV light in the solar spectrum is limited for practical applications the photocatalytic activity of TiO₂ needs further improvement. Doping TiO₂ with transition metals or noble metals is an effective way to improve photocatalytic activity.

The aims of this study are, to produce sol-gel TiO₂ based films on soda-lime-glass (SLG) substrates, to measure their antibacterial properties and to provide parameters, which can control optical and physical properties of these coated glasses. The photocatalytic properties of TiO₂ films are aimed to be improved by doping them with silver, tungsten and molybdenum.

TiO₂ in the anatase form is the most efficient of photocatalysts for many applications. However, during the heat treatment step, the diffusion of sodium oxide from the soda lime glass into the TiO₂ layer deteriorates the formation of anatase. Anatase formation process was optimised by preventing sodium migration through introducing a SiO₂ barrier layer between the substrate and TiO₂ film.

TiO₂ films, which were obtained in the anatase form by optimising their production, were doped with silver, tungsten and molybdenum. The optical properties of the films were measured and band gaps of the films were calculated. The structure of the films were determined by XRD (X-Ray Diffraction) and micro-Raman spectroscopy techniques. Depth profile analysis of doped TiO₂ films were performed with r.f. GDOES (Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) instrument. The surface topography of the coatings were evaluated by AFM instrument. The surface area of the gels were examined by using BET technique. The average grain size of the films were determined with TEM analysis.

It is found that the surface area and wettability of the TiO₂ surfaces were increased by introducing silver in different concentration into TiO₂ matrix. Silver, which had migrated to the surface of TiO₂ during sintering, produced plasmon effects. This plasmon behaviour also effected the band gap of TiO₂ and the band gap of TiO₂ films decreased by increasing silver content.

Doping tungsten into TiO₂ showed similar effect like silver on the surface area of the films and the surface area of TiO₂ films were increased by increasing tungsten content. Introducing tungsten into TiO₂ matrix also affected the optical properties of the films and it is observed that increasing tungsten concentration decreased the band gap of TiO₂ films.

E. coli cells were used in order to evaluate the bactericidal effect of the films. Tungsten doped TiO₂ films were photocharged by irradiating with UV light for 24 h. Photocharged tungsten doped TiO₂ films killed E. coli cells in the end of 6 h in dark. Molybdenum doped TiO₂ photocatalysts were produced as an alternative to those of tungsten doped films and their antibacterial properties were also determined.

The GDOES analysis showed that there is a net migration of silver to the surface of the film. This migration forms a 3-5 nm thin film of silver over TiO_2 layer. Silver itself is known as strong antibacterial agent. In this connection antibacterial performance is analyzed without using any UV exposure. It is observed that the increased amount of silver concentration is effective to kill E. coli cells in the absence of UV photoactivation.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda, titanyumdioksit (TiO_2) üzerinde, fotokatalitik aktivite [1] özelliğinden dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. Bir yarıiletken olan TiO_2 , UV (ultraviyole) ışığına maruz bırakıldığı zaman fotokatalitik aktivite özelliği göstererek organik grupları parçalar.

TiO_2 çeşitli malzemeler üzerine kaplanabilmektedir. Günlük hayatımızın hemen hemen her alanında yer alan cam malzemeler de bunlardan biridir. Cam yüzeyi [2] bize cam özelliklerinin değiştirilebilmesi ya da geliştirilebilmesi için geniş imkânlar tanımaktadır. Bununla birlikte, cama istenilen özellikler kazandırılırken optik özelliklerinin kontrolünün sağlanması gerekmektedir.

TiO_2 kaplamalar kimyasal buhar biriktirme (CVD-Chemical Vapor Deposition) [3, 4], sıçratma (sputtering) [5, 6], elektron demeti ile buharlaştırma (electron-beam evaporation) [7], iyon ışını destekli biriktirme (ion-beam assisted deposition) [8, 9] gibi yöntemlerle değişik yüzeyler üzerine kaplanabilirler.

Cam yüzeylerine TiO_2 ince filmlerin kaplanmasına imkân veren yöntemlerden bir tanesi de sol-jel prosesidir. Oksit esaslı kaplamaların uygulanmasında çok yönlü bir metot olan sol-jel prosesini kullanarak değişik uygulama alanlarına yönelik kaplamalar üretmek mümkündür [10,11].

TiO_2 , anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Birçok uygulamada TiO_2 ' in anataz formu en iyi fotoaktivite özelliği göstermektedir [12]. Isıl işlem sıcaklığı, TiO_2 ' in kristal yapısını önemli bir biçimde etkilemektedir. TiO_2 jel filmi yüksek bir sıcaklıkta sinterlendiği zaman kristalin (anataz) bir filme dönüşür. Bununla birlikte, sinterleme işlemi esnasında, sodyum oksitin soda-kireç camından, TiO_2 filmine yayılması anataz oluşumunu bozmaktadır. Sinterleme işlemi esnasında, alkali iyon göçünün kontrolü, cam ile fonksiyonel kaplama arasına uygulanacak difüzyon bariyer kaplamalarla ya da kaplanacak soda-kireç camının yüzeyinin kimyasal bir ön işlemle alkalilerden arındırılması ile önlenabilir [13].

Daha öncede belirtildiği gibi TiO_2 , ancak UV ışığına maruz bırakıldığı zaman fotokatalitik aktivite özelliği gösterebilmektedir. Bununla birlikte, UV ışığı, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturmaktadır. Bundan dolayı, pratik uygulamalar için, TiO_2 ' in fotoaktivitesinin geliştirilmesi gerekmektedir. Fotoaktiviteyi arttırmanın bir yolu, TiO_2 ' in geçiş metalleri veya soy metallerle katkılandırma işlemi yaparak soğurma (absorption) bandının UV bölgesinden, görünür bölgeye kaydırılmasıdır. Bu amaçla sol-jel prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu proses ile metal katkılandırmanın, malzeme kompozisyonunun ve nihai ürün özelliklerinin kolaylıkla kontrol edilebiliyor olması, fotokatalitik TiO_2 filmlerin üretilmesi için bu yöntemi çekici kılmaktadır.

1.1. TiO_2 Fotokatalistleri

TiO_2 , günlük hayatımızda yer alan en önemli malzemelerden biri olup, boyalarda, kozmetikte ve gıda ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO_2 ' in fotokatalitik aktivite [1] özelliğinin keşfedilmesi ile bu malzemenin kullanım alanları daha da genişlemiştir.

Fotokatalizm (photocatalysis) “bir katalist varlığı ile bir fotoreaksiyonun hızlandırılması” olarak tanımlanabilir. Fotokatalizmin bu tanımı “fotosensitizasyon (photosensitization)” prosesini de içermektedir. Fotosensitizasyon prosesi “fotosensitizör (photosensitizer) olarak adlandırılan kimyasal türün gelen radyasyonu soğurması sonucu başka bir türde meydana gelen fotokimyasal değişim olarak tanımlanabilir [14].

Yarıiletkenler (ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS vb.), elektronik yapılarına bağlı olarak, fotokatalitik aktivite uygulamalarında sensitizör olarak davranabilirler [15]. Yarıiletkenler arasında TiO_2 ' in anataz formu, en yüksek fotokatalitik aktivite özelliğini göstermektedir [12].

TiO_2 ' in fotokatalitik aktivite özelliği, 1970' lerde, Honda ve Fujishima [1] tarafından ortaya atılmıştır. Honda ve Fujishima, platin ve TiO_2 elektrotlar kullanarak su molekülünü fotokatalitik olarak oksijen ve hidrojene ayırtmışlardır. “Işıkla temizleme devrimi” olarak nitelendirilen fotokatalitik teknoloji, bu buluşun ortaya atılmasından sonra, dünyada ciddi bir problem haline gelen çevre kirliliği sorunlarına

özüm yaratabileceği için üzerinde yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. Frank ve Bard [16,17], TiO_2 tozları ile su içerisindeki siyanürü (cyanide) parçalayarak çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın ardından, organik ve inorganik su kirlerinin arıtılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır [18-22]. TiO_2 tozlarının su arıtma işleminde kullanılmasından sonra, suyun içerisinden temizlenmesi gibi bir problemin ortaya çıkması TiO_2 ' i, ince film gibi, farklı bir formda üreterek kullanma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. TiO_2 ' in ince film olarak hazırlanması konusunda yapılan ilk çalışmalardan birisi Matthews [23] tarafından gerçekleştirilmiştir. Matthews, TiO_2 ince film reaktörünü UV ışığı ile aydınlatarak salisilik asit, fenol, 2-klorofenol, 4-klorofenol, benzoik asit, 2-naftol, naftalin ve fluoreseinin fotokatalitik olarak parçalanması üzerine çalışmıştır. TiO_2 ince filmlerini kullanarak yapılan başka bir çalışma ise Heller [24] tarafından yayınlanmıştır. Heller [24] sudaki organik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyonunu TiO_2 filmlerini kullanarak gerçekleştirmiştir.

TiO_2 ' in bir başka özelliği bakterileri öldürebilme yeteneğidir. Bu konuda yapılan ilk alışmalar E. coli hücreleri ile gerçekleştirilmiştir. Kikuchi ve arkadaşları [25] TiO_2 filmlerinin yüzeylerine ettikleri E.coli süspansiyonlarını, dalgaboyu 360 nm ve ışık şiddeti 1.0 mWcm^{-2} olan bir UV lamba ile ışınladırmışlar ve E. coli hücrelerinin 1 saat içerisinde öldüklerini öne sürmüşlerdir. Sunada ve arkadaşları [26], TiO_2 filmlerin, hem antibakteriyel etkisi hemde endotoksini parçalayabilme özelliği üzerinde çalışmışlardır. TiO_2 filminin yüzeyine ekilen E. coli hücrelerinin ölmesiyle açığa çıkan endotoksinin, 4 saat UV ışığı (0.4 mWcm^{-2}) ile ışınladırdıktan sonra tamamen parçalandıklarını ileri sürmüşlerdir.

TiO_2 ' in bilinen fotokatalitik oksitleme özelliğinin yanı sıra bir diğer özelliğide ışık etkisi ile yüzeyinin süperhidrofiliklik özellik kazanmasıdır. TiO_2 ' in bu özelliği, buğulanmayan ve kendi kendisini temizleyebilen yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır. Wang ve arkadaşları [27], TiO_2 yüzeyinin, UV ışığı ile aydınlatıldığı zaman, hem hidrofilik hemde oleofilik özellik gösterdiğini öne sürmüşlerdir. UV ışığı ile aydınlatıldığı zaman oluşan Ti^{+3} konumlarının (site) hidrofilik olduğunu, yüzeyin kalan kısmının ise oleofilik kaldığını kaydetmişlerdir. Ti^{+3} konumlarının birbirlerine çok yakın olmasından dolayı suyun yüzeyde tamamen yayıldığını bunun sonucunda da tamamen hidrofilik yüzey elde edildiğini ileri sürmüşlerdir. Benzer alışmalar hem TiO_2 ' in hidrofiliklik mekanizmasının [28] aydınlatılması hemde

mikroyapı [29], yüzey morfolojisi [30, 31], kristal yapı [32] gibi parametrelerin TiO_2 ' in hidrofilisitesine olan etkilerinin açığa kavuşturulması için yapılmıştır. Bunların dışında, SiO_2 ' in [33] ve Fe iyonlarının [34] TiO_2 ' e katkılandırılması ile hidrofilik özelliklerine olan etkileri araştırılmış TiO_2/WO_3 [35] ince filmlerin gün ışığında hidrofilik özellik gösterebildiği öne sürülmüştür.

Fotokatalitik TiO_2 ' in kanser tedavilerinde de etkili olabileceği Fujishima ve arkadaşları [36] tarafından ileri sürülmüştür. Fujishima ve arkadaşları, tümör oluşturmak için farenin derisinin altına kanser hücreleri implant etmişlerdir. Tümör büyüyerek, yaklaşık 0.5 cm boyutuna ulaştığı zaman, ince TiO_2 taneleri içeren bir çözelti enjekte etmişlerdir. 2-3 gün sonra, deriyi keserek açıp, tümörü ışığa maruz bırakmışlar ve bu işlemin tümörün büyümesini engellediğini kaydetmişlerdir. Bu yöntemde karşılaşılan bazı problemlerin tedaviye getirdiği sınırlamaların yanı sıra önemli bir avantajının olduğu belirtilmiştir. Eğer tümörü ışındırmaya uygun bir teknik varsa, fotokatalitik reaksiyonlar sadece ışık altında oluştuğu için, kanser hücrelerini seçici olarak yok etmenin mümkün olabileceğini kaydetmişlerdir.

Tüm bu uygulama alanlarının yanı sıra, TiO_2 ' in sadece UV ışığı ile aktive edilebildiği bilinmektedir. Ancak, UV ışığı, solar spektrumun çok az bir bölümünü oluşturduğu için TiO_2 ' in pratik uygulamalarda ki kullanımı sınırlanmaktadır. TiO_2 ' i gün ışığında fotoaktif hale getirebilmenin bir yolu yabancı maddelerle katkılandırmaktır. Karakitsou ve arkadaşları [37], W^{6+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , In^{3+} , Zn^{2+} ve Li^+ katyonlarının su ayrıştırma işlemi için TiO_2 ' in fotokatalitik aktivitesinin performansına olan etkilerini araştırmışlardır. W^{6+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} katyonları TiO_2 içerisine katkılandırıldığı zaman H_2 üretiminin arttığı, buna karşılık TiO_2 , In^{3+} , Zn^{2+} ve Li^+ ile katkılandırma işleminin ise H_2 üretimini azalttığını kaydetmişlerdir. Fe^{3+} , Cr^{3+} ve V^{5+} katyonlarının TiO_2 ' in suyu ayrıştırma (H_2 üretimi) ve oksalik asidi oksitleme üzerindeki etkileri Serpone ve arkadaşları [38] tarafından yayımlanırken, Fe^{3+} , Cr^{3+} ek olarak Co^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının etkileri Ranjit ve Viswanathan [39] tarafından raporlanmıştır. Iwasaki ve arkadaşları [40] TiO_2 taneleri içerisine çok az miktarda Co^{2+} iyonlarının eklenmesiyle, TiO_2 ' in gün ışığında bile fotokatalitik aktivite özelliği gösterdiğini kaydetmişlerdir. Dvoranová ve arkadaşları [41] Cr, Mn ve Co' ın TiO_2 ' in soğurma köşesini görünür bölgeye kaydırıldığını ileri sürmüşlerdir.

Bunların dışında, literatürde, TiO_2 ' in fotokatalitik aktivitesine olan etkilerini inceleyebilmek amacıyla, F [42, 43], Pb [44], Ag [45], N [46, 47], B [48], Zr [49], Au [50], Al [51], Si [52] ve Sn [53], Pt [54] gibi elementler katkılanarak çalışılmıştır.

1.2. Tez Çalışmasının Amacı

Literatür özetinden de anlaşılacağı gibi cam yüzeylerinin titanyum oksitlerle kaplanmasına yönelik çok sayıda çalışma ve araştırma vardır. Bu çalışmanın amacı Ag, W ve Mo' nin titanyum okside katkılanırılması ile film yapısında elde edilecek optik, yapısal, fotokatalitik ve antibakteriyel özellik değışimlerinin incelenmesidir. Titanyum oksit filmlere Ag ve W katkısı daha önce de yapılmıştır ve W katkısının filme enerji stoklama özelliğı kazandırdığı [55], gümüşün ise kendi toksik etkisi nedeni ile TiO_2 filmlerinin antibakteriyel özelliklerini geliştirdiğı saptanmıştır [56]. Her iki katkılanırma da, titanyum oksit filmlerin fonksiyonallitesine farklı mekanizmalar üzerinden ciddi katkılar yapacak niteliktedir. Ancak literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, TiO_2 filmlere gümüş katkısının daha çok optik ve elektronik özellik değışimleri üzerinde yoğunlaştığı görülmüş, gümüşün kendi antibakteriyel etkisinin araştırıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çalışma kapsamında gümüş katkısının filmin antibakteriyel özellikleri üzerindeki etkisinin sistematik ve kapsamlı olarak araştırılması ve filmin kimyasal ve yapısal özellikleri ile ilişkilendirilmesi amaçlanmaktadır.

W' nin titanyum okside katkılanırılması ile UV ışığa maruz bırakılan filmlerin enerji stoklama özelliğine (yani karanlıkta dahi fotoaktivite gösterebilme özelliğı) sahip olabildikleri ilk kez 2003 yılında Tatsuma ve arkadaşları [55] tarafından saptanmıştır. Mo' nin de TiO_2 ' ye katkılanırılması ile enerji stoklayabilme özelliğı kazanabildiğı ise Takahashi ve arkadaşları [57] tarafından ortaya konmuştur. TiO_2 filmlere bu katkılarının etkisi üzerinde yapılan çalışmalar sınırlı olup sistematik olmaktan uzaktır. Çalışma kapsamında, W ve Mo katkısının, filmlerin optik, fotokatalitik ve antibakteriyel özellikleri üzerindeki etkisinin sistematik ve kapsamlı olarak araştırılması ve filmin kimyasal ve yapısal özellikleri ile ilişkilendirilmesi amaçlanmaktadır.

Son olarak filmlerin üretimi için kolay uygulanması ve katkı kompozisyonu ayarlama kolaylıkları nedeni ile seçilen sol-jel kaplama yönteminin soda-kireç camı üzerine kaplanmasının optimizasyonunun da çalışma kapsamında yapılması amaçlanmıştır. Sodyum göçüne izin vermeden anataz yapısı oluşturacak parametrelerin doğru olarak saptanması, bu araştırmanın güvenilirliği açısından kritik bir öneme sahiptir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1. TiO₂' in Fotokatalitik Reaksiyonlarının Mekanizması

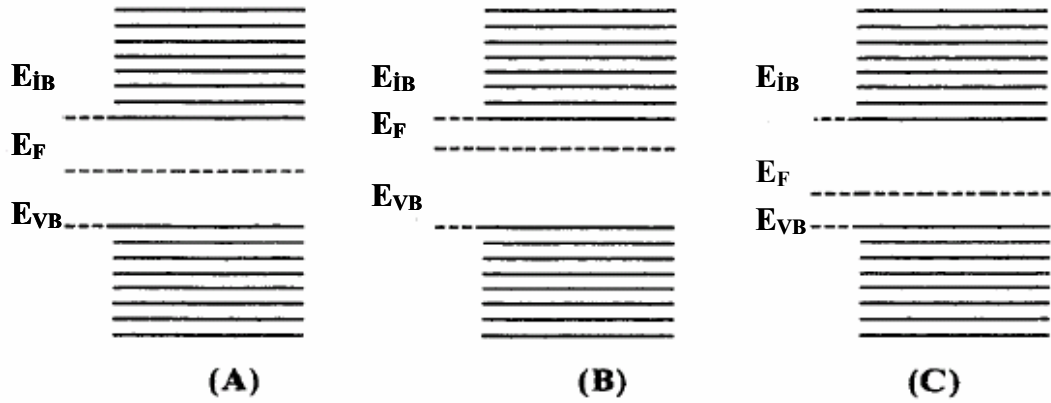
2.1.1. Yarıiletkenler ve Elektronik Özellikleri

Yarıiletkenler, atomik yapılarında, dolu bir valans bandına ve boş bir iletkenlik bandına sahip malzemelerdir. Bantlar, bir malzemede, bir elektronun işgal edebileceği muhtemel enerji seviyeleridir. Dıştaki yörüngede bulunan elektronlar “valans elektronları” olarak adlandırılırlar. Valans elektronları, atomların birbiri ile bağlanmasından sorumludurlar. Valans elektronlarının yer aldığı en yüksek enerji seviyesinde bulunan band, valans bandı (VB) olarak adlandırılır. Valans bandının dışında yer alan ve en düşük seviyede bulunan bant ise iletkenlik bandı (İB) olarak adlandırılmaktadır. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasında yer alan boşluğa yasak bant aralığı denir. Bir enerji seviyesinin bir elektron tarafından işgal edilebilme olasılığının $\frac{1}{2}$ olduğu enerji olarak tanımlanan Fermi seviyesi ise yasak bant aralığı içerisinde bir yerde yer almaktadır. Fermi seviyesinin pozisyonu, elektron ve boşlukların efektif kütlelerine ve malzemenin bant genişliğine bağlıdır [58, 59]. Yarıiletkenler, fermi seviyelerinin, yasak bant aralığında ki konumlarına bağlı olarak üçe ayrılırlar:

- a) Fermi seviyesi, yasak bant aralığının ortasında bulunan saf (intrinsic) yarıiletkenler,
- b) Fermi seviyesi, iletkenlik bandı kenarı yakınında ise bu tip yarıiletkenlere n-tipi yarıiletkenler,
- c) Fermi seviyesi, valans bandına yakın ise p-tipi yarıiletkenler adı verilir.

Şekil 2.1’ de, saf, n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin Fermi seviyelerinin konumları gösterilmiştir. Şekil 2.1’ de görüldüğü gibi TiO₂ gibi n-tipi olan yarıiletkenlerin

Fermi seviyeleri iletkenlik bandına yakındır.

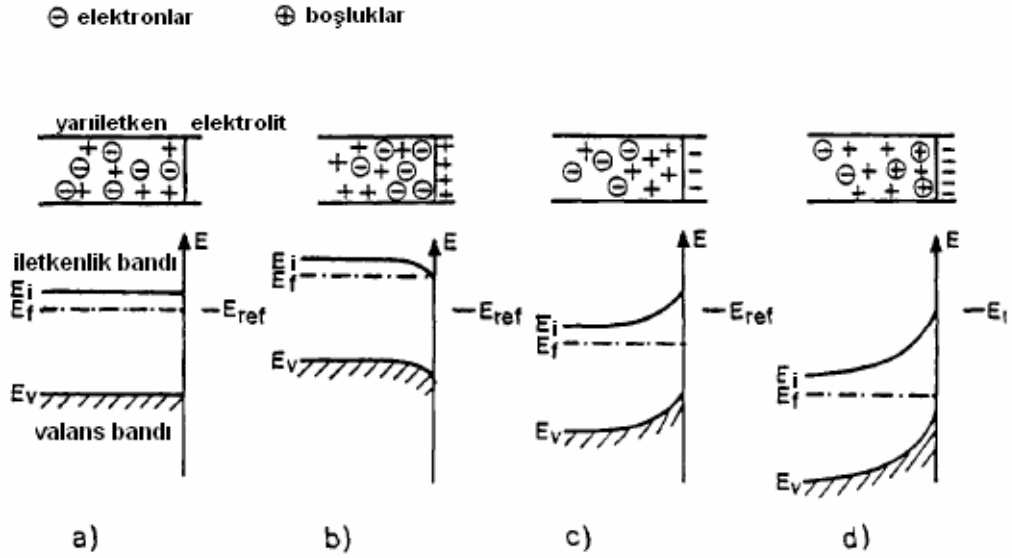


Şekil 2.1: Farklı yarıiletken türleri: (A)saf (B) n-tipi (C) p-tipi.

Bir yarıiletken, bir elektrolit çözeltisi ile temas haline getirildiğinde, arayüzeyde bir potansiyel farkı oluşur. Katkılandırılmış bir yarıiletken olması durumunda bile, yarıiletkenin iletkenliği, elektrolit çözeltisinin iletkenliğinin çok altındadır. Bundan dolayı, pratik olarak, potansiyel düşüşünün tamamı yarıiletkenin sınır tabakasında oluşur, çözelti tarafındaki arayüzeyde ise çok az bir düşüş meydana gelir. Yarıiletken ile elektrolit arasındaki hareketli yük (mobile charge) taşıyıcılarının transferi ile bir boşluk yük tabakası (space charge layer) meydana gelir [60].

Şekil 2.2' de, n-tipi bir yarıiletken ile çözelti arayüzeyinde oluşan boşluk yük tabakası, farklı durumlar için gösterilmiştir. Düz-bant potansiyeli (flat-band potential) bant eğilmesini (band-bending) engellemek için dışarıdan uygulanan voltajdır. Eğer boşluk yük tabakası yoksa elektrot düz-bant potansiyelindedir. N-tipi yarıiletken olması durumunda, düz-bant potansiyelinden daha negatif potansiyellerde, çoğunluk taşıyıcılar (majority carriers) başka bir deyişle, iletkenlik bandındaki elektronlar, boşluk yük tabakası içerisinde yüzeyin yakınında elektron konsantrasyonunun artmasına sebep olarak, yarıiletkenin yüzeyine doğru akarlar. Oluşan bu boşluk yük tabakasına yığılma tabakası (accumulation layer) adı verilir. Diğer taraftan, çoğunluk yük taşıyıcıları, çözelti içerisinde tükenirse (deplete) tüketme tabakası (depletion layer) oluşur. Başka bir deyişle, azınlık (minör) taşıyıcılar (boşluklar) yüzeyde toplanırlar. Yarıiletken içerisinde, çoğunluk taşıyıcıların tüketimi gerçekleştiğinde, fermi seviyesi, saf seviyenin altına düşer. Eğer elektronik denge sağlanırsa, boşluk yük tabakasının bu bölgesinde boşlukların

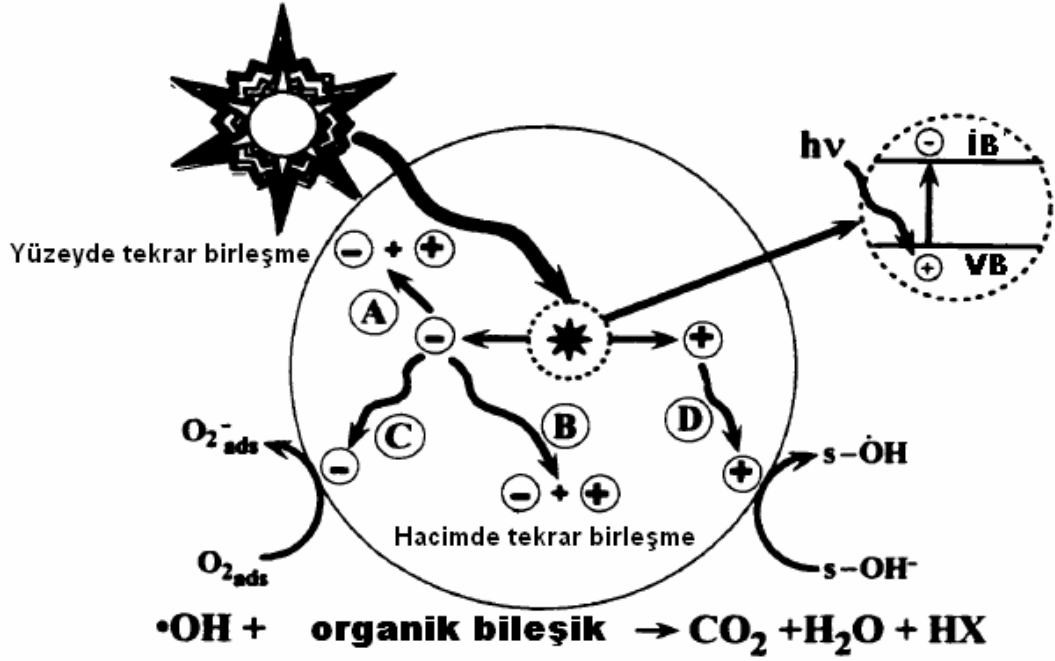
konsantrasyonu, elektronlarınkini aşar. Sonuç olarak, Fermi seviyesi, valans bandına iletkenlik bandından daha yakın olur ve yarıiletken yüzeyde p-tipi iken bulk içinde n-tipi olur. Bu boşluk yük tabakası ters dönüşüm tabakası (inversion) olarak adlandırılır [61].



Şekil 2.2: n-tipi bir yarıiletken ile çözelti arayüzeyinde oluşan boşluk yük tabakası: (a) düz-bant durumu (b) yığılma tabakası (c) tüketme tabakası (d) ters dönüşüm tabakası [61].

Yasak bant aralığı, optik soğurmanın dalgaboyunu belirler. Yarıiletken, yasak bant aralığına eşit ya da yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarıldığı zaman valans bandındaki bir elektron, valans bandında bir boşluk bırakarak iletkenlik bandına geçebilir (iletkenlik bandında yer alan elektronlar “iletkenlik elektronları” olarak adlandırılırlar). Elektron-boşluk çiftlerinin oluşması ile TiO_2 gibi bir yarıiletkenin fotokatalitik aktivitede izleyebileceği yollar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Şekil 2.3) [60]:

- (a) İletkenlik bandındaki elektron, yüzeyde, oksijen gibi bir elektron alıcıyı redükleyebilir (C),
- (b) Boşluk, donör türlerin bir elektronu ile birleşebilir ve su ve karbondioksit oluşturmak için uçucu bileşikler oksitleyebilir (D),
- (c) Elektron-boşluk çifti, yarıiletken tanenin, yüzeyinde (A) ya da hacminde (B) tekrar biraraya gelebilir.



Şekil 2.3: TiO₂ tanesinin fotokatalitik aktivitede izleyebileceği yollar [60].

2.1.2. TiO₂' in Kristal Yapıları ve Fotokatalitik Aktivitesi

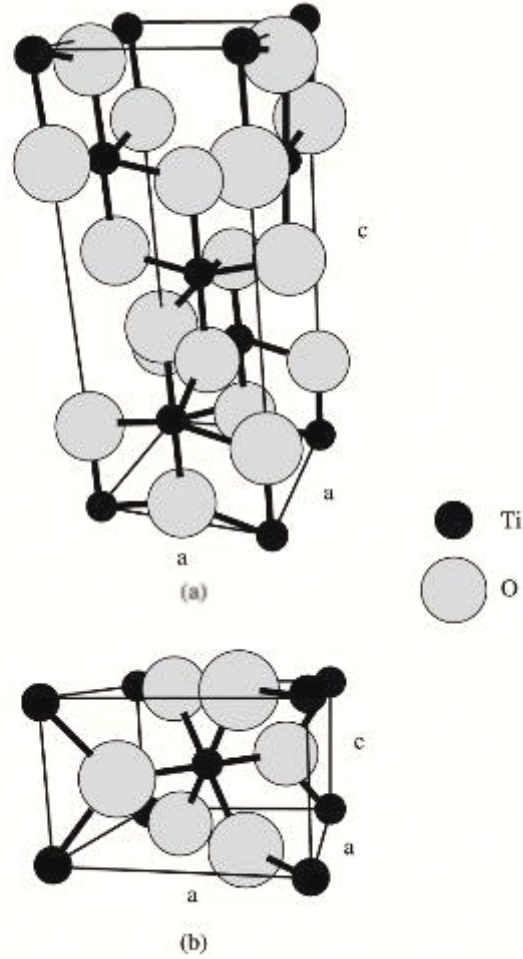
TiO₂' in anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Hem anatazın hemde rutilin kristal yapısı tetragonaldir. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Rutil ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Rutilin ergime sıcaklığı 1858°C' dir. Genellikle sadece minerallerde bulunan brukitin kristal yapısı ortorombiktir. Anataz ve rutilin başlıca fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 2.1' de verilmiştir [62].

Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti⁺⁴ iyonunun 6 tane O⁻² iyonu oktahedronu ile çevrelenen TiO₆ oktahedral zincirleriyle tanımlanabilirler. Bu iki faz arasındaki farklılık, oktahedronun distorsiyonunda yatmaktadır. Ortorombik distorsiyon gösteren rutil düzenli değildir. Diğer taraftan, anataz, rutile göre daha az distorsiyona uğramıştır. Anataz da, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin kütle yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. Anatazın kütle yoğunluğu 3.894 g/cm³ iken rutilin kütle yoğunluğu 4.250 g/cm³ tür. Anatazın yasak bant aralığı 3.2 eV iken rutilin yasak bant 3.0 eV' tur [60].

TiO₂' in anataz ve rutil fazları için birim hücreleri Şekil 2.4' te gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Rutil ve anatazın karşılaştırması [62].

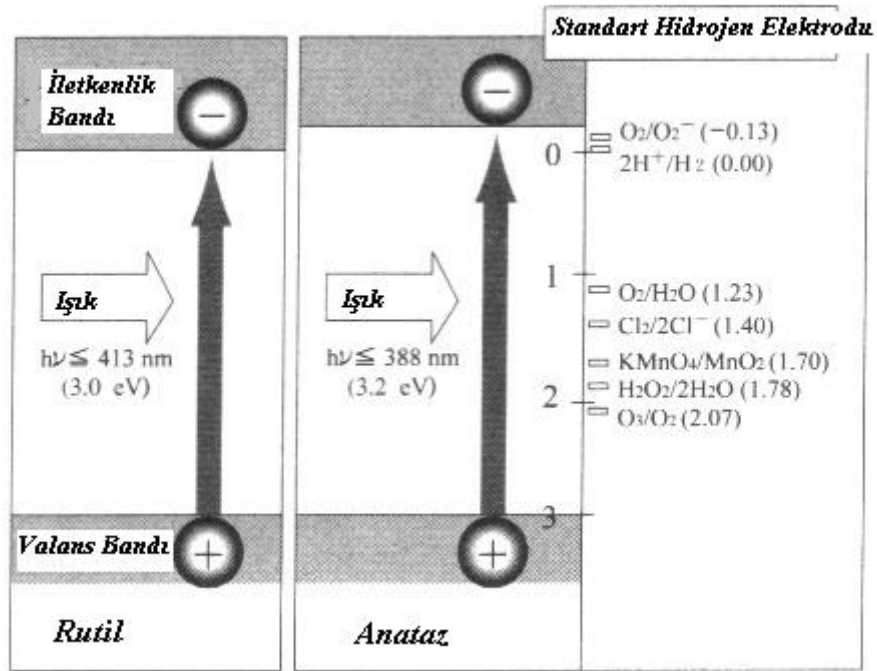
Özellikleri	Rutil	Anataz
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal
a latis sabiti	4.58 Å	3.78 Å
c latis sabiti	2.95 Å	9.49 Å
Özgöl ağırlık	4.2	3.9
Kırılma indisi	2.71	2.52
Sertlik	6.0-7.0	5.5-6.0
Permittivity	114	31
Ergime noktası	1858 °C	Yüksek sıcaklıklarda rutile dönüşür



Şekil 2.4: TiO₂' in (a) anataz ve (b) rutil fazları için birim hücreleri.

Genellikle anataz formundaki TiO₂ diğer TiO₂ türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir [12]. Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıklarda yatmaktadır. Daha

öncede belirtildiği gibi, bir yarıiletkenin yasak bant enerjisi, o malzemeyi elektrik olarak iletken hale getirebilmek için gerekli olan minimum enerjidir. Anatazın yasak bant aralığı enerjisi 3.2 eV olup 388 nm ve daha düşük dalgalıboylarında ki ışınları soğurması anlamına gelmektedir. Rutilin yasak bant aralığı enerjisi 3.0 eV olup 413 nm ve daha düşük dalgalıboylarında ki ışınları soğurması anlamına gelmektedir. Eğer TiO_2 yarıiletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini ($\text{OH}^\cdot$) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler [62].



Şekil 2.5: TiO_2 ' in enerji diyagramı ve konu ile ilgili redoks potansiyelleri [62].

Anataz ve rutilin valans bant enerjileri, Şekil 2.5' te gösterilen enerji diyagramında çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anatazın hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşlukların (ve hidroksil radikallerinin) yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu anlamına gelmektedir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirgemek için gerekli olan potansiyele yakındır, fakat anatazın

iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektir ve bu da anatazın daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı anataz, çok önemli bir reaksiyon olan moleküler oksijenin (O_2) süperoksijene ($O_2^{\bullet-}$) elektrolitik redüksiyonunu gerçekleştirebilmektedir [62].

2.1.3. Oksidasyon-Redüksiyon Reaksiyonları

Fotokatalitik reaksiyonlar titanyumdioksit ince filmlerinin yüzeylerinde oluşurlar. TiO_2 , ışık ile uyarıldığı zaman reaksiyon başlar. Işık, TiO_2 tarafından soğurulduktan sonra iki tür taşıyıcı [elektronlar (e^-) ve boşluklar (h^+)] oluşur [62].

TiO_2 ' in karakteristik özelliklerinden bir tanesi, boşlukların oksidasyon güçlerinin, uyarılan elektronların redükleme güçlerinden daha fazla olmasıdır. Katalistin yüzeyinde, sıkıca yapışmış olan (adsorplanmış) yaklaşık tek bir su molekülü tabakası vardır. Adsorbe olan su molekülleri boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) oluşur. Hidroksil radikaller, başlangıçta serbest radikaller (paylaşılmamış bir elektronu olan kararsız moleküller) oluşturarak, sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girerler. Ortamda moleküler oksijen olduğu zaman, paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler. Bu radikaller, zincir reaksiyonlarda yer alırlar. Kısa bir süre içerisinde organik bileşikler tamamen parçalarlar yani karbondioksit ve suya çevirirler [62]. Yaygın olarak kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyelleri Tablo 2.2' de verilmiştir [63].

Tablo 2.2: Çeşitli oksidanların oksidasyon potansiyelleri [63].

Oksidantlar	Oksidasyon potansiyeli (V)
$\bullet OH$ (hidroksil radikali)	2.80
O_3 (ozon)	2.07
H_2O_2 (hidrojen peroksit)	1.77
ClO_2 (klor oksit)	1.49
Cl (klor)	1.36

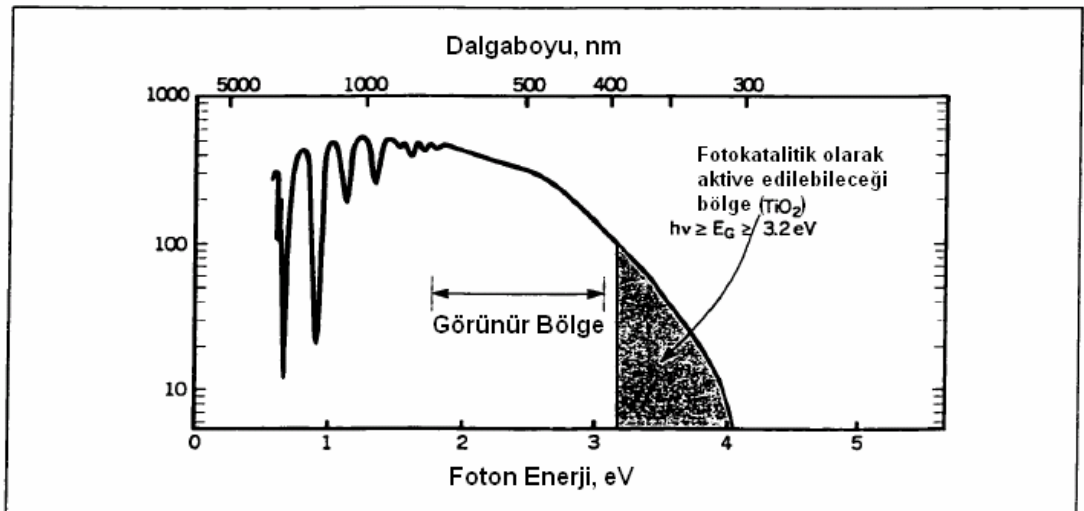
Bu arada, elektron-boşluk çiftlerinde üretilen elektronlar, havadaki oksijeni redüklemek için (yani, elektronlar ekler) kullanılırlar. Oksijeni redüklemek, suyu redüklemekten daha kolay olduğu için, oksijen süperoksijen radikal anyonu ($O_2^{\bullet-}$) üreterek redüklenir. Süperoksit anyonu, kendisini, yukarıda sözü geçen peroksil radikaline bağlar. Bu durumda, ortaya çıkan bu kararsız ürün en az dört oksijen

içermektedir ve bir karbondioksit molekülü üretebilmek için parçalamayı gerçekleştirebilir [62].

Genelde, organik bileşiklerin oksitlenmesi, suyun oksitlenmesinden daha muhtemeldir. Bundan dolayı, organik bileşiklerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman, ışık etkisiyle üretilen boşlukların, önce suyla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturmak yerine doğrudan bu bileşiklerle reaksiyona girme olasılığı artacaktır [62].

2.1.4. Fotokatalistin Verimi

Bir fotokatalitik reaksiyonun verimi, kuantum verimi ile ifade edilir. Kuantum verimi, ışığın, redoks reaksiyonları için kullanılması durumunda elde edilen verim olarak tanımlanabilir. Başka bir deyişle, kuantum verimi, süregelen reaksiyon sayısının, soğurulan foton sayısına oranıdır. Fotokatalitik aktivite prosesinin kuantum verimi, elektron-boşluk çiftlerinin tekrar biraraya gelmesi durumunda azalır. Kuantum verimi, soğurulan ışık şiddeti ve dalgaboyu ile de yakından ilişkilidir. Kuantum verimini düşüren en önemli faktörlerden bir tanesi de UV bölgesinin, solar spektrumun çok küçük bir bölümünü oluşturmasıdır. TiO_2 fotokatalistini aktive etmek için gerekli olan UV bölgesi, solar enerjinin %10' nu aşmamaktadır (Şekil 2.6) [60].



Şekil 2.6: Zenith' teki güneş ile deniz seviyesindeki solar spektrum [60].

Tablo 2.3’ te verilen değerlerde de, ortamdaki UV ışınlarının oldukça sınırlı olduğu görülmektedir [63]. Bundan dolayı, TiO_2 fotokatalistinin gün ışığında aktif olabilmesi için geliştirilmesi gerekmektedir.

Tablo 2.3: Ortamdaki ultraviyole ışınları [63].

Ölçüm Ortamı		UV’ nin Şiddeti	Durum
Dışarıda	Doğrudan güneş ışığı altında	4-5 mW/cm^2	Açık hava
		2-2.5 mW/cm^2	Az bulutlu
		0.7-0.8 mW/cm^2	Bulutlu
Araç içerisinde	Arka camdan	150-350 $\mu\text{W/cm}^2$	Açık hava-az bulutlu
	Yan camdan	90-300 $\mu\text{W/cm}^2$	
	Ön camdan	0.5-2.0 $\mu\text{W/cm}^2$	
	Arka koltuk (gölge)	10-30 $\mu\text{W/cm}^2$	
	Tavan yüzeyinde	2-4 $\mu\text{W/cm}^2$	
Evin içerisinde	Doğrudan floresan lambanın altında	2-3 $\mu\text{W/cm}^2$	

2.2. Saf ve Katkılı TiO_2 Fotokatalistlerinin Antibakteriyel Özellikleri

2.2.1. TiO_2 Fotokatalistlerinin Antibakteriyel Özellikleri

TiO_2 fotokatalistinin, UV ışığı altında, organikleri parçalayabilme özelliğinin yanısıra bir başka özelliğide antibakteriyel etkisidir. Matsunaga ve arkadaşları [64], TiO_2 -Pt katalistlerini, UV ışığı ile aktive ederek, su içerisindeki mikrobiyal hücreleri 1 ile 2 saat arasında değişen sürelerde öldürerek bu konudaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Matsunaga ve arkadaşları [65], yaptıkları başka bir çalışmada ise, pratik bir fotokimyasal sistem kurarak, TiO_2 tozlarını, asetilselüloz bir membranda hareketsiz hale getirmişler ve bu sistem içerisinden akarak geçen süspansiyon halindeki E. coli hücrelerini tamamen öldürmeyi başarmışlardır. Sunada ve arkadaşları [26], TiO_2 ’ in, E. coli hücrelerinin kontrolünde, diğer mikrobiyal maddelere göre üstünlük sağladığını kaydetmişlerdir. E. coli hücrelerinin, öldükleri zaman geride, bir tür toksin olan endotoksin bıraktıklarını, insan sağlığını tehdit eden bu endotoksinin TiO_2 fotokatalisti tarafından parçalanabileceğini belirtmişlerdir.

Maness ve arkadaşları [66], ışık ile aydınlatılan TiO_2 fotokatalistinin bulunduğu bir ortamda, E. coli K-12 hücrelerinin, öldürülme mekanizmalarının altında, lipid peroksidasyonunun yattığını bulmuşlardır. TiO_2 yüzeyinde oluşan reaktif oksijen türlerinin, hücre membranının yapısını bozan lipid peroksidasyon reaksiyonunu

gerçekleştirerek, hücrenin ölümüne sebep olduğunu kaydetmişlerdir. Membran hasarlarını araştırabilmek için, lipid peroksidasyonunun bir ürünü olan malondialdehit (MDA) üretimini incelemişlerdir. Yüzeyi UV ışığına tabi tutulan TiO₂ fotokatalistin, lipid peroksidasyonu ile MDA ürettiğini, daha sonrasında, üretilen MDA' nın fotokatalitik olarak reaktif türler tarafından parçalandığını saptamışlardır.

Huang ve arkadaşları [67], TiO₂ fotokatalitik reaksiyonları ile gerçekleşen hücre ölümlerinin mekanizması üzerine odaklanmışlardır. Yaptıkları çalışmada, model hücre olarak E. Coli kullanılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, ilk oksidatif hasarın hücre duvarında, başka bir deyişle, TiO₂ yüzeyinin, bozulmamış hücre ile ilk temas ettiği yerde gerçekleştiğini kaydetmişlerdir. Hücre duvarları hasarlı olan hücreler, hala yaşayabilecek durumdadır. Hücre duvarı korumasının elimine edilmesinden sonra, oksidatif hasarın, hücre duvarının altında yer alan stoplazmik (cytoplasmic) membranda gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak, fotokatalitik reaksiyonların, hücre geçirgenliğini arttırdığını ve bunun sonucunda, hücre ölümüne sebep olan, hücre içindeki hücre ile ilişkili bileşenlerin dışa aktığını kaydetmişlerdir.

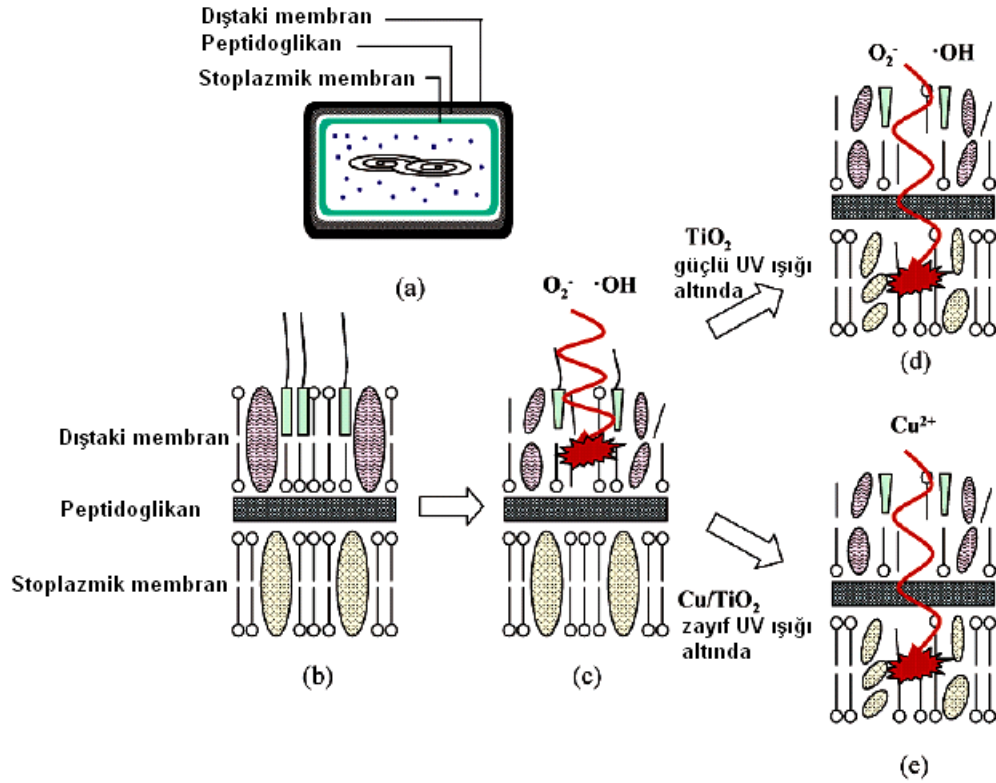
Sunada ve arkadaşları [68], TiO₂ filmlerin yüzeylerini, nispeten güçlü bir UV ışığı şiddetiyle ışınlandırarak (1mW/cm⁻²) normal E. coli hücrelerinin bozunmasını incelemişlerdir. E. coli hücrelerinin bozunmasının iki basamakta gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir. Birinci basamakta, UV ışığına maruz bırakılan TiO₂ film yüzeylerinde oluşan reaktif oksijen türleri ($\bullet$ OH, HO₂ $\bullet$, H₂O₂), E. coli hücresinin dıştaki membranını, kısmen parçalar. Dıştaki membran, bozunup kısmen parçalandıktan sonra, reaktif türler, stoplazmik membrana penetre olurlar ve hücrenin ölmesine sebep olurlar.

Sunada ve arkadaşları [69], yaptıkları bir başka çalışmada, TiO₂ ve Cu/TiO₂ ince filmlerini, kapalı ortamlardaki UV ışığı şiddetine denk gelen 1μW/cm²' lik bir UV ışığı kaynağı ile ışınlandırarak iki farklı bakteri türünü parçalamayı başarmışlardır. Model bakteri hücreleri olarak, normal, yani bakıra karşı direnci olmayan, E. coli K-12' den türetilen IFO 3301 soyu ile E.coli K-12' nin mutanları olan 53TNE007 soyunu kullanmışlardır. 53TNE007 soyu, bakır iyonlarına karşı dirençlidir. Bakıra karşı dirençleri olmayan, normal E.coli hücreleri ile yaptıkları testlerde, bakır iyonlarının, kendi antibakteriyel özelliğinden dolayı, TiO₂' in kendi bakteriyel aktivitesinin

gölgelendiğini düşünerek bakıra dirençli E. coli hücreleri kullanmışlardır.

Düşük şiddetli UV ışığı ile ışınlandırılan Cu/TiO₂ filmlerin bakıra dirençli E. coli hücreleriyle test edilen bakteriyel prosesinin mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Bu mekanizmayı açıklarken, yukarıda da açıklanan [68], güçlü UV ışığı ile ışınlandırılan TiO₂ filmlerinin normal E. coli hücreleri için öne sürdükleri fotokatalitik bakteriyel modeli baz almışlardır. Normal TiO₂ filmi ve Cu/TiO₂ filmi üzerindeki bakıra-dayanıklı E. coli hücreleri için bakteriyel prosesin şematik resmi Şekil 2.7’ de gösterilmiştir. Birinci basamakta, TiO₂ fotokatalizi ile üretilen reaktif türler, dıştaki membrana hücum ederler. Bu basamak, diğer çalışmada [68], TiO₂ filmlerinin, güçlü UV ışığı altında, normal E. coli hücrelerini bozundurması için ileri sürülen basamak ile benzerdir. İkinci basamak ise, bakır iyonlarının, efektif olarak, stoplazmik membran içerisine alınmasını içeren bir devredir. Bu durumda, fotokatalitik reaksiyonların temel rolü, bakır iyonlarının, hücre içerisine girmelerini sağlamaktır. Sunada ve arkadaşları [69], Cu/TiO₂ filmlerinin, düşük şiddetli UV ışığı altında, efektif olarak, E. coli hücrelerini öldürebilmelerinin sebebinin bu sonuca dayandırılabilceğini öne sürmüşlerdir.

Yu ve arkadaşları [70], paslanmaz çelik üzerine kaplanan TiO₂ filmlerinin antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. Paslanmaz çelik üzerine kaplanan TiO₂ filmlerinin, farklı sürelerde, 500°C’ de sinterlendiklerini ve bu sinterleme işlemi esnasında, paslanmaz çelikten, TiO₂ filmleri içerisine Fe³⁺ ve Fe²⁺, nin difüzlendiğini kaydetmişlerdir. 3 saat süreyle sinterlenen ve Fe³⁺ içeren TiO₂ filminin, B. Pumilus hücrelerinin yaşam oranlarını, 2 saat içerisinde, %50’ ye düşürdüğünü kaydetmişlerdir. Film yüzeyinin, ışık şiddeti 630 µW/cm² ve dalgaboyu 365 nm olan bir UV ışık kaynağı ile ışınlandırıldığı belirtilmiştir. B. Pumilus hücrelerinin bozunma mekanizmalarını, bu yayın içerisinde referans gösterdikleri yayınlara dayandırarak açıklamışlardır. Hücre membranının, hidroksil radikalleri tarafından hücumu uğramalarının lipid peroksidasyonu ile sonuçlandığını belirtmişlerdir. Bu hücre membran hasarının, doğrudan, minerallerin, proteinlerin ve genetik malzemelerin sızmasına sebep olduğunu ve bunun sonucunda da hücre ölümünün gerçekleştiği ifade edilmiştir.

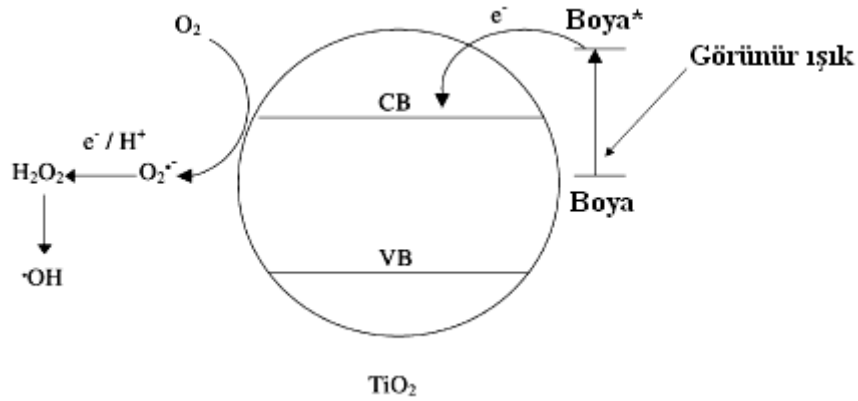


Şekil 2.7: Normal TiO₂ filmi ve Cu/TiO₂ filmi üzerindeki bakıra dayanıklı E. coli hücreleri için bakteriyel prosesin şematik resmi: (a) E. coli hücresinin resmi (b)-(e) hücre zar bölümlerinin genişletilmiş resmi [69].

Trapalis ve arkadaşları [71], cam altlıklar üzerine, Fe³⁺ katkılanmış TiO₂ esaslı filmler üreterek bu filmlerin E. Coli hücrelerini öldürebilme kabiliyetlerini incelemişlerdir. Çalışmada, kaplama kalınlığını ve ısıtma işlem sıcaklıklarını değiştirerek elde ettikleri faz yapılarının, antibakteriyel özelliklere olan etkilerini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara bağlı olarak, kaplama kalınlığının antibakteriyel aktiviteyi arttırdığını, uzun süreli ısıtma işlem prosesi ile oluşan rutil fazının ise antibakteriyel aktiviteyi azalttığını kaydetmişlerdir.

Yu ve arkadaşları [72], TiO₂ filmlerini, bakır esaslı sensibilizatör (CuPcTs ya da CuPcCl₁₄₋₁₅) içeren çözeltilere daldırarak, bu boyaların TiO₂ filmlerinin yüzeylerine adsorplanmasını sağlamışlardır. TiO₂ filminin yüzeyine adsorbe olan boya miktarının, filmin, boya çözeltisi içerisindeki adsorpsiyon süresine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Boya ile hassaslaştırılmış (dye-sensitized) TiO₂ filmlerin yüzeylerini görünür ışık ile ışınlandırarak filmlerin E. coli DH5α hücrelerine karşı antibakteriyel davranışını test etmişlerdir. Bakterilerin %25–70' inin, 60 dakika ışığa maruz kaldıktan sonra öldüklerini kaydetmişlerdir. Bununla birlikte, yüzeyinde en fazla

boya içeren TiO_2 filminin antibakteriyel aktivitesinin bir miktar düştüğünü kaydetmişlerdir. Bu durumun, film yüzeyinde oluşan ekstra boya moleküllü tabakalarının, aktif türlerin difüzyonunu engellemesinden kaynaklanmış olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Bu filmlerin antibakteriyel mekanizmasını Şekil 2.8 ile açıklamışlardır. Bir boya molekülü, görünür ışığı soğurduğu zaman daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılır. Uyarılan boya, TiO_2 ' in iletkenlik bandına bir elektron enjekte eder. Enjekte edilen elektronlar yüzeye adsorbe olan O_2 tarafından alındığında, süper oksit anyon radikali ($\text{O}_2^{\bullet-}$) oluşur. Süper oksit anyon radikali ($\text{O}_2^{\bullet-}$), sistemdeki H^+ ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri ve hidrojen peroksit radikalleri oluşturur. Oluşan bu oksidatif türler, hücrenin membranına hücum ederler ve membrana hasar vererek bakterileri öldürürler.



Şekil 2.8: Boya ile hassaslaştırılmış TiO_2 filmlerin antibakteriyel aktivite mekanizmasının şematik gösterimi [72].

Miao ve arkadaşları [73], rf helikon magnetron sıçratma yöntemi ile tek-kristal ve polikristal anataz ve rutil TiO_2 filmler üretmişlerdir. Filmlerin bakteriyel aktivitelerini, *E. coli* hücreleri ile gerçekleştirmişlerdir. Bakteriyel aktivite testlerinde, film yüzeylerine uygulanan *E. coli* hücrelerinin, iki farklı radyasyon gücüne sahip ışık kaynağı ile ışınlandırıldıkları kaydedilmiştir. Film yüzeyleri, ışık şiddeti $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ olan UV ışık kaynağı ile 2 saat boyunca ışınlandırılırken, ışık şiddeti $800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ olan UV ışık kaynağı ile 1 saat boyunca ışınlandırılmıştır. Hem tek-kristal hemde polikristal anataz TiO_2 ' in bakteriyel aktivite gösterdiği kaydedilirken, rutil TiO_2 ' in bakteriyel aktivite göstermediği saptanmıştır. Bu durumun, rutilin yasak bant aralığı değerinin, $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ redüksiyonu için gerekli olan enerji potansiyelinden daha düşük olmasından kaynaklanabileceğini öne sürülmüştür.

Fu ve arkadaşları [74], ürettikleri TiO_2 , Au katkılı TiO_2 ve V katkılı TiO_2 nanotanelerinin antibakteriyel etkilerini, *E. coli* ve *B. megaterium* bakteri hücreleri ile test etmişlerdir. Antibakteriyel testleri, bu nanotaneleri içeren, farklı konsantrasyonlarda süspansiyonlar hazırlayarak ve bu süspansiyonlar ile cam üzerine kaplamalar yaparak gerçekleştirmişlerdir. Oda ışığı koşullarında gerçekleştirilen antibakteriyel testlerde, *B. megaterium* bakterisi, düşük konsantrasyonlarda TiO_2 içeren süspansiyonlar ile de öldürülebilirken, *E. coli* hücrelerinin öldürülmesinde daha yüksek konsantrasyonlarda TiO_2 süspansiyonlarının gerekli olduğunu kaydetmişlerdir. Bu durumun, *B. megaterium* ile *E. coli* hücrelerinin, hücre duvar yapıları ile hücre membranlarındaki farklılıklardan kaynaklanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Bir gram-pozitif bakterisi olan *B. megaterium*un sadece tek bir membranı olduğunu, bir gram-negatif bakterisi olan *E. coli*nin ise daha kompleks bir hücre duvarına ve iki hücre membranına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bundan dolayı, *B. megaterium* bakterisinin, kimyasal maddelere karşı daha duyarlı olduğu kaydedilmiştir. Bununla birlikte, düşük konsantrasyonlarda TiO_2/Au içeren süspansiyonların *E. coli* hücrelerinde de etkili olduğu vurgulanarak bu sistemin daha yüksek bakteriyel etki gösterdiği ile sürülmüştür. Çalışmada, V- TiO_2 sistemi için de benzer sonuçların bulunduğu kaydedilmiştir.

2.2.2. Gümüş Katkılı TiO_2 Fotokatalistlerinin Antibakteriyel Özellikleri

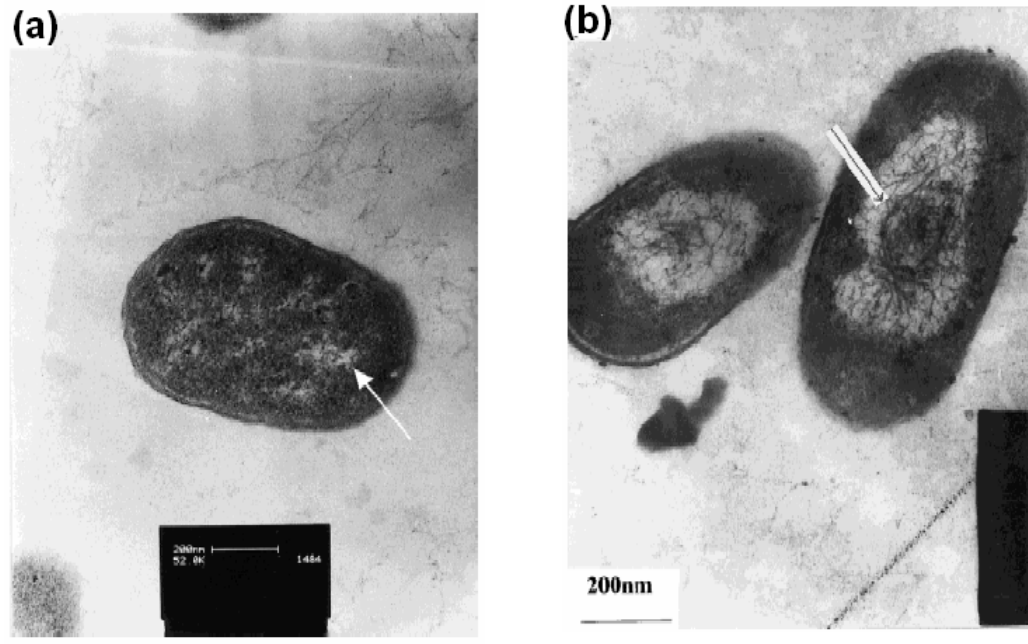
Gümüşün, antibakteriyel aktivitesi yapılan birçok araştırma tarafından ortaya konmuştur [75–81]. Gümüş katyonu (Ag^+), sülfür, oksijen ya da azot içeren elektron donör gruplarına sıkıca bağlanabilen, oldukça reaktif bir kimyasal yapıdadır. Biyolojik moleküller, genelde, tiyo, amino, imidazol, karboksilat ve fosfat grupları formundaki tüm bu bileşenleri içerirler. Ag iyonları, bakteri membranlarındaki tiyol grupları (-SH) ya da sulfhidril grupları ile etkileşerek nüfuz etmelerini engeller ve o suretle mikrobiyal hücre ölümüne sebep olurlar [75,76].

Feng ve arkadaşları [77], Ag iyonlarının, *E. coli* ve *S. aureus* hücreleri üzerindeki antibakteriyel etkisinin mekanizması üzerinde çalışmışlar ve aşağıdakileri ileri sürmüşlerdir:

- DNA' nın, hücre içerisinde saklanan en önemli bilgi olduğunu, DNA' ya gelecek herhangi bir zararın, organizmanın mutasyonu ya da ölümü ile

sonuçlanacağını kaydetmişlerdir. Ag iyonları ile işlem görmemiş bakterinin TEM görüntülerinde (Şekil 2.9 a), DNA moleküllerinin, hücrenin hemen hemen tüm bölümlerine rasgele dağıldıklarını göstermişlerdir. Ag⁺ ile işlem görmesi durumunda, bakteri hücresinin morfolojik yapısında önemli değişikliklerin meydana geldiğini belirtmişlerdir. DNA moleküllerinin, hücreyi Ag⁺ iyonlarına karşı koruyabilmek amacı ile hücrenin merkezinde yoğunlaştıklarını kaydetmişlerdir (Şekil 2.9 b). DNA moleküllerinin ancak rahat bir konumda oldukları zaman eş bölünme ile çoğalabileceklerini (replication) belirtmişlerdir. DNA moleküllerinin merkezde yoğunlaşmaları halinde eş bölünme ile çoğalabilme kabiliyetlerini kayb ettiklerini öne sürmüşlerdir.

- Ag iyonlarının, proteinlerin enzimatik aktivitesini sağlayan tiyol grupları ile etkileşime girerek, bakteriyel proteinlerin hareketsizliğine sebep olduğunu kaydetmişlerdir.



Şekil 2.9: (a) İşlem görmemiş *E. coli* hücresinin iç yapısı (b) *E. coli* hücresinin, Ag⁺ iyonları ile işlem gördükten sonra DNA moleküllerinin hücre merkezinde yoğunlaşmış hali [77].

Morones ve arkadaşları [81], Ag nanotanelerinin, gram-negatif bakterilerine karşı etkilerini araştırmışlardır. Başlıca, 1–10 nm aralığında değişen nanotanelerin, hücre membranının yüzeyine tutunduklarını ve nüfuz edebilme (permeability) ve solunum

(respiration) gibi hücrenin kendine has özelliklerini şiddetle bozduklarını ileri sürmüşlerdir. Ag nanotanelerinin, bakteri içerisine penetre olabileceklerini ve DNA gibi sülfür ve fosfor içeren bileşiklerle etkileşerek daha ileri hasarlara sebebiyet verebileceklerini açıklamışlardır.

Sökmen ve arkadaşları [82], Ag-TiO₂ sisteminin, su içerisindeki E. coli hücrelerinin, ışık ile öldürülebilme etkisi üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada, tüm mikro-organizmaların, lipidperoksidasyonu ile malondialdehit (MDA)' de indirgendiğini ve sonrasında MDA' nın parçalanması ile zararsız ürünlere dönüştüğünü kaydetmişlerdir. Sonuç olarak, TiO₂' in, Ag ile modifiye edilmesiyle, E. coli hücrelerinin ve yan ürünlerinin, çok daha kısa sürede öldüklerini saptamışlardır. Ag' ün, TiO₂' in yasak bant aralığını azaltarak daha yüksek antibakteriyel etki sağladığını ileri sürmüşlerdir.

Zhang ve arkadaşları [83], saf TiO₂ ile farklı konsantrasyonlarda Ag ile kaplanmış TiO₂ numunelerinin, Micrococcus lylae (M. Lylae) bakterilerine karşı olan bakteriyel etkilerini araştırmışlardır. M. lylae' nin UV' ye dayanıklı bir bakteri soyu olduğunu kaydetmişler ve 1 saat boyunca 365 nm UV ışığı altında aydınlatılan bakterilerin hiçbir hücre hasarına uğramadıklarını belirtmişlerdir. Karanlıkta, ne TiO₂' in ne de Ag ile kaplı TiO₂' in, M. lylae' ye karşı bakteriyel etki göstermediğini kaydetmişlerdir. E. coli hücreleri ile yapılan başka bir çalışmada da [84], Ag/TiO₂ fotokatalistinin, karanlıkta bakteriyel etki göstermediği kaydedilmiştir. Bununla birlikte, UV ışığı altında, Ag ile kaplı TiO₂' in, TiO₂' e göre, daha fazla antibakteriyel etki gösterdiğini saptamışlardır. TEM çalışmaları ile de destekleyerek muhtemel bakteriyel prosesini şu şekilde açıklık getirmeye çalışmışlardır: Plazma membranının, öncelikle, bakterinin dıştaki tabakasına penetre olan oksitleyici radikaller tarafından hücumu uğradığını belirtmişlerdir. Bu reaktif radikallerin, koenzim A' yı ve membranları oksitlediklerini belirtmişlerdir. Koenzim A' nın oksidasyonunun, hücre solunumunu engelleyerek doğrudan hücrenin ölümüne sebep olduğunu ileri sürmüşlerdir [83].

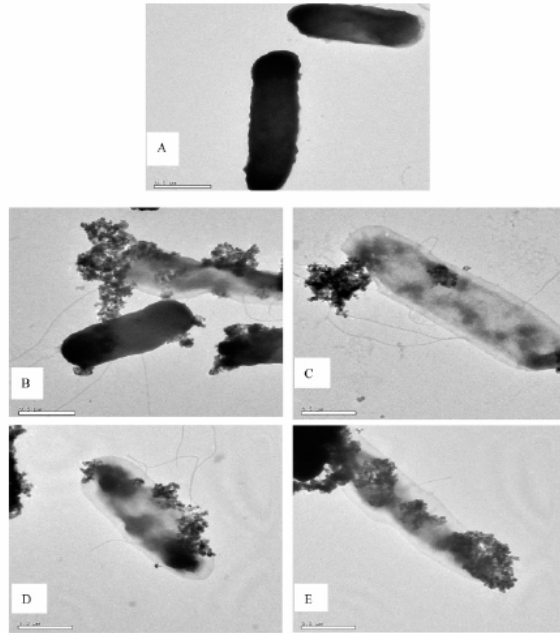
Keleher ve arkadaşları [85], Ag kaplı TiO₂ (Ag/TiO₂) taneleri üreterek, bu tanelerin, E. coli ve S. aureus bakterilerine karşı gösterdikleri antibakteriyel etkiyi araştırmışlardır. Ag metali ile kıyaslandığında, Ag/TiO₂ tanelerinin, E. coli ve S. Aureus hücreleri üzerinde daha yüksek antibakteriyel etki gösterdiğini

kaydetmişlerdir. Bununla birlikte, Ag/TiO₂ tanelerinin, bu bakteriler üzerinde, AgNO₃ kadar etkili olmadığını belirtmişler ancak, kıyaslanabilir sonuçlar elde edildiğini vurgulamışlardır. Bu durumu, tane üzerindeki Ag' ün iyonizasyon verimi ve taneden ayrılabilme kabiliyeti ile bakteri hücre membranına difüz olabilmesi ile ilişkilendirmişlerdir. AgNO₃' ün, hali hazırda, Ag⁺ formunda Ag içerdiği için, kolaylıkla, bakteriyel hücre membranlarına difüz olabileceğini, TiO₂ tanesine bağlı Ag metalinin ise Ag⁺ formuna geçebilmesi için öncelikle çözünmesi gerektiğini daha sonrasında bakteri hücrelerine göç edebileceğini belirtmişlerdir.

Machida ve arkadaşları [56], sihi seramikler (sanitary ware) üzerine, TiO₂ filmler üretmişler ve bu filmlerin üzerlerine, Ag iyonlarını, ışık ile biriktirme (photodeposition) yöntemini kullanarak uygulamışlardır. Bakteriyel aktivite testlerinde, E. coli (IFO 3301) hücreleri kullanmışlar ve TiO₂/Ag filmlerinin yüzeylerine ekilen bakterilerin, beyaz floresan lamba (0.02 mW/cm²) ile aydınlatıldıklarını ifade etmişlerdir. Machida ve arkadaşları [56], TiO₂/Ag filmlerinin antibakteriyel aktivitelerinin, film kalınlığının ve ışık yardımı ile yüzeye biriktirilen Ag miktarının artması ile arttığını saptamışlardır. Ürettikleri TiO₂/Ag filmlerinin, anataz ve rutil fazlarını birlikte içerdiklerini, artan sinterleme sıcaklığı ile rutil miktarının arttığını kaydetmişlerdir. Artan sinterleme sıcaklığı ile filmdeki anataz miktarının azalmasının antibakteriyel aktiviteyi azalttığını kaydetmişlerdir. Sonuç olarak, filmlerin antibakteriyel aktivitelerinin, anataz miktarından güçlü bir biçimde etkilendiklerini vurgulamışlardır.

Hu ve arkadaşları [86], Ag/AgBr/TiO₂ tozları üretmişler ve bu tozların antibakteriyel aktivite testlerinde, E. coli hücrelerini kullandıklarını kaydetmişlerdir. Işık kaynağı olarak, 350 W Xe ark lambası ($\lambda > 420$ nm) kullandıklarını belirterek deneyleri gün ışığında gerçekleştirdiklerini ifade etmişlerdir. Görünür ışık ile aydınlatılan Ag/AgBr/TiO₂ tozlarının, 60 dakika içerisinde, hemen hemen tüm E. coli hücrelerini öldürdüklerini kaydetmişlerdir. Karanlıkta, ne TiO₂' in ne de Ag/AgBr/TiO₂ tozlarının, E. coli hücreleri üzerinde, antibakteriyel etki göstermediklerini belirterek, fotokatalistin, kendisinin E. coli' ye karşı toksik olmadığını vurgulamışlardır. Farklı sürelerde ışığa maruz bırakılan E. coli hücrelerinin morfolojilerindeki değişimi, yaptıkları TEM çalışmaları ile gözlemlediklerini belirterek, hücrelerin parçalanması ile ilişkili mekanizmayı açıklamaya çalışmışlardır. Şekil 2.10' da farklı sürelerde

ışığa maruz bıraktıkları *E. coli* hücrelerinin TEM görüntüleri gösterilmiştir. TEM görüntülerine bağlı olarak, 30 dakika boyunca ışıığa maruz bırakılan *E. coli* hücrelerinin morfolojisinin büyük ölçüde değiştiğini kaydetmişlerdir. Hücre duvarının bir bölümünün parçalandığını vurgulamışlar ve hücrenin iç kısmının renkli iken beyaza dönüşmesinin, hücrenin, dıştaki membranının hasar gördüğünü ve bunun sonucunda içerideki bileşenlerin dışarıya sızdığının bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Işık ile aydınlatma süresinin artması ile katalist nanotanelerinin, hücrelerin içerisine penetre olduklarını ve hücrenin membranına daha fazla hasar verdiklerini kaydetmişlerdir. Bakterilerde, her zaman varolan K^+ un, *E. coli* den sızıp sızmadığını ICP yöntemi ile kontrol etmişlerdir. Farklı sürelerde ışıığa maruz bırakılan hücrelerden K^+ sızdığını göstererek, hücre duvarının ve hücre membranının parçalandığını doğrulamışlardır. Sonuç olarak, Ag/AgBr/TiO₂ katalistinin, gün ışığında gösterdiği antibakteriyel mekanizmasının, TiO₂ fotokatalistinin UV ışığı ile gösterdiği bakteriyel mekanizma ile benzer olduğunu saptamışlardır. Hücre duvarının ve hücre membranının, çeşitli reaktif türler ($\bullet OH$, $HO_2^{\bullet}$, H_2O_2 vb.) tarafından parçalanarak hücre ölümüne sebep olduklarını kaydetmişlerdir.



Şekil 2.10: Farklı sürelerde, görünür ışığa maruz bırakılan, Ag/AgBr/TiO₂ süspansiyonları içerisindeki *E. coli* hücrelerinin TEM görüntüleri. (A) ışığa tabi tutulmayan *E. coli*, (B) 30 dakika ışığa maruz kalan *E. coli*, (C) 2 saat ışığa maruz kalan *E. coli* (D) ve (E) 4 saat ışığa maruz kalan *E. coli* [86].

2.2.3. Tungsten ya da Molibden Katkılı TiO₂ Fotokatalistlerinin Antibakteriyel Özellikleri

Enerji stoklayabilen TiO₂-WO₃ fotokatalistleri, farklı amaçlar ve uygulamalar için geliştirilmiştir [55, 87, 88].

Enerji stoklayarak, karanlıkta, antibakteriyel özellik gösterebilen TiO₂-WO₃ fotokatalistleri, Tatsuma ve arkadaşları [55] tarafından geliştirilmiştir. Bu sistem, UV ışığına maruz bırakıldığında, ışığın etkisiyle uyarılarak elektron verebilen bir yarıiletken (TiO₂) ile bu elektronları stoklayabilen ve stokladığı bu elektronları, karanlıkta, reaksiyonları gerçekleştirebilmek için kullanılabilen bir malzemenin (WO₃) birleşmesine dayanmaktadır [55].

Bu sistemde, öncelikle, UV ışığı altında, TiO₂' in bir elektronu, valans bandından, iletkenlik bandına sıçrar ve böylelikle valans bandında bir boşluk oluşur:



Uyarılan elektron, TiO₂' ten WO₃' e transfer olur ve WO₃' te stoklanır:



WO₃' ün redüksiyonu için katyon ilavesi gerekmektedir. Bu durumda, TiO₂' teki boşlukta, suyun oksidasyonu ile proton oluşur:



sonrasında, oluşan bu protonlar, yüzey hidroksil grupları ile WO₃' e transfer olur ve WO₃' e ilave edilmiş olur (2.2 eşitliği).

Bakteriyel etki, WO₃' te stoklanan indirgeyici enerjiye dayanır. Şarj olan WO₃' ün şarjını boşaltırken oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

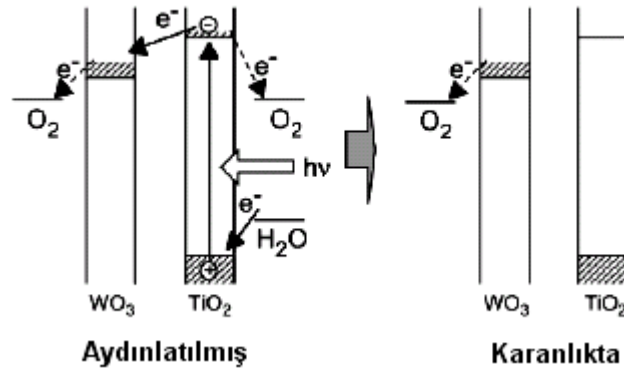




Sonuç olarak, protonlar ve elektronlar, indirgenen WO_3 ' ten sağlanır:



Tatsuma ve arkadaşları [55], bu muhtemel ürünler arasında, $\text{HO}_2^\bullet$ ve H_2O_2 ' in bakteriyel etkisi olduğunu ileri sürmüşlerdir. $\text{HO}_2^\bullet$ ve $\text{O}_2^\bullet$ türleri, daha az kararlı olduğu için, antibakteriyel etkinin en çok H_2O_2 tarafından sağlandığını ileri sürmüşlerdir. Şekil 2.11' de, enerji stoklayabilen TiO_2 - WO_3 fotokatalistin mekanizması sematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Enerji stoklayabilen TiO_2 - WO_3 fotokatalistin mekanizması [55].

Takahashi ve arkadaşları [57], WO_3 ve MoO_3 ' in enerji stoklayabilme kabiliyetlerini elektrokimyasal olarak karşılaştırmışlardır. MoO_3 ' in, -0.4 V ta, AgAgCl ' ye karşı elektrokimyasal olarak şarj edildiğinde, WO_3 ' te göre, oksijen redüksiyonu için, daha yüksek şarj olabilme ve şarjı boşaltabilme kabiliyeti sergilediğini saptamışlardır. TiO_2 - MoO_3 kompozit filmlerinin de, bir elektrolit içerisinde ya da havada, ışık etkisi ile elektrokimyasal olarak, şarj edilebileceklerini belirtmişlerdir. Bakteriyel uygulamalar için, bu malzemenin, ıslak ya da rutubetli koşullar altında etkili olabileceğini, kuru ortamlarda ise daha az etkili olacağını kaydetmişlerdir. Bu malzemenin, kendiliğinden şarjını boşaltma hızının yüksek olduğunu göz önüne alarak, H_2O_2 oluşumunun hızlı gerçekleşeceğini ifade etmişlerdir. Buna bağlı olarak,

havada, antibakteriyel etkinin uzun süreli peryotlarda etkisini sürdüremeyeceğini belirtmişlerdir. Bundan dolayı, havada kullanımı için, $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ sisteminin, WO_3 ya da inorganik higroskopik maddeler ile birleştirilmesinin gerekli olabileceğini kaydetmişlerdir. Bununla birlikte, $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ kompozitlerinin, nemli koşullar altında, antibakteriyel malzemeler olarak kullanabileceğini öne sürmüşlerdir.

2.3. Camın Çevresel Davranışı

Ticari düzcamların karakteristikleri ve davranışı, camın temel bileşenlerine bağlıdır. Düzcamın ana bileşenleri; silika (ağ % 73), sodyum oksit (ağ %14), kalsiyum oksit (ağ % 9) ve magnezyum oksittir (ağ % 4).

Camın ana bileşeni olan silika yaklaşık 1700°C ' de ergimektedir. Silikanın ergime sıcaklığını düşürmek için sisteme soda eklenir. Bununla birlikte, sodyum silikat camının sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Kalsiyum oksit sudaki çözünürlüğü azaltarak, camın dayanımını artırır [89, 90].

Cam hidrofilik yani nemi çeken ve tutan bir malzemedir. Bütün cam yüzeylerinde moleküler bir nem tabakası vardır. Bu tabaka, rutubet ya da yağmurla arttığı zaman görüntüyü bulanıklaştırır ve en önemlisi cam yüzeyi korozyona uğrar [91].

Ticari düzcam (soda-kireç-silika) su ile temas ettiği zaman, bir etkileşim oluşur ve su molekülü kendiliğinden ve kısmen H^+ ve OH^- iyonlarına disosiyasyon olur.

Oluşan H^+ iyonları, bir iyon-değişim prosesi başlatarak cam ile reaksiyona girer. Sonuç olarak, camdaki sodyum iyonları ile sudan gelen H^+ iyonları yer değiştirir. Reaksiyonun bu bölümü, korozyonun birinci kademesidir.



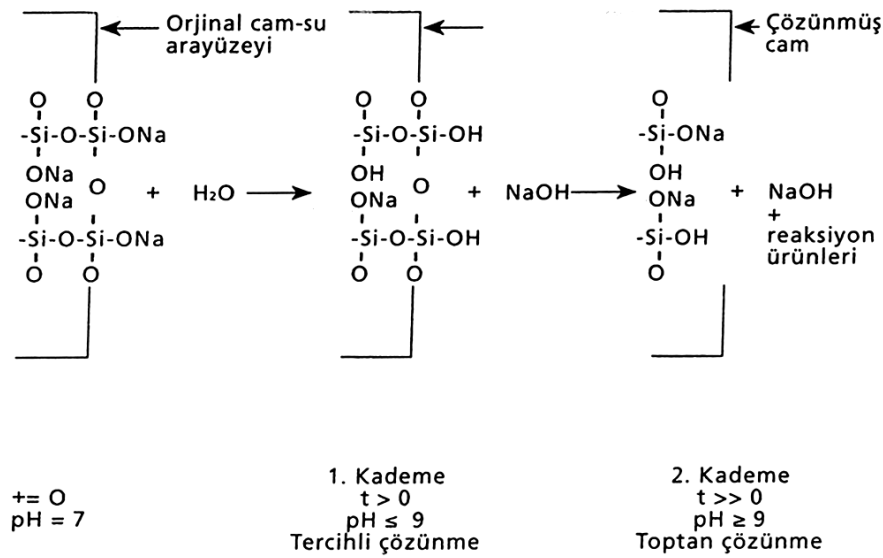
$$K_w = 1 \times 10^{-14} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad T = 24^\circ\text{C}$$

K_w = İyonlaşma Katsayısı

T = Sıcaklık

Camın suyla temasından itibaren iyon-değişirme işleminden dolayı hidrojen iyonlarının konsantrasyonu azalmaya başlar ve denge şartları bozulur. Dengenin sağlanabilmesi için daha fazla su molekülü ayrışır ve giderek hidroksil konsantrasyonunda artış meydana gelir. Bundan dolayı, çözeltinin pH değeri artar. pH = 9' a kadar sadece alkalinin camdan çözündüğü gözlemlenmiştir. pH değeri dokuzun üzerine çıktığında ise korozyonun ikinci kademesi gerçekleşir ve bu kademedede silikanın çözündüğü gözlemlenmiştir [89-92].

Camın korozyon kademeleri Şekil 2.12' de gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Camın korozyon kademeleri (t = zaman).

2.4. Sodyum Göçünün Etkisi ve Önlenmesi

TiO_2 ' in anataz formu en iyi fotoaktivite özelliğini göstermektedir. Titanyum oksit esaslı çözelti cama kaplandıktan sonra bir ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Yapılan ısıtma işlemi kademesinin sıcaklığı TiO_2 ' in kristalleşmesini sağlamaktadır. TiO_2 ' in anataz formunu elde edebilmek için yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekmektedir.

Isıtma işlemi sırasında soda-kireç camından gelen sodyum oksidin TiO_2 filminin içerisine difüzyon olması, anatazın yerine, fotoaktivite verimini bozan, geniş yasak bant aralığına sahip brukit ve sodyum titanatların oluşmasına sebep olur [93].

Cam üzerine yapılan Pt katkılılandırılmış TiO_2 kaplamalar Takahashi ve arkadaşları [94] tarafından çalışılmıştır. TiO_2 filmleri üretmek amacıyla, çözelti, cam altlık 700°C ' ye ısıtıldıktan sonra camın yüzeyine püskürtülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda, kaplama kalınlığının 50 nm' nin üzerinde olması durumunda TiO_2 ' in faz yapısının anataz, 50 nm'nin altında olması halinde ise amorf olduğunu öne sürmüşlerdir.

Yu ve arkadaşları [95] kaplama kalınlığının ve tane boyutunun fotoaktiviteye olan etkisini incelemişlerdir. Sodyum difüzyonunu önleyebilmek amacıyla, TiO_2 tabakasının kaplama kalınlığını arttırmışlardır. Bununla birlikte, film kalınlığının arttırılmasıyla fotokatalitik aktivitenin (metil oranj için) görülür bir biçimde azaldığını kaydetmişlerdir.

Paz ve arkadaşları [96], sodyum göçünün olumsuz etkileri ve önlenmesi üzerinde çalışmışlardır. Elde ettikleri XPS sonuçları göstermiştir ki, soda-kireç camının TiO_2 ile kaplanması durumunda, sodyum sadece film kalınlığı boyunca yer almamış aynı zamanda TiO_2 filminin yüzeyine de göç etmiştir. TiO_2 filmini cam yüzeyine iki katman olarak uygulayarak kaplama kalınlığı arttırıldığında bile, sodyumun yüzeyde ki atomik fraksiyonunun tek katmanlı filmle kıyaslandığında sadece çok azaldığını gözlemlemişlerdir. TiO_2 kaplamayı yapmadan önce, soda-kireç camını 30 dakika süreyle sülfürik asit içerisinde kaynatmışlar (hidrojen camı) ve sodyum göçünü önemli ölçüde azaltmışlardır.

Davies ve arkadaşları [97], soda-kireç camındaki sodyumun, flor katkılılandırılmış kalayoksit filmi içerisine göç etmesini engelleyebilmek amacıyla SiO_2 bariyer tabakası kullanmışlardır. Camdan, film içerisine göç eden sodyumun tespiti için SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy-İkincil İyon Kütle Spektroskopisi) derinlik profili analizleri yapmışlardır. SiO_2 tabakasının ($100 \pm 30 \text{ \AA}$), kalayoksit filmi içerisindeki Na konsantrasyonunu, difüzyon bariyeri olmadan yapılan kaplamalara göre 2 kat azalttığını tespit etmişlerdir.

Yoldaş ve arkadaşları [98], püskürtme yöntemi ile sıcak ya da soğuk cam yüzeyleri üzerine, boroksit esaslı filmler üretmişlerdir. Çalışmada, çok düşük bor konsantrasyonunun, sodyum göçünü hemen hemen tamamen önlediğini kaydetmişlerdir. Borun, sodyum göçünü engelleyebilmesi ile ilişkili mekanizmayı şu

$\pi = \text{bağlanma}$

$B\hat{O}_2O^- Na^\oplus$

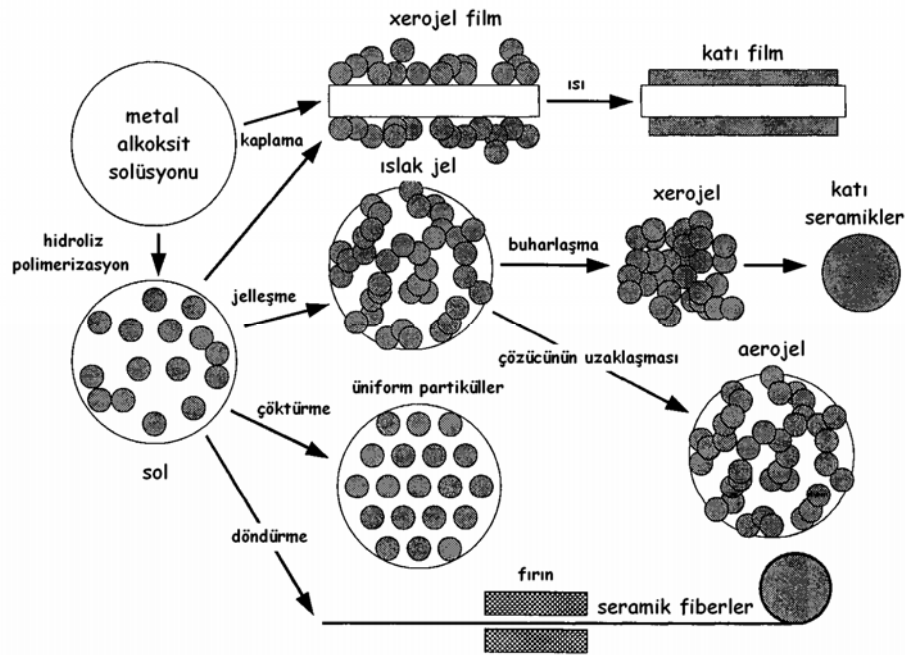
$\sigma = \text{bağlanma}$

$[B\hat{O}_4]^\ominus Na^\ominus$

Watanabe ve arkadaşları [100], sinterleme işlemiyle, soda-kireç camından difüz olan Na iyonlarının hem TiO_2 ' in fotokatalitik aktivitesine hemde TiO_2 ' in ışık etkisiyle yüzeyinin ıslanabilirliği üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Sodyum göçünü önlemek için, SiO_2 bariyer tabakası kullanmışlar, bariyer tabaka üzerine kaplanan TiO_2 ' in, asetaldehiti parçalamak için daha yüksek fotokatalitik aktivite özelliği gösterdiğini kaydetmişlerdir. Bununla birlikte, TiO_2 ' in ışık etkisiyle hidrofilik özellik kazanması yüzeyin yapısal değişiminden kaynaklandığı için, SiO_2 bariyer tabakası kullanarak ya da kullanmadan kaplanan TiO_2 filmlerin ışık etkisiyle ıslanabilme dönüşümlerinde önemli bir fark olmadığını belirtmişlerdir.

2.5. Sol-Jel Prosesi

Son yıllarda, sol-jel (solution-gelation) prosesi, kimyasal olarak homojen kaplamaların ve tozların üretilmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu prosesin temel kademeleri; homojen bir sol oluşturmak için başlangıç maddelerinin hidrolizini, jel ağı oluşturmak için solün kondensasyonunu ve sistemdeki çözücülerin uzaklaştırılmasını içermektedir. Sol-jel prosesinin en büyük avantajı, malzemenin mikroyapısının, katalistin türü, çözücünün türü, reaksiyonun sıcaklığı gibi parametreler ile ayarlanabiliyor olmasıdır. Sol-jel yöntemini kullanarak, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 gibi metal oksit esaslı malzemeleri çok daha düşük sıcaklıklarda üretmek mümkündür. Oksit esaslı bu malzemeler, çeşitli şekillerde ve boyutlarda monolitik malzemeler olarak, nm mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişebilen farklı kalınlıklarda ince filmler olarak, fiber ya da toz olarak üretilbilirler [101, 102]. Sol-jel prosesinin evreleri ve elde edilen sonuç ürünler Şekil 2.14’ te gösterilmiştir.



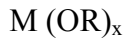
Şekil 2.14: Sol-jel yöntemi ile elde edilebilen çeşitli ürünlerin şematik diyagramı [107].

Yukarıda da bahsedildiği gibi sol-jel prosesi kabaca, solün hazırlanması, solün jelleşmesi ve çözücünün uzaklaştırılması ile seramik ve cam malzemelerin hazırlanması olarak tanımlanabilir. Burada kullanılan “sol” kelimesi çözeltiden

farklıdır. Çözelti tek bir faz sistemidir. Sol ise katı tanelerin sıvı içerisindeki süspansiyonudur [101]. Jeller, mikron boyutunda (submicrometric) birbirine bağlı olan gözeneklere sahip vizkoelastik maddelerdir [103]. Jelin kurutulmasıyla, sistemin bünyesinde bulunan sıvılar uzaklaşır ve yüksek seviyede porozite içeren bir katı oluşur. Bu katıların porozite miktarları yüksek olduğu için, çok büyük yüzey alanına bundan dolayı da yüksek yüzey serbest enerjisine sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı bu katılar, normal proseslerde beklenenden çok daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilirler. Örneğin, fuse silika üretmek için 1750°C gerekirken, aynı malzeme jelden 1100°C’ de üretilebilir [104].

Sol-jel prosesinde, başlangıç maddesi olarak, inorganik tuzlar ya da organik bileşikler (alkoksitler) kullanılır. Alkoksitler, suyla kolayca reaksiyona girebildikleri için en yaygın olarak kullanılan başlangıç maddeleridir [101].

Bütün metaller alkoksit oluşturur ve aşağıdaki genel formüle sahiptirler:



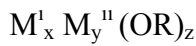
Burada;

M = Metal

R = Alkil grup

x = Metalin valans değeridir.

Aynı zamanda çift alkoksit olarak bilinen sınırlı bir bileşik sınıfı vardır. Bunlar, aynı bileşik içerisinde iki farklı metal içerirler ve aşağıdaki genel formüle sahiptirler:



Burada;

M^I ve M^{II} : metaller [105]

Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları jel üretiminde kimyasal temeli oluşturur. Gerçekte, metal alkoksitlerin hidrolitik polikondensasyon reaksiyonları, birbirini etkileyen türlerin moleküler ayrışımından, bunların oranlarından, reaksiyon ortamından, katalistten (pH), reaksiyon uzunluğundan ve

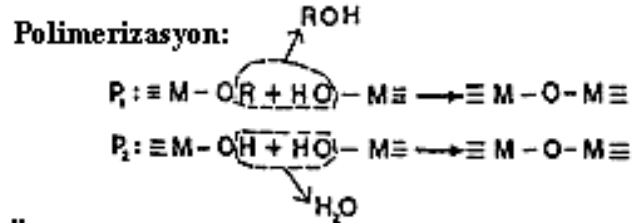
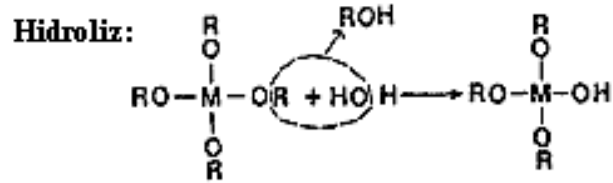
sıcaklıktan güçlü bir biçimde etkilenirler. Şekil 2.15' te, sistem içerisinde oksit ağ oluşumuna sebep olan hidrolitik polikondensasyon reaksiyonları şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 2.15' te, kondensenin hiçbir zaman saf bir oksit olamayacağı, ana oksit zincirlerinin her zaman terminal OH ve OR gruplarıyla çevrelendiği açıkça görülmektedir [106].

Oksit Ağların Kimyasal Polimerizasyonu

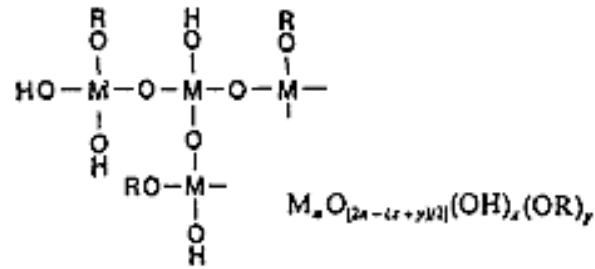
BASLANGIC MADDESİ:

$M(OR)_m$	M:	Metal (Al, Zr, Ti or Si, P v.b.)
	m:	M' nin valansı
	R:	Alkil (CH_3, C_2H_5, C_3H_7 , v.b.)

KONDENSASYON:



ÜRÜN:



Şekil 2.15: Alkoksitlerin hidrolitik polikondensasyonuyla oksit ağ oluşumunun şematik gösterimi [106].

Sol-jel yönteminde jelleşmenin oluşması hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarının oluşması ile olmaktadır. Çözeltideki polimerler, kondensasyon reaksiyonlarıyla büyüdükçe, bir demet bütün çözeltiyi kaplayana kadar, geniş demetler şeklinde

birbirlerine bağlanırlar. Bu nokta, çözeltinin jele geçişini gösterir ve çözeltinin vizkozitesindeki ani artışla kolayca fark edilir. Jellerin çoğu kurutma işlemi yapıldıktan sonra bile amorf yapıdadır, ancak sinterlendikleri zaman çoğu kristallenir [101].

Sol-jel prosesinin avantajları:

1. Düşük sıcaklık prosesi olması,
 - a. Enerji tasarrufu
 - b. Buharlaşma kayıplarını azaltması
 - c. Hava kirliliğini azaltması
 - d. Reaksiyon kabının malzemesi ile reaksiyona girmemesi, dolayısıyla üründe saflık sağlamasıdır.
2. Kontrollü gözenek boyut ve dağılımına sahip kaplamaların yapılabilmesi,
3. Düşük sıcaklık prosesi olmasından dolayı, inorganik ağların içerisine organik moleküllerin girmesine imkân vermesi,
4. Kimyasal bağlanmaya bağlı olarak, kaplama malzemesin altlığa güçlü bir biçimde yapışması,
5. Film kalınlığının çözelti kontrolü, çekme hızı veya tekrarlı kaplamalarla kolay ayarlanabilmesi,

şeklinde sıralanabilir.

Prosesin dezavantajları ise:

1. Hammaddelerin göreceli pahalılığı,
2. Proses süresinin uzunluğu,
3. Çözeltiyi, jelleşme gelişimi sürecine bağlı olarak sabit vizkozitede tutmada karşılaşılan zorluklar,

4. Çözücünün sistemden uzaklaşmasıyla oluşan gerilme farklılıklarına bağlı olarak ıslak bir jeli monolitik kuru bir jele dönüştürmedeki zorluklar,
5. Organik çözeltilerin sağlığa zararlı olması,

şeklinde özetlenebilir [101].

2.5.1. Sol-Jel Kaplama Yöntemleri

Sol-jel metodu, cam, seramik, metal ve plastik gibi çok çeşitli altlıkların kaplanabilmesine imkân veren kullanışlı bir yöntemdir. Sol-jel metodunun düşük sıcaklık prosesi olması ısıtmaya dirençli olmayan altlıklara film uygulanabilmesine imkân tanımaktadır [108].

Sol-jel kaplama yöntemleri; daldırma yöntemi, püskürtme yöntemi, akıtma yöntemi, döndürme yöntemi, baskılama yöntemi, kapiler kaplama yöntemi şeklinde özetlenebilir [109]. Bu kaplama yöntemlerinden daldırma yöntemi, optik filmlerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [110].

2.5.1.1. Daldırma Yöntemi

Daldırma yöntemi, kontrollü sıcaklık ve atmosferik koşullar altında, kaplanacak numunenin sıvıya daldırılması ve belirli bir çekme hızıyla çekilmesi ile uygulanan bir prosestir [109].

Kaplama kalınlığı, temel olarak çekme hızı, katı içeriği ve sıvının vizkozitesiyle tanımlanır [109]. Çözeltinin vizkozitesini arttırarak ve çekme hızını arttırarak altlıkla çekilen çözelti miktarının artacağı kolayca anlaşılabılır [108]. Yüzey geriliminin (σ) etkisini hesaba katarak, Landau ve Levich' in, kaplama kalınlığı (t) için geliştirdikleri formül, Strawbridge ve James [111] tarafından aşağıdaki şekliyle tekrar düzenlenmiştir:

$$t = 0,944 (\eta v / \sigma)^{1/6} \cdot (\eta v / \rho g)^{1/2} \quad (2.8)$$

(2.8) eşitliğinde;

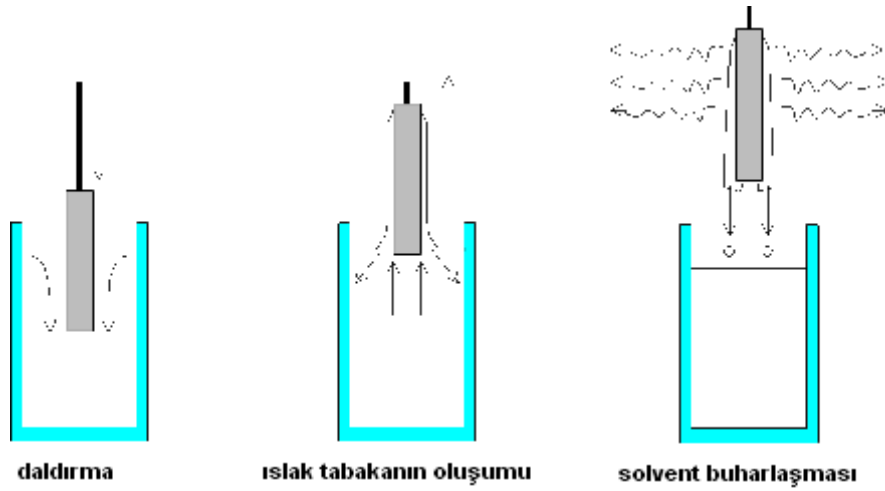
v : Çekme hızı

η : Vizkozite

ρ : Yoğunluk

g : Yerçekimidir.

Strawbridge ve James [111] asit karakterli silika çözeltisi kullanarak filmler üretmişler ve deneysel olarak ölçtükleri film kalınlık değerleri ile teorik olarak hesapladıkları film kalınlık değerlerinin uyum içerisinde olduğunu kaydetmişlerdir. Daldırma prosesinin kademeleri şematik olarak Şekil 2.16’ da gösterilmiştir [109].



Şekil 2.16: Daldırma prosesinin kademeleri: kaplama çözeltisi içerisine altlığın daldırılması, altlığın çekilmesi ile ıslak tabakanın oluşumu ve solventin buharlaşması ile tabakanın jelleşmesi [109].

Diğer kaplama yöntemlerine göre, sol-jel daldırma yönteminin avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir [112]:

- Her türlü şekil ve boyutta numuneler kaplanabilir,
- Kaplama düzeneği basit olduğu için nispeten ucuz maliyetle kurulabilir,
- Kirliliği minimumda tutma kolaylığı,
- Eğer gerekli ise, kontrollü atmosferde kolayca çalışabilme olanağıdır.

Sol-jel daldırma yönteminin deavantajları ise [112]:

- Geniş altlıkların kaplanabilmesi için çok fazla çözeltiye ihtiyaç duyulması,

- Köşelerin kirlenmesinden dolayı, çok katlı sistemler için iyi bir yöntem olmayışı,
- Altlığın her iki yüzeyinin birden kaplanmasının istenmediği durumlarda karşılaşılan sorunlardır.

2.5.1.2. Döndürerek Kaplama Yöntemi

Döndürerek kaplama yöntemi, mikroelektronik endüstrisi için geliştirilmiştir. Bu yöntem, bazı sınırlamalarla birlikte, sol-jel kaplamaların hazırlanmasında, hızlı ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu kaplama yöntemi ile nanometre mertebelerinden mikron mertebelerine kadar değişen geniş bir aralıkta film kalınlıkları elde etmek mümkündür. Döndürerek kaplama prosesinde, öncelikle, altlık üzerine uygun miktarda çözelti damlatılır. Çözelti, normalde, bir pipet yardımıyla altlığın merkezine uygulanır. Döndürerek kaplama prosesinde altlık, kaplama alanına dik bir eksen etrafında döner. Döndürme işleminin başlaması ile birlikte çözelti altlığın merkezinden kenarlara doğru yayılır. Eğer çözelti kenarlara uygulandıysa, döndürme esnasında çözelti kenarlardan altlığın merkezine doğru yayılır [112]. Döndürerek kaplama prosesi, Şekil 2.17’ de gösterilmiştir [109].



Şekil 2.17: Döndürerek kaplama prosesi kademeleri [109].

İdeal bir sistemde, kaplama kalınlığı, dönme hızının karekökü ile ters orantılıdır:

$$\text{Kalınlık} \propto [1/\text{hız}]^{1/2} \quad (2.9)$$

Bu eşitliğe bağlı olarak, ince kaplamalar yüksek dönme hızlarında, kalın kaplamalar ise düşük dönme hızlarında elde edilebilir. Kaplama kalınlığı, aynı zamanda, kaplama çözeltisinin konsantrasyonunu değiştirerek de değiştirilebilir [112].

Döndürerek kaplama yönteminin, diğer kaplama yöntemlerine göre avantajlarından bazıları aşağıda özetlenmiştir [112]:

- Geniş altlıklar için bile, çok az kaplama çözeltisi kullanılır. Artan çözelti geri kazanılamaz.
- Proses çok hızlıdır.
- Proses, çok katlı uygulamalar için uygun bir prosestir. Altlık, uygulamalar arasında, kaplama ekipmanı içerisinde bırakılabilir.
- Her türlü ticari ekipman mevcuttur.

Yöntemin bazı dezavantajları ise aşağıdaki gibidir [112]:

- Gerçekte, sadece, yuvarlak altlıklar için uygundur.
- Temiz tutmak zordur.
- Geniş altlıkların (>8”) homojen olarak kaplanması zordur.
- Solventin hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamaların elde edilememesi, bu problemi çözmek için, yüksek kaynama noktalı solventlerin kullanılması durumunda ise istenilen film kalınlığının elde edilmesinin zorlaşmasıdır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, titanyumdioksit (TiO_2) ve silika (SiO_2) esaslı çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler ile düzcam (soda-kireç camı) ve SiO_2 ile ön kaplama yapılmış düzcamlar (SiO_2 /düzcam) üzerine döndürme (spin coating) ve daldırma (dip coating) yöntemleri kullanılarak 3 farklı hızda kaplamalar yapılmış, kaplanmış camlar sinterlendikten sonra karakterize edilmişlerdir.

Gümüşün (Ag) ve tungstenin (W), TiO_2 ' in bakteriyel aktivitesine olan etkilerini araştırabilmek amacıyla, farklı konsantrasyonlarda gümüş ya da tungsten içeren TiO_2 esaslı çözeltiler hazırlanmış ve SiO_2 /düzcam altlıklar üzerine kaplamalar yapılmıştır. Molibdenin (Mo), TiO_2 ' in bakteriyel aktivitesine olan etkisini inceleyebilmek için tek bir konsantrasyonda molibden katkılanmış TiO_2 esaslı bir çözelti hazırlanmış ve yine düzcamlar üzerine kaplamalar yapılmıştır. Katkılandırma işlemi ile optik özelliklerde oluşan farklılıklar, hem SiO_2 /düzcam hem de kuvars altlıklar üzerine üretilen filmlerin optik karakterizasyonu ile gösterilmiştir.

3.1. Numune Hazırlama

Numune olarak $10 \times 10 \text{ cm}^2$ boyutlarında kesilmiş düzcamlar kullanılmıştır. Camlar manuel olarak CeO_2 tozu kullanılarak parlatıldıktan sonra alkali deterjan ve asidik nötralize edici kullanılarak endüstriyel bir bulaşık makinesinde yıkanmış ve kurutulmuşlardır. Optik özelliklerin belirlenmesinde $7.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ boyutlarında olan kuvars camlar kullanılmıştır. Kuvars camların yüzeyleri, CeO_2 tozu kullanılarak parlatma işlemi yapmadan, sadece endüstriyel bulaşık makinesinde yıkanmış ve kurutulmuşlardır.

3.2. Başlangıç Maddeleri

SiO_2 ve TiO_2 esaslı çözeltiler hazırlanırken kullanılan başlangıç maddeleri; alkoksit,

çözücü, katalizör ve sudur. SiO₂ esaslı çözeltide hammadde olarak tetraetilortosilikat [Si (OC₂H₅)₄, TEOS], çözücü olarak etanol (C₂H₅OH), katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) ve metal alkoksitlerin hidrolizi için su kullanılmıştır.

TiO₂ esaslı çözeltide hammadde olarak titanyumisopropoksit [Ti(OC₃H₇)₄], çözücü olarak propanol-2 (C₃H₇OH), katalizör olarak nitrik asit (HNO₃) ve metal alkoksitlerin hidrolizi için su kullanılmıştır. Katkı maddeleri olarak, gümüş katkılandırmak için gümüşklorür hidrat (AgClO₄.xH₂O), tungsten katkılandırmak için tungsten (VI) klorür (WCl₆) ve molibden katkılandırmak için molibden (V) klorür (MoCl₅) kullanılmıştır. Çözeltiler, oda sıcaklığında manyetik bir karıştırıcıda, cam beher ve manyetik balık kullanılarak hazırlanmıştır.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Çözeltinin hazırlanmasında ilk olarak alkol ve M(OR)_m (alkoksit) yaklaşık 30 dakika karıştırılmışlardır. Daha sonra su ve katalizör ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Hazırlanan kaplama çözeltilerinin bileşimleri Tablo 3.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: SiO₂ ve TiO₂ çözeltilerinin bileşimleri.

Çözelti Adı	Madde Miktarı (mol)						
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	HCl	HNO ₃	H ₂ O
SiO ₂	1	-	4	-	0.3	-	4
TiO ₂	-	1	-	1.5	-	0.002	2

Katkı maddeleri, TiO₂ çözeltisi içerisine, TiO₂ çözeltisi hazırlandıktan sonra, TiO₂’ in ağırlıkça %1, 3 ve 5’i olacak şekilde doğrudan ilave edilmiş ve karıştırma işlemine devam edilmiştir.

3.4. Kaplama Prosesi

3.4.1. Daldırma Prosesi

Daldırma işleminde kullanılan çekme hızları 0.8 mm/s (2 inç/dak), 2.5 mm/s ve 5 mm/s’ dir.

3.4.2. Döndürerek Kaplama Prosesi

Döndürme yönteminde döndürme hızları, 1000, 2000 ve 3000 devir/dak olarak seçilmiştir.

3.5. Kurutma İşlemi

Kaplamalar sinterleme işlemine tabi tutulmadan önce 120°C’ de etüvde kurutulmuşlardır. Yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılım ölçümlerinde kullanılacak olan jeller de ısıtma işlemine tabi tutulmadan önce 40°C’ de kurutulmuşlardır. Ayrıca ölçümler yapılmadan önce jeller 100°C’ de tekrar kurutulmuşlardır.

3.6. Sinterleme İşlemi

Kaplamalar 10°C/dak ısıtma hızıyla, 500°C sıcaklıkta, 1 saat süreyle sinterlenmiştir.

3.7. Optik Özelliklerin Ölçülmesi

Numunelerin optik geçirgenlikleri, 200–2500 nm dalga boyları aralığında, 10 nm aralıklarla, Perkin Elmer Lambda 900 spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür.

Filmlerin yasak bant aralıklarının hesaplanabilmesi için, TiO₂ ve farklı konsantrasyonlarda gümüş ya da tungsten katkılanmış TiO₂ filmler kuvars camlar üzerine kaplanmıştır. Bu filmlerin, optik geçirgenlik ve yansıtma eğrileri, kırılma indisleri (n) ve söndürme katsayıları (k), Aquila NKD 7000V cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Ölçümler, 300–1000 nm dalgaboyları aralığında, 1 nm hassasiyetle alınmıştır.

3.7.1. Yasak Bant Aralığının Hesaplanması

Soğurma katsayıları, NKD cihazından elde edilen söndürme katsayıları kullanılarak (3.1) eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

α = Soğurma katsayısı

k = Söndürme katsayısı

λ = Dalgaboyu' dur.

Soğurma katsayısı ile gelen foton enerjisi arasındaki bağıntı, sırasıyla doğrudan ve doğrudan olmayan geçişler için (3.2) ve (3.3) eşitlikleri ile verilmiştir.

Doğrudan geçiş için;

$$(\alpha h\nu) = A_1 (h\nu - E_{g1})^{1/2} \quad (3.2)$$

Doğrudan olmayan geçiş için;

$$(\alpha h\nu) = A_2 (h\nu - E_{g2})^2 \quad (3.3)$$

(3.2) ve (3.3) eşitliklerinde;

A_1 ve A_2 = Sabit,

E_{g1} = Doğrudan geçişteki yasak bant aralığı,

E_{g2} = Doğrudan olmayan geçişteki yasak bant aralığı,

$h\nu$ = Gelen foton enerjisidir.

Yasak bant aralıklarını hesaplayabilmek amacıyla, öncelikle, $(\alpha h\nu)^x - h\nu$ eğrileri çizilmiş ve bu eğrinin lineer bölümleri enerji eksenine ekstrapole edilmiştir. Hata paylarının hesaplanabilmesi amacıyla, lineer bölgede bulunan belirli noktaların koordinatları kullanılmıştır.

Ölçü çiftlerinin belirttiği en küçük kareler metodu ile hesaplanan, doğrunun denklemi, $y = \alpha^k$, $x = E$ alınarak (k değeri, sırasıyla, doğrudan geçiş için 2, doğrudan olmayan geçiş için ise $\frac{1}{2}$ ' dir.)

$$y = (a \pm P_a) + (b \pm P_b)x \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada a ve b doğru denkleminin sabitleri, P_a ve P_b ise a ve b'nin muhtemel hatalarıdır. En küçük kareler metodu, enerji (x) ölçülerinde hata yapılmadığı kabul edilerek bu dört parametre için aşağıdaki ifadeleri vermektedir.

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (3.4)$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (3.5)$$

$$P_a = 0,6745 \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-2}} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{D}} \quad (3.6)$$

$$P_b = 0,6745 \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-2}} \sqrt{\frac{n}{D}} \quad (3.7)$$

Bu eşitliklerde, x_i ve y_i ölçü değerlerini, n, kullanılan ölçü nokta sayısını, paydalarda ki D ise,

$$D = n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \quad (3.8)$$

kısaltmasını, d_i ölçülen y_i ordinatları ile $y = a+bx$ denkleminde hesaplanan y_i değerleri arasında ki farkı, yani y_i (ölçü)- y_i (hesap) farkını belirtmektedir.

Yasak bant aralığı için teori, $\alpha^k = 0$ gerektirdiğinden:

$$\alpha^k = 0;$$

$$E = E_y = \frac{a}{-b} \quad (3.9)$$

Burada E_y yasak bant aralığıdır. E_y üzerinde ki hatanın tahmini P_a ve P_b yardımıyla ve hataların yayılması kaidesine göre;

$$P_{ey} = \pm \frac{1}{b^2} \sqrt{b^2 P_a^2 + a^2 P_b^2} \quad (3.10)$$

ifadesiyle hesaplanabilir.

3.8. İnce Film X-Işınları Difraktometresi ile Faz Analizi ve Kalınlık Ölçümleri

Filmlerin x-ışınları ile faz tayini ve kalınlık analizleri Philips PW3710 model x-ışınları difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır. Analizlerde 40 kV ile 40 mA’ de üretilen Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır. Faz analizlerinde tarama hızı 0.02 derece/s olacak şekilde belirlenmiştir. Kaplama kalınlığının nanometre mertebelerinde olmasından dolayı ince film geometrisi kullanılmıştır. θ giriş açısı 0.5° olarak seçilmiş ve taramalar 10-90° arasında yapılmıştır.

Filmlerin x-ışınları yansıması (XRR-X-Ray Reflectivity) yöntemi ile kalınlık analizlerinde elde edilen verilerin çözünürlüğünü arttırmak amacı ile tarama hızları 0.005 derece/sn olacak şekilde belirlenmiştir. Taramalar θ -2 θ bağımlı olarak; 2 θ , 0.8-2° arasında yapılmıştır.

3.9. Raman Analizleri

Filmlerin Raman analizleri Horiba Jobin Yvon HR 800 mikro-Raman cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda HeNe (632.8 nm) lazeri kullanılmaktadır. Lazerin çıkış gücü 17 mW’ tır. Lazer gücü, numune yüzeyinde ~10mW olarak ölçülmüştür. Raman analizleri, standart 100x mikroskop objektifi ile numune üzerinde spot çapı 0,86 μ m olan bir bölgeden alınmıştır. Tarama açıklığı (grating) 1800, confocal hole ise 100 μ m olarak seçilmiştir. Saf TiO₂, W katkılı TiO₂ ve Mo katkılı TiO₂ filmlerinin Raman analizleri, XY-konumunda, 100–1000 cm⁻¹ dalgasayısı aralığında, 5×100 saniye süreyle yapılmıştır. Ag katkılı TiO₂ filmlerin Raman analizleri hem XY-konumunda hemde derinlik profili modunda (Z konumunda) yapılmıştır. Ölçümler numune yüzeyinin üzerinden 20 nm mesafeden başlayarak numune içerisinde 30 nm derinliğe kadar 10 nm aralıklarla alınmıştır. Tarama aralığı 100–300 cm⁻¹, dir. Ölçümler 5×30 saniye süreyle alınmıştır.

3.10. GD-OES Analizi

Filmlerin elemental derinlik profil analizleri için, JY 5000RF Model r.f GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) cihazı kullanılmıştır. Film analizinde 2 mm' lik anot kullanılırken 480 Pa' lık argon basıncı ve 100 W' lık güç uygulanmıştır. Ölçümlerde, doğru akım yerine darbeli (pulse) akım kullanılmıştır.

3.11. TEM Analizleri

TEM folyoları, numunelerin 20 mm' nin altında olacak şekilde, mekanik olarak zımparalanması ve BALTEC RES 010' de çift iyon ışını ile inceltilmesi ile elde edilmiştir. TEM görüntüleri, 200 kV' ta çalışan Philips CM 200 FEG mikroskobu kullanılarak alınmıştır.

3.12. AFM Görüntülerinin Alınması

Filmlerin AFM görüntüleri, dinamik mod kullanılarak, Shimadzu SPM9500-J3 model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile alınmıştır. Görüntülerin alınmasında, n-tipi silikondan yapılmış uç kullanılmıştır.

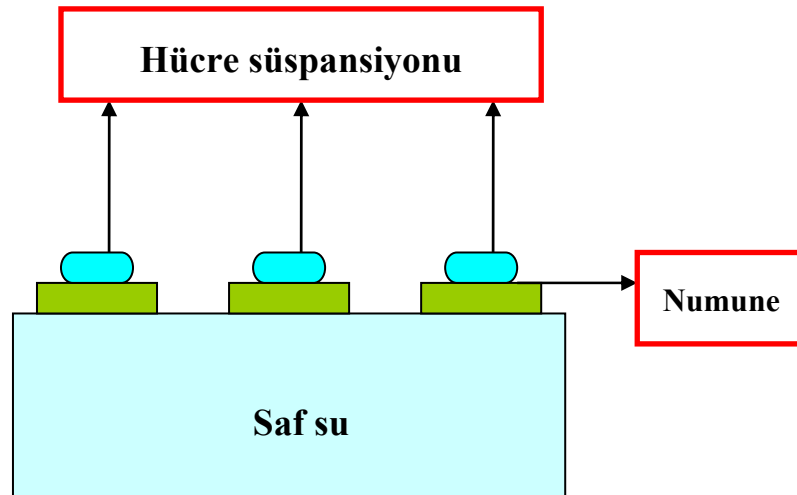
3.13. Bakteri Testi

Saf TiO₂, Ag, W veya Mo katkılı TiO₂ filmlerin yüzeylerindeki bakterileri parçalama etkilerini gözlemlemek amacıyla yapılan deneylerde, HB101 Escherichia coli (E. coli) bakteri hücreleri kullanılmıştır. -80°C sıcaklıktaki bakteri stokları öncelikle 5 ml' lik katı besiyerine (LB agar) ekilmiş, 37°C' de gece boyunca büyümeye bırakılmıştır. Katı besiyerinde oluşan koloniler 50 ml'lik sıvı besiyerine (LB broth) aktarılarak 37 °C'de gece boyunca çalkalanmaya bırakılarak bakterilerin çoğalması sağlanmıştır. Sonrasında, bakterice yoğun sıvı besiyeri koloni sayımı için uygun olan bir seyreltme oranına seyreltilmiştir. Ön deneyler sonucunda bu oran 10⁻⁵ olarak belirlenmiştir. Her numune yüzeyine 1 ml seyreltilmiş bakteri süspansiyonu uygulanmıştır. LB Agar katı besiyeri ve LB Broth sıvı besi yerlerinin içerdikleri maddeler ve miktarları Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.2: LB Agar katı besiyeri ve LB Broth sıvı besi yerlerinin içerdikleri maddeler ve miktarları.

Adı	Madde	
	Miktarı (g)	
	LB Agar	LB Broth
Tripton	0.05	0.5
Maya besini (Yeast)	0.025	0.25
NaCl	0.025	0.25
Bactoagar	0.075	-

W ya da Mo katkılı TiO_2 filmlerin yüzeyleri UV ışığı ile uyarılmadan önce, el spektrofotometresi (MINOLTA spektrophotometer CM-503i) ile optik yansıtma, 300-700 nm dalgaboyları arasında 20 nm aralıklarla ölçülmüştür. Daha sonra, filmlerin yüzeyleri, 24 saat boyunca, dalgaboyu 365 nm olan bir UV lamba ile uyarılmıştır. Numune yüzeyleri ile UV lamba arasındaki mesafe 4 cm'dir. 24 saatin sonunda UV ışığına maruz kalan numunelerin optik yansıtma, tekrar ölçülmüş ve ölçümlerden sonra filmlerin yüzeylerine 1 ml seyreltilmiş bakteri süspansiyonu uygulanmıştır. %100 relatif nem ortamı sağlamak amacıyla, numuneler saf su ihtiva eden bir kutu içerisine yerleştirilmiş ve 6 saat boyunca karanlık odada bekletilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.1' de gösterilmiştir. 2, 4 ve 6. saatin sonunda her numune yüzeyinden 100 µl bakteri süspansiyonu alınarak 5 ml' lik katı besiyerine ekilmiştir. Katı besiyerleri 37°C' de gece boyunca bekletilmiş ve sonrasında oluşan koloniler sayılmıştır.



Şekil 3.1: Bakteri testi düzeneğinin şematik gösterimi.

Ag katkılı TiO_2 filmlerin yüzeyi ise UV ışığına maruz bırakılmamıştır. Numune yüzeylerine bakteri süspansiyonu uygulandıktan sonra, numuneler 24 saat oda

sıcaklığında %100 relatif nem ortamında bekletilmiştir. 6 ve 12 saatin sonunda her numune yüzeyinden 100 µl bakteri süspansiyonu alınarak 5 ml' lik katı besiyerine ekilmiştir. Katı besiyerleri 37°C' de gece boyunca bekletilmiş ve sonrasında oluşan koloniler sayılmıştır.

3.14. Jellerde Yüzey Alanı Ölçümü

Çözeltilerin kurutulmasıyla elde edilen jellerin yüzey alanları Quantachrome Autosorb-6B BET cihazında ölçülmüştür. Yüzey kirliliğini engellemek amacıyla, numuneler 1 gece boyunca vakum altında 120°C' de 20 mbar basınçta ısıtılmışlardır. Numuneler analiz cihazına yerleştirildikten sonra 2 saat boyunca 150°C'de tekrar kurutulmuşlardır. Hazırlanan numuneler sıvı azot ile soğutulduktan sonra belirli basınçlarda adsorbe olan gaz basıncının ölçülmesiyle analiz edilmişlerdir.

3.15. Temas Açılarının Ölçümü

Filmlerin, suyla ve n-hekzan ile yaptıkları temas açısı değerleri Contact Angle Meter, KSV, CAM 200 cihazıyla elde edilmiştir. Yatay halde duran kaplamalı camların üzerine 2 µl sıvı damlatılmış ve damlanın 5 saniye içerisinde cam yüzeyi ile yaptığı temas açısı değerleri kaydedilmiştir. Damlanın sağ ve sol tarafından 5' er adet ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalamaları kaydedilmiştir.

Filmlerin yüzey serbest enerjileri, cihazın bilgisayar yazılımında yer alan, kaplamaların saf su ve hekzadekan ile yaptıkları temas açısı değerlerini esas alan Fowkes Teorisi yaklaşımı ile hesaplanmıştır.

3.16. ICP analizleri

Ag ya da W katkılı TiO₂ tozlarının içerisindeki Ag ve W miktarlarının belirlenmesinde ICP-AES Jobin Yvon Ultima 2 cihazı kullanılmıştır. Toz numuneler, ilk olarak, TiO₂-xAg ve TiO₂-xW çözeltilerinin 50°C' de kurutulması ve bunu takiben 500°C' de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda elde edilmişlerdir.

Ag katkılı TiO₂ tozlarından ICP (Inductively Coupled Plasma) numunesi hazırlanırken, 30 mg toz numune, 2 ml H₂SO₄ içerisinde çözülmüş ve 230°C' de 4 dakika bekletilmiştir. Bu işlemin sonrasında, 4 defa 1 ml H₂O₂ eklenmiş ve çözelti berraklaşana kadar 250°C' de bekletilmiştir. Çözelti, deiyonize su ile 100 ml' ye tamamlanmıştır. 100 ml' ye tamamlanan çözelti 1/100 oranında seyreltilmiştir.

W katkılı TiO₂ tozlarından ICP numunesi hazırlanırken, 30 mg toz numune 3 ml HNO₃ ve 0.5 ml HF içerisinde çözülerek 4 saat boyunca 140°C' de bekletilmiştir. Bu işlem sonrasında numune, deiyonize su ile 100 ml' ye tamamlanmıştır. 100 ml' ye tamamlanan çözelti 1/100 oranında seyreltilmiştir.

4. DENEY SONUÇLARI

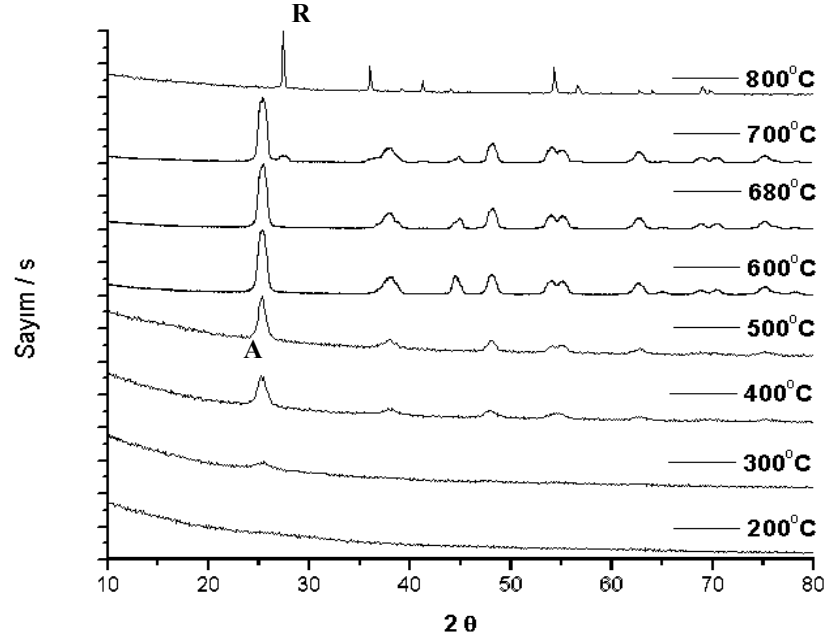
4.1. Filmlerin Optimizasyonu İçin Jelleri Kullanarak Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

Filmler ile yapılamayan karakterizasyon çalışmaları jeller ile yapılmıştır. Jeller, cam yüzeyine, nm mertebelerinde kaplanan malzemenin bulk hali olup doğrudan kaplama malzemesinin kendisini temsil etmektedir.

4.1.1. Jellerin XRD Analiz Sonuçları

Camların $\sim 600^\circ\text{C}$ ' de deformasyona uğraması yüksek sıcaklıklarda çalışma imkânını ortadan kaldırmaktadır. Bundan dolayı, TiO_2 ' in, amorf-anataz ve anataz-rutil dönüşüm sıcaklıklarını tespit edebilmek amacıyla kaplama işleminde kullanılanlarla aynı bileşime sahip jeller kullanılmıştır. TiO_2 esaslı çözeltilerde bulunan çözücülerin uzaklaştırılması ile elde edilen jeller, farklı sıcaklıklarda, 1 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi sonucu elde edilen tozların XRD analizleri, amorf TiO_2 -anataz dönüşümünün 300°C ' de başladığını, 400°C ' de ise yapının tamamen anataz olduğunu göstermiştir. Anataz-rutil dönüşümü ise 700°C ' de başlamış 800°C ' de tamamlanmıştır (Şekil 4.1).

Deneysel çalışmalarda, soda-kireç camlarının $\sim 600^\circ\text{C}$ ' de deformasyona uğradığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan hareketle istenilen anataz fazının sağlanabilmesi için sinterleme sıcaklığı camın yumuşama sıcaklığının altında en yüksek sıcaklık olan 500°C seçilmiştir.



Şekil 4.1: Tozların XRD spektrumları (A: Anataz, R: Rutil).

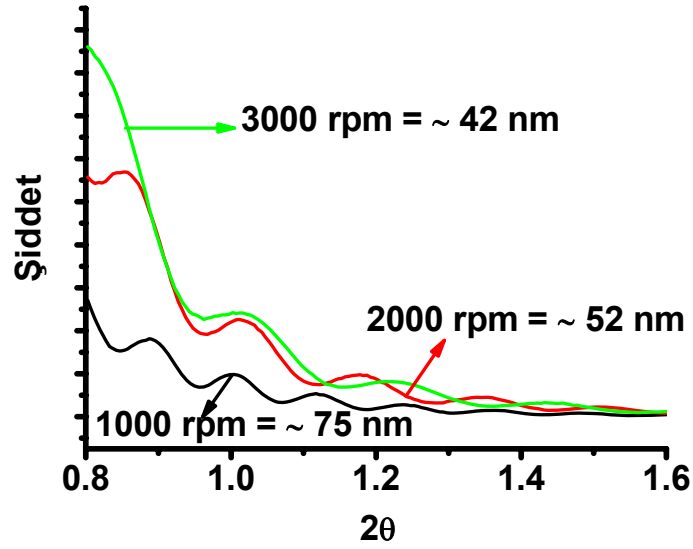
4.2. Anataz Formunda TiO₂ Filmlerinin Üretilmesi İçin Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

TiO₂ filmler, sol-jel döndürme yöntemi kullanılarak düzcamlar üzerine kaplanmıştır. Farklı kaplama kalınlığına sahip filmler üretebilmek için 3 farklı döndürme hızı kullanılmıştır. Kaplanan TiO₂ filmler 1 saat süreyle 500°C’ de sinterlenmişlerdir.

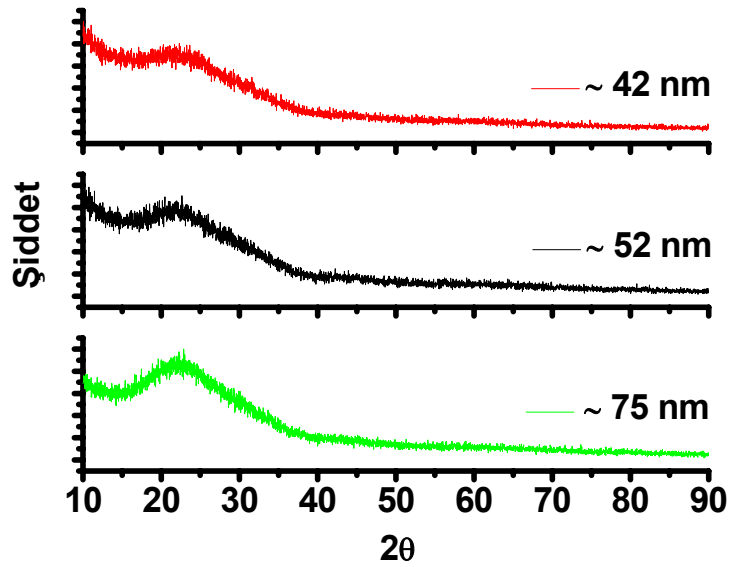
Kaplamaların kalınlıklarının belirlenmesinde x-ışınları yansıması yöntemi kullanılmıştır. Filmlerin x-ışınları yansıması paternleri Şekil 4.2’ de gösterilmiştir. TiO₂ filmlerin kalınlıkları sırasıyla, 1000, 2000 ve 3000 rpm için, ~ 75, 52 ve 42 nm olarak tespit edilmiştir. Döndürme hızının artmasıyla film kalınlıklarının azaldığı görülmüştür.

Farklı kalınlıklarda düzcamlar üzerine üretilen TiO₂ filmlerin XRD paternleri Şekil 4.3’ te gösterilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde, tüm TiO₂ filmlerin amorf yapıda oldukları görülmektedir. Teorik inceleme bölümünde, birçok camın bileşiminde varolan alkali iyonlarının, kaplamaların kristal yapılarına olan etkileri tartışılmıştı. Hattori ve arkadaşları [99], düzcam üzerine yaptıkları TiO₂ kaplamanın amorf fazında olduğunu, Na⁺ iyonlarının anataz fazı oluşumunu engellediğini belirtmişlerdi. Arzu edilen anataz fazının neden elde edilemediğini anlayabilmek

için, düzcam üzerine üretilen bu filmlerin (TiO_2) GD-OES tekniği ile derinlik profili analizleri yapılmıştır.



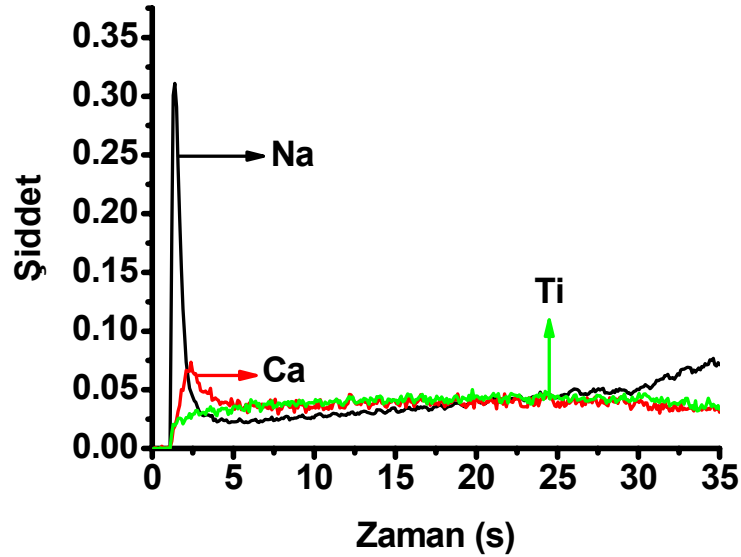
Şekil 4.2: Düzcam zerine yapılan TiO_2 kaplamaların x-ışınları yansıması paternleri.



Şekil 4.3: Farklı kalınlıklarda, düzcamlar üzerine kaplanan TiO_2 filmlerin XRD paternleri.

Düzcam zerine yapılan ve film kalınlığı ~75 nm olan TiO_2 filmin derinlik profili Şekil 4.4' te gösterilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde, sodyumun sadece TiO_2 filmi içerisinde yer almadığı, aynı zamanda filmin yüzeyinde de toplandığı

gözlenmektedir. Takahashi ve arkadaşları [94], film kalınlığının 50 nm' nin üzerinde olması durumunda TiO_2 ' in faz yapısının anataz, 50 nm'nin altında olması halinde ise amorf olduğunu öne sürmüşlerdir. Düzcam üzerine ürettiğimiz filmin kaplama kalınlığının ~75 nm olması, sodyumun film boyunca yayınarak kristalin anataz faz oluşumunu engellemesini önleyememiştir.



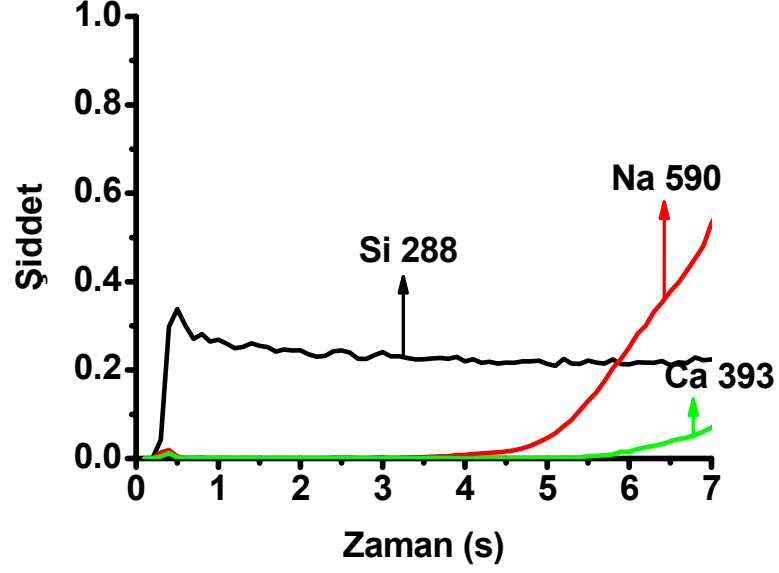
Şekil 4.4: Düzcam üzerine yapılan ve film kalınlığı 75 nm olan TiO_2 kaplamanın, sodyum, kalsiyum ve titanyum için GD-OES derinlik profili (0-35 s arasında).

Literatürden elde edilen bilgiler ışığında, alkali iyon göçünün, düzcam ile TiO_2 arasına uygulanacak bir bariyer tabaka ile önlenebileceği sonucuna varılmıştır.

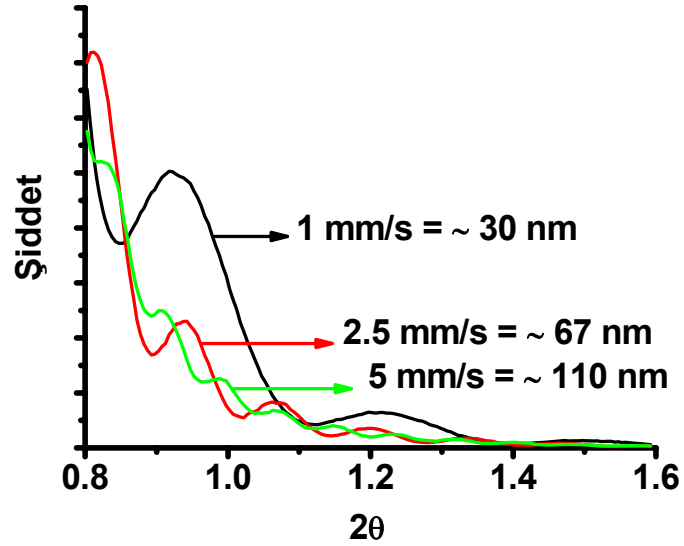
Düzcam üzerine yapılan SiO_2 filmler (SiO_2 /düzcam) sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak kaplanmış ve 500°C ' de sinterlenmiştir. SiO_2 bariyer tabakasının kalınlığı yaklaşık 95 nm olarak ölçülmüştür. Düzcam üzerine SiO_2 filmi bariyer tabaka olarak kaplandığı zaman, sodyum ve kalsiyumun belirli bir yere kadar göç ettiği, yüzeye kadar ilerleyemediği tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Bu sonuca bağlı olarak, SiO_2 filminin, alkali göçünün önlenebilmesi için, düzcam ile TiO_2 filmi arasında bariyer tabaka olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

SiO_2 /düzcam altlıklar üzerine sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak TiO_2 kaplamalar yapılmıştır. Farklı kalınlıklarda TiO_2 filmler elde edebilmek amacıyla 3 farklı çekme hızı kullanılmıştır. TiO_2 filmler 500°C ' de 1 saat süreyle sinterlenmiştir. SiO_2 /düzcam altlıklar üzerine kaplanan TiO_2 filmlerin kaplama kalınlıkları XRR

tekniki ile tespit edilmiştir. TiO_2 filmlerin kaplama kalınlıklarının $\sim 30\text{--}110$ nm arasında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.6). Filmlerin kaplama kalınlıklarının çekme hızının artmasıyla birlikte arttığı görülmüştür.



Şekil 4.5: Düzcam üzerine kaplanan SiO_2 filminin GD-OES derinlik profili.

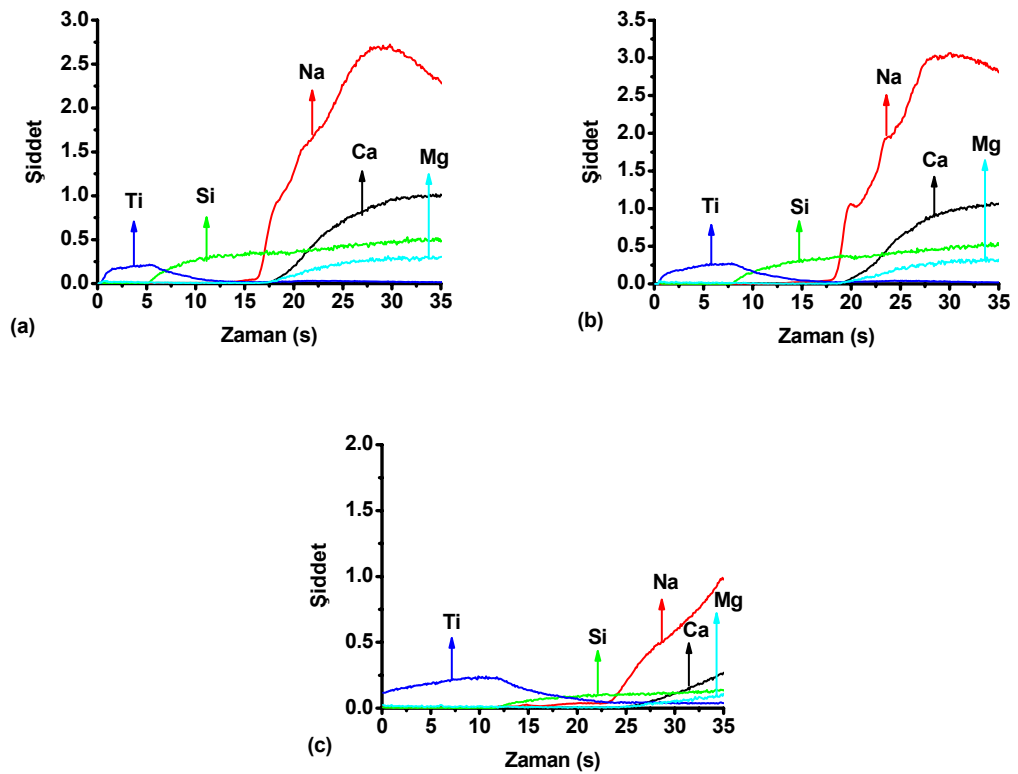


Şekil 4.6: SiO_2 /düzcam altlıklar üzerine kaplanan TiO_2 filmlerin XRR paternleri (Spektrumda çekme hızlarına karşılık gelen kaplama kalınlık değerleri gösterilmiştir).

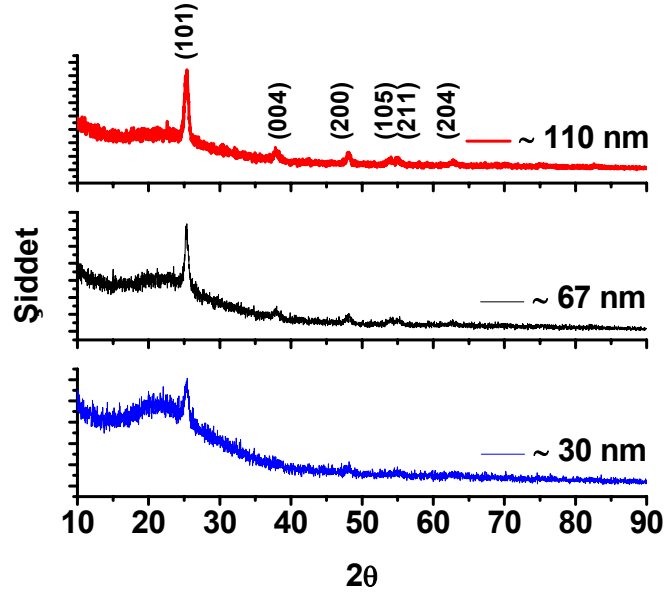
Düzcamlar üzerine kaplanan SiO_2 bariyer tabakasının, alkali iyonlarının, TiO_2 filmlerin içine nüfuz etmesini önleyip önlemediğini görebilmek için GD-OES derinlik profil analizleri yapılmıştır. TiO_2 filmlerin derinlik profilleri incelendiğinde, Na ve Ca alkali iyonlarının SiO_2 filmi içerisinde hapsediği, TiO_2 filmi içine kadar ilerleyemediği görülmektedir (Şekil 4.7). SiO_2 bariyer tabakası, camdan gelen alkali iyon göçü sorununu ortadan kaldırmıştır. En iyi fotokatalitik aktivite özelliği gösteren TiO_2 anataz fazının elde edilip edilemediğini tespit etmek amacıyla SiO_2 /düzcamlar altlıklar üzerine yapılan TiO_2 filmlerin XRD paternleri alınmıştır.

SiO_2 /düzcamlar altlıklar üzerine kaplanan ve kaplama kalınlıkları ~30, 67 ve 110 nm olan filmlerin XRD paternleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde, tüm TiO_2 filmlerin faz yapılarının anataz olduğu görülmektedir.

Bu çalışmanın sonucunda, TiO_2 ’in en iyi fotokatalitik aktivite özelliği gösteren anataz fazı, camdan gelen alkali iyon göçünün, bariyer tabaka kullanarak önlenmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 4.7: SiO_2 /düzcamlar altlıklar üzerine kaplama kalınlıkları (a) ~30 nm (b) ~67 nm (c) ~110 nm olan TiO_2 filmlerin GD-OES derinlik profilleri (silisyum ve magnezyum yayınımları 3 ile çarpılmıştır).



Şekil 4.8: SiO₂/düzcam altlıklar üzerine kaplanan TiO₂ filmlerin XRD paternleri (~110, 67 ve 30 nm değerleri, TiO₂ filmlerin kaplama kalınlık değerleridir.)

4.3. Gümüş Katkısının TiO₂' in Özelliklerine Olan Etkilerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

4.3.1. Gümüş Katkılı TiO₂ Filmlerin Yapısal Karakterizasyonları

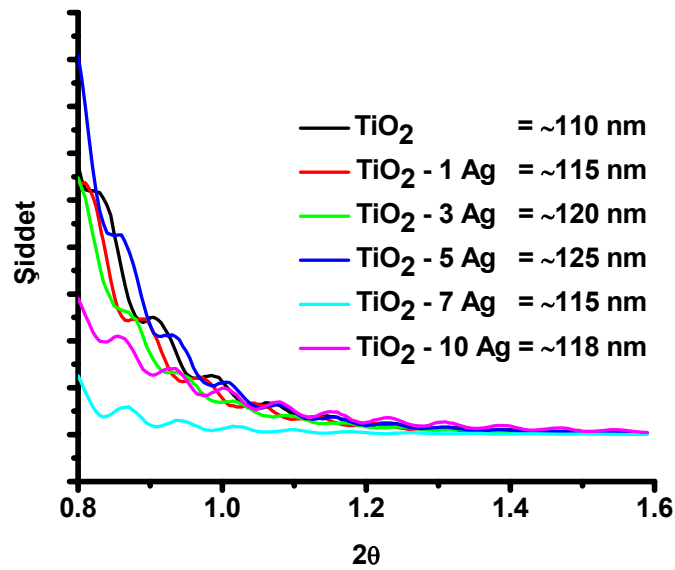
Gümüş katkısının TiO₂ filmlerinin yapısal özelliklerine olan etkisini inceleyebilmek amacıyla TiO₂, farklı konsantrasyonlarda gümüş ile katkılandırılmıştır. Gümüş, TiO₂' in ağırlıkça %1, 3, 5, 7 ve 10' u olacak şekilde TiO₂ çözeltisine ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda gümüş içeren TiO₂ filmler, TiO₂-xAg şeklinde adlandırılmıştır. Burada, x, ağırlıkça % Ag miktarıdır.

Kaplamaların içerdikleri gümüş miktarının belirlenmesinde ICP yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde öncelikle, farklı konsantrasyonlarda gümüş içeren TiO₂ esaslı çözeltiler kurutulmuş ve kaplamalarla aynı sıcaklık ve sürede (500°C' de 1 saat) sinterlenmiştir. Elde edilen tozlardaki gümüş miktarını tayin edebilmek için ICP yöntemine uygun olarak çözelti hazırlama işlemi yapılmıştır. ICP yöntemiyle ölçülen gümüş miktarı Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1: ICP analizi sonuçları.

Numune Adı	Ag İçeriği (ağ%)
TiO ₂ -1Ag	0.81±0.01
TiO ₂ -3Ag	2.22±0.04
TiO ₂ -5Ag	3.34±0.03

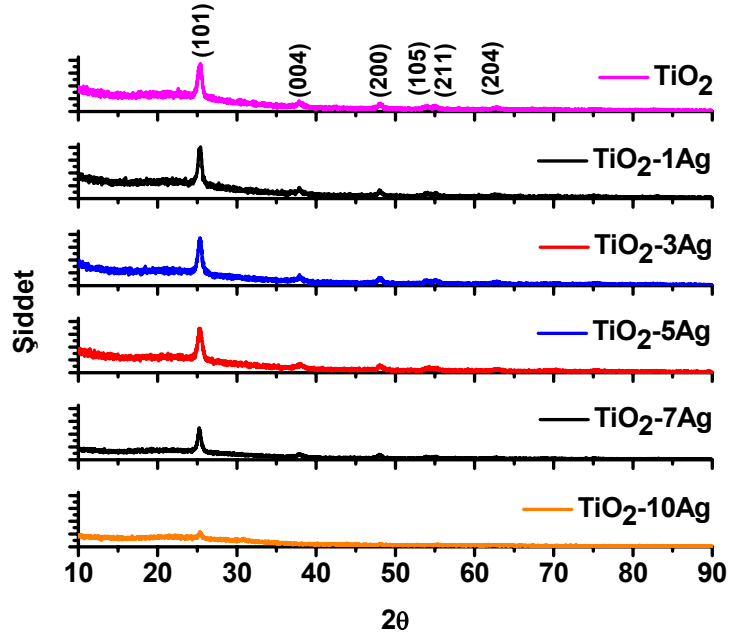
TiO₂ ve TiO₂-xAg filmler, SiO₂/düzcam altlıklar üzerine, tek bir çekme hızı (5 mm/s) kullanılarak sol-jel daldırma yöntemi ile kaplanmıştır. 500°C’ de 1 saat süreyle sinterlenen filmlerin kaplama kalınlıkları XRR tekniği ile ölçülmüştür. Saf TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin kaplama kalınlıklarının 110 ile 125 nm arasında değiştiği görülmüştür (Şekil 4.9).



Şekil 4.9: SiO₂/düzcam üzerine, 5 mm/s çekme hızı kullanılarak, sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan saf TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin x-ışınları yansıması paternleri.

SiO₂/düzcam altlıklar üzerine yapılan saf TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin x-ışınları difraksiyon paternleri, 10-90° arasında, 0.02°/s tarama hızıyla elde edilmiştir. XRD paternleri incelendiğinde, hem saf TiO₂ hemde TiO₂-xAg filmlerinin faz yapılarının anataz olduğu görülmektedir (Şekil 4.10). Ağırlıkça %1, 3 ve 5 gümüş içeren TiO₂ filmlerin XRD paternleri, saf TiO₂ filminin XRD paterni ile kıyaslandığında, piklerin 2θ pozisyonlarında ayırt edilebilir bir kayma olmadığı gözlenmektedir. Buna ek olarak, bu gümüş konsantrasyonlarında, XRD paternlerinde gümüş ilavesiyle oluşan bir pik genişlemesine de raslanmamıştır. Ancak ağ %7 ve 10 gümüş içeren TiO₂ filmlerin XRD paternleri incelendiğinde, piklerin şiddetlerinde bir azalma olduğu

gözlenmiştir. Ağırlıkça %7 ve %10 gümüş ilavesiyle piklerin şiddetlerinde oluşan azalmanın sebebini araştırabilmek amacıyla, hem saf hem de gümüş içeren TiO_2 filmlerin düzlemlerarası mesafeleri (d) Bragg eşitliği ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.10: SiO_2 /düzcam üzerine, 5 mm/s çekme hızı kullanılarak, sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan saf TiO_2 ve TiO_2 -xAg filmlerin XRD paternleri.

TiO_2 içerisine farklı konsantrasyonlarda ilave edilen gümüşün TiO_2 ' in düzlemler arası mesafesine (d) olan etkisini inceleyebilmek amacıyla hem saf TiO_2 hemde TiO_2 -xAg filmlerin XRD paternleri 24 - 27° (2θ) arasında çok daha yavaş bir tarama hızı ($0.005^\circ/\text{s}$) ile alınmıştır. θ giriş açısı 0.5° dir. Hesaplanan d değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Saf TiO_2 filminin d değeri ile kıyaslandığında ağ %5 gümüş içeren TiO_2 filminin d değerinde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Liu ve arkadaşları [113] da, gümüş ilavesiyle d değerlerinde bir azalma olduğunu kaydetmişlerdir. Bu durumun, TiO_2 kafesinin gümüş ilavesi için küçülmesinden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Tablo 4.2 incelendiğinde, gümüş konsantrasyonunun %7' ye çıkmasıyla d değerlerinde tekrar bir artış olduğu gözlenmektedir. He ve arkadaşları [45], belirli bir gümüş konsantrasyonuna kadar, gümüşün, tane boyutlarında küçülmeye sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Gümüş konsantrasyonunun daha fazla artırılmasıyla tane boyutlarındaki küçülme durmuştur. Bu durumun, kolaylıkla agrege olabilen metalik Ag^+ ün, anataz taneleri üzerindeki Ag^+ iyon ve atomlarının

yoğunluğundaki artış ile birlikte, metalik Ag tanelerinin ve kümelerinin (cluster) erken oluşmasından kaynaklanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Sinterleme prosesi esnasında, Ag tanelerinin ve kümelerinin oluşumunun ve yüzeye toplanmasının çok daha kısa sürede olması ve bunun bir sonucu olarak, malzeme içinde Ag' ün anataz tane büyümesindeki bastırma etkisinin azaldığını ve anataz tane boyutunun arttığını belirtmişlerdir. Ağırlıkça %7 ve %10 Ag konsantrasyonlarındaki d değerlerindeki artış bu bilgiler ışığında açıklanabilir.

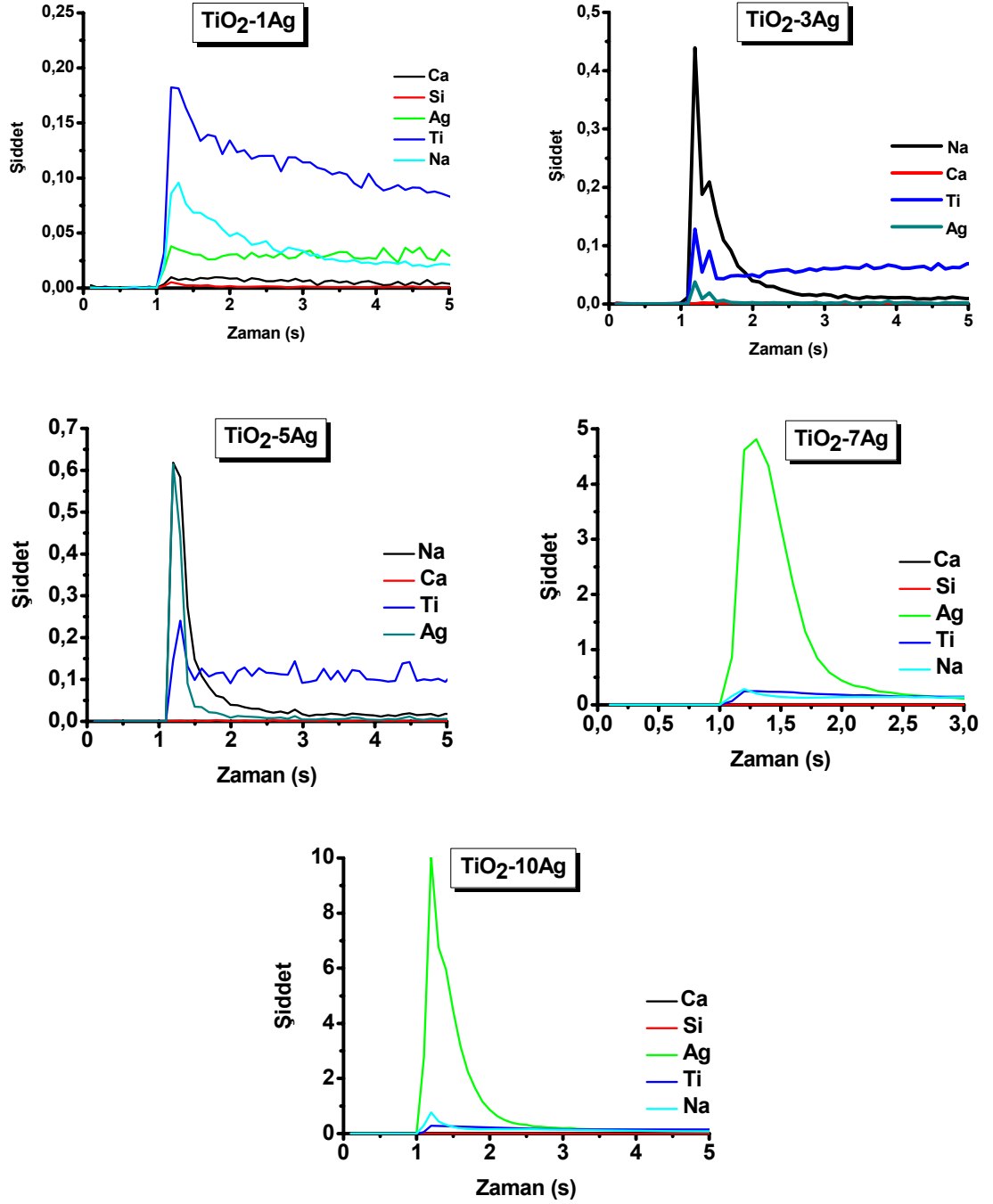
Tablo 4.2: Farklı konsantrasyonlarda Ag içeren TiO₂ filmlerin d değerleri.

TiO ₂ içerisindeki Ag konsantrasyonu (ağ %)	2θ (derece)	d Değeri (Å)
0	25.2675	3.5218
1	25.2475	3.5246
3	25.3125	3.5157
5	25.3975	3.5041
7	25.2640	3.5223
10	25.2700	3.5215

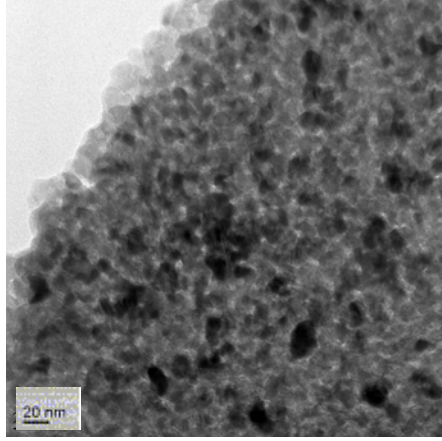
Şekil 4.11' de, farklı konsantrasyonlarda Ag katkılanmış TiO₂ filmlerin GD-OES derinlik profilleri gösterilmiştir. GD-OES derinlik profilleri incelendiğinde, Ag dopantının yüzeyden ilk 3-5 nm' de toplandığı görülmüştür. GD-OES derinlik profilleri de, Ag' ün TiO₂ anataz latisi içerisine giremediğini doğrulamaktadır. He ve arkadaşları [45], Ag⁺ iyonunun iyonik yarıçapının (126 pm) Ti⁴⁺ iyonunun yarıçapından (68 pm) çok daha büyük olmasından dolayı TiO₂ anataz latisi içerisine giremediğini belirtmişlerdir. Düzenli olarak disperse olmuş Ag iyonlarının, kurutma ve sinterleme prosesleri esnasında, ısının etkisiyle, yavaş yavaş, anataz tanelerinin hacminden yüzeye ve daha sonrasında da TiO₂ tozlarının yüzeyine göç ettiklerini kaydetmişlerdir.

GD-OES derinlik profillerinde, yüzeyde, Ag ile birlikte, Na'unda yer aldığı görülmektedir. Na, Ag katkılandırmak için kullanılan gümüş klorür hidrattın safsızlığından kaynaklanmaktadır.

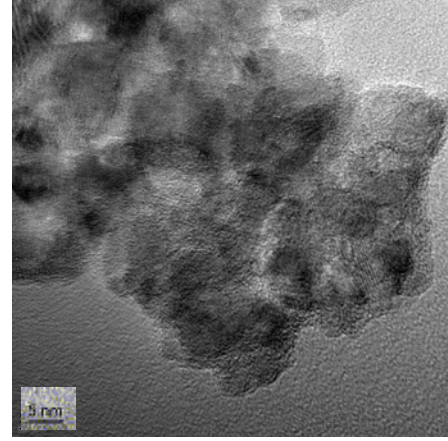
SiO₂/düzcam altlıkların yüzeyinden zımparalama yöntemi ile kaldırılan TiO₂-xAg filmlerin TEM analizlerinde, faz yapısının anataz TiO₂' ten oluştuğu saptanmış, Ag' ün varlığına ise raslanamamıştır. Bu durumun, Ag konsantrasyonunun çok düşük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Filmlerin tane boyutları 5 ile 20 nm arasında değişmektedir (Şekil 4.12).



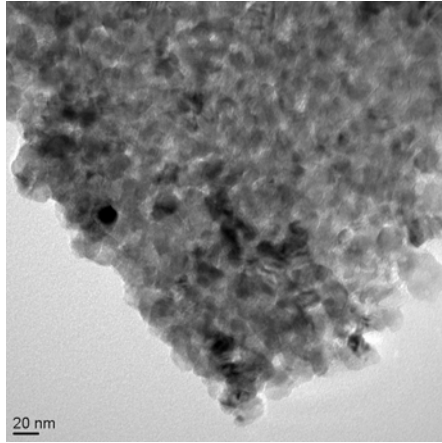
Şekil 4.11: SiO_2/SLG altlıklar üzerine kaplanan $\text{TiO}_2\text{-}x\text{Ag}$ filmlerin GD-OES derinlik profilleri.



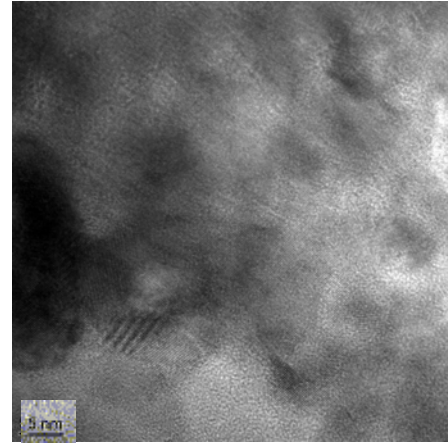
(a)



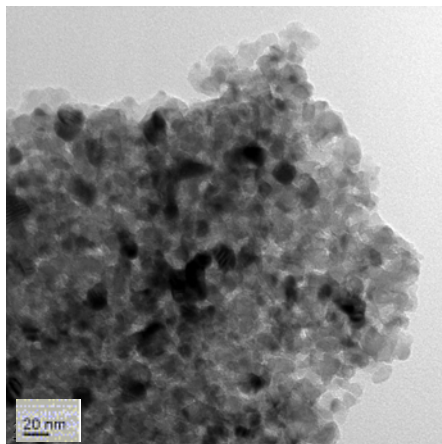
(b)



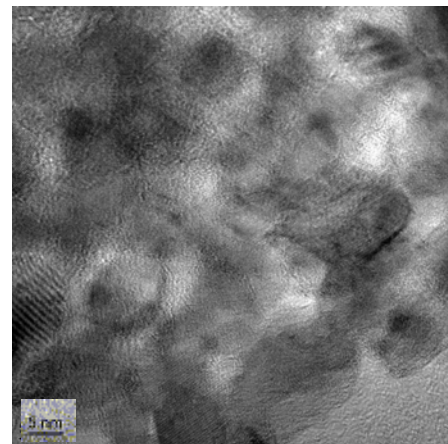
(c)



(d)



(e)



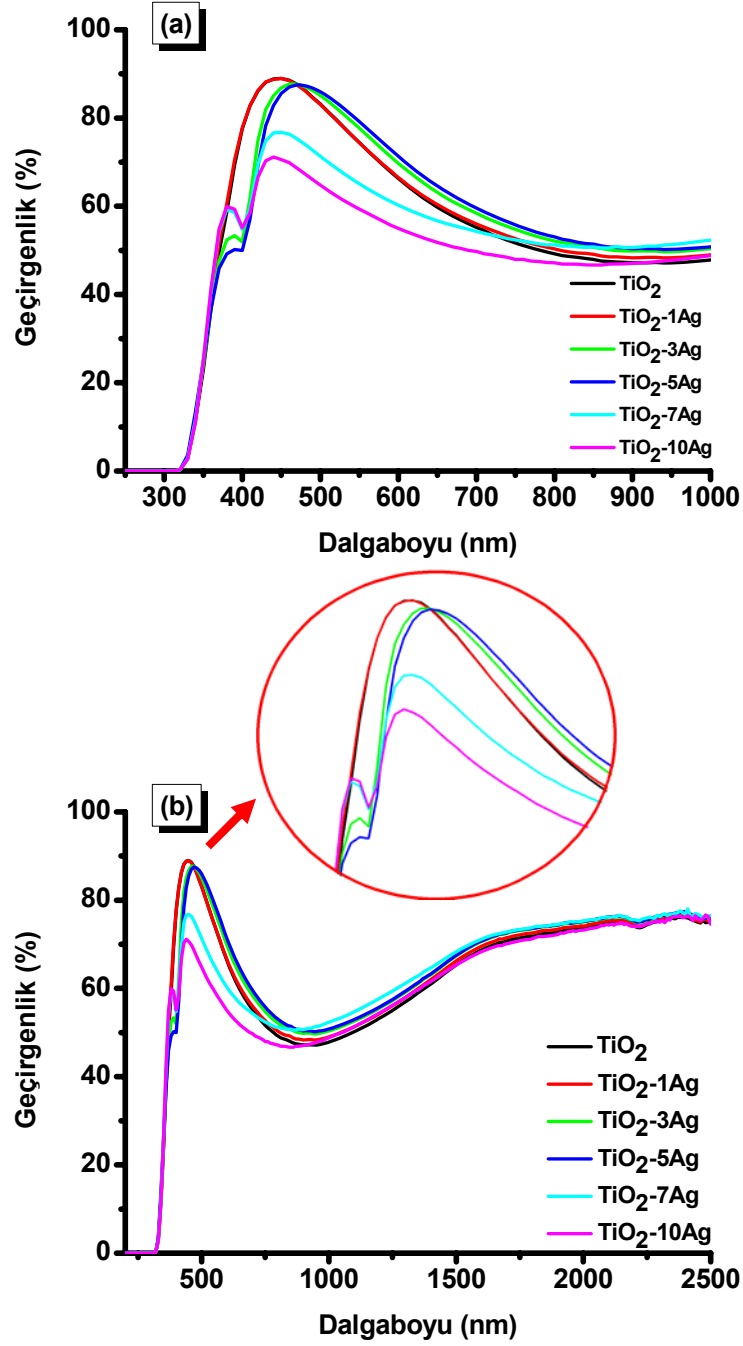
(f)

Şekil 4.12: Ag içeren TiO₂ filmlerin TEM (a) TiO₂-1Ag (c) TiO₂-3Ag (e) TiO₂-5Ag ve HRTEM (b) TiO₂-1Ag (d) TiO₂-3Ag (f) TiO₂-5Ag görüntüleri.

Ag' ün TiO₂' in optik özellikleri üzerindeki etkisinin anlaşılabilmesi için, SiO₂/düzcam altlıklar üzerine yapılan TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin optik geçirgenlikleri spektrofotometrede ölçülmüştür. Bu filmlerin optik geçirgenlik spektrumları Şekil 4.13' te gösterilmiştir. Geçirgenlik spektrumları, gümüş içeriğinin artmasıyla 400 nm' nin altında küçük bir soğurma piki ve çok küçük kaymalar oluştuğunu göstermiştir. Bu tür oluşumlar, gümüş nanotanelerinin plasmon karakteristiklerini hatırlatmaktadır. Işığın etkisiyle, kendisine göre dielektrik ortam ile temas halindeki küçük metal tanelerinin dışarıdaki (external) elektromagnetik alanla etkileşimi sonucu iletkenlik (serbest) elektronlarının koherent salınımlarına (özellikle yüzeyde) yüzey plazmon rezonansı (surface plasmon resonance) adı verilir [114]. Bu etki optik spektrumda spesifik değerlerde soğurma şeklinde gözlemlenir. Bir metalin dielektrik malzemelerle oluşturduğu ara katman veya birleşik kompozit yapılarda yüzey plazmon bandı çeşitli faktörlerden etkinlenmektedir. Bu etkiler, iki ana başlıkta ele alınmalıdır, bunlar; tanenin kendisi ve tane ile temas halinde olan metal karakterinden uzak diğer malzemedir. Tanenin elektriksel ve optik özellikleri dışında (kırılma indisi vb.), tane boyutu, tane şekli, tane dağılım yoğunluğu ve tanelerin birbirleri ile olan etkileşim geometrisi plazmon karakterinin belirlenmesinde önemli rol taşırlar. Doğal olarak tanenin etrafında veya tane ile sınır durumunda olan malzemenin de kırılma indisi ve dielektrik yapısı bu plazmonik etkileşimin karakterini belirleyen temel noktalardandır [114].

Basamak benzeri soğurma pikinin, Ag/TiO₂ arayüzeyinde tane plazmon rezonansına bağlı olarak görüldüğü söylenebilir. Bu plasmon etkisi, gümüş nanotanelerinin, TiO₂ matriksi içerisindeki muhtemel yerleşimi ve durumu ile açıklanabilir. Bu tür plazmon karakteristiklerini tanımlayan en önemli faktörlerden birisi, dopant iyonlarının yerleşimi ve koordinasyonlarıdır. Dopant iyonları, yüzeyde bulunabilirler, tanelerin içerisinde yer alabilirler ya da ayrı oksit fazları oluşturabilirler. Dopant tane içerisinde tamamen yer aldığına, dopantın d-elektronik konfigürasyonu ve TiO₂ latisi içerisindeki enerji seviyesi, fotoaktivitenin artmasını sağlayan, etkili bir değişim gösterir. XRD sonuçları Ag' ün TiO₂ anataz matriksi içerisine giremediğini göstermektedir. Bu durum, gümüşün tane içerisine tamamen yerleşemediğini açıklamaktadır. Aynı zamanda, GD-OES derinlik profilleri sonuçları da, gümüşün sadece yüzeyden 3-5 nm mesafede olduğunu göstererek bu durumu doğrulamaktadır. Bu sonuca bağlı olarak, nispeten kalın olan TiO₂ tabakası üzerinde, ince bir gümüş

nanotane tabakası olduğu görülmektedir.

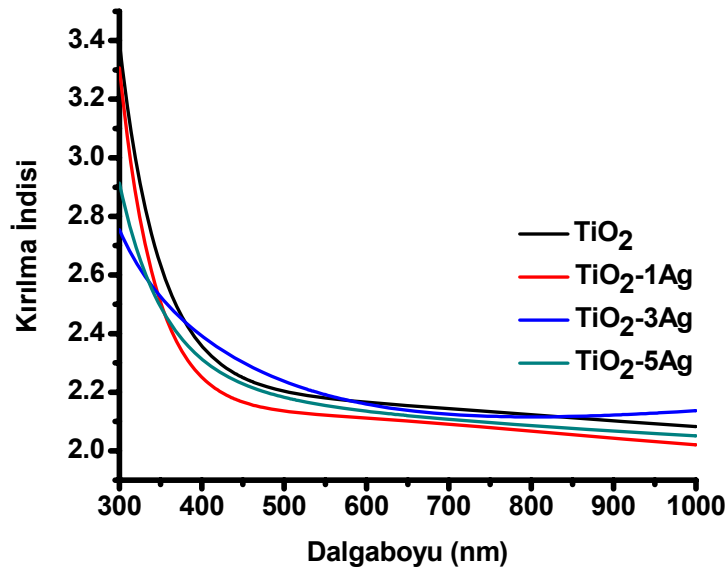


Şekil 4.13: SiO_2/SLG altlıklar üzerine kaplanan TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerin optik geçirgenlik spektrumları (a) 250–1000 nm (b) 200–2500 nm arasında.

Na iyonunun göçünü engellemek için, düzcam ile TiO_2 arasına kaplanan SiO_2 filminin, saf TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerin optik özelliklerine olan etkisini ortadan kaldırabilmek amacıyla bu filmler kuvars camlar üzerine kaplanmıştır.

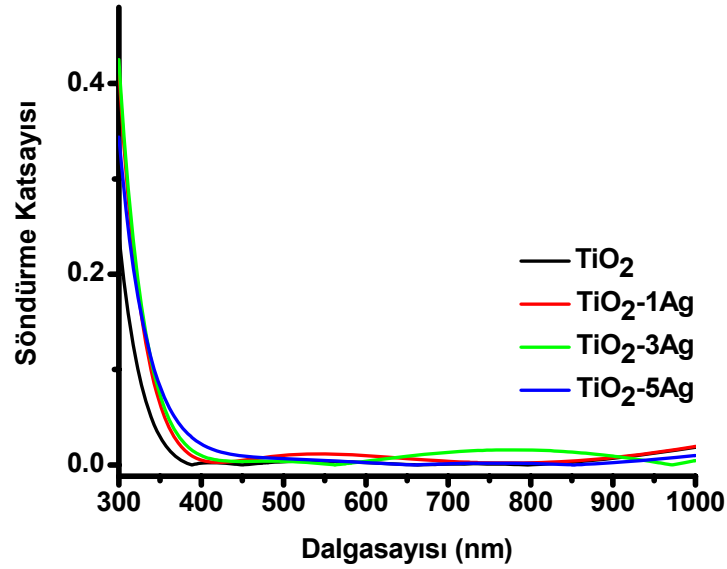
Kuvars cam üzerine kaplanan filmlerin, optik yansıma ve geçirgenlikleri, kırılma indisleri ve söndürme katsayılarının dalgaboyuna bağılılığı ve kaplama kalınlıkları NKD cihazı ile tespit edilmiştir.

Kuvars cam üzerine, sol-jel daldırma yöntemi kullanılarak yapılan saf ve Ag ile katkılandırılmış TiO_2 kaplamaların kırılma indislerinin dalgaboyuna bağılı olarak değişimi Şekil 4.14’ te gösterilmiştir. Filmlerin kaplama kalınlıkları ~92.1–96.4 nm arasında değişmektedir. Şekil 4.14 incelendiğinde, TiO_2 ’ in kırılma indisinin ağ %1 Ag ilavesiyle azaldığı görülmektedir. TiO_2 ’ in kırılma indisi ağ %3 Ag ilavesiyle tekrar artarken ağ %5 Ag ilavesiyle tekrar düşmüştür. Bu sonuçlara bağılı olarak, ağ %1 Ag ilavesiyle yapıdaki boşlukların arttığını, ağ %3 Ag ilavesiyle yapının tekrar sıkılaştığını ve ağ % 5 Ag ilavesiyle ise tekrar yapıdaki boşlukların arttığı söylenebilir. Ağırlıkça %1, 3 ve 5 Ag içeren filmlerin TEM görüntüleride bu sonuçları doğrulamaktadır (Şekil 4.12).



Şekil 4.14: Saf TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerin kırılma indislerinin dalgaboyuna bağılı olarak değişimi.

Şekil 4.15, TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerinin söndürme katsayılarının dalgaboyuna bağılı olarak değişimini göstermektedir. Şekil 4.15 incelendiğinde, UV bölgesinde Ag miktarının artmasıyla soğurmanın arttığı daha büyük dalgaboylarında ise değişmediği görülmüştür.



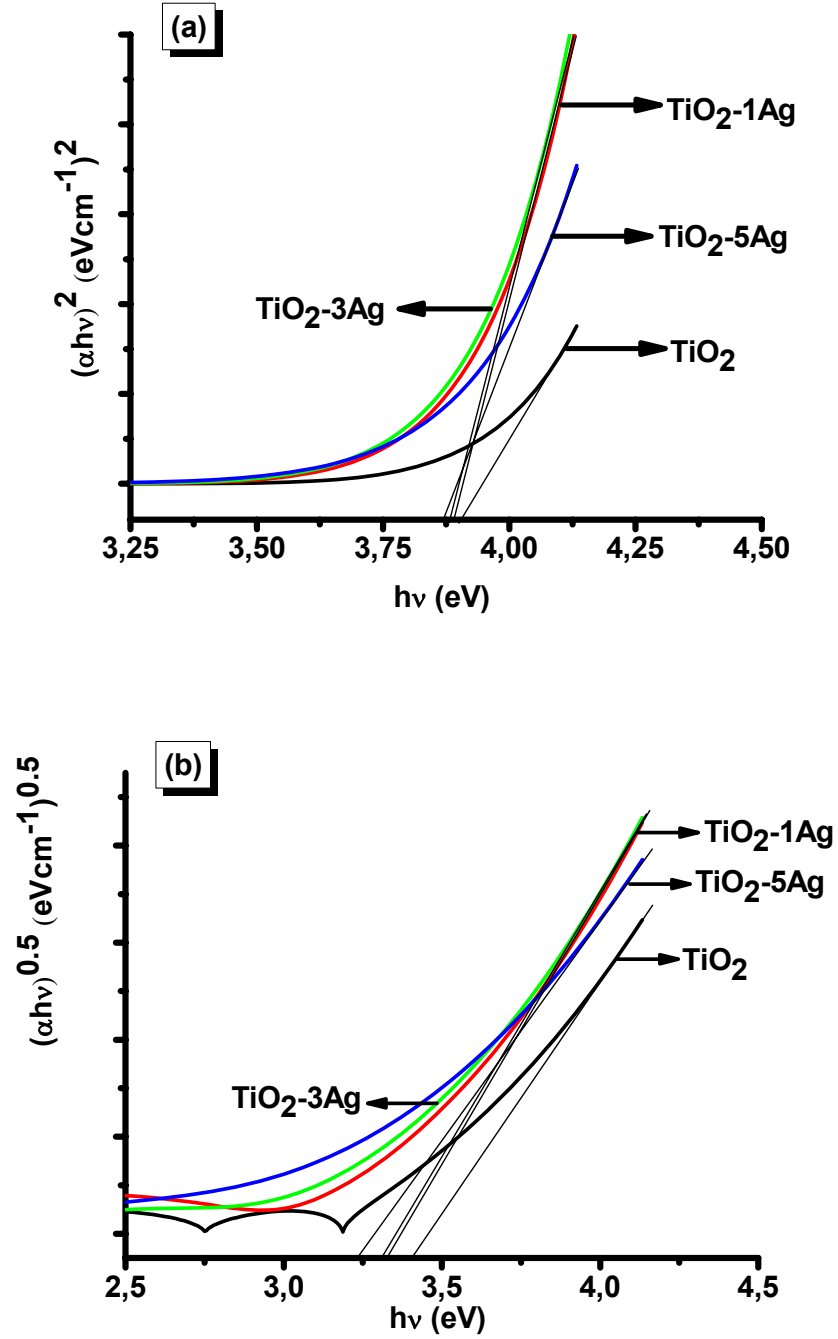
Şekil 4.15: Saf TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin söndürme katsayılarının dalgaboyuna bağlı olarak değişimi.

Literatürde, birçok araştırmacı, TiO₂' in doğrudan olmayan geçiş [115–121] yaptığını varsayarak yasak bant aralığını hesaplarırken, bazı araştırmacılar, hem doğrudan hemde doğrudan olmayan geçiş [122–124] yaptığını ileri sürerek her iki geçiş türü içinde yasak bant aralığını hesaplamışlardır. Bu çalışmada, TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerinin yasak bant aralıkları hem doğrudan hemde doğrudan olmayan geçişler için hesaplanmıştır. Soğurma katsayısı ile gelen foton enerjisi (hv) arasındaki ilişki (4.1) eşitliği ile ifade edilir.

$$(\alpha hv)^n = A (hv - E_g) \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte, A sabit E_g ise yasak bant enerjisi olarak ifade edilir. n ise doğrudan geçiş için 2 doğrudan olmayan geçiş için ise $\frac{1}{2}$ değerini almaktadır. $(\alpha hv)^2-hv$ ve $(\alpha hv)^{1/2}-hv$ eğrileri, doğrudan ve doğrudan olmayan geçişler için sırasıyla Şekil 4.16 (a) ve (b)' de gösterilmiş ve hesaplanan yasak bant aralığı değerleri ise Tablo 4.3' te verilmiştir. Tablo 4.3' te verilen değerler, eğrilerin lineer bölümlerinin enerji eksenine ekstrapole edilmesiyle bulunmuştur. Tablo 4.3' teki değerler incelendiğinde, doğrudan olmayan geçişler için, Ag konsantrasyonunun artması ile yasak bant aralığının azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, doğrudan olan

geçişler için elde edilen değerler hata sınırları içerisinde kaldığı için yasak bant aralığının azalıp azalmadığı konusunda tahmin yürütülememiştir. Literatürde, benzer sonuçlar, Ag-TiO₂ [125] and Au-TiO₂ [126] sistemleri içinde gözlenmiştir.



Şekil 4.16: Kuvars camlar üzerine kaplanan TiO₂ ve TiO₂-xAg filmler için (a) $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ ve (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ - $h\nu$ eğrileri.

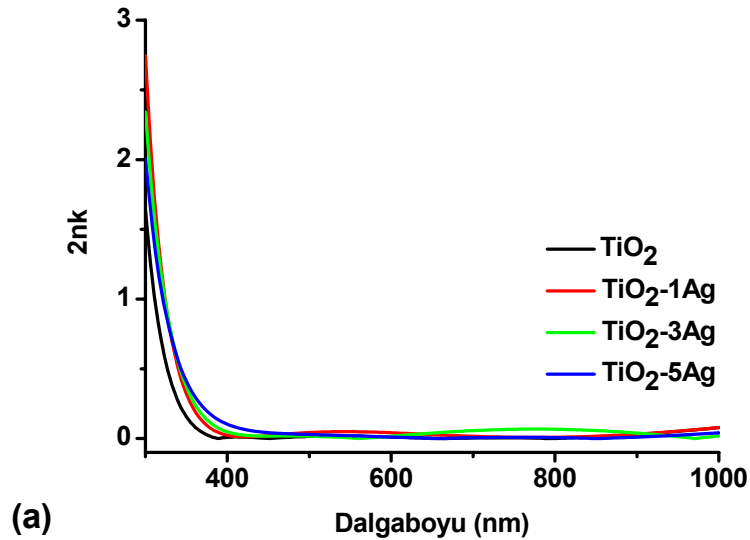
Tablo 4.3: TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin yasak bant aralık değerleri.

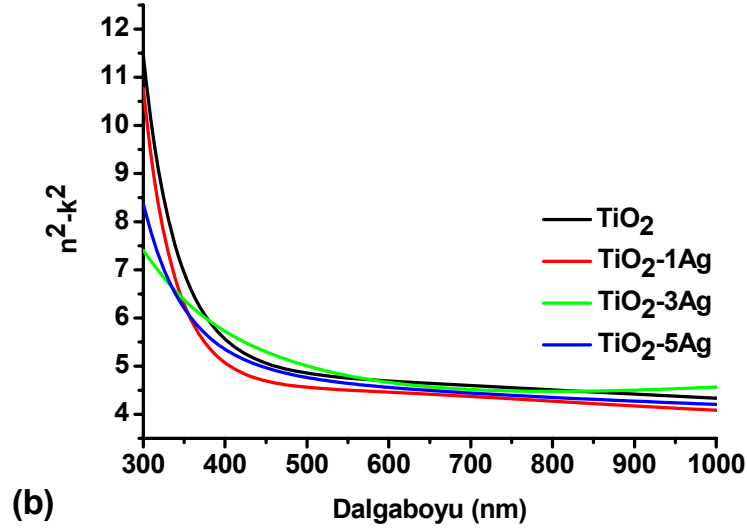
Ag konsantrasyonu (ağ%)	Doğrudan yasak bant aralığı (eV)	Doğrudan olmayan yasak bant aralığı (eV)
0	3.916 ± 0.130	3.453 ± 0.019
1	3.907 ± 0.124	3.417 ± 0.019
3	3.902 ± 0.121	3.399 ± 0.019
5	3.881 ± 0.109	3.313 ± 0.018

Filmlerin sanal (ϵ_i) ve reel (ϵ_r) dielektrik sabitleri (4.2) ve (4.3) eşitlikleri ile hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde n , kırılma indisi, k ise söndürme katsayısıdır. Sanal ve reel dielektrik sabitlerinin dalgaboyuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.17’ de gösterilmiştir. Şekil 4.17 (a)’ da, dielektrik sabitinin sanal kısmının soğurmayı takip ettiği gözlenmiştir. (4.3) Eşitliği incelendiğinde, dielektrik sabitinin reel kısmının hesaplanabilmesi için k katsayılarının karelerinin alındığı görülmektedir. k katsayılarının kareleri ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan, dielektrik sabitinin reel kısmının kırılma indisini takip ettiği görülmüştür (Şekil 4.17 b).

$$\epsilon_i = 2nk \quad (4.2)$$

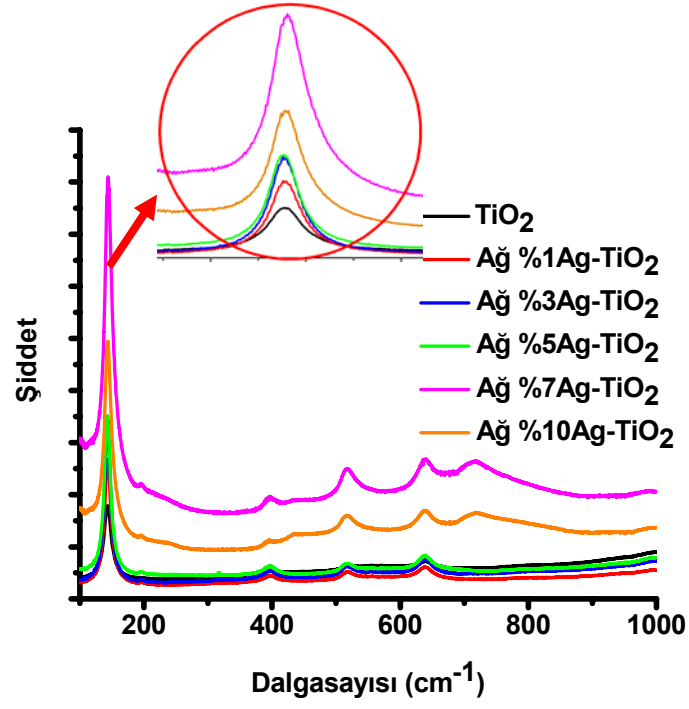
$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (4.3)$$

**Şekil 4.17:** Saf TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin (a) sanal ve (b) reel dielektrik sabitleri.



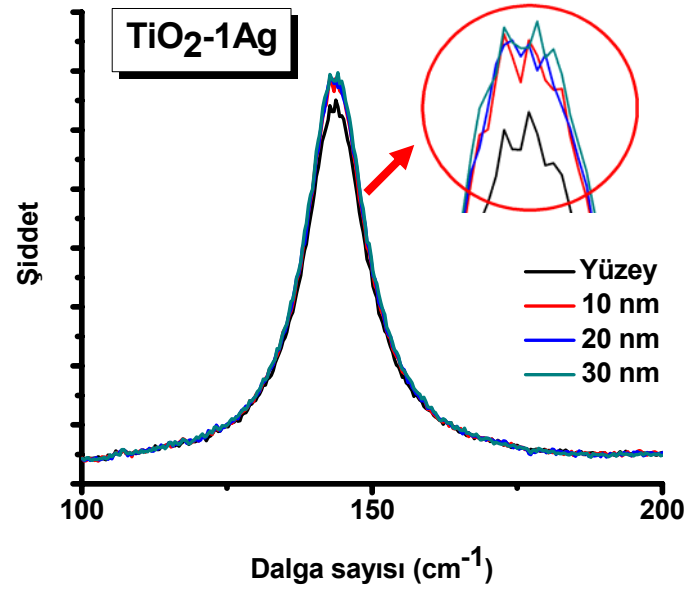
Şekil 4.17: devamı.

Grup faktör analizlerine bağlı olarak anataz fazı 6 tane Raman aktif moda sahiptir ($A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$). Anataz tek kristalinin Raman spektrumunu inceleyen Ohsaka [127] Raman aktif modların; 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}), 639 cm^{-1} (E_g) dalgasayılarında belirlediğini göstermiştir. Saf TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerin Raman spektrumları tüm kaplamaların faz yapılarının anataz olduğunu göstermiştir (Şekil 2.18). Şekil 2.18 incelendiğinde, Ag' ün etkisiyle, TiO_2 ' in tüm Raman piklerinin şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Piklerin şiddetlerindeki artış, Ag tanelerine bağlı olarak oluşan SERS (surface-enhanced-Raman-scattering) etkisinden kaynaklanmaktadır [128-132]. Ag- TiO_2 kompozit nanokristalleri üzerinde çalışan Liu ve arkadaşları [132], Ag' ün etkisiyle, TiO_2 ' in Raman piklerinin şiddetlerinde artış olduğunu kaydetmişlerdir. Rutil formunda Ag- TiO_2 hibrit nanotozlar üreten Liu ve arkadaşları [132], SERS etkisinin, küçük Ag tanesinin yüzeyinin yakınında oluşan güçlü lokal elektrik alandan kaynaklanabileceğini kaydetmişlerdir. Bu lokal elektrik alan gelen ve saçılan ışık, yüzey plasmon moduyla yakın rezonans (near resonant) yaptığı zaman önemli ölçüde artmaktadır. Şekil 4.18 incelendiğinde, Ag miktarının ağırlıkça %10'a çıkmasıyla, Raman sinyallerinin azaldığı görülmüştür. Teorik çalışmalar, TiO_2 tanelerinin, Ag tanesi ile yakın ilişkide olduğu zaman, Ag' ten güçlü lokal elektrik alan alabileceğini göstermiştir. $\text{TiO}_2\text{-10Ag}$ filminde, Ag miktarının çok fazla olması, TiO_2 taneleri ile Ag taneleri arasındaki temasın azalabilmiş olacağını akla getirmektedir. Bunun bir sonucu olarak, Raman sinyallerinde bir azalma olabileceği sonucuna varılmıştır.

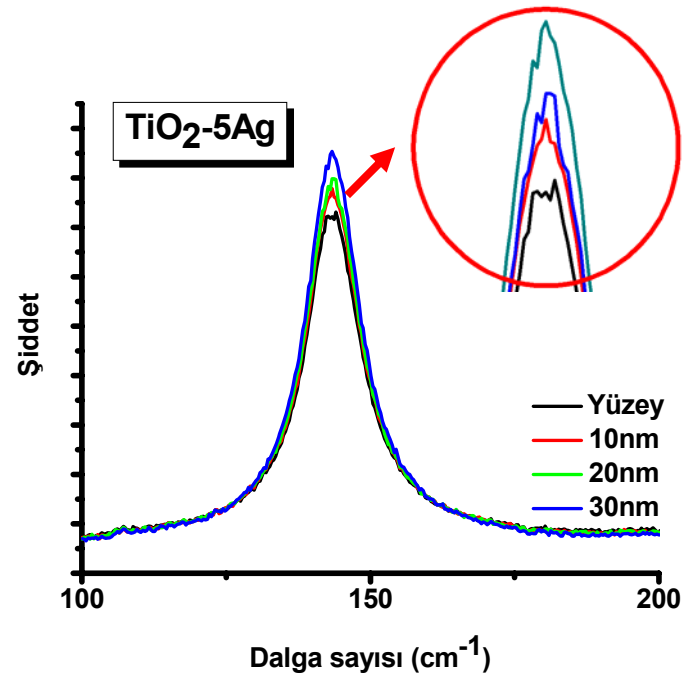
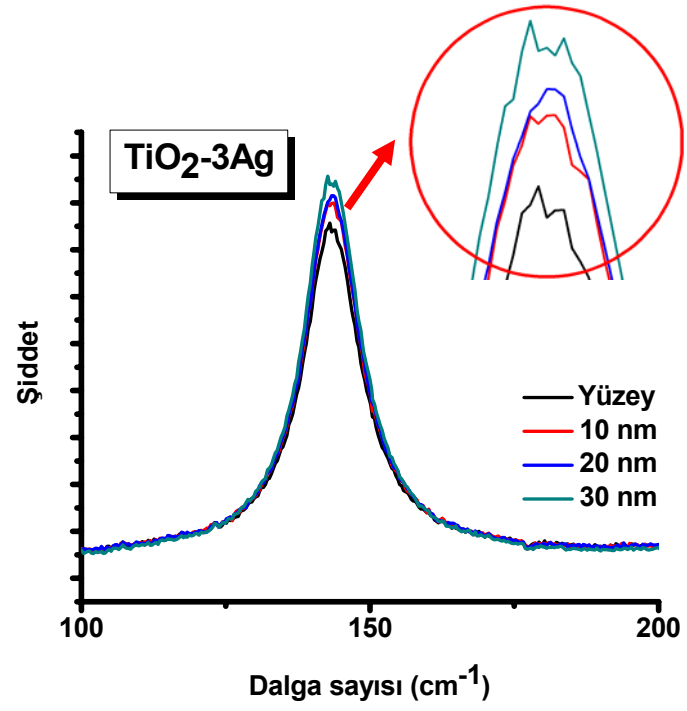


Şekil 4.18: Saf ve Ag ile katkılandırılmış TiO_2 filmlerin mikro-Raman spektrumları.

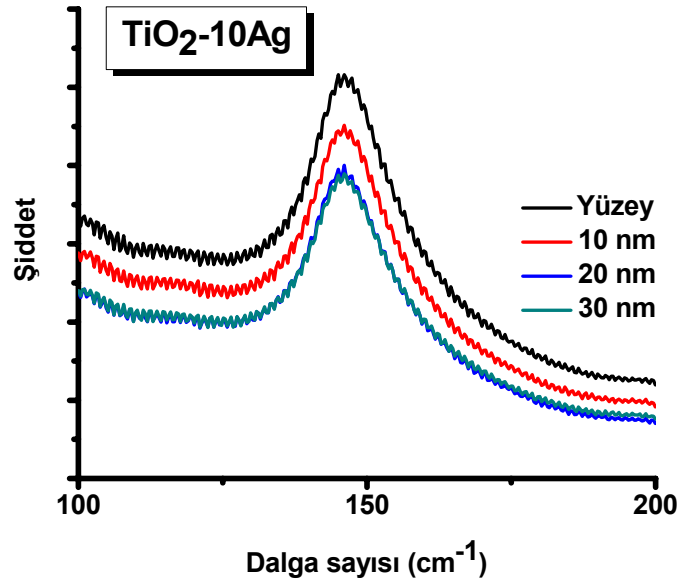
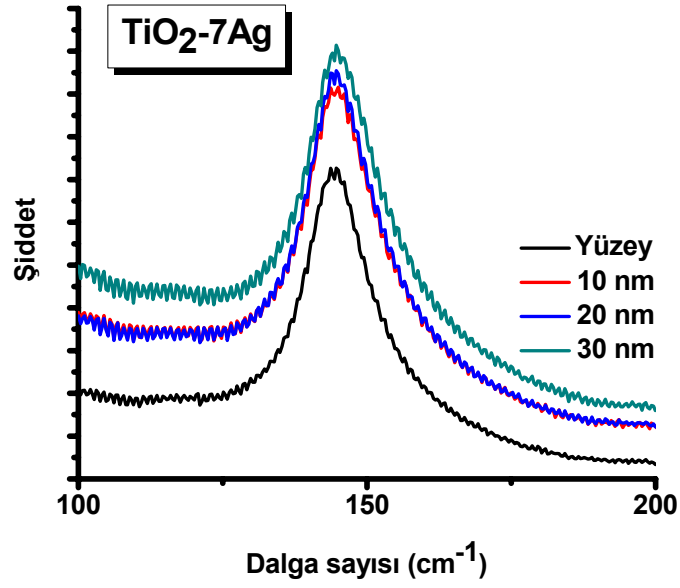
TiO_2 -xAg filmlerinin mikro-Raman ile alınan derinlik profil spektrumları Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Ag’ün Raman sinyallerini arttırdığı derinlik profilleriyle alınan sonuçlarda da açıkça görülmektedir.



Şekil 4.19: TiO_2 -xAg filmlerin mikro-Raman derinlik profilleri.



Şekil 4.19: devamı



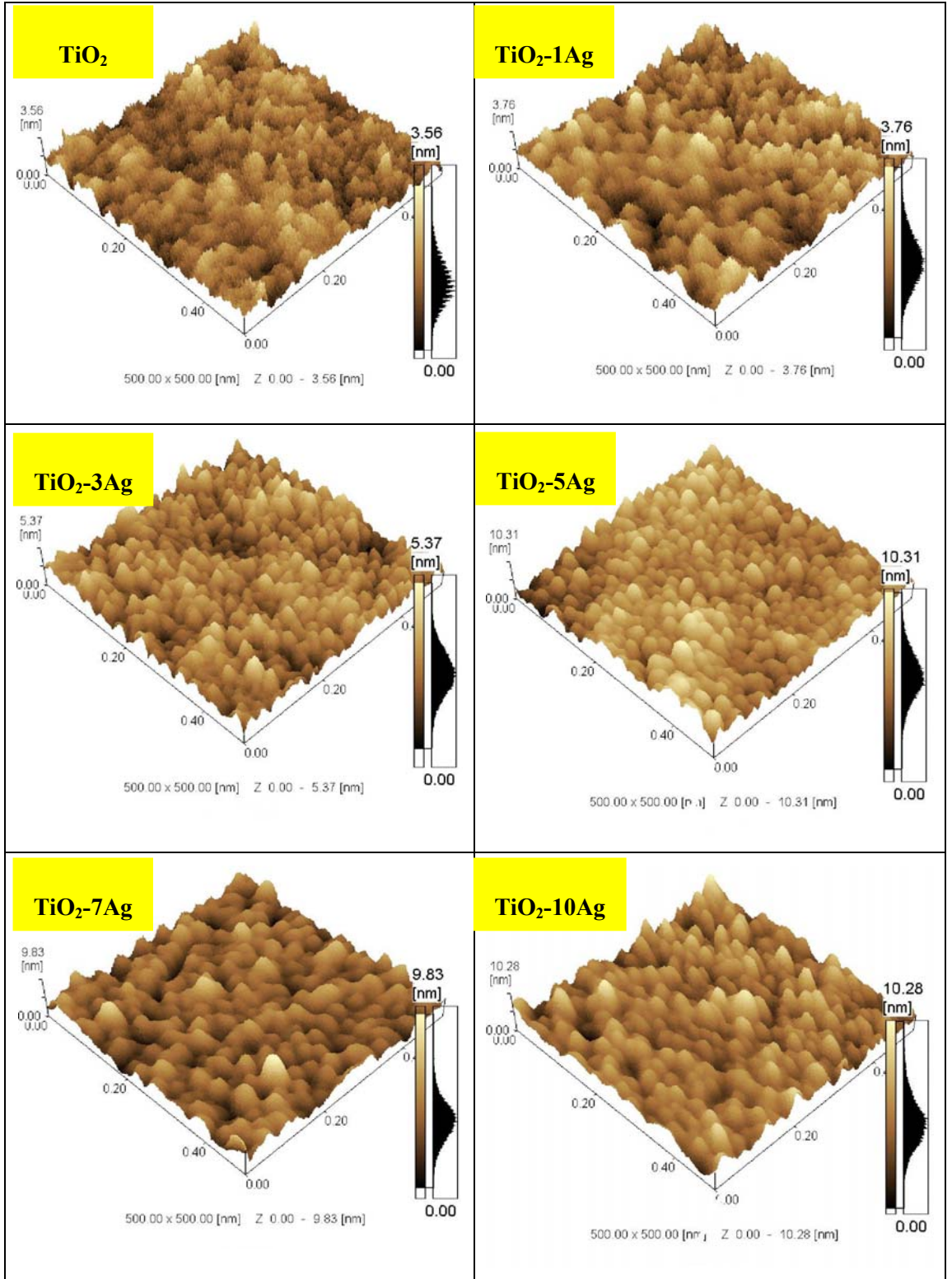
Şekil 4.19: devamı.

Yüzeyden alınan Raman sinyalleri ile kıyaslandığında, 10, 20 ve 30 nm derinlikten alınan Raman sinyallerinin daha şiddetli olduğu görülmektedir.

4.3.2. Ag Katkılı TiO_2 Filmlerin Yüzey Karakterizasyonu

TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.20' de gösterilmiştir. Filmlerin ortalama tane yarıçapı dağılım aralıkları, ortalama tane yarıçapları ve Rms (root mean square) pürüzlülük değerleri Tablo 4.4' te verilmiştir.

Şekil 4.20 incelendiğinde, TiO_2 ile $\text{TiO}_2\text{-1Ag}$ filmlerinin yüzey topografilerinin benzer olduğu görülmektedir.



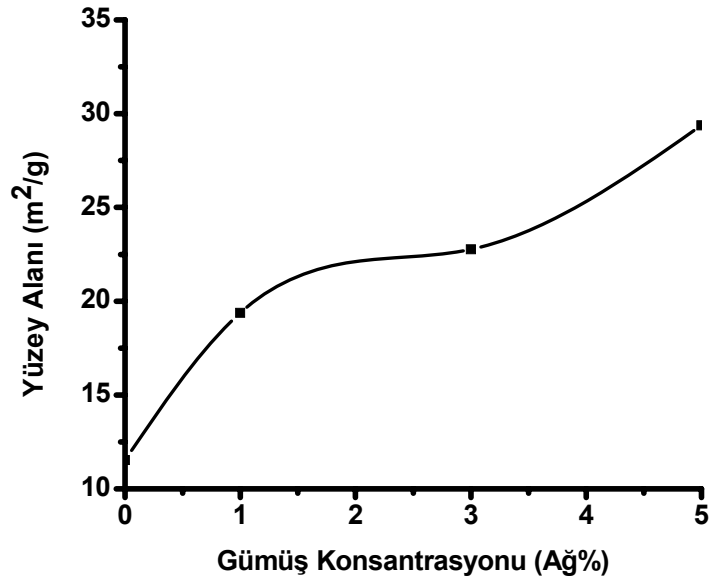
Şekil 4.20: Saf TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.

Tablo 4.4’ teki değerler incelendiğinde de ağırlıkça %1 Ag ilavesinin hem ortalama tane yarıçapında hemde Rms pürüzlölük değerinde önemli bir değişime yol açmadığı görölmektedir. Ag konsantrasyonu arttığında ortalama tane boyutlarının azaldığı yüzey pürüzlölüğünün ise arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, Ag konsantrasyonu ağırlıkça %7’ ye çıkartıldığında ortalama tane yarıçaplarının tekrar arttığı görölmüştür. XRD sonuçlarında da, düzlemlerarası mesafenin (d) Ag konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını bununla birlikte Ag miktarının ağırlıkça %7’ ye çıkartılması ile tekrar arttığı belirtilmişti. Literatürden [45], Ag’ ün belli bir konsantrasyona kadar tane boyutlarında bir azalmaya sebep olduğunu ancak Ag konsantrasyonu kritik bir değerin üzerine çıktığında ise tekrar tane büyümesine sebep olduğu ifade edilmişti. Tablo 4.4’ te ki değerler, tane boyutlarının, Ag konsantrasyonun artmasıyla önce azaldığını, Ag konsantrasyonunun daha da artmasıyla tekrar arttığını göstermektedir.

Tablo 4.4: TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin Rms pürüzlölük değerleri, ortalama yarıçapları ve ortalama yarıçap dağılımları.

Malzeme	Ortalama tane yarıçap dağılımı (nm)	Ortalama tane yarıçapı (nm)	Rms (nm)
TiO ₂	4-36	13.6381	0.492
TiO ₂ -1Ag	4-35	13.4729	0.565
TiO ₂ -3Ag	4-30	12.7043	0.731
TiO ₂ -5Ag	4-30	12.9753	1.384
TiO ₂ -7Ag	4-34	16.3548	1.211
TiO ₂ -10Ag	4-38	16.0257	1.349

Ag’ ün TiO₂’ in yüzey alanına etkilerini araştırabilmek amacıyla, kaplamalarla aynı sıcaklıkta ve aynı sürede (500°C’ de 1 saat) sinterlenen jeller kullanılmıştır. Ağ %1, 3 ve 5 Ag içeren TiO₂ esaslı tozların yüzey alanları BET analizi yöntemi ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.21’ de gösterilmiştir. Şekil 4.21 incelendiğinde, TiO₂’ in yüzey alanının 11.53 m²/g iken, TiO₂ içerisine ağırlıkça %5 Ag katkılандırıldığında yüzey alanının 29.38 m²/g’ a kadar yükseldiğı gözlenmektedir. BET analizleri, TiO₂’ in yüzey alanının Ag katkısının artması ile arttığını göstermiştir. AFM analizlerinde, Ag katkısının artması ile rms yüzey pürüzlölüğünün artması BET analizi sonuçlarını doğrulamaktadır.



Şekil 4.21: TiO₂ ve TiO₂-xAg tozlarının yüzey alanları.

Farklı konsantrasyonlarda Ag içeren TiO₂ esaslı filmlerin antibakteriyel özellikleri gün ışığında test edilmiştir. UV ışığına maruz bırakılan TiO₂ yüzeyinin yüksek hidrofilik özellik gösterdiği Wang [27] ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. TiO₂-xAg filmlerin bakteri testleri yapılırken UV ışığına tabi tutulmayan yüzeyler kullanıldığı için bu yüzeylerin su ile yaptıkları temas açıları ölçülmüştür.

AFM sonuçlarında, ağırlıkça %5 Ag miktarına kadar rms yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı ağırlıkça %5' ten daha yüksek konsantrasyonlarda ise önemli bir değişim göstermediği gözlenmişti. Yüzey pürüzlülüğünün temas açısına olan etkilerini inceleyebilmek amacıyla filmlerin su ile yaptıkları temas açıları ölçülmüş ve Şekil 4.22' de gösterilmiştir. Şekil 4.22 incelendiğinde, temas açısının, belli bir Ag konsantrasyonuna kadar azaldığı (ağırlıkça %5 Ag), konsantrasyonunun daha fazla artmasıyla ise temas açısının tekrar artmaya başladığı gözlenmiştir. Ağırlıkça %1 ve %3 Ag içeren filmlerin temas açılarının hemen hemen aynı olması, Ag konsantrasyonunun %3'e çıkartılmasıyla temas açısının azalmamış olması, TiO₂-3Ag filminin uzun süre işlem görmeden bekletilmiş olmasından kaynaklanmaktadır [133]. Diğer tüm filmlerin temas açıları sinterleme işleminden sonra ölçülmüştür.

Filmlerin yüzey pürüzlülüğü ile temas açıları arasındaki ilişki Wenzel [134] tarafından açıklanmıştır. Wenzel [134], düz bir katı yüzey üzerindeki

temas açısını tanımlayan Young eşitliğini modifiye ederek, pürüzlü bir yüzey üzerindeki temas açısını tanımlayan Wenzel eşitliğini geliştirmiştir. Wenzel eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$\cos \theta_w = r (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} = r \cos \theta_y \quad (4.4)$$

(4.4) Eşitliğinde;

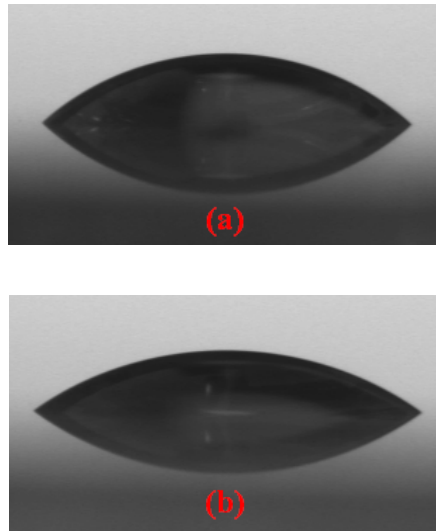
γ_{SV} , γ_{SL} ve γ_{LV} sırasıyla, katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar arayüzeylerinin, birim alandaki arayüzey serbest enerjileridir.

r = Pürüzlülük faktörü

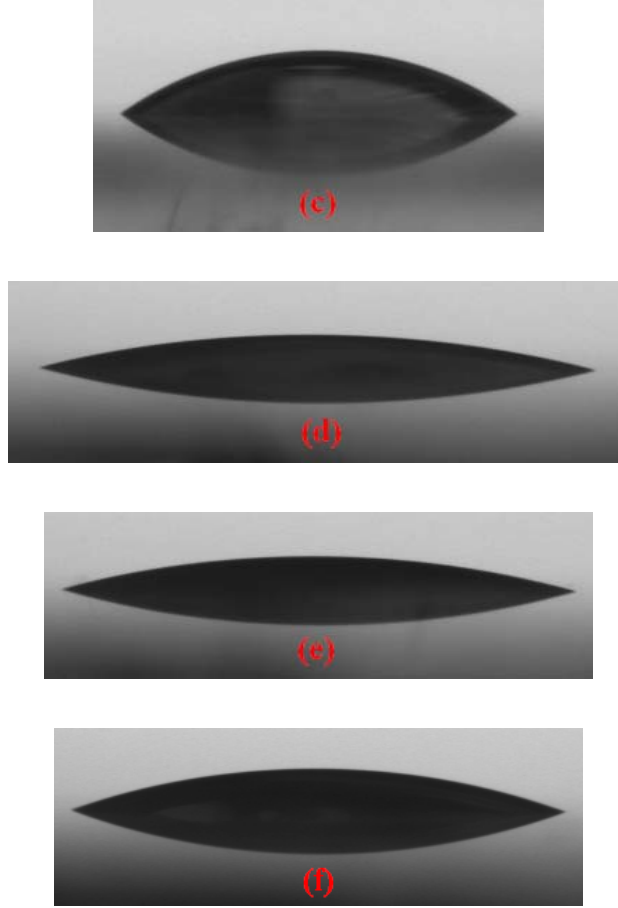
θ_w = Wenzel temas açısı

θ_y = Gerçek temas açısı

Pürüzlü bir alan, her zaman düz bir alandan daha büyük olacağı için r her zaman 1' den büyük olacaktır. Bir katı yüzey üzerindeki sıvının, gerçek temas açısı 90° den az ise yüzeyi pürüzlendirmek temas açısını azaltacak, 90° den fazla ise temas açısını arttıracaktır. Bu yaklaşıma bağlı olarak, Ag katkısıyla yüzey pürüzlülüğü artmış, artan yüzey pürüzlülüğü ile temas açısı azalmıştır.



Şekil 4.22: (a) TiO₂ (b) TiO₂-1Ag (c) TiO₂-3Ag (d) TiO₂-5Ag (e) TiO₂-7Ag ve (f) TiO₂-10Ag filmlerinin su ile yaptıkları temas açılarının görüntüleri.



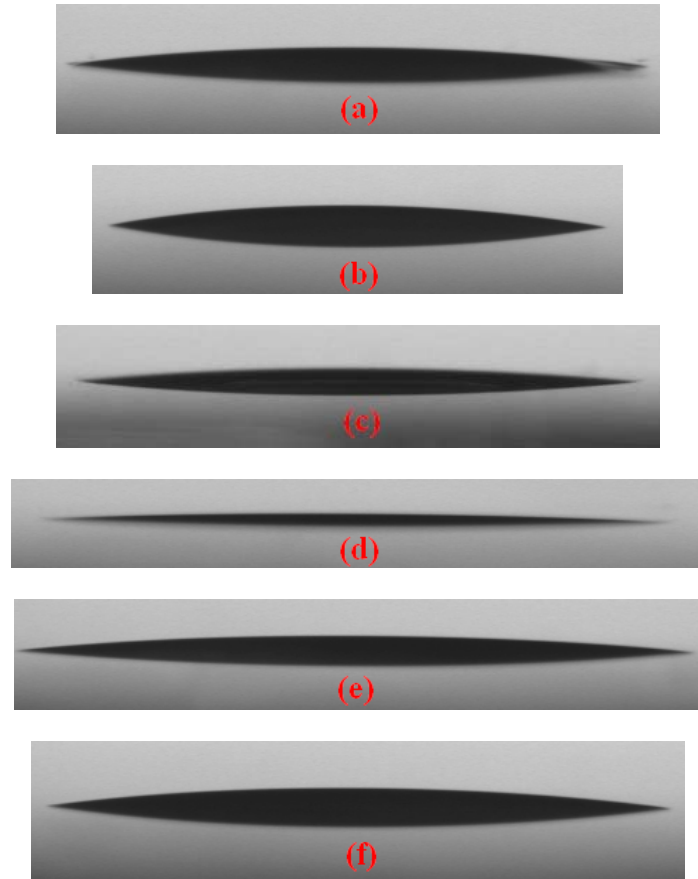
Şekil 4.22: devamı.

TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin hekzadekan ile yaptıkları temas açılarının görüntüleri Şekil 4.23' te gösterilmiştir. Kaplamaların hekzadekan ile yaptıkları temas açıları su ile kıyaslandığında çok daha düşük olup, su ile benzer davranış göstermiştir. Ağırlıkça %3, 5 ve 7 Ag içeren TiO₂ filmlerin temas açıları ölçülememiştir. Yüzey enerjisi, sadece TiO₂, TiO₂-1Ag ve TiO₂-10Ag için ölçülebilmıştır. Fowkes teorisi yaklaşımında, yüzeyin hem yağa hemde suya karşı olan afinitesi baz alınmaktadır. Şekil 4.23 incelendiğinde, hekzadekanın (yağın) TiO₂-3Ag, TiO₂-5Ag ve TiO₂-7Ag filmlerinin yüzeyinde neredeyse tamamen yayıldığı görülmektedir. Bunun sonucunda cam ile yaptıkları temas açıları ölçülememiş ve yüzey serbest enerjileri (YSE) hesaplanamamıştır.

Tablo 4.5' teki yüzey enerjisi değerleri incelendiğinde, temas açısının azalmasıyla yüzey enerjisinin arttığı görülmüştür.

Tablo 4.5: TiO₂ ve farklı konsantrasyonlarda Ag içeren TiO₂ kaplamaların ölçülen temas açısı değerleri.

Ag Konsantrasyonu (ağ %)	Temas Açısı (°) (Su ile)	Standart Sapma	Temas Açısı (°) (n-hekzan ile)	Standart Sapma	YSE (mN/m)
0	41.2	0.1	7.1	0.4	57.68
1	34.8	0.1	9.7	0.1	61.64
3	35.5	0.1	-	-	-
5	13.8	0.0	-	-	-
7	14.7	0.1	-	-	-
10	19.2	0.1	7.0	0.6	69.49



Şekil 4.23: (a) TiO₂ (b) TiO₂-1Ag (c) TiO₂-3Ag (d) TiO₂-5Ag (e) TiO₂-7Ag ve (f) TiO₂-10Ag filmlerinin hekzadekan ile yaptıkları temas açılarının görüntüleri.

4.3.3. Bakteri Testi Sonuçları

Gümüşün, antibakteriyel özelliği Teorik İnceleme bölümünde tartışılmış, TiO₂-xAg filmlerinin GD-OES analizlerinde, Ag' ün filmlerin yüzeylerine doğru göç ettiği

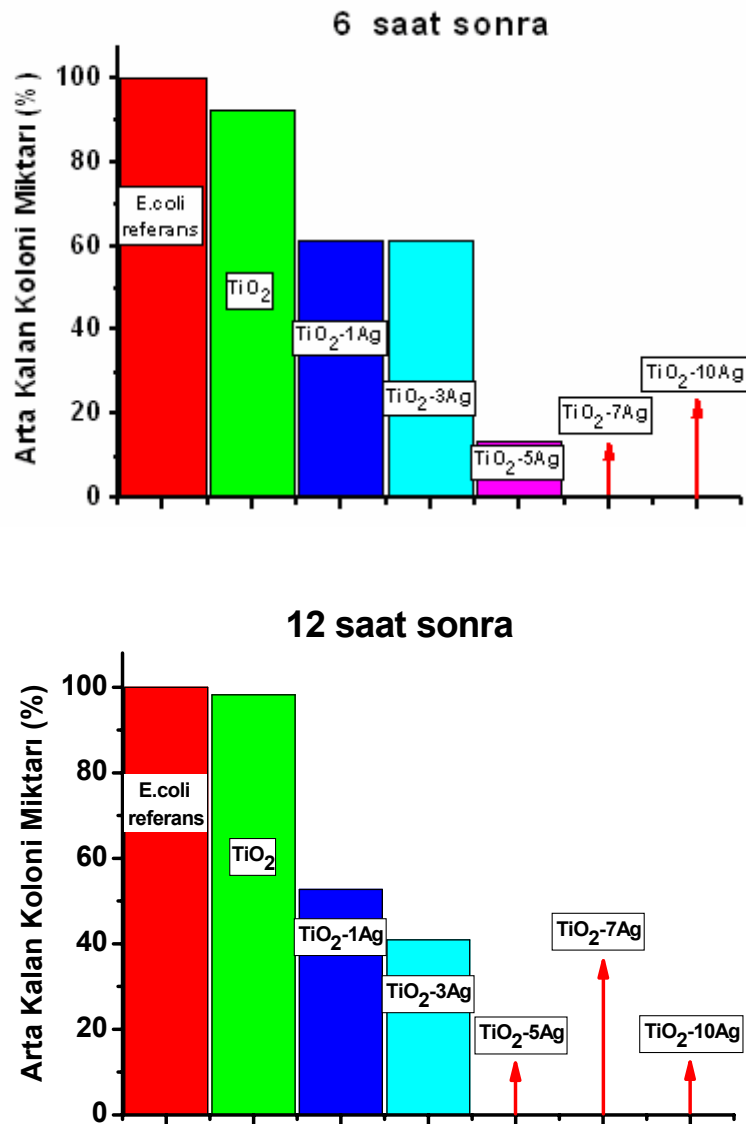
tespit edilmişti. Filmlerin bakteri testlerinde, Ag' ün, filmlerin yüzeylerine göç etmiş olması durumundan faydalanarak, sadece Ag' ün antibakteriyel etkisi üzerine odaklanılmıştır. Bundan dolayı filmlerin yüzeyleri UV ışığına tabi tutulmamıştır. Başka bir deyişle, bakteri testleri, yüzeyler UV ışığına maruz bırakılmadığı için, sadece UV ışığı ile aktive olabilen TiO₂' in antibakteriyel aktivitesi göz ardı edilerek gerçekleştirilmiştir.

Bakteri testlerinde, HB101 *Escherichia coli* (*E. coli*) bakteri hücreleri kullanılmıştır. Her bir filmin yüzeyine 10⁻⁵ oranında seyreltilmiş 1 ml bakteri süspansiyonu uygulandıktan sonra, filmler 12 saat oda sıcaklığında, %100 relatif nem ortamında bekletilmiştir. 6 ve 12 saatin sonunda her numune yüzeyinden 100 µl bakteri süspansiyonu alınmış ve katı besiyerine ekilmiştir. Katı besiyerleri 37°C' de gece boyunca bekletilmiştir. Sonrasında oluşan kolonilerin sayısı, hiç bir yüzeyle etkileşmeden ekilen bakterilerden oluşan kolonilerle karşılaştırılmış ve koloni miktarındaki azalma yüzdeleri hesaplanmıştır.

TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerinin bakteriyel aktiviteleri Şekil 4.24' te gösterilmiştir. Gerek 6 saat gerekse 12 saat sonunda, katılandırılmamış TiO₂ filminin yüzeyindeki *E. coli* sayısında dikkate değer bir azalma gözlenmemiştir. TiO₂-1Ag ve TiO₂-3Ag filmlerinin yüzeylerindeki *E. coli* miktarında ilk 6 saatin sonunda %63' lük eş bir azalma gözlenmiştir. Beklenenden farklı olan bu sonucun, kolonilerin oluşum koşullarının sabit tutulamamasından dolayı hesaba katılması gereken $\pm$ %10' luk deneysel hata payından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 12 saatin sonunda ağırlıkça %3 Ag içeren filmin ağırlıkça %1 Ag içeren filme oranla daha fazla bakteri öldürdüğü görülmüştür. Bu sonuç beklenen durumu karşılamakta ve önceki hatayı tolere etmektedir. 6 saatin sonunda TiO₂-5Ag filmi bakterilerin %87'sini öldürebilirken, 12 saatin sonunda filmin yüzeyine ekilen bakterilerin tümü ölmüştür. TiO₂-7Ag ve TiO₂-10Ag filmleri ise içerdikleri Ag miktarının fazla olması nedeniyle, ilk 6 saat sonunda ortamdaki tüm bakterileri öldürebilmiştir.

Deney sonuçları, filmlerin yüzeylerindeki Ag miktarının artması ile bakterilerin daha kısa sürede öldüklerini göstermiştir. Filmlerin antibakteriyel davranışlarındaki artışın iki sebepten kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bu sebeplerden bir tanesi, artan Ag miktarı ile yüzeyde bulunan Ag iyonlarının artmış olmasıdır. Bunun bir sonucu olarak, yüzeyde daha fazla gümüş iyonu ile etkileşen bakteriler, gümüşün

antibakteriyel özelliği sayesinde daha kısa sürede ölmüşlerdir. Diğer bir sebebin ise Ag katkısının artması ile yüzeylerin hidrofilik özelliğinin gelişmesi ve bu durumun E. coli süspansiyonları ile yüzeyin temas alanının artmasına imkân vermesi olabileceği düşünülmektedir. Gümüş miktarının artması ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve daha hidrofilik yüzeyler elde edildiği, daha önceden yapılan AFM analizleri ve temas açısı ölçümleri ile doğrulanmıştır. Bakterilerle film arasındaki temas yüzeyinin artışı sayesinde, bakterilerin aynı anda daha fazla gümüş iyonu ile etkileşmeleri sağlanmış olmasından dolayı, daha kısa sürede daha çok bakterinin ölümünün gerçekleşmiş olması kuvvetle muhtemeldir.



Şekil 4.24: TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerinin görünür ışıktaki antibakteriyel aktivitelerinin gümüş içeriğine bağlı olarak değişimi.

4.4. Tungsten Katkısının TiO_2 ' in Özelliklerine Olan Etkilerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Karakterizasyon Çalışmaları

4.4.1. Tungsten Katkılı TiO_2 Filmlerin Yapısal Karakterizasyonları

Enerji stoklayarak karanlıkta bile antibakteriyel özellik gösterebilen filmlerin üretilmesi için TiO_2 çözeltisi farklı konsantrasyonlarda tungsten (W) ile katkılanmıştır. W, TiO_2 ' in ağırlıkça %1, 3 ve 5' i olacak şekilde TiO_2 çözeltisi içerisine ilave edilmiştir.

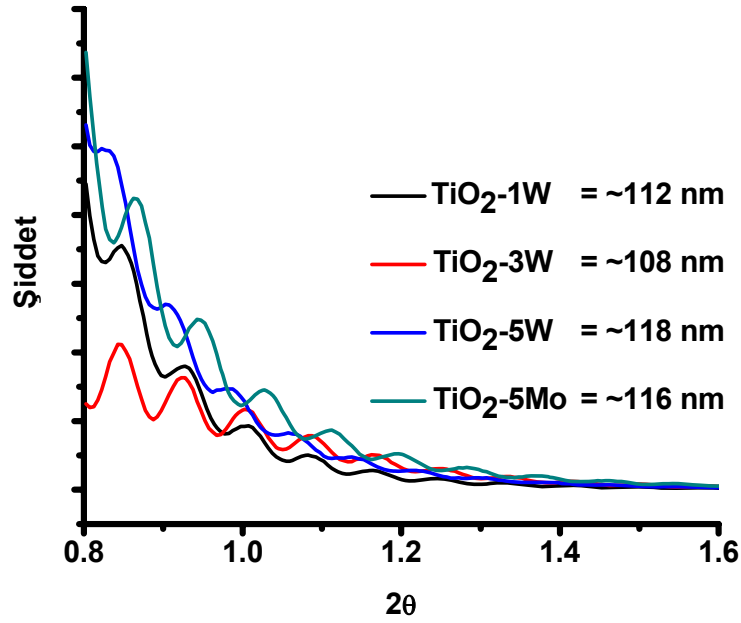
Filmlerin içerdikleri W miktarları ICP yöntemi ile belirlenmiştir. Analizler jeller üzerinden yapılmıştır; bu amaçla, öncelikle, TiO_2 ve farklı konsantrasyonlarda W içeren TiO_2 esaslı çözeltiler etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemi ile elde edilen jeller, filmlerle aynı sıcaklık ve sürede (500°C ' de 1 saat) sinterlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda W katkılanmış TiO_2 esaslı tozlardaki W miktarını tayin edebilmek için ICP yöntemine uygun olarak çözelti hazırlama işlemi yapılmıştır. ICP yöntemiyle ölçülen W miktarları Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6: ICP analiz sonuçları.

Numune adı	W içeriği (ağ%)
TiO_2 -1W	0.81 ± 0.01
TiO_2 -3W	2.29 ± 0.02
TiO_2 -5W	3.81 ± 0.05

Literatürde [57], MoO_3 - TiO_2 bileşiklerinin de WO_3 - TiO_2 fotokatalistleri gibi enerji stoklayabilme kabiliyetine sahip olduğu belirtilmiştir. Ancak bu malzemelerin antibakteriyel özellikleri test edilmemiştir. Bu tür filmlerin antibakteriyel özelliğini test edebilmek amacıyla, TiO_2 ' in ağırlıkça %5' i kadar molibden (Mo) içeren bir kaplama da yapılmıştır.

Farklı konsantrasyonlarda W içeren TiO_2 filmleri (TiO_2 -xW) ve ağırlıkça %5 Mo içeren TiO_2 filmi (TiO_2 -5Mo) tek bir çekme hızıyla (5 mm/s), SiO_2 /düzcamlar üzerine, daldırma yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Filmler, 500°C ' de 1 saat süreyle sinterlenmiştir. XRR tekniği ile kaplama kalınlıkları ölçülen filmlerin kaplama kalınlıklarının ~112–118 arasında değiştiği görülmüştür (Şekil 4.25).



Şekil 4.25: SiO₂/düzcam üzerine, 5 mm/s çekme hızı kullanılarak, sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan TiO₂-xW ve TiO₂-5Mo filmlerin x-ışınları yansıması paternleri.

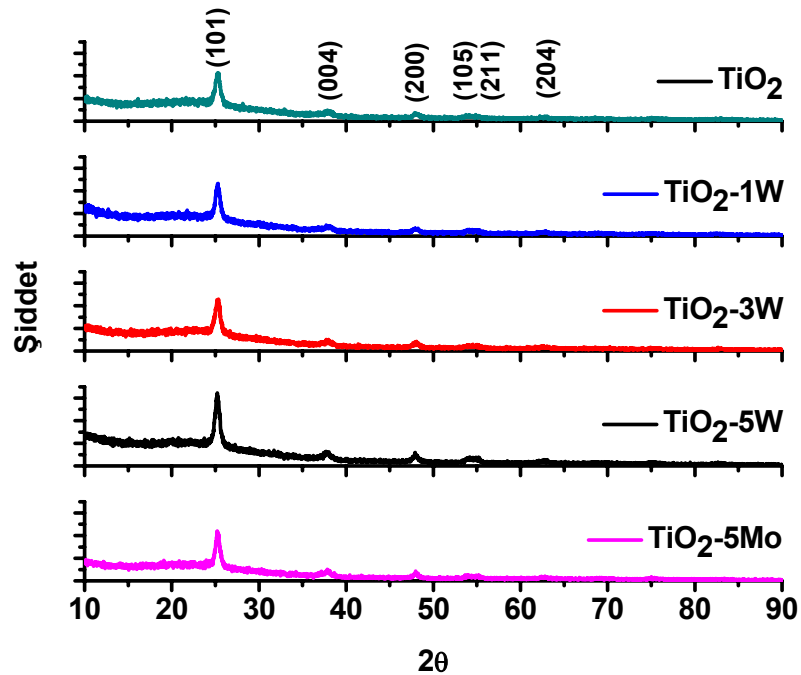
SiO₂/düzcam altlıklar üzerine yapılan TiO₂-xW ve TiO₂-5Mo filmlerinin x-ışınları difraksiyon paternleri, filmlerin faz yapılarının anataz olduğunu göstermiştir (Şekil 4.26). Farklı konsantrasyonlarda W içeren TiO₂ esaslı filmlerin XRD paternlerinde, WO₃ fazı ile ilişkili herhangi bir pike raslanmamıştır. TiO₂-5Mo filminin XRD paterninde de karakteristik MoO₃ piki bulunamamıştır. W ya da Mo' nin, TiO₂' in, düzlemlerarası mesafesinde (d) bir değişikliğe sebep olup olmadığını inceleyebilmek amacıyla, (101) anataz pikinin bulunduğu bölge ($2\theta = 24-27^\circ$) 0.005°/s tarama hızıyla çekilmiştir. Filmlerin düzlemlerarası mesafeleri (d) Bragg eşitliği ile hesaplanmıştır. TiO₂-xW filmleri için hesaplanan d değerleri Tablo 4.7' de verilmiştir. Tablo 4.7' de verilen d değerleri incelendiğinde, W dopantının TiO₂ içerisine katkılандırılmasıyla, d değerlerinde bir değişim olmadığı görülmektedir. TiO₂-5Mo filminin d değeri 3.5229 Å olarak hesaplanmıştır. Ağ %5 Mo katkısının da, TiO₂' in d değerinde bir değişiklik yaratmadığı açıkça görülmektedir.

Rampaul ve arkadaşları [135], WO₃/TiO₂ (ağ %2, 6 ve 20) karışık oksit esaslı kaplamaların XRD paternlerinde tüm filmlerin anataz faz yapısında olduğunu, artan W miktarı ile anataz pikinin pozisyonunun değişmediğini belirtmişlerdir. Bu sonuca bağlı olarak W' nin anataz fazı içerisine giremediğini öne sürmüşlerdir. Bununla

birlikte %20 WO_3/TiO_2 filminin XRD paterninde ortorombik WO_3 piklerine rasladıklarını kaydetmişlerdir.

Li ve arkadaşları [136], 700° de sinterledikleri saf TiO_2 ' in faz yapısının rutil ve anataz fazlarından oluştuğunu, sisteme W girdiğinde ise faz yapısının tamamen anataza dönüştüğünü belirtmişlerdir. Buna ek olarak, TiO_2 içerisine dop edilen W' nin molar konsantrasyonunu %5' e çıkardıklarında, faz yapısının yine anataz olduğunu ancak $2\theta = 20.45$ ve 22.83° pozisyonlarında $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ fazına ait iki adet ekstra pikin oluştuğunu kaydetmişlerdir.

Yang ve arkadaşları [137], 400°C ' de 12 saat sinterledikleri WO_3/TiO_2 (ağ %10 ve %20) nanokompozitlerinin tüm piklerinin anataz fazını işaret ettiğini, kristalin WO_3 pikine raslamadıklarını kaydetmişlerdir. Bu durumu, amorf tungsten oksitin, TiO_2 yüzeyini kapladığını ileri sürerek açıklamaya çalışmışlar ve bu sonucu başka bir çalışma ile desteklemişlerdir. Aynı çalışma içerisinde, W miktarını ağırlıkça %40' a çıkardıklarında ise anataz ve WO_3 fazlarını bir arada gözlemlemişlerdir.



Şekil 4.26: $\text{SiO}_2/\text{düzcam}$ üzerine, 5 mm/s çekme hızı kullanılarak, sol-jel daldırma yöntemiyle kaplanan saf TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-xW}$, $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerin XRD paternleri.

Chary ve arkadaşları [138], TiO_2 içerisine farklı konsantrasyonlarda Mo katkılандırmışlar ve düşük Mo konsantrasyonlarında karakteristik MoO_3 pikine raslamadıklarını kaydetmişlerdir. Düşük Mo konsantrasyonlarında MoO_3 pikine raslanamamasının sebebinin, MoO_3 fazının, TiO_2 ' in yüzeyinde, oldukça disperse olmuş durumda ya da amorf yapıda olmasından kaynaklanabileceğini öne sürmüşlerdir.

Elder ve arkadaşları [139], farklı konsantrasyonlarda Mo içeren $\text{TiO}_2-(\text{MoO}_3)_x$ çekirdek-kabuk (core-shell) malzemeler üretmişler ve yaptıkları XRD analizlerinde faz yapısının anataz olduğunu tespit etmişlerdir. Anataz pikinin genişlemesine dayanarak, TiO_2 ' in nanokristalin olduğunu, MoO_3 kabuğunun kalınlığının artması ile kristal boyutlarının azaldığını kaydetmişlerdir.

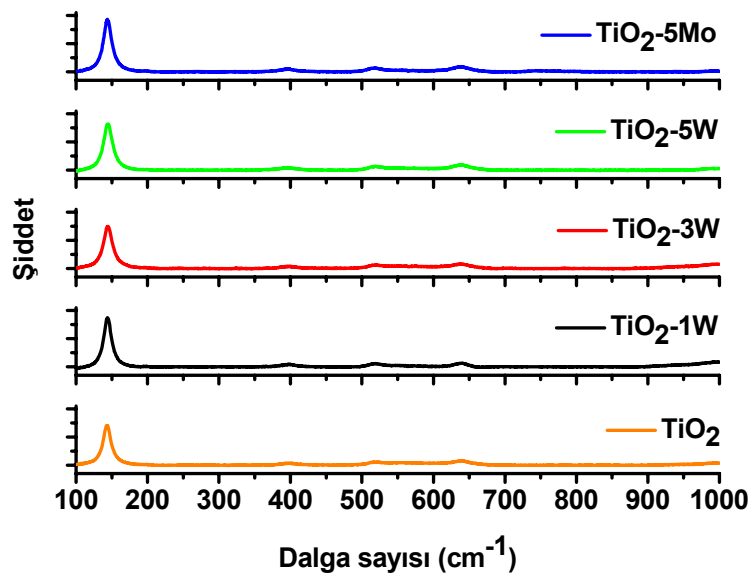
Tablo 4.7: Farklı konsantrasyonlarda W içeren TiO_2 filmlerin d değerleri.

TiO_2 içerisindeki W konsantrasyonu (Ağ %)	2 θ (derece)	d Değeri (Å)
0	25.2675	3.5218
1	25.2670	3.5219
3	25.2630	3.5225
5	25.2540	3.5237

$\text{TiO}_2\text{-xW}$ ve $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerinin Raman spektrumları, 144, 197, 399, 513, 519, 639 cm^{-1} ' de anataz fazına karşılık gelen piklerin oluştuğunu göstermektedir. Bu piklerin dışında başka bir faza ait pike raslanmamıştır (Şekil 4.27). Rampaul ve arkadaşları [135], yüksek miktarda W katkılандırdıkları TiO_2 filminin (%20 WO_3/TiO_2) XRD spektrumunda, şiddetleri çok düşük olmakla birlikte ortorombik WO_3 fazına ait 2 adet ekstra pike raslamışlardır. Bununla birlikte, aynı kaplamanın Raman spektrumunda, ortorombik WO_3 ile ilişkili bir pike raslamadıklarını belirtmişlerdir. TiO_2 , etkin Raman saçılmaları gösterdiği için, WO_3 ' in çok daha zayıf olan Raman saçılmalarının geri planda kaybolmuş olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Şekil 4.27 incelendiğinde, değişen W konsantrasyonu ile anatazin 144 cm^{-1} bandında, sağa doğru çok az bir kayma ve pikte bir genişleme meydana geldiği, bununla birlikte, diğer bandların pozisyonlarında ise bir değişiklik meydana gelmediği görülmüştür. Fernandez-Garcia ve arkadaşları [140], ürettikleri W-Ti karışık metal oksitlerin Raman analizlerinde, atomik W içeriği $\geq 11\%$ in üzerinde olduğu zaman, 970 cm^{-1} de WO_3 hidratları gibi çift bağ karakterine sahip W=O

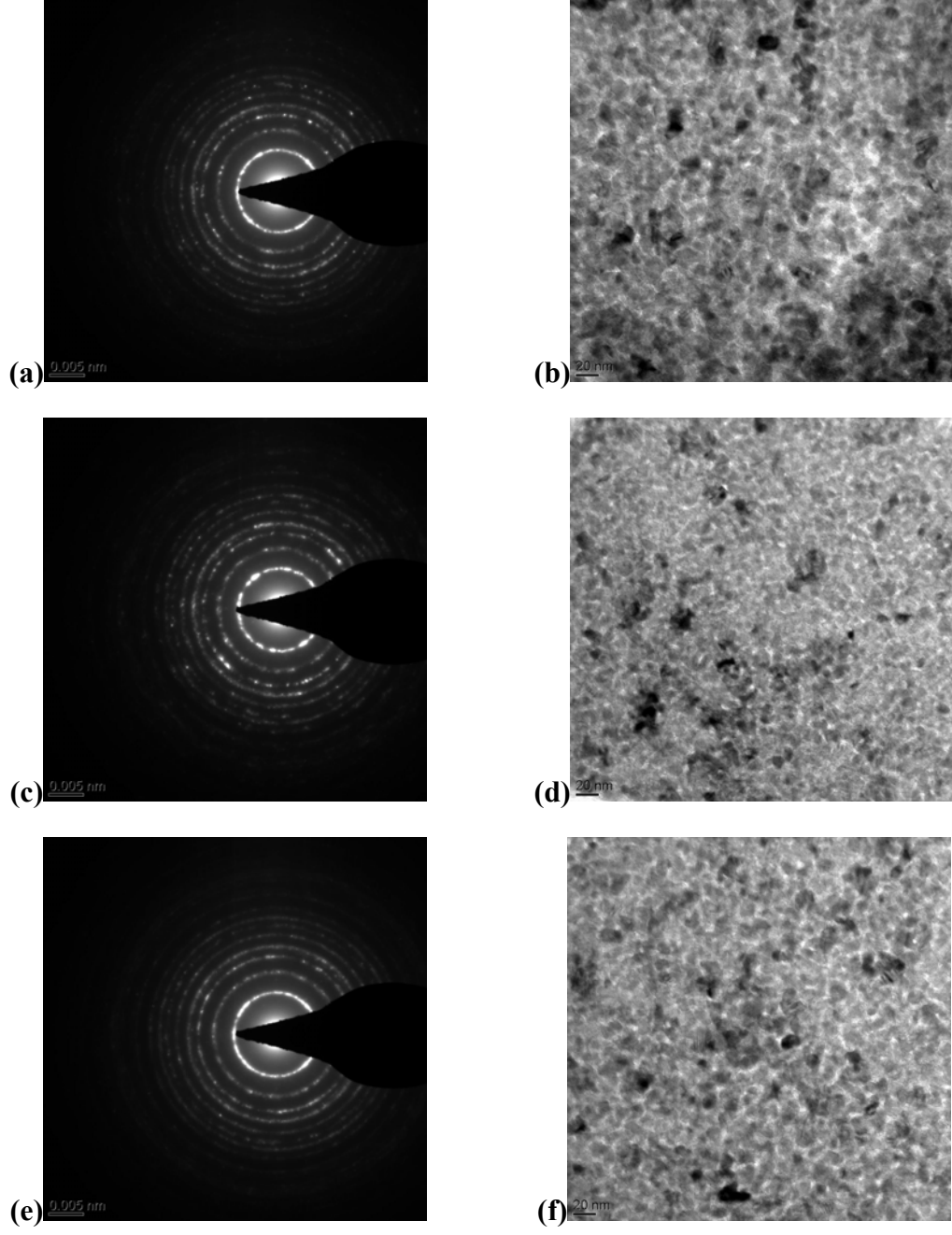
bağlarının bulunduğu bölgede bir pik gözlemlediklerini kaydetmişlerdir. W katkılı ve katkısız metal oksitlerin Raman spektrumlarındaki temel farkın, anatazın 144 cm^{-1} de bulunan pikinin pozisyonu ve genişlemesi ile ilişkili olduğunu, W katkılandırma seviyesinin değişimi ile diğer anatazla ilişkili bantların frekanslarında önemli bir değişime raslamadıklarını belirtmişlerdir. Oksit sistemlerinde, pik pozisyonunda ve genişliğinde bir arada ortaya çıkan farklılıkların, yapısal etkilerden çok (örneğin, latis daralması/genişlemesi ile ilişkili) fonon yakalanması (phonon confinement) ile ilişkili olduğunu kaydetmişlerdir.



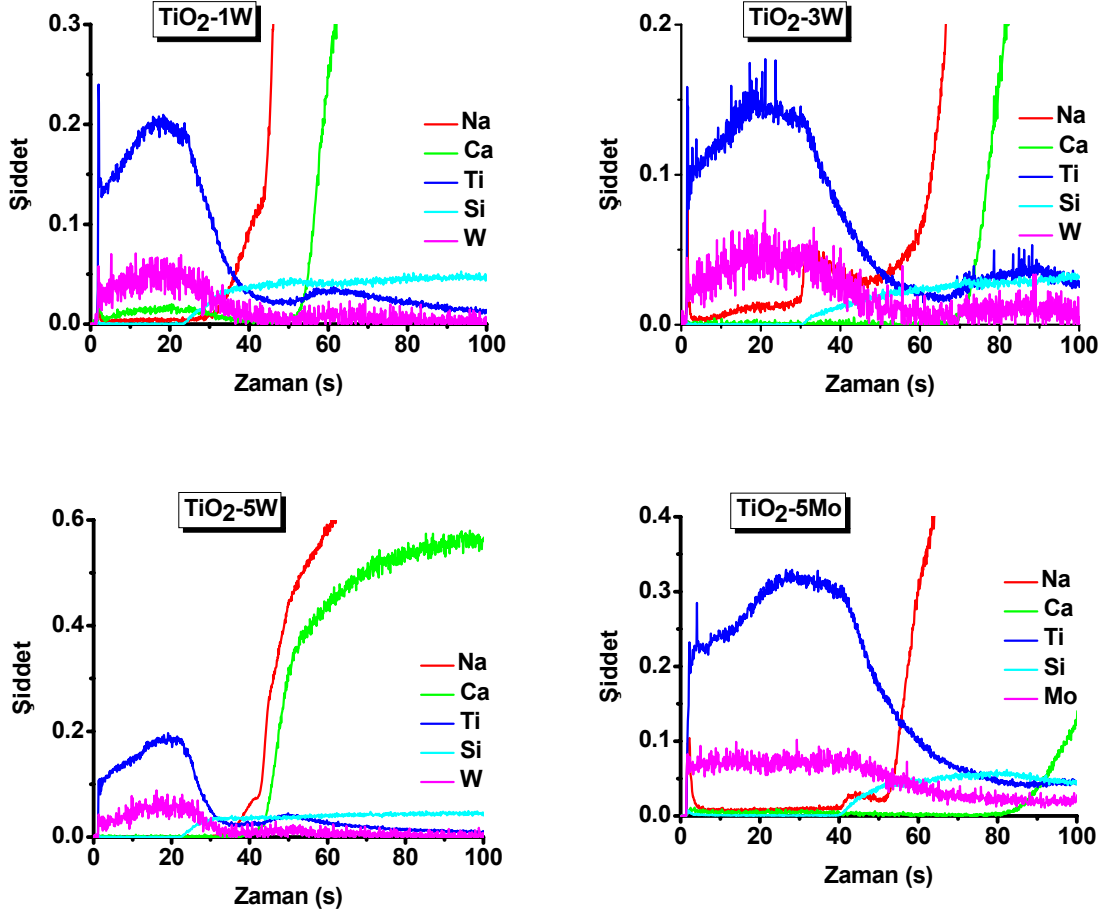
Şekil 4.27: $\text{TiO}_2\text{-xW}$ ve $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerin mikro-Raman spektrumları.

Camın yüzeyinden zımparalama yöntemi ile kaldırılan $\text{TiO}_2\text{-xW}$ filmlerin TEM analizlerinde, anataz fazı dışında başka bir faza raslanmamıştır. W' nin varlığı, EDX yöntemi ile saptanmıştır. Bu sonuca bağlı olarak, W' nin TiO_2 tabakası içerisinde yer aldığı, muhtemelen amorf yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Anataz tane boyutları 5-10 nm arasında değişmektedir (Şekil 4.28).

Şekil 4.29' da farklı konsantrasyonlarda W katkılandırılmış TiO_2 filmlerin GD-OES derinlik profilleri gösterilmiştir. GD-OES derinlik profilleri incelendiğinde, hem W' nin hem de Mo' nin, TiO_2 filmi boyunca yer aldığı görülmektedir.



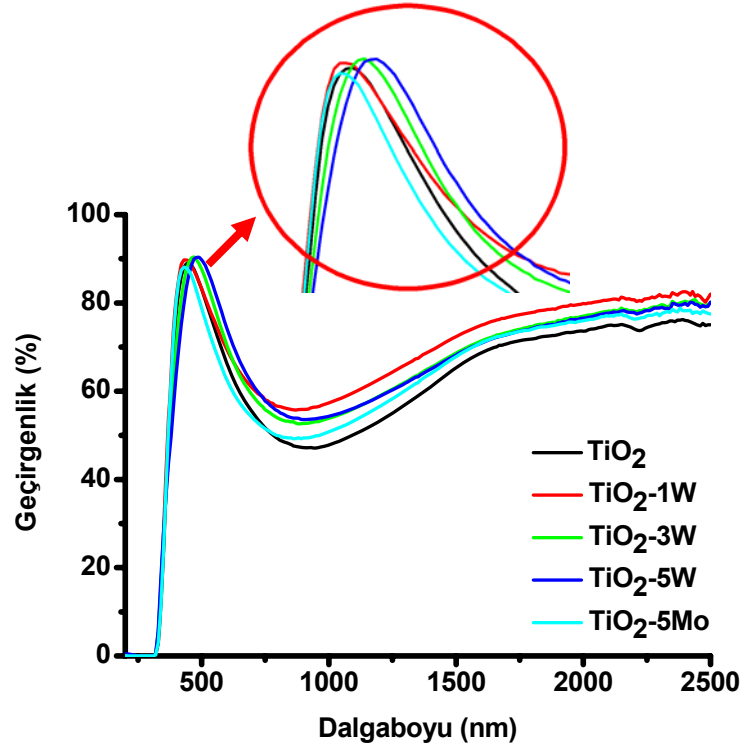
Şekil 4.28: Filmlerin TEM analizleri (a) TiO_2 -1W (c) TiO_2 -3W (e) TiO_2 -5W filmlerinin elektron difraksiyon paternleri. (b) TiO_2 -1W (d) TiO_2 - 3W (f) TiO_2 -5W filmlerinin aydınlık alan görüntüleri.



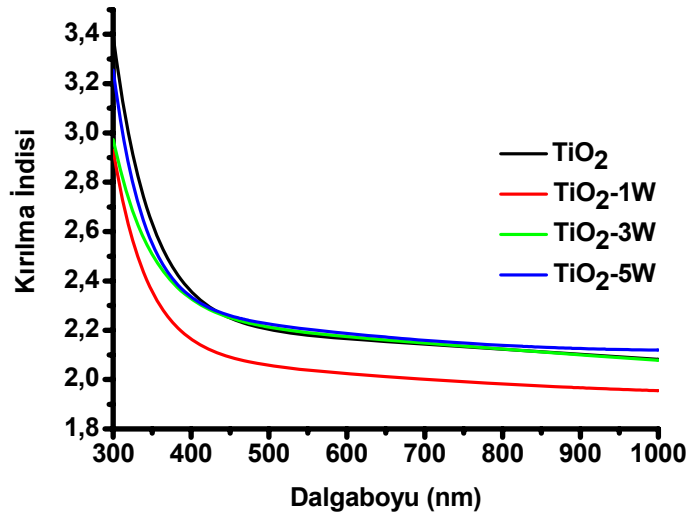
Şekil 4.29: SiO₂/SLG altlıklar üzerine kaplanan W veya Mo katkılandırılmış TiO₂ filmlerin GD-OES derinlik profilleri.

SiO₂/düzcam altlıklar üzerine, sol-jel daldırma yöntemi ile kaplanan TiO₂-xW ve TiO₂-5Mo filmlerin optik geçirgenlik spektrumları Şekil 4.30’ da gösterilmiştir. W içeriğinin artmasıyla spektrumların daha yüksek dalgalıboylarına doğru kaydığı gözlenmiştir. TiO₂-5Mo filmi ise TiO₂ ile hemen hemen aynı davranışı göstermiştir.

Kuvars cam üzerine, sol-jel daldırma yöntemi ile kaplanan filmlerin kırılma indisleri, söndürme katsayıları ve kaplama kalınlıkları NKD cihazı ile tespit edilmiştir. Saf TiO₂ ve W ile katkılandırılmış TiO₂ filmlerin kırılma indislerinin dalgalıboyluna bağılı olarak değişimi Şekil 4.31’ de gösterilmiştir. Şekil 4.31 incelendiğinde, ağırlıkça %1 W ilavesiyle kırılma indisinin azaldığı, daha yüksek konsantrasyonlarda ise kırılma indisinin hemen hemen hiç değişmediği görülmektedir.

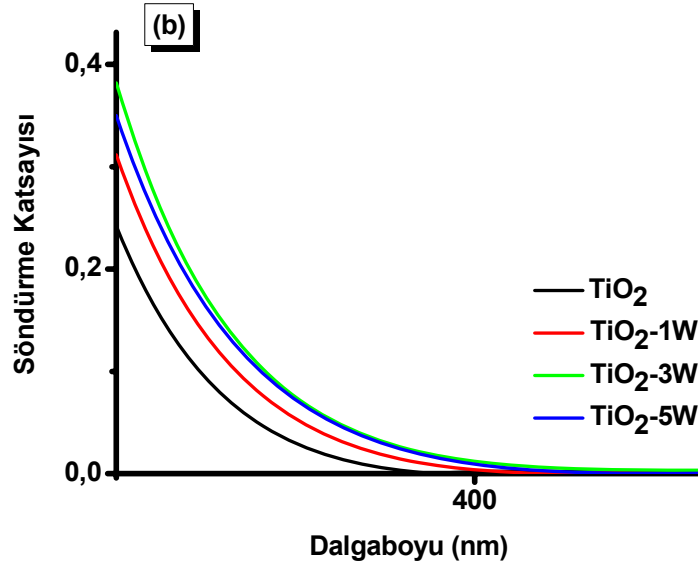
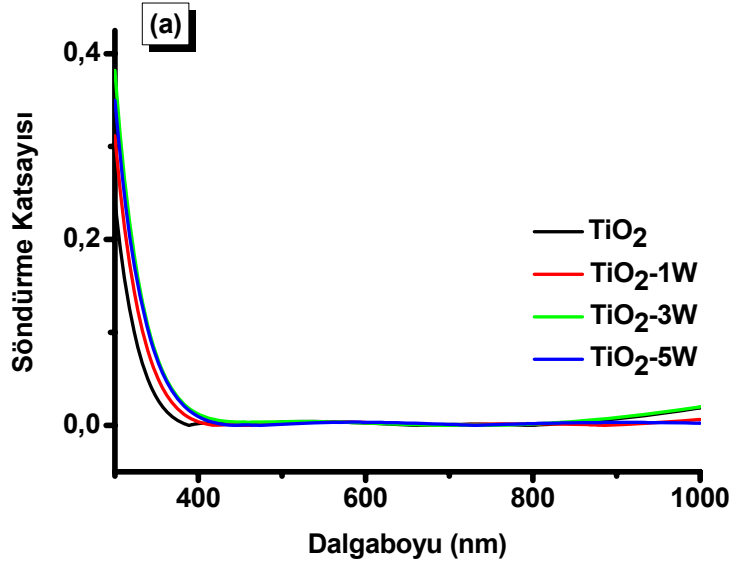


Şekil 4.30: SiO₂/düzcamlar altlıklar üzerine, sol-jel daldırma yöntemi ile kaplanan TiO₂-xW ve TiO₂-5Mo filmlerin optik geçirgenlik spektrumları.



Şekil 4.31: TiO₂ ve TiO₂-xW filmlerin kırılma indislerinin dalgalıboyuna bağılı olarak değışimi.

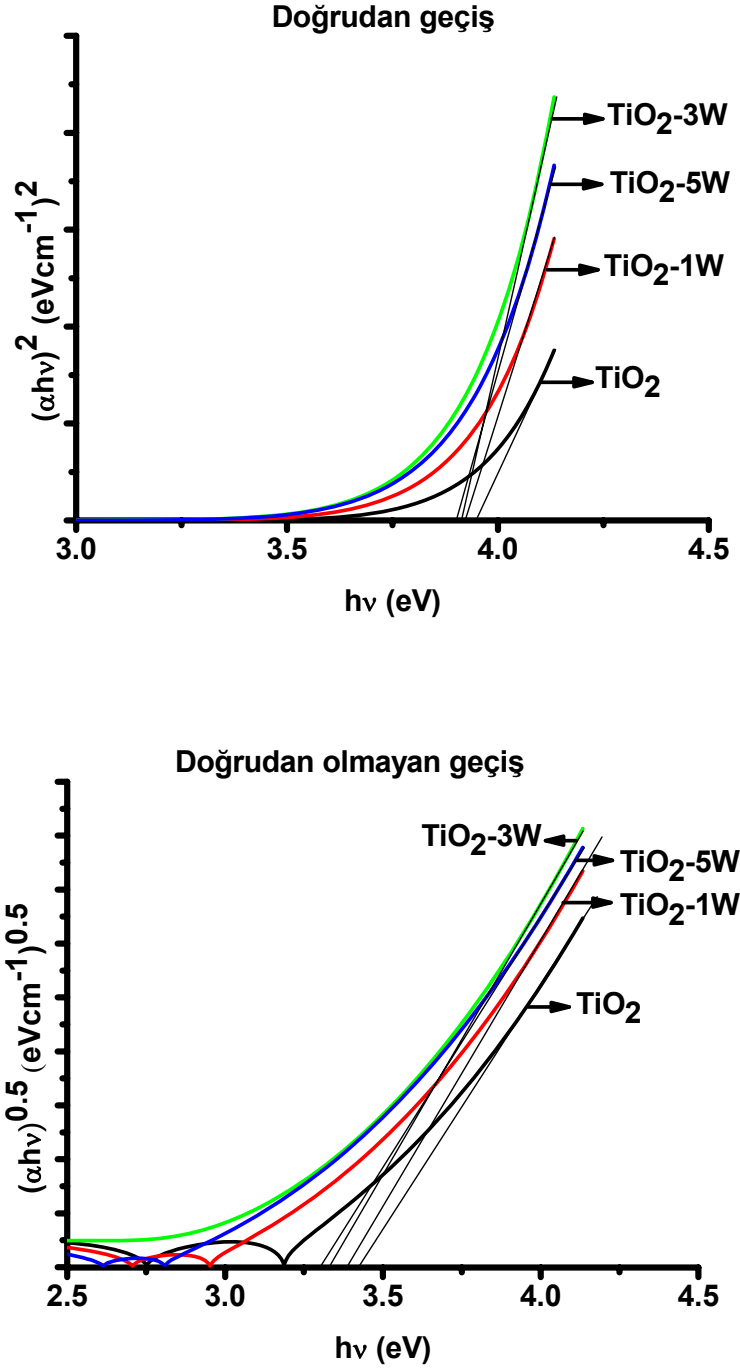
TiO₂ ve TiO₂-xW filmlerin söndürme katsayıları ile dalgalıboyu arasındaki ilişki Şekil 4.32’ de gösterilmiştir. Şekil 4.32 incelendiğinde, UV bölgesinde, artan W katkısıyla soğurmanın arttığı gözlenirken kırmızı bölgede bir farklılık gözlenmemiştir.



Şekil 4.32: TiO₂ ve TiO₂-xW filmlerin dalgaboyuna bağlı olarak söndürme katsayılarının değişimi (a) 300-1000 nm (b) 300-450 nm arasında.

Kuvars camlar üzerine kaplanan TiO₂ and W katkılanmış TiO₂ filmlerin (a) $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ ve (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ karşı $h\nu$ eğrileri Şekil 4.33' te gösterilmiştir. Bu eğriler yardımıyla hesaplanan doğrudan ve doğrudan olmayan geçişli yasak bant aralık değerleri Tablo 4.8' de verilmiştir. TiO₂ filmi içerisindeki tungsten konsantrasyonunun artmasıyla extrapole edilen noktanın daha düşük enerjilere kaydığı gözlenmiştir. Tablo 4.8 incelendiğinde, W konsantrasyonunun artması ile doğrudan olmayan geçişli yasak bant aralığının azaldığı görülmektedir. Doğrudan

geçişli yasak bant aralığı değerlerinin ise hata sınırları içerisinde kalmasından dolayı, W katkısı ile azalıp azalmadığı konusunda yorum yapılamamıştır. Literatürde de [136, 137], W katkısı ile yasak bant aralığının azaldığını öne süren çalışmalar yer almaktadır.



Şekil 4.33: Kuvars camlar üzerine kaplanan TiO_2 ve W katkılıdırılmış TiO_2 filmlerinin: $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ karşı $h\nu$ eğrileri.

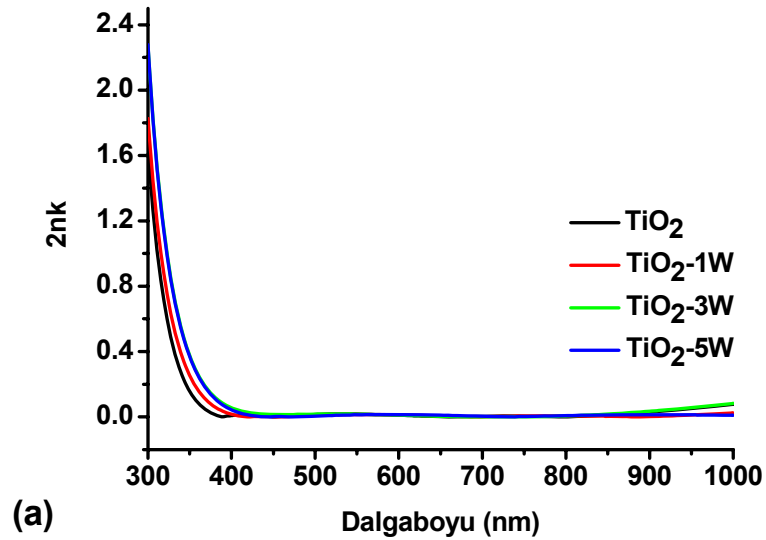
Tablo 4.8: TiO₂ ve W katkılanmış TiO₂ filmlerin doğrudan ve doğrudan olmayan geçişli yasak bant aralıkları ve kaplama kalınlıkları.

Numune adı	Doğrudan geçişli yasak bant aralığı (eV)	Doğrudan olmayan geçişli yasak bant aralığı (eV)
TiO ₂	3.916 ± 0.130	3.453 ± 0.019
TiO ₂ -1W	3.900 ± 0.118	3.389 ± 0.018
TiO ₂ -3W	3.894 ± 0.116	3.365 ± 0.018
TiO ₂ -5W	3.887 ± 0.111	3.339 ± 0.017

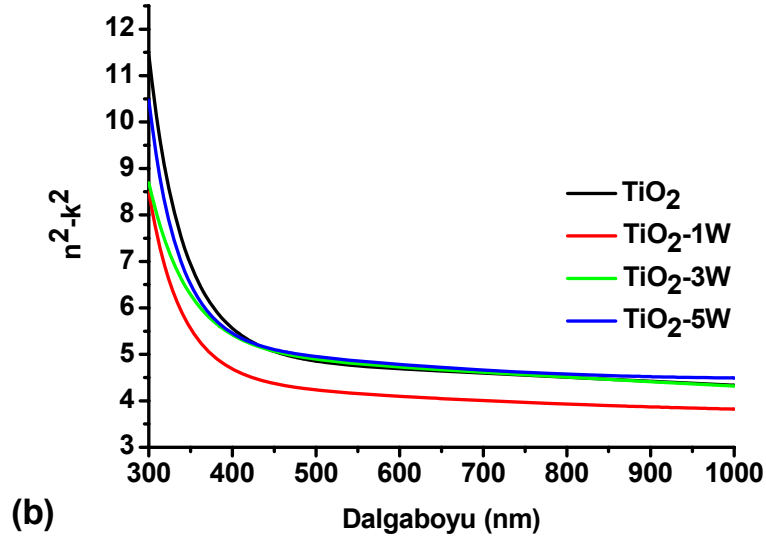
TiO₂ ve TiO₂-xW filmlerin dielektrik sabitlerinin reel (ϵ_r) ve sanal (ϵ_i) kısımları sırasıyla (4.5) ve (4.6) eşitlikleri ile hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde, n, kırılma indisi, k ise söndürme katsayısıdır. Filmlerin dielektrik sabitlerinin sanal ve reel kısımlarının dalgaboyuna bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 4.34 (a) ve (b)' de gösterilmiştir. Şekil 4.34' te, dielektrik sabitinin sanal kısmının soğurmayı takip ettiği gözlenirken reel kısmının kırılma indisini takip ettiği görülmüştür.

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (4.5)$$

$$\epsilon_i = 2nk \quad (4.6)$$



Şekil 4.34: TiO₂ ve TiO₂-xW filmlerin dielektrik sabitlerinin (a) sanal kısmının ve (b) reel kısmının dalgaboyuna bağlı olarak değişimi.



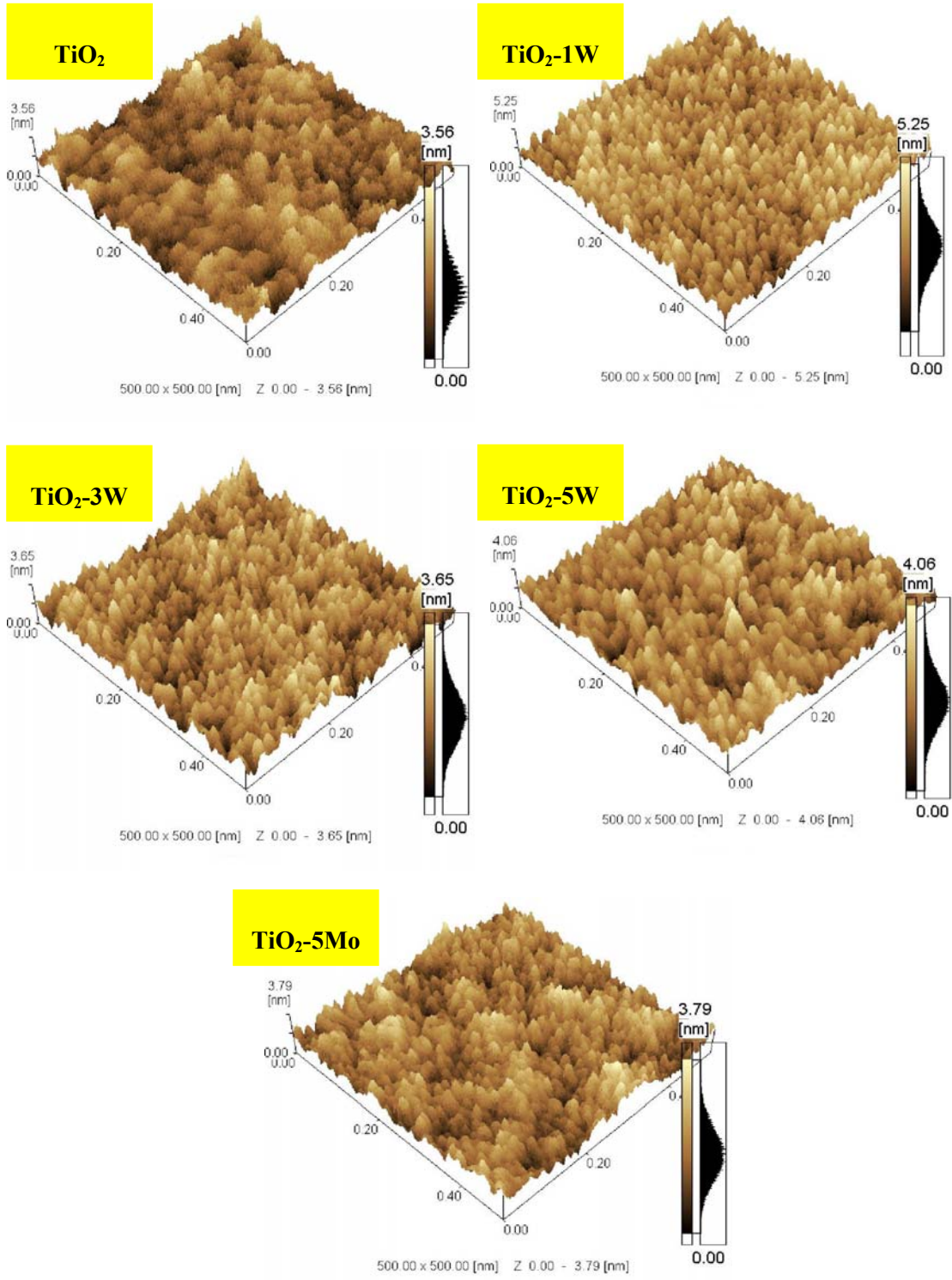
Şekil 4.34: devamı.

4.4.2. Tungsten ya da Molibden Katkılı TiO₂ Filmlerin Yüzey Karakterizasyonu

Saf TiO₂, TiO₂-xW ve TiO₂-5Mo filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.35’ te gösterilmiştir. Filmlerin ortalama tane yarıçapı dağılım aralıkları, ortalama tane yarıçapları ve Rms (root mean square) pürüzlülük değerleri Tablo 4.9’ da verilmiştir.

Saf TiO₂ ile TiO₂-1W filmlerinin yüzey görüntüleri kıyaslandığında, TiO₂-1W filminde tane boyutlarının azaldığı ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. TiO₂-1W ve TiO₂-3W filmlerinin yüzey topografilerinin benzer olduğu görülmüştür (Şekil 4.35). Tablo 4.9’ daki değerler incelendiğinde de TiO₂-1W ve TiO₂-3W filmlerinin ortalama tane boyutlarının hemen hemen aynı olduğu TiO₂-3W filminin rms yüzey pürüzlülüğünün ise daha az olduğu görülmektedir. W katkısının ağırlıkça %5’ e çıkmasıyla ise ortalama tane boyutları tekrar artmış yüzey pürüzlülüğü ise hemen hemen aynı kalmıştır.

Saf TiO₂ ile TiO₂-5Mo filmleri kıyaslandığında, Mo katkısının TiO₂’ in ortalama tane boyutlarını oldukça azalttığı görülmüştür. Ağırlıkça %5 Mo katkısı ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir.

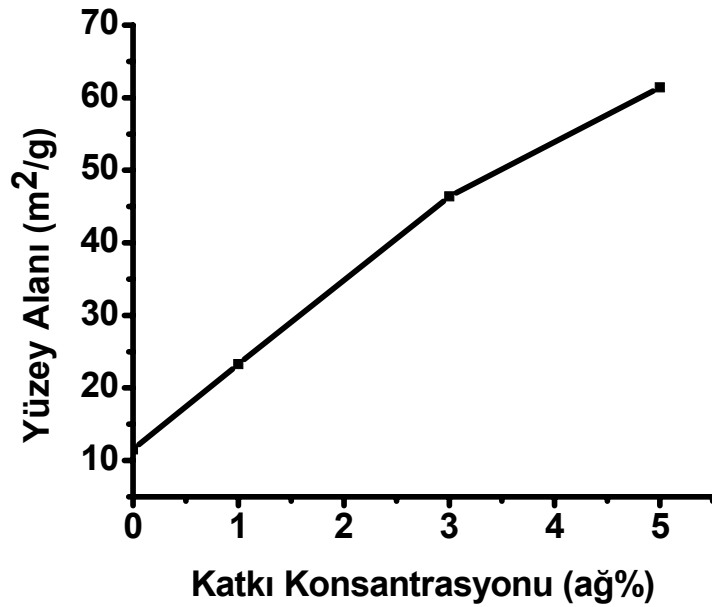


Şekil 4.35: Saf TiO₂, TiO₂-xW ve TiO₂-5Mo filmlerinin üç boyutlu AFM görüntüleri.

Tablo 4.9: TiO₂, TiO₂-xW ve TiO₂-5Mo filmlerin Rms pürüzlülük değerleri, ortalama tane yarıçapları ve ortalama tane yarıçap dağılımları.

Malzeme	Ortalama tane yarıçap dağılımı (nm)	Ortalama tane yarıçapı (nm)	Rms (nm)
TiO ₂	4-36	13.64	0.492
TiO ₂ -1W	4-21	9.48	0.790
TiO ₂ -3W	4-20	9.61	0.568
TiO ₂ -5W	4-31	13.05	0.589
TiO ₂ -5Mo	2-23	8.24	0.562

TiO₂ ve TiO₂-xW filmlerinin BET analizlerinde, TiO₂ tozunun yüzey alanının 11.53 m²/g iken, TiO₂ içerisine ağırlıkça %5 W katkısı ile 61.40 m²/g' a yükseldiği gözlenmiştir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36: 500°C' de 1 saat süreyle sinterlenen saf TiO₂ ve TiO₂-xW tozlarının yüzey alanları.

4.4.3. Bakteri Testi Sonuçları

Tungsten ya da molibden katkılanırılmış TiO₂ sistemlerinin, ışık yardımı ile enerji stoklayabilme özelliği, Teorik İnceleme bölümünde tartışılmıştı. Saf TiO₂, TiO₂-xW ve TiO₂-5Mo filmlerinin ışık yardımı ile şarj edildikten sonra, antibakteriyel aktiviteleri, karanlıkta test edilerek gerçekleştirilmiştir.

Saf TiO₂ ve W ya da Mo katkılı TiO₂ filmlerini şarj edebilmek amacıyla, filmlerin yüzeyleri, 24 saat boyunca, UV ışığına maruz bırakılmıştır. Filmlerin şarj olup

olmadıkları, reflektans ölçümleri ile kontrol edilmiştir. Reflektans ölçümleri, film yüzeylerini UV ışığına maruz bırakmadan önce, 24 saat UV ışığına maruz bırakıldıktan sonra ve bakteri testi sonrasında ölçülmüş olup, 600 nm’deki reflektans değerleri Tablo 4.10’da verilmiştir. 24 saat UV ışığına maruz bırakılan filmlerin reflektans değerlerinde, dikkate değer bir azalma görülememiştir. Bu durumun, film kalınlıklarının nm mertebelerinde olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Bakteri testlerinde, HB101 Escherichia coli (*E. coli*) bakteri hücreleri kullanılmıştır. UV ışığı ile sarj edilen her bir filmin yüzeyine 10^{-5} oranında seyreltilmiş 1 ml bakteri süspansiyonu uygulandıktan sonra filmler, 6 saat oda sıcaklığında, %100 bağıl nem ortamında, karanlıkta bekletilmiştir. 2. 4. ve 6. saatin sonunda, her numune yüzeyinden 100 µl bakteri süspansiyonu alınmış ve katı besiyerine ekilmiştir. Katı besiyerleri 37°C’de gece boyunca bekletilmiştir. Sonrasında oluşan kolonilerin sayısı hiçbir yüzeyle etkileşmeden ekilen bakterilerden oluşan kolonilerle karşılaştırılmış ve koloni miktarındaki azalma yüzdeleri hesaplanmıştır.

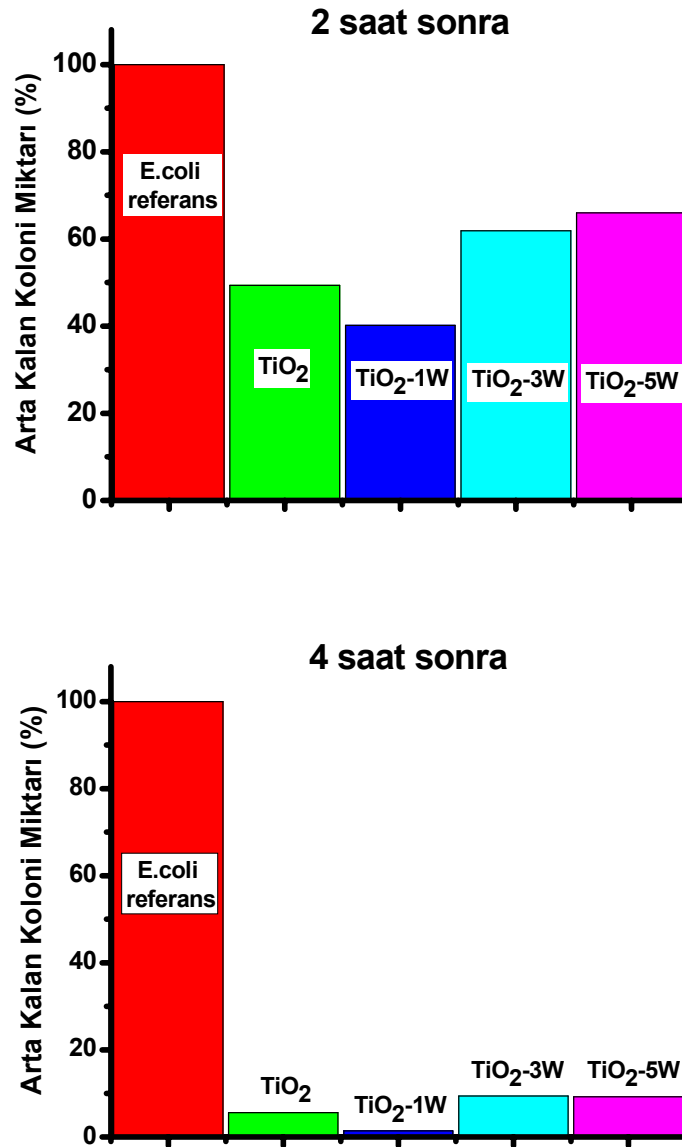
Tablo 4.10: Saf TiO₂ ve W ya da Mo katkılı TiO₂ filmlerin 600 nm’deki reflektans değerleri.

Numune Adı	600 nm’deki Reflektans Değerleri (%)		
	Deney öncesi	24 saat UV sonrası	Deney sonrası
TiO ₂	33.47	33.39	33.72
TiO ₂ -1W	31.81	31.33	31.63
TiO ₂ -3W	31.13	30.57	29.58
TiO ₂ -5W	27.47	28.06	27.07
TiO ₂ -5Mo	33.72	33.28	33.18

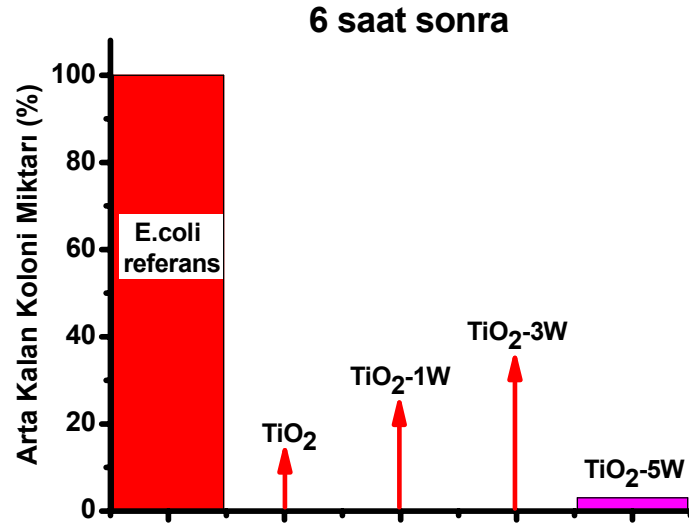
TiO₂ ve TiO₂-xW filmlerinin bakteriyel aktiviteleri Şekil 4.37’de gösterilmiştir. Şekil 4.37 incelendiğinde, 2. saatin sonunda, TiO₂-1W filminin yüzeyindeki *E. coli* miktarının yaklaşık %60, TiO₂ filminin yüzeyindeki *E. coli* miktarının ise yaklaşık %51 azaldığı görülmektedir. TiO₂-3W ve TiO₂-5W filmlerinin ise benzer davranış gösterip, yüzeydeki *E. coli* miktarını sırasıyla yaklaşık %38 ve %34 oranında azalttığı gözlenmiştir. 4. saatin sonunda, TiO₂-1W filminin, *E. coli* hücrelerinin neredeyse tamamını öldürdüğü gözlenirken saf TiO₂ filminin *E. coli* hücrelerinin yaklaşık %94’ünü öldürdüğü saptanmıştır. TiO₂-3W ve TiO₂-5W filmleri ise benzer sonuçlar göstererek *E. coli* hücrelerinin %91’ini öldürmüşlerdir. 6 saat karanlıkta bekletilen saf TiO₂ ve %1 ve 3 W içeren TiO₂ esaslı filmler, yüzeydeki tüm *E. coli*

hücrelerinin öldürürken, TiO_2 -5W filmi, E. coli hücrelerinin yaklaşık %97' sini öldürebilmiştir.

Şekil 4.38' de saf TiO_2 ve TiO_2 -5Mo filmlerinin bakteriyel aktiviteleri gösterilmiştir. Şekil 4.38 incelendiğinde, 2. saatin sonunda, TiO_2 -5Mo filminin E. coli sayılarını %70 azalttığı saf TiO_2 filminin ise E. coli hücrelerinin yaklaşık %60' ını öldürdüğü görülmektedir. Daha sonraki saatlerde ise TiO_2 -5Mo filminin, E. coli öldürebilme performansının yavaşladığı gözlenmiştir.

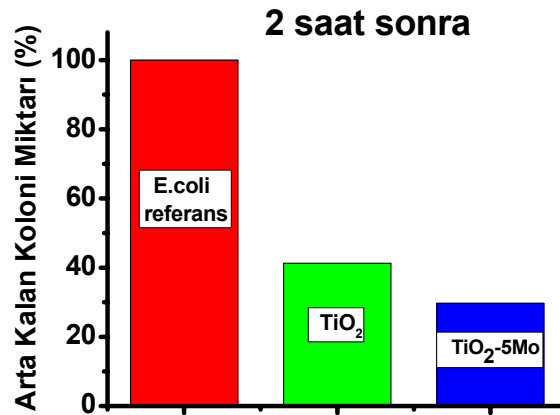


Şekil 4.37: 24 saat UV ışığına maruz bırakılarak şarj edilen TiO_2 ve TiO_2 -xW filmlerinin karanlıktaki antibakteriyel aktivitelerinin tungsten içeriğine bağlı olarak değişimi.

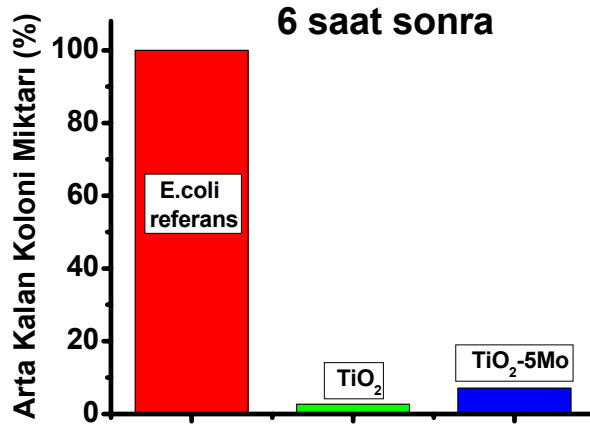
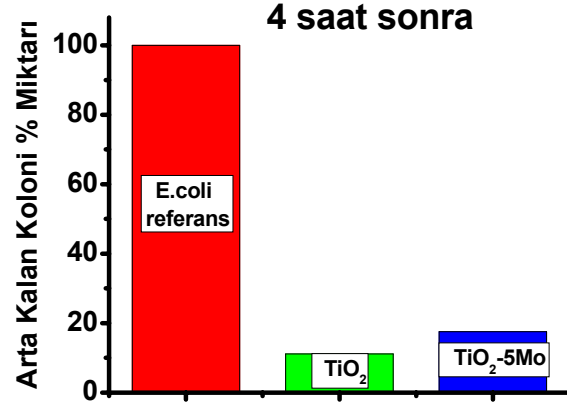


Şekil 4.37: devamı.

Literatürde [57], bakteriyel uygulamalar için, Mo katkılı TiO₂ fotokatalistinin, ıslak ya da nemli koşullarda etkili olabileceği, kuru koşullarda ise daha az etkili olacağı ifade edilmiştir. MoO₃' ün, kendiliğinden şarjını boşaltma (discharging) hızının yüksek olmasından dolayı, H₂O₂ oluşumunun hızlı olmasının beklendiği kaydedilmiştir. Bundan dolayı, antibakteriyel etkinin, havada, uzun süreli periyotlarda etkisini sürdüremeyeceği öne sürülmüştür. Yaptığımız deneysel çalışmada, TiO₂-5Mo filminin, ilk 2 saatte E. coli hücrelerinin büyük bir bölümünü çok hızlı öldürmesi, daha sonraki saatlerde ise öldürebilme hızının yavaşlaması literatürdeki bilgileri doğrulamaktadır.



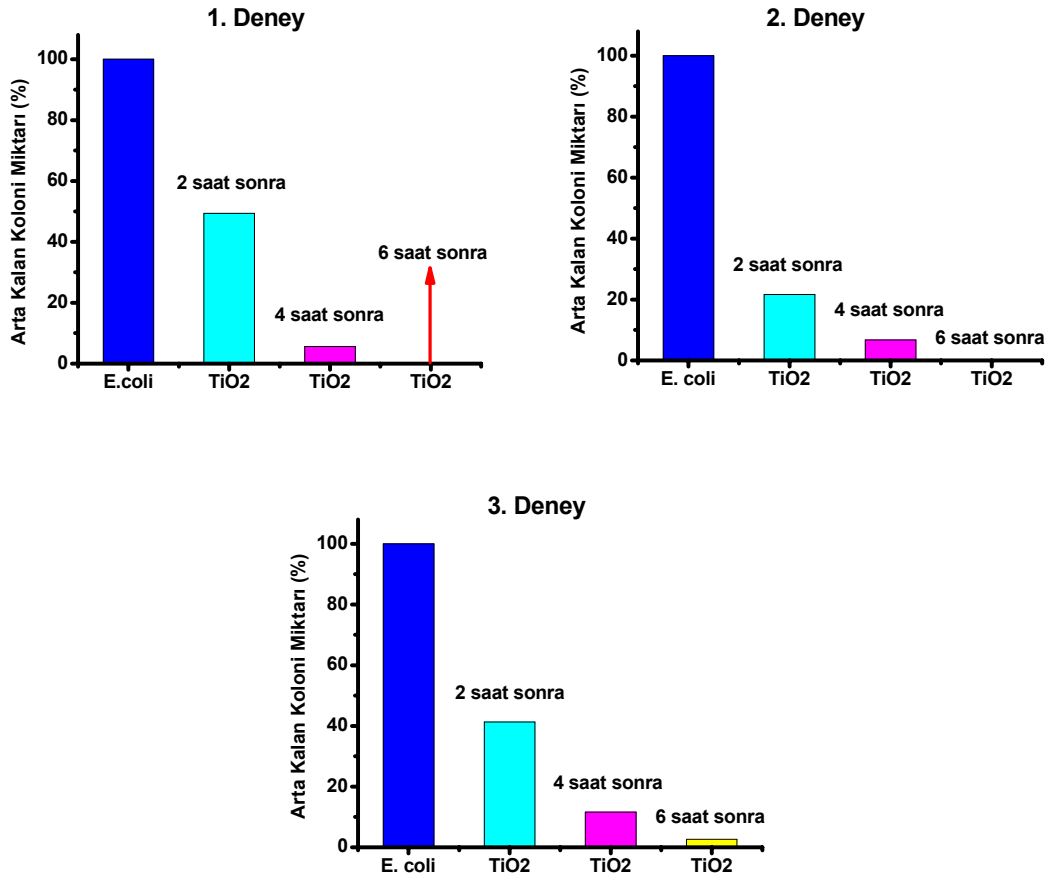
Şekil 4.38: 24 saat UV ışığına maruz bırakılarak şarj edilen TiO₂ ve TiO₂-5Mo filmlerinin karanlıktaki antibakteriyel aktivitelerinin değişimi.



Şekil 4.38: devamı.

Yapılan bakteriyel aktivite testlerinde dikkati çeken en önemli nokta, karanlıkta, saf TiO₂ filminin de, TiO₂-xW ve TiO₂-5Mo filmleri kadar antibakteriyel özellik göstermiş olmasıdır. Şekil 4.39’ da, saf TiO₂’ in, karanlıkta, E. coli hücrelerini öldürebilme performansını kontrol edebilmek amacıyla, aynı deneysel koşullarda tekrarlanan bakteriyel aktivite testlerinden elde edilen sonuçlar görülmektedir. Sonuçlar göstermektedir ki; sol-jel yöntemiyle hazırlanmış saf TiO₂ filmi UV ışığıyla şarj olduktan sonra, herhangi bir ışık kaynağına ihtiyaç duymadan 6 saat boyunca antibakteriyel aktivitesine devam edebilmekte ve ortamdaki E. coli bakterilerini öldürebilmektedir. Ölçümler eş deney koşullarında yapılmış olmasına rağmen TiO₂ filminin E. coli öldürme yüzdelerinde farklılıklar gözlenmektedir (Şekil 4.39). Deneysel hata payı +/- %10 civarındadır ve bu durum her deneyde bakterilerin çoğalma oranının değişiklik göstermesinden kaynaklanmakta ve kontrol edilememektedir. Yüksek hata payına rağmen deney sonuçları saatler bazında

karşılaştırıldığında her üç deneydeki antibakteriyel aktivite eğiliminin benzer bir davranış sergilediği, dolayısıyla sonuçların birbirini doğruladığı görülmektedir.



Şekil 4.39: 24 saat UV ışığına maruz bırakılarak şarj edilen saf TiO₂ filminin karanlıkta tekrarlanan antibakteriyel aktivite deneyleri.

TiO₂' in, ancak UV ışığı ile aktive olabildiği bilinmektedir. Literatürde saf TiO₂ filminin, UV ışığı ile enerji stoklayabildiğine ve bu enerjiyle antibakteriyel aktivitesine karanlıkta da devam edebildiğine dair herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır. İlk defa karşılaşılan bu davranışın nedeninin, filmlerin hazırlanma prosesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Titanyumoksit, stokiyometrik olmayan hallerde de bulunabilir. Başka bir deyişle, diğer oksit türlerinden farklı olarak, titanyumoksitin oksijen içeriği, 0 ile 2 arasında sürekli olarak değişim gösterebilir. Örnek vermek gerekirse, titanyum oksit, TiO_{1.35} şeklinde bulunabilir. Bundan dolayı, titanyum oksit polimerleri oluşurken, morfoloji ve yapıları, hidrolitik polikondensasyon koşullarına bağlıdır. Organik gruplar, ısı ile ortamdan uzaklaşırken, Ti-O-C sisteminde, C-O bağı, Ti-O bağından daha güçlü olduğu için,

karbon, titanyumdan oksijeni alır. Bundan dolayı, oluşan nihai malzeme, yüksek miktarda oksijen boşluğu içermektedir [141]. Nihai ürünün oksijence fakir titanyumca zengin olması, TiO_2 yarıiletkeninin içerisinde farklı seviyeler oluşmuş olabileceğini akla getirmektedir. İletkenlik bandına yakın bir yerde oluşabilecek bu seviyeler, saf TiO_2 filminin, karanlıkta, antibakteriyel etki göstermesini sağlamış olabilir.

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1. Sodyum Göçünün TiO₂ Filmlerinin Kristal Yapılarına Olan Etkileri

Soda-kireç camları üzerine kaplanan TiO₂ filmlerinin faz yapılarının amorf olduğu tespit edilmiştir. Literatürden elde edilen bilgiler, soda-kireç camı içerisinde mevcut olan alkalilerin, sinterleme işlemi sırasında, TiO₂ filmi içerisine, kristalizasyonu önleyebilecek kadar yeterli miktarda difüz olabileceğini göstermiştir. Bu amorf yapının, alkali göçünün bir sonucu olup olmadığını araştırabilmek amacıyla, soda-kireç camları üzerine, farklı kalınlıklarda kaplanan TiO₂ filmlerin GD-OES derinlik profil analizleri yapılmıştır. Elde edilen derinlik profilleri sonuçları, sodyum ve kalsiyumun, film kalınlıkları ~ 42 ile 75 nm arasında değişen TiO₂ filmlerin, cam-film arayüzeylerinden, filmlerin yüzeylerine kadar göç ettiklerini göstermiştir (Şekil 4.4).

Fotokatalitik olarak aktif yüzeyler oluşturmak için istenilen anataz TiO₂ kristal yapısını elde etmek amacıyla, amorf yapı oluşumuna sebep olan alkali difüzyonunu önlemek için, cam ile TiO₂ filmi arasına silika (SiO₂) bariyer tabakası yerleştirilmiştir. Düzcamlar üzerine yapılan SiO₂ filmlerin (SiO₂/düzcamlar) üzerine, farklı kalınlıklarda kaplanan TiO₂ filmlerin GD-OES derinlik profilleri alınarak, alkali göçünün engellenip engellenemediği araştırılmıştır. GD-OES derinlik profili sonuçları, sodyum ve kalsiyumun, TiO₂ filmi içerisinde yer almadığını açıkça göstermiştir. 500°C’ de yapılan toplam 2 saatlik ısıtma işlemi, alkalilerin, silika filmi içerisine göç etmesiyle sonuçlanmıştır (Şekil 4.7). Bununla birlikte, alkalilerin TiO₂ filmi içerisine göç ederek anataz faz oluşumunu bozması engellenmiştir.

XRD analizlerinde, SiO₂/düzcamlar altlıklar üzerine yapılan TiO₂ filmlerin faz yapılarının anataz olduğu görülmüştür. Bu sonuç, açıkça, SiO₂ bariyer tabakasının, anataz fazı oluşumundaki olumlu etkisini göstermiştir.

5.2. Gümüş Katkısının TiO₂ Filmlerinin Özelliklerine Olan Etkisi

5.2.1. Gümüş Katkısının TiO₂ Filmlerinin Yapısal ve Optik Özelliklerine Olan Etkisi

XRD, mikro-Raman ve TEM analizlerinde, SiO₂/düzcam altlıklar üzerine yapılan saf TiO₂ ve farklı konsantrasyonlarda Ag içeren TiO₂ filmlerinin faz yapılarının anataz olduğu tespit edilmiştir. Ag' ün varlığı hem ICP hemde GD-OES derinlik profil analizleri ile saptanmıştır. Bununla birlikte, büyük bir olasılıkla, Ag'ün GD-OES analizlerinde saptandığı üzere yüzeye göç etmiş olması nedeni ile TEM analizlerinde, Ag' ün varlığına raslanamamıştır. Ağırlıkça %1 ile 10 arasında TiO₂ matriksi içerisine ilave edilen Ag' ün konsantrasyon değerleri içerisindeki en kritik katkı değerinin ağırlıkça %5 olduğu anlaşılmıştır. Bu katkı konsantrasyonu değerine kadar, düzlemlerarası mesafe değerleri (d) azalmış, Ag katkı konsantrasyonu bu değer üzerine çıktığında ise d değerleri tekrar artmıştır. Ag ile Ti iyonlarının iyonik yarıçaplarındaki farklılıklardan dolayı, Ag' ün, anataz latisi içerisine giremediği, anataz kafesi içerisine girememesinden dolayı da, Ag ilavesi için anataz kafesinin küçüldüğü düşünülmektedir. Başka bir deyişle, katkılanırılmış metal iyonunun şarj değerinin 4' ten küçük olmasından dolayı, TiO₂ içerisinde oksijen boşluklarının oluştuğu ve oluşan bu oksijen boşluklarının, latisin daralmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, Ag konsantrasyonunun ağırlıkça %7 ve üzerine çıkması ile anataz tanelerinin yüzeylerindeki hataların ve anyon boşluklarının daha fazla artmış olmasından dolayı anataz tanelerinin sinterlenmesinin kolaylaştığı ve bunun sonucunda da anataz tane boyutlarının arttığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar hem AFM analizlerinde hemde su ve yağa karşı ölçülen temas açısı değerlerinde de kendisini göstermiştir. AFM analizlerinde, ortalama tane boyutlarının artan Ag miktarı ile önce azaldığı, Ag miktarı ağırlıkça %5' in üzerine çıktığında ise tekrar arttığı görülmüştür. Temas açısı ölçümleride AFM sonuçlarına paralellik göstermiş ve temas açılarının, ağırlıkça %5 Ag konsantrasyonuna kadar azaldığı bu konsantrasyon değerinin üzerinde ise tekrar arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.22, Şekil 4.23). AFM analizlerinde ağırlıkça %5 Ag konsantrasyon değerine kadar artan Rms pürüzlülük değerleride BET analizleri ile desteklenmiştir. BET analizlerinde de Ag konsantrasyonunun artması ile TiO₂ filmlerinin yüzey alanlarının arttığı görülmüştür (Şekil 4.21).

TiO₂-xAg filmlerinin GD-OES derinlik profilleri, Ag' ün, TiO₂ filminin yüzeyinde toplandığını göstermiştir (Şekil 4.11). Yukarıda da bahsedildiği gibi, Ag⁺ iyonunun yarıçapının Ti⁴⁺ iyonunun yarıçapından çok daha büyük olması, Ag iyonlarının sinterleme işlemi esnasında yüzeye göç etmesine sebebiyet vermiştir. Bu sonuç, XRD sonuçlarını doğrulamış ve Ag' ün anataz latisi içerisine giremediğini kanıtlamıştır. Ag' ün yüzeyde toplanması optik özellikleride etkilemiştir. TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerin optik geçirgenlik spektrumlarında, Ag içeriğinin artması ile 400 nm' nin altında, Ag/TiO₂ arayüzeyinde oluşan plazmon rezonansına bağlı olarak, küçük bir soğurma piki oluşmuştur (Şekil 4.13). Plazmon rezonansı, Ag nanotanelerinin, TiO₂ matriksi içerisinde ki muhtemel yerleşimi ve durumu ile ilişkilidir. GD-OES sonuçları Ag' ün, yüzeyde toplandığını göstererek, tane içerisine tamamen yerleşemediğini ortaya koymuştur. Bu sonuca bağlı olarak, plazmon rezonansının, TiO₂ tabakası ile TiO₂ tabakasının yüzeyinde bulunan ince gümüş nanotane tabakasının arayüzeyinde oluştuğu düşünülmektedir. Artan Ag miktarı ile plazmon bandının pozisyonunda bir değişiklik oluşmadığı gözlenmiştir. Literatüre dayanarak [142] tane boyutlarının 20' nm' nin altında olmasından dolayı, plazmon bandının pozisyonu üzerinde etkisi olmadığı söylenebilir. Buna ek olarak, Ag katkı konsantrasyonlarının yeterince yüksek olmaması, yüzeyde konsantre olması, Ag ile TiO₂' in kırılma indislerinin farklılıklarından doğabilecek band kaymasının gözlenmesini de engellemiş olabilir. Optik geçirgenlik spektrumlarında gözlenen bir diğer durum ise artan Ag miktarı ile optik geçirgenliğin azalıyor olmasıdır. Bu durumun, artan Ag miktarı ile TiO₂ miktarının film yüzeyinde azalmış olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. TiO₂-xAg filmlerinin optik geçirgenlik spektrumlarında gözlenen plazmon etkisi yasak bant aralık değerlerine de yansımıştır. Doğrudan olmayan geçişler için hesaplanan yasak bant aralık değerlerinin, Ag içeriğinin artması ile birlikte azaldığı görülmüştür. Saf TiO₂ ve TiO₂-xAg filmlerinin söndürme katsayılarının dalgaboyuna bağlı olarak değişimi de UV bölgesinde Ag miktarının artması ile soğurmanın arttığını göstermiştir.

TiO₂-xAg filmlerinin Raman spektrumlarında, TiO₂' in tüm Raman piklerinin şiddetleri, Ag tanelerine bağlı olarak oluşan SERS etkisi ile artmıştır (Şekil 4.18, Şekil 4.19). TiO₂-xAg ince filmlerinde ki SERS etkisi, mikro-Raman yöntemi ile ilk kez bu çalışmada gösterilmiştir. SERS etkisinin, gelen ve saçılan ışığın, yüzey plazmon modu ile yakın rezonans yapması durumunda, Ag tanesinin yüzeyinin

yakınında oluşan güçlü lokal elektrik alanın artması sonucu olduğu düşünülmektedir. Raman sinyalleri, TiO_2 -10Ag filminde azalmış olup bu durumun Ag konsantrasyonunun fazla olması ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür. Ag konsantrasyonunun artmış olmasından dolayı, TiO_2 taneleri ile Ag taneleri arasındaki temasın azaldığı, buna bağlı olarak TiO_2 tanelerinin, Ag' ten güçlü lokal elektrik alan alabilme ihtimali azaldığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, düzcamlar üzerine, yüzeyinde ince bir Ag nanotane tabakası bulunan, anataz formunda, şeffaf TiO_2 filmler üretilmiştir. Artan Ag içeriği ile TiO_2 filmlerinin yüzey alanlarının arttığı ve buna bağlı olarak yüzeylerinin ıslanabilirlik kabiliyetlerinin de arttığı görülmüştür. Filmlerin yüzey alanlarının ve ıslanabilirlik kabiliyetlerinin artması ile organiklerin ya da bakterilerin, TiO_2 filmlerinin yüzeyleri ile temaslarının artacağı ve bunun bir sonucu olarak, fotoaktivitede rol oynayacak daha fazla aktif bölgenin oluşacağı düşünülmektedir. Ag konsantrasyonunun artması ile TiO_2 filmlerin doğrudan olmayan geçişli yasak bant aralık değerleri azalmış, yüzey plazmon soğurma piklerinin şiddetleri ise artmıştır. Yasak bant aralığı değerlerinde ki azalma ile pratik uygulamalar için daha az bir enerji kullanarak aktive edilebilecek Ag katkılı TiO_2 filmler başarı ile üretilmiştir.

5.2.2. Gümüş Katkısının TiO_2 Filmlerinin Bakteriyel Aktivitelerine Olan Etkisi

Filmlerin, bakteri testleri gerçekleştirilirken iki önemli özellikten faydalanılmıştır. Bunlardan bir tanesi Ag' ün kendi antibakteriyel özelliği bir diğeri ise Ag katkısı ile TiO_2 filmlerinin yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimlerdir. Sinterleme işlemi esnasında TiO_2 filminin yüzeyinde toplanan Ag' ün kendisinin antibakteriyel özelliğe sahip olmasından dolayı bakteri testleri, filmlerin yüzeylerini, UV ışığına maruz bırakmadan gerçekleştirilmiştir. Bakteri testlerinde, artan Ag konsantrasyonu ile yüzeyde artan Ag iyonlarının daha fazla E. coli hücresi ile etkileşmesi sonucunda bakterilerin ölümleri daha kısa sürede gerçekleşmiştir. 6 saat boyunca, TiO_2 -5Ag filminin yüzeyine maruz kalan bakterilerin ~ %90' ı ölürken, aynı süre içerisinde TiO_2 -7Ag ve TiO_2 -10 Ag filmlerinin yüzeylerine maruz kalan bakterilerin tümü ölmüştür. 12 saat boyunca, ne TiO_2 -1Ag nede TiO_2 -3Ag filmi bakterilerin tümünü öldürememiştir. Bununla birlikte, TiO_2 -3Ag filmi TiO_2 -1Ag filmine oranla daha fazla bakteri öldürmüştür (Şekil 4.24). Artan Ag konsantrasyonu ile TiO_2 filmlerinin yüzey pürüzlülükleri artmış ve bunun sonucunda su ile yaptıkları temas açıları azalmış

ve yüzey enerjileri artmıştır. Yüzeylerin artan Ag miktarı ile daha hidrofilik hale gelmesi, hücre süspansiyonlarının yüzeye tamamen yayılmasını sağlayarak Ag iyonları ile bakteri hücrelerinin temas alanlarını arttırmış ve bunun sonucunda E. coli hücrelerinin ölümü çok daha kısa sürede gerçekleşmiştir.

Sonuç olarak, TiO_2 ' in ağ %5-10' u kadar düşük konsantrasyonlarda ilave edilen Ag, ışık kaynağına ihtiyaç duymadan bakterileri öldürerek beklentileri karşılamıştır.

5.3. Tungsten ya da Molibden Katkısının TiO_2 Filmlerinin Özelliklerine Olan Etkisi

5.3.1. Tungsten ya da Molibden Katkısının TiO_2 Filmlerinin Yapısal ve Optik Özelliklerine Olan Etkisi

SiO_2 /düzcam altlıklar üzerine kaplanan W katkılı TiO_2 filmlerinin faz yapılarının anataz olduğu XRD, mikro-Raman ve TEM analizleri ile tespit edilmiştir. W' nin TiO_2 matriksi içerisindeki varlığı, ICP, GD-OES ve EDX analizleri ile saptanmıştır. XRD ve Raman spektrumlarında WO_3 ile ilişkili bir pik gözlenememiştir. Bunun sebebinin, büyük bir olasılıkla, W konsantrasyonunun düşük seviyelerde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. TEM analizlerinde de anataz fazı dışında herhangi bir faza raslanmamıştır. Tüm bu sonuçlara bağlı olarak, W' nin TiO_2 tabakası içerisinde yer aldığı ve amorf yapıda olduğu söylenebilir. W' nin TiO_2 filmi boyunca yer aldığı GD-OES derinlik profili analizleri ile görülmüştür (Şekil 4.29).

SiO_2 /düzcam altlıklar üzerine kaplanan TiO_2 -5Mo filminin faz yapısının anataz olduğu görülmüş XRD ve mikro-Raman spektrumlarında karakteristik MoO_3 piklerine raslanamamıştır. MoO_3 piklerine raslanamamasının sebebinin, Mo katkı konsantrasyonunun düşük seviyelerde olması ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür. Mo' nin TiO_2 filmi içerisindeki varlığı GD-OES tekniği ile tespit edilmiş olup, Mo' nin TiO_2 filmi boyunca yer aldığı görülmüştür (Şekil 4.29). XRD ve Raman spektrumlarında MoO_3 pikine raslanamamış olması, MoO_3 fazının, TiO_2 ' in yüzeyinde, amorf yapıda dağılmış olabileceğini düşündürmektedir.

TiO_2 -xW filmlerinde, W konsantrasyonunun artması ile doğrudan olmayan geçişli yasak bant aralığı değerleri azalmıştır (Şekil 4.33). W katkılı TiO_2 filmlerinin

söndürme katsayılarının dalgaboyuna bağlı olarak değişimi de, UV bölgesinde soğurmanın arttığını doğrulamıştır (Şekil 4.32).

TiO₂ matriksi içerisine ağırlıkça %1 oranında ilave edilen W, filmin yüzey özelliklerini ve optik özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir. AFM analizlerinde, ağırlıkça %1 W ilavesi ile TiO₂ filminin tane boyutlarının azaldığı, yüzey pürüzlülüğünün ise arttığı görülmüştür. Ağırlıkça %1 W ilavesi ile oldukça artan rms yüzey pürüzlülüğünün, W konsantrasyonunun, ağırlıkça %3' e çıkması ile tekrar azaldığı ancak TiO₂' e kıyasla hala yüksek olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %1 W ilavesiyle yüzey pürüzlülüğünde oluşan bu farklılık, kırılma indisi değerlerine de yansımış olup, ağırlıkça %1 W ilavesinin, TiO₂' in kırılma indisini azalttığı tespit edilmiştir. W katkısının ağırlıkça %5' e çıkmasıyla ise ortalama tane boyutları tekrar artmış yüzey pürüzlülüğü ise hemen hemen aynı kalmıştır. W katkısı ile TiO₂' in yüzey pürüzlülüğündeki artış BET analizleri ile de doğrulanmıştır. TiO₂' in yüzey alanı 11.53 m²/g iken, ağırlıkça %5 W ilavesinin bu değeri 61.40 m²/g' a kadar arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 4.36).

Ağırlıkça %5 Mo katkısı ile TiO₂' in ortalama tane yarıçapı 13.6 nm' den 8.2 nm' ye kadar azalmıştır. Mo katkısının yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı görülmüştür.

Sonuç olarak, fotokatalitik aktivite verimini arttırabilmek için ihtiyaç duyulan geniş yüzey alanlarına sahip filmler, TiO₂ matriksi içerisine W' nin katkılanırılması ile elde edilmiştir. Buna ek olarak, artan W ilavesi ile doğrudan olmayan geçişli yasak bant aralık değeri azalmış, gün ışığına yakın dalgaboyu değeri ile aktive olabilecek film yüzeyleri elde edilmiştir.

5.3.2. Tungsten ya da Molibden Katkısının TiO₂ Filmlerinin Bakteriyel Aktivitelerine Olan Etkisi

Bakteri testlerinde, 24 saat boyunca, UV ışığına tabi tutularak enerji stoklayan saf, W katkılı ya da Mo katkılı TiO₂ filmlerin tümü, karanlık ortamda, stokladıkları enerjiyi kullanarak antibakteriyel etki göstermişlerdir. E. coli hücrelerini öldürmek amacıyla yapılan bakteri testlerinde, stokladığı şarjı hızlı boşaltabilme özelliğinden dolayı TiO₂-5Mo filmi, en düşük performansı sergilemiştir (Şekil 4.38). Farklı konsantrasyonlarda W içeren TiO₂ esaslı filmler arasında TiO₂-1W filmi, en iyi

performansı göstererek bakterileri diğer filmlere kıyasla daha kısa sürede öldürmüştür (Şekil 4.37). W ya da Mo katkılı TiO₂ filmlerinin E. coli hücrelerini öldürebilme kabiliyeti ile paralellik gösteren ve benzer sonuçlar sergileyen bir diğer film ise saf TiO₂ filminin kendisidir (Şekil 4.39). Beklenmeyen bu durumun, TiO₂ filminin üretimi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. TiO₂ esaslı çözeltiler hazırlanırken karbon ve oksijen içeren başlangıç maddeleri kullanılmıştır. Karbon ile oksijen atomu arasındaki bağ entalpisi ($1076.5 \pm 0.4 \text{ kJ/mol}^{-1}$) titanyum atomu ile oksijen atomunun arasındaki bağ entalpisinden ($672.4 \pm 9.2 \text{ kJ/mol}^{-1}$) yüksek olduğu için, cam yüzeyine uygulanan filmin sinterleme işlemi esnasında, karbon ve oksijen atomları birbirlerine bağlanarak sistemden uzaklaşırlar. Bundan dolayı, nihai ürün, yüksek miktarda oksijen boşluğu içermektedir. Buna bağlı olarak, TiO₂ yapısı içerisinde titanyumun kendisinin farklı seviyeler oluşturmuş olabileceği düşünülmektedir.

Tüm bu deneysel çalışmaların sonucunda, enerji stoklamalarını sağlayabilmek için TiO₂ filmlerine yapılan W ve Mo katkılarının, E. coli hücrelerini öldürmede, saf TiO₂ filmlerine göre avantaj sağlamadığı görülmüştür.

6. GENEL SONUÇLAR

- Hiçbir bariyer tabaka kullanmadan, doğrudan soda-kireç camı üzerine yapılan TiO_2 filmlerde, sodyum ve kalsiyumun film boyunca yer aldığı görülmüştür. Buna ek olarak, sodyum ve kalsiyumun, filmin yüzeyinde de toplandığı gözlenmiştir. Alkalilerin, TiO_2 filminin içerisinde yer alması durumunda, filmin kristalizasyonunun engellendiği görülmüştür.
- Cam ile TiO_2 filmi arasına SiO_2 tabakasının kaplanması ile alkali göçü engellenmiştir. Alkalilerin, SiO_2 filmi içerisinde bir dereceye kadar göç etmelerine rağmen, bu çalışmada, ısıtım işlem için kullanılan süre içerisinde, TiO_2 filmine kadar ulaşamadıkları görülmüştür. Anataz fazı, sadece alkali göçü engellendiği zaman elde edilebilmiştir. Filmin içerisine sodyum göçü GD-OES tekniği kullanılarak ilk defa bu çalışmada belirlenmiştir.
- TiO_2 -xAg filmlerinin faz yapılarının anataz olduğu tespit edilmiştir. TEM analizlerinde, büyük bir olasılıkla, Ag'ün GD-OES analizlerinde saptanıldığı üzere yüzeyde segregasyon olması nedeni ile Ag' ün varlığı tespit edilememiştir. Bununla birlikte, Ag' ün varlığı, GD-OES ve ICP yöntemleri ile tespit edilmiştir. TiO_2 -xAg filmlerinin TEM analizlerinde, anataz tane boyutlarının 5-20 nm arasında değiştiği saptanmıştır.
- Gümüş iyonlarının anataz fazının latisi içerisine giremedikleri gözlenmiştir. GD-OES ölçümleri, gümüşün, TiO_2 filminin yüzeyinde toplandığını göstermiştir.
- Gümüş konsantrasyonunun artması ile plazmon davranışı ortaya çıkmıştır. Ag miktarının artması ile soğurma bandı daha büyük dalgalınlara kaymış ve TiO_2 filmlerinin doğrudan olmayan geçişli yasak bant aralık değerleri azalmıştır. Saf TiO_2 ve TiO_2 -xAg filmlerinin söndürme katsayılarının dalgalınlığa bağlı değişimi de UV bölgesinde soğurmanın arttığını doğrulamıştır.

- $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerinin Raman spektrumlarında, Ag tanelerine bağlı olarak oluşan SERS (surface-enhanced-Raman-scattering) etkisi ile TiO_2 ' in tüm Raman piklerinin şiddetlerinin arttığı görülmüştür. $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ ince filmlerinde oluşan SERS etkisi ilk kez bu çalışmada mikro-Raman yöntemi ile tespit edilmiştir.
- AFM analizleri, artan Ag miktarı ile yüzey pürüzlülüğünün arttığını, ortalama tane boyutlarının ise belli bir Ag konsantrasyonuna kadar azaldığını (ağırlıkça %5Ag), bununla birlikte, Ag konsantrasyonunun daha da fazla artırılması ile tekrar arttığını göstermiştir.
- Ag konsantrasyonunun artması ile filmlerin yüzey pürüzlülüğünün artması sonucu yüzey alanları artmıştır buna bağlı olarak ta yüzeylerinin ıslanabilirlik kabiliyetleri artmıştır.
- TiO_2 ve $\text{TiO}_2\text{-xAg}$ filmlerinin antibakteriyel özellikleri, film yüzeyleri UV ışığına tabi tutulmadan test edilmişlerdir. *Escherichia coli* (*E. coli*) bakteri hücrelerinin, artan gümüş miktarı ile daha kısa sürede öldükleri ortaya çıkmıştır.
- Ag' ün TiO_2 filminin yüzeyinde toplanmış olmasından dolayı, Ag katkılı TiO_2 filmler, bu çalışmada ilk kez bakteri öldürebilme kabiliyetlerini gözlemleyebilmek amacı ile gün ışığında test edilmişlerdir. Sonuç olarak, cam üzerine kaplanan şeffaf Ag katkılı TiO_2 filmlerinin, artan Ag miktarı ile *E. coli* bakterilerini gün ışığında öldürebildikleri saptanmıştır.
- $\text{TiO}_2\text{-xW}$ ve $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerinin faz yapılarının anataz olduğu görülmüştür.
- W' nin TiO_2 filmi içerisindeki varlığı EDX yöntemi ile tespit edildiği gibi, ICP ve GD-OES yöntemleri ile de doğrulanmıştır. GD-OES derinlik profili analizlerinde, $\text{TiO}_2\text{-xW}$ ve $\text{TiO}_2\text{-5Mo}$ filmlerinde, hem W' nin hemde Mo' nin TiO_2 filmi boyunca yer aldığı ile saptanmıştır.
- TEM analizleri ile $\text{TiO}_2\text{-xW}$ filmlerinin tane boyutlarının 5-10 nm arasında olduğu tespit edilmiştir.

- W katkı konsantrasyonunun artması ile TiO_2 filmlerinin soğurma kesim frekansı daha büyük dalgalıboylarına doğru kaymıştır. Bu durum, yasak bant aralığı değerlerine de yansımış ve TiO_2 ' in doğrudan olmayan yasak bant aralığı değerleri, W katkısının artması ile azalmıştır. TiO_2 -xW filmlerinin söndürme katsayısı-dalgalıboyu ilişkisi, TiO_2 içerisindeki W katkısının artması ile UV bölgesinde soğurmanın arttığını doğrulamıştır.
- TiO_2 esaslı filmlerin kırılma indisleri, ağırlıkça %1 W ilavesi ile azalmış olup, diğer W katkı konsantrasyonlarında hemen hemen aynı kalmıştır. Ağırlıkça %5 Mo ilavesi ile TiO_2 filminin optik geçirgenlik spektrumunda kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir.
- AFM analizlerinde, ağırlıkça %1 ve % 3 W ilavesi ile ortalama tane boyutlarının azaldığı yüzey pürüzlülüğünün ise arttığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %5 W ilavesi ile tane boyutlarının tekrar arttığı yüzey pürüzlülüğünün ise değişmediği görülmüştür. BET analizlerinde, W katkı konsantrasyonunun artması ile yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir.
- Ağırlıkça %5 Mo katkısının TiO_2 ' in ortalama tane boyutlarını azalttığı yüzey pürüzlülüğünü ise arttırdığı görülmüştür.
- Saf TiO_2 , TiO_2 -xW ve TiO_2 -5Mo filmlerinin antibakteriyel testlerinde, ağırlıkça %1W içeren TiO_2 filmi, E. coli hücrelerinin neredeyse tamamını 4 saatin sonunda öldürerek en iyi performansı göstermiştir. 6 saatin sonunda, TiO_2 -3W filmi bakterilerin tümünü öldürürken, TiO_2 -5W filmi %97' sini öldürebilmiştir.
- Ağırlıkça %5Mo içeren film, kendiliğinden şarjını boşaltabilme hızı yüksek olduğu için ilk 2 saatin sonunda, E. coli hücrelerinin %70' ini öldürürken daha sonraki saatlerde aynı performansı gösterememiştir.
- Saf TiO_2 filminin antibakteriyel testi, enerji stoklayabilen TiO_2 -xW ve TiO_2 -5Mo sistemleri ile aynı koşullarda gerçekleştirilmiş ve saf TiO_2 filminin, enerji stoklayabilen bu malzemelerle benzer antibakteriyel etkiyi sağladığı görülmüştür. Saf TiO_2 filminin, karanlıkta, TiO_2 -xW ve TiO_2 -5Mo filmleri ile benzer antibakteriyel etki göstermesinin sebebinin, filmin hazırlanma

yöntemi ile ilişkili olduğu sanılmaktadır. Sinterleme işlemi sonucunda, yüksek miktarda oksijen boşlukları içeren TiO_2 filmi içerisinde, farklı titanyum katkı seviyeleri oluşmuş olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Fujishima, A. and Honda, K.**, 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238 (5358)**, 37-38.
- [2] **Pantano, C.G.**, 2003. Glass surfaces: Old, new and engineered, Labino Award manuscript. (<http://www.mri.psu.edu/faculty/pantano/pubs/Glass-Surfaces.pdf>)
- [3] **Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Lee, J.K. and Park, D.**, 2000. Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition, *J. Hazard. Mater.*, **73 (2)**, 199-206.
- [4] **Bessergenev, V.G., Khmelinskii, I.V., Pereira, R.J.F., Krisuk, V.V., Turgambaeva, A.E. and Igumenov, I.K.**, 2002. Preparation of TiO₂ films by CVD method and its electrical, structural and optical properties, *Vacuum*, **64 (3-4)**, 275-279.
- [5] **Meng, L.J. and Dossantos, M.P.**, 1993. Investigations of titanium-oxide films deposited by dc reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures, *Thin Solid Films*, **226 (1)**, 22-29.
- [6] **Suhail, M.H., Rao, G.M. and Mohan, S.**, 1992. DC reactive magnetron sputtering of titanium-structural and optical characterization of TiO₂ films, *J. Appl. Phys.*, **71 (3)**, 1421-1427.
- [7] **Rao, K.N., Mohan, S., Hegde, M.S. and Balasubramanian, T.V.**, 1993. Chemical composition of electron-beam evaporated TiO₂ films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11 (2)**, 394-397.
- [8] **Zhang, F., Liu, X., Mao, Y., Huang, N., Chen, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., Chen, A. and Jiang, Z.**, 1998. Artificial heart valves: Improved hemocompatibility by titanium oxide coatings prepared by ion beam assisted deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **103-104**, 146-150.
- [9] **Wang, X., Zhang, F., Zheng, Z., Li, C., Chen, L., Wang, H. And Lui, X.**, 2000. Effect of O₂ pressure on the synthesis of titanium oxide film by ion beam enhanced deposition, *Mater. Lett.*, **44**, 105-109.
- [10] **Pulker H.K.**, 1984. Thin Films Science and Technology 6, Coatings on Glass, Elsevier, New York.
- [11] **Uhlmann, D.R., Suratwala, T., Davidson, K., Boulton, J.M. and Teowee, G.**, 1997. Sol-gel derived coatings on glass, *J. Non-Cryst. Solids*, **218**, 113-122.
- [12] **Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A.**, 2000. TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes, *Electrochim. Acta*, **45 (28)**, 4683-4690.

- [13] **Janke, N., Grassme, O., Weißmann, R.**, 2000. Alkali ion migration control from flat glass substrates, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, **73 (5)**, 143-155.
- [14] **Mills, A. and LeHunte, S.H.**, 1997. An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, **108 (1)**, 1-35.
- [15] **Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Wonyong Choi, W. and Bahnemann, D.W.**, 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95 (1)**, 69-96.
- [16] **Frank, S.N. and Bard, A.J.**, 1977. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder. *J. Amer. Chem. Soc.*, **99 (1)**, 303-304.
- [17] **Frank, S.N. and Bard, A.J.**, 1977. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.*, **81 (15)**, 1484-1488.
- [18] **Ollis D.F. and Al-Ekabi, H.**, 1993. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam.
- [19] **Matthews, R.W.**, 1986. Photocatalytic oxidation of chlorobenzene in aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Catal.*, **97 (2)**, 565-568.
- [20] **Matthews, R.W.**, 1988. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.*, **111 (2)**, 264-272.
- [21] **Tanguay, J.F., Suib, S.L. and Coughlin, R.W.**, 1989. Dichloromethane photodegradation using titanium catalysts, *J. Catal.*, **117 (2)**, 335-347.
- [22] **Taraba, K., Haraba, K. and Murata, S.**, 1986. Photocatalytic deposition of metal ions onto TiO₂ powder, *Sol. Energy*, **36 (2)**, 159-161.
- [23] **Matthews, R.W.**, 1987. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, **91 (12)**, 3328-3333.
- [24] **Heller, A.**, 1995. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films, *Acc. Chem. Res.*, **28 (12)**, 503-508.
- [25] **Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K. and Fujishima, A.**, 1997. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect, *J. Photochem. Photobiol. A*, **106 (1-3)**, 51-56.
- [26] **Sunada, K., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. and Fujishima, A.**, 1998. Bactericidal and detoxification effects of TiO₂ thin film photocatalysts, *Environ. Sci. Technol.*, **32 (5)**, 726-728.
- [27] **Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. and Watanabe, T.**, 1997. Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, **388 (6641)**, 431-432.
- [28] **Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K.**, 1999. Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces, *J. Phys. Chem. B*, **103 (12)**, 2188-2194.

- [29] **Katsumata, K., Nakajima, A., Yoshikawa, H., Shiota, T., Yoshida, N., Watanabe, T., Kameshima, Y. and Okada, K.,** 2005. Effect of microstructure on photoinduced hydrophilicity of transparent anatase thin films, *Surf. Sci.*, **579 (2-3)**, 123-130.
- [30] **Lee, H.Y., Park, Y.H. and Ko, K.H.,** 2000. Correlation between surface morphology and hydrophilic/hydrophobic conversion of MOCVD-TiO₂ films, *Langmuir*, **16 (18)**, 7289-7293.
- [31] **Sakai, N., Wang, R., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K.,** 1998. Effect of ultrasonic treatment on highly hydrophilic TiO₂ surfaces, *Langmuir*, **14 (20)**, 5918-5920.
- [32] **Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A. and Hashimoto, K.,** 1999. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, *Thin Solid Films*, **351 (1-2)**, 260-263.
- [33] **Machida, M., Norimoto, K., Watanabe, T., Hashimoto, K. and Fujishima, A.,** 1999. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst, *J. Mater. Sci.*, **34 (11)**, 2569-2574.
- [34] **Jiang, H. and Gao, L.,** 2003. Enhancing the UV inducing hydrophilicity of TiO₂ thin film by doping Fe ions, *Mater. Chem. Phys.*, **77 (3)**, 878-881.
- [35] **Miyauchi, M., Nakajima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K.,** 2002. Photoinduced hydrophilic conversion of TiO₂/WO₃ layered thin films, *Chem. Mater.*, **14 (11)**, 4714-4720.
- [36] **Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A.,** 2000. Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C*, **1**, 1-21.
- [37] **Karakitsou, K.E. and Verykios, X.E.,** 1993. Effects of altermvalent cation doping of TiO₂ on its performance as a photocatalyst for water cleavage, *J. Phys. Chem.*, **97 (6)**, 1184-1189.
- [38] **Serpone, N., Lawless, D., Disdier, J. and Herrmann, J-M.,** 1994. Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO₂ colloids: naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺, and V⁵⁺ cations, *Langmuir*, **10 (3)**, 643-652.
- [39] **Ranjit, K.T. and Viswanathan, B.,** 1997. Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate ions over doped TiO₂ catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A*, **107 (1-3)**, 215-220.
- [40] **Iwasaki, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H. and Ito, S.,** 2000. Cobalt ion-doped TiO₂ photocatalyst response to visible light, *J. Colloid Interface Sci.*, **224 (1)**, 202-204.
- [41] **Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. and Malati, M.A.,** 2002. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Appl. Catal.*, **37 (2)**, 91-105.
- [42] **Hattori A. and Tada H.,** 2001. High photocatalytic activity of F-doped TiO₂ film on glass, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22 (1-2)**, 47-52.

- [43] Yu J.C., Yu, J.G., Ho, W.K., Jiang, Z. and Zhang, L., 2002. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders, *Chem. Mater.*, **14** (9), 3808-3816.
- [44] Yu, J.G., Yu, J.C., Cheng, B. and Zhao, X., 2002. Photocatalytic activity and characterization of the sol-gel derived Pb-doped TiO₂ thin films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24** (1), 39-48.
- [45] He, C., Yu, Y., Hu, X. and Larbot, A., 2002. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films, *Appl. Surf. Sci.*, **200** (1-4), 239-247.
- [46] Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A.C.S., Stout, J. and Gole, J.L., 2003. Enhanced nitrogen doping in TiO₂, *Nano Lett.*, **3** (8), 1049-1051.
- [47] Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K., 2003. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO₂-xNx powders, *J. Phys. Chem. B*, **107** (23), 5483-5486.
- [48] Moon, S.C., Mametsuka, H., Tabata, S. and Suzuki, E., 2000. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂, *Catal. Today*, **58** (2-3), 125-132.
- [49] Hirano, M., Nakahara, C., Ota, K., Tanaike, O. and Inagaki, M., 2003. Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions, *J. Solid State Chem.*, **170** (1), 39-47.
- [50] Subramanian, V., Wolf, E.E. and Kamat, P.V., 2004. Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration, *J. Amer. Chem. Soc.*, **126** (15), 4943-4950.
- [51] Anpo, M., Kawamura, T., Kodama, S., Maruya, K. and Onishi, T., 1988. Photocatalysts on Ti-Al binary metal oxides: Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ species, *J. Phys. Chem.*, **92** (2), 438-440.
- [52] Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Hu, W. and Deng, F., 2005. Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles, *J. Solid State Chem.*, **178** (5), 1395-1405.
- [53] Zheng, S.K., Wang, T.M., Hao, W.C. and Shen, R., 2002. Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ thin film by Sn ion implantation, *Vacuum*, **65** (2), 155-159.
- [54] Zhang, X., Zhang, F. and Chan, K.Y., 2006. The synthesis of Pt-modified titanium dioxide thin films by microemulsion templating, their characterization and visible-light photocatalytic properties, *Mater. Chem. Phys.*, **97** (2-3), 384-389.
- [55] Tatsuma, T., Takeda, S., Saitoh, S., Ohko, Y., Fujishima, A., 2003. Bactericidal effect of an energy storage TiO₂-WO₃ photocatalyst in dark, *Electrochem. Commun.*, **5** (9), 793-796.
- [56] Machida, M., Norimoto, K. and Kimura, T., 2005. Antibacterial activity of photocatalytic titanium dioxide thin films with photodeposited silver on the surface of sanitary ware, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (1), 95-100.

- [57] **Takahashi, Y., Ngaotrakanwiwat, P. and Tatsuma, T.,** 2004. Energy storage $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ photocatalysts, *Electrochim. Acta*, **49 (12)**, 2025-2029.
- [58] **Kittel, C.,** 1996. Katihal Fiziğine Giriş, BilgiTek Yayıncılık, İstanbul.
- [59] **Turton, R.,** 2000. The Physics of Solids, Oxford University Pres, Oxford.
- [60] **Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T.,** 1995. Photocatalysis in TiO_2 surfaces: principles, mechanism, and selected results, *Chem. Rev.*, **95 (3)**, 735-758.
- [61] **Hagfeldt, A. and Gratzel, M.,** 1995. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems, *Chem. Rev.*, **95 (1)**, 49-68.
- [62] **Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T.,** 1999. TiO_2 Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, Inc Publishers, Japan.
- [63] **Amemiya, S.,** 2004. Titanium-oxide photocatalyst, *Three Bond Technical News*, **1**, 1-8.
- [64] **Matsunaga, T., Tomada, R., Nakajima, T. and Wake, H.,** 1985. Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiol. Lett.*, **29**, 211-214.
- [65] **Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, Y., Nakamura, N. and Komine, T.,** 1988. Continuous-sterilization system that uses photosemiconductor powders, *Appl. Environ. Microbiol.*, **54 (6)**, 1330-1333.
- [66] **Maness, P-C., Smolinski, S., Blake, D., Huang, Z., Wolfrum, E.J., Jacoby, W.A.,** 1999. Bactericidal activity of photocatalytic TiO_2 reaction: toward an understanding of its killing mechanism, *Appl. Environ. Microbiol.*, **65 (9)**, 4094-4098.
- [67] **Huang, Z., Maness, P-C., Blake, D.M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S.L. and Jacoby, W.A.,** 2000. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, **130 (2-3)**, 163-170.
- [68] **Sunada, K., Watanabe, T. and Hashimoto, K.,** 2003. Studies on photokilling of bacteria on TiO_2 thin film, *J. Photochem. Photobiol. A*, **156 (1-3)**, 227-233.
- [69] **Sunada, K., Watanabe, T. and Hashimoto, K.,** 2003. Bactericidal activity of copper-deposited TiO_2 thin film under weak uv light illumination, *Environ. Sci. Technol.*, **37 (20)**, 4785-4789.
- [70] **Yu., J.C., Ho, W., Lin, J., Yip, H., Wong, P.K.,** 2003. Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO_2 films coated on a stainless steel substrate, *Environ. Sci. Technol.*, **37 (10)**, 2296-2301.
- [71] **Trapalis, C.C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Szatvanyi, A. and Gartner, M.,** 2003. TiO_2 (Fe^{3+}) nanostructured thin films with antibacterial properties, *Thin Solid Films*, **433 (1-2)**, 186-190.
- [72] **Yu, J.C., Xie, Y., Tang, H.Y., Zhang, L., Chan, H.C. and Zhao, J.,** 2003. Visible light-assisted bactericidal effect of metalphthalocyanine-sensitized titanium dioxide films, *J. Photochem. Photobiol. A*, **156 (1-3)**, 235-241.

- [73] **Miao, L., Tanemura, S., Kondo, Y., Iwata, M., Toh, S. and Kaneko, K.,** 2004. Microstructure and bactericidal ability of photocatalytic TiO₂ thin films prepared by rf helicon magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, **238 (1-4)**, 125-131.
- [74] **Fu, G., Vary, P.S. and Lin, C-T.,** 2005. Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings, *J. Phys. Chem. B*, **109 (18)**, 8889-8898.
- [75] **Modak, S.M. and Fox., C.L.,** 1973. Binding of silver sulfadiazine to cellular components of pseudomonas-aeruginosa, *Biochem. Pharm.*, **22 (19)**, 2391-2404.
- [76] **Clement, J.L. and Jarrett, P.S.,** 1994. Antibacterial silver, *Met.-Based Drugs*, **1**, 467-482.
- [77] **Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N., Kim, J.O.,** 2000. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on escherichia coli and staphylococcus aureus, *J. Biomed. Mater. Res.*, **52 (4)**, 662-668.
- [78] **Zhao, G. and Stevens, E.S.,** 1998. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of escherichia coli to the silver ion, *BioMetals*, **11 (1)**, 27-32.
- [79] **Jeon, H-J., Yi, S-C. and Oh, S-G.,** 2003. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method, *Biomaterials*, **24 (27)**, 4921-4928.
- [80] **Nunzio, S.D., Brovarone, C.V., Spriano, S., Milanese, D., Verne, E., Bergo, V., Maina, G. and Spinelli, P.,** 2004. Silver containing bioactive glasses prepared by molten salt ion-exchange, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24 (10-11)**, 2935-29.
- [81] **Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramirez, J.T. and Yacaman, M.J.,** 2005. The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, **16 (10)**, 2346-2353.
- [82] **Sökmen, M., Candan, F. and Sümer, Z.,** 2001. Disinfection of *E. coli* by the Ag-TiO₂/UV system: Lipidperoxidation, *J. Photochem. Photobiol. A*, **143 (2-3)**, 241-244.
- [83] **Zhang, L., Yu, J.C., Yip, H.Y., Li, Q., Kwong, K.W., Xu, A-W. and Wong, P.K.,** 2003. Ambient light reduction strategy to synthesize silver nanoparticles and silver-coated TiO₂ with enhanced photocatalytic and bactericidal activities, *Langmuir*, **19 (24)**, 10372-10380.
- [84] **Coleman, H.M., Marquis, C.P., Scott, J.A., Chin, S-S. and Amal, R.,** 2005. Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts, *Chem. Eng. J.*, **113 (1)**, 55-63.
- [85] **Keleher, J., Bashant, J., Heldt, N., Johnson, L. and Li, Y.,** 2002. Photo-Catalytic preparation of silver-coated TiO₂ particles for antibacterial applications, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **18 (2)**, 133-139.
- [86] **Hu, C., Lan, Y., Qu, J., Hu, X. and Wang, A.,** 2006. Ag/AgBr/TiO₂ visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria, *J. Phys. Chem. B*, **110 (9)**, 4066-4072.

- [87] **Tatsuma, T., Saitoh, S., Ngaotrakanwivat, P., Ohko, Y. and Fujishima, A.,** 2002. Energy storage of TiO₂-WO₃ photocatalysis systems in the gas phase, *Langmuir*, **18 (21)**, 7777-7779.
- [88] **Tatsuma, T., Saitoh, S., Ohko, Y. and Fujishima, A.,** 2001. TiO₂-WO₃ photoelectrochemical anticorrosion system with an energy storage ability, *Chem. Mater.*, **13 (9)**, 2838-2842.
- [89] **Duffer, P.,** 1994. Effects of glass reactivity, surface corrosion, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73 (10)**, 80-83.
- [90] **Duffer, P.,** 1994. Glass reactivity and surface corrosion, *Glass Technol. Inter.*, **4**, 74-78.
- [91] **Perkoff, S. and Byers, S.,** 2001. Destruction of glass surfaces: Inevitable or preventable, *International Glass Review*, **2**, 23-28.
- [92] **Franz, H.,** 1995. Surface chemistry of commercial glasses, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16 (2)**, 221-227.
- [93] **Bach, H. and Schroeder, H.,** 1968. Kristallstruktur und optische eigenschaften von dünnen organogenen titanoxyd-schichten auf glasunterlagen, *Thin Solid Films*, **1 (4)**, 255-276.
- [94] **Takahashi, M., Mita, K. and Toyuki, H.,** 1989. Pt-TiO₂ thin films on glass substrates as efficient photocatalysts, *J. Mater. Sci.*, **24 (1)**, 243-246.
- [95] **Yu, J., Zhao, X. and Zhao, Q.,** 2000. Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO₂ thin films, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19 (12)**, 1015-1017.
- [96] **Paz, Y. and Heller, A.,** 1997. Photooxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda-lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention, *J. Mater. Res.*, **12 (10)**, 2759-2766.
- [97] **Davies, B.M., Pannell, K.H. and Albright, S.P.,** 1994. Diffusion barrier of sol-gel derived silica for sprayed tin oxide film on soda-lime glass, *J. Mater. Res.*, **9 (1)**, 226-228.
- [98] **Yoldaş, B.E., Hanson, M.E. and Duffer, P.F.,** 1995. Formation of an alkali diffusion barrier glass surface, *Proceedings of the XVII International Congress on Glass*, Beijing (China), October 9-14, **4**, 73-77.
- [99] **Hattori, A., Shimoda, K., Tada, H. and Ito, S.,** 1999. Photoreactivity of sol-gel TiO₂ films formed on soda-lime glass substrates, effect of SiO₂ underlayer containing fluorine, *Langmuir*, **15 (16)**, 5422-5425.
- [100] **Watanabe, T., Fukayama, S., Miyauchi, M., Fujishima, A. and Hashimoto, K.,** 2000. Photocatalytic activity and photo-induced wettability conversion of TiO₂ thin film prepared by sol-gel process on a soda-lime glass, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19 (1-3)**, 71-76.
- [101] **Brinker, C.J. and Scherer, G.W.,** 1990. Sol-gel science - the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Pres Inc, New York.
- [102] **Hench, L.L., West, J.K.,** 1990. The sol-gel process, *Chem. Rev.*, **90 (1)**, 33-72.

- [103] **Hench, L.L.**, 1997. Sol-gel technology in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, **22**, 497-528.
- [104] **Jones, R.W.**, 1989. Fundamental Principles of Sol-Gel Technology, The Institute of Metals, London.
- [105] **Thomas, L.M.**, 1988. Multicomponent glasses from the sol-gel process, in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, pp. 2-15, Klein, L.C., Noyes Publications, U.S.A.
- [106] **Yoldaş, B.E.**, 1993. Technological significance of sol-gel process and process-induced variations in sol-gel materials and coatings, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1** (1), 65-77.
- [107] www.chemat.com
- [108] **Sakka, S.**, 1996. Sol-gel coating for optical and electronic application in structure and bonding, in *Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application*, pp.1-49, Jorgensen, R. & Reisfeld, R., Springer Publication, New York.
- [109] **Mennig, M. and Schmidt, H.**, 2000. Wet coating technology for glass, *Short Course, 3rd International Conference on Coatings on Glass*, Maastricht, October 29-November 2.
- [110] **Dislich, H.**, 1984. Coatings on glass, in *Glass Science and Technology 2*, pp. 252-282, Uhlmann, D.R. & Kreidl, N.J., Academic Press, New York.
- [111] **Strawbridge, I. and James, P.F.**, 1986. Thin silica films prepared by dip coating, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** (1-3), 366-372.
- [112] **Thomas, I.M.**, 1994. Optical coating fabrication, in *Sol-Gel Optics Processing and Applications*, pp. 141-158, Klein, L.C., Kluwer Academic Publishers, London,
- [113] **Liu, Y., Liu, C-Y., Rong, Q-H. and Zhang, Z.**, 2003. Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, **220** (1-4), 7-11.
- [114] **Mandal, S.K., Roy, R.K. and Pal, A.K.**, 2002. Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver particles embedded in SiO₂ matrix, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35** (17), 2198-2205.
- [115] **Karunakaran, B., Kim, K.D. Mangalaraj, D., Yi, J. and Velumani, S.**, 2005. Structural, optical and raman scattering studies on dc magnetron sputtered titanium dioxide thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **88** (2), 199-208.
- [116] **Wu, P-G., Ma, C-H. and Shang, J.K.**, 2005. Effects of nitrogen doping on optical properties of TiO₂ thin films, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **81** (7), 1411-1417.
- [117] **Sakai, N., Ebina, Y., Takada, K. and Sasaki, T.**, 2004. Electronic band structure of titania semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies, *J. Amer. Chem. Soc.*, **126** (18), 5851-5858.
- [118] **Sen, S., Mahanty, S., Roy, S., Heintz, O., Bourgeois, S. and Chaumont, D.**, 2005. Investigation on sol-gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films, *Thin Solid Films*, **474** (1-2), 245-249.

- [119] **Asanuma, T., Matsutani, T., Liu, C., Mihara, T., Kiuchi, M.,** 2004. Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma, *J. Appl. Phys.*, **95** (11), 6011-6016.
- [120] **Tomaszewski, H., Poelman, H., Depla, D., Poelman, D., Gryse, R., Fiermans, L., Reyniers, M-F-C., Heynderickx, G. and Marin, G.B.,** 2003. TiO₂ films prepared by dc magnetron sputtering from ceramic targets, *Vacuum*, **68** (1), 31-38.
- [121] **Gelover, S., Mondragon, P. and Jimenez, A.,** 2004. Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination, *J. Photochem. Photobiol. A*, **165** (1-3), 241-246.
- [122] **Serpone, N., Lawless, D. and Khairutdino, R.,** 1995. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?, *J. Phys. Chem.*, **99** (45), 16646-16654.
- [123] **Toyoda, T. and Tsuboya, I.,** 2003. Apparent band-gap energies of mixed TiO₂ nanocrystals with anatase and rutile structures characterized with photoacoustic spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **74** (1), 782-784.
- [124] **Gao, Y., Masuda, Y., Peng, Z., Yonezawa, T. and Koumoto, K.,** 2003. Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution, *J. Mater. Chem.*, **13** (3), 608-613.
- [125] **Yu, J., Xiong, J., Cheng, B. and Liu, S.,** 2005. Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B*, **60** (3-4), 211-221.
- [126] **Debeila, M.A., Raphulu, M.C., Mokoena, E., Avalos, M., Petranovskii, V., Coville, N.J. and Scurrrell, M.S.,** 2005. The influence of gold on the optical properties of sol-gel derived titania, *Mater. Sci. Eng. A*, **396** (1-2), 70-76.
- [127] **Ohsaka, T., Izumi, F. and Fujiki, Y.,** 1978. Raman spectrum of anatase TiO₂, *J. Raman Spectrosc.*, **7** (6), 321-324.
- [128] **Liu, Y., Liu, C-H., Zhang, Z-Y. and Wang, C-Y.,** 2001. The surface enhanced raman scattering effects of composite nanocrystals of Ag-TiO₂, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol.*, **57** (1), 35-39.
- [129] **Wang, C-Y., Liu, C-Y., Liu, Y. and Zhang, Z-Y.,** 1999. Surface-enhanced raman scattering effect for Ag/TiO₂ composite particles, *Appl. Surf. Sci.*, **147** (1-4), 52-57.
- [130] **Zhou, Y., Wang, C.Y., Liu, H.J., Zhu, Y.R. and Chen, Z.Y.,** 1999. Preparation and studies of Ag-TiO₂ hybrid nanoparticles of core-shell structure, *Mater. Sci. Eng. B*, **67** (3), 95-98.
- [131] **Arabatzis, I.M., Stergiopoulos, T., Bernard, M.C., Labou, D., Neophytides, S.G. and Falaras, P.,** 2003. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange, *Appl. Catal. B*, **42** (2), 187-201.

- [132] **Liu, F.X., Tang, M., Liu, L., Lu, S., Wang, Y.J., Chen, Z.Y., Ji, R.,** 2000. Enhanced optical properties of Ag-TiO₂ (Rutile) hybrid nanopowder, *Phys. Status Solidi A*, **179 (2)**, 437-443.
- [133] **Yu, J.C., Yu, J., Ho, W., Zhao, J.,** 2002. Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films, *J. Photochem. Photobiol. A*, **148 (1-3)**, 331-339.
- [134] **Wenzel, R.N.,** 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.*, **28 (8)**, 988-994.
- [135] **Rampaul, A., Parkin, I.P., O'Neill, S.A., DeSouza, J., Mills, A. and Elliott, N.,** 2003. Titania and tungsten doped titania thin films on glass; active photocatalysts, *Polyhedron*, **22 (1)**, 35-44.
- [136] **Li, X., Z., Li, F.B., Yang, C.L., Ge, W.K.,** 2001. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A*, **141 (2-3)**, 209-217.
- [137] **Yang, H., Shi, R., Zhang, K., Hu, Y., Tang, A. and Li, X.,** 2005. Synthesis of WO₃/TiO₂ nanocomposites via sol-gel method, *J. Alloys Compd.*, **398 (1-2)**, 200-202.
- [138] **Chary, K.V.R., Bhaskar, T., Kishan, G. and Vijayakumar, V.,** 1998. Characterization of MoO₃/TiO₂ (anatase) catalysts by ESR, HMAS NMR, and oxygen chemisorption, *J. Phys. Chem. B*, **102 (20)**, 3936-3940.
- [139] **Elder, S.H., Cot, F.M., Su, Y., Heald, S.M., Tyryshkin, A.M., Bowman, M.K., Gao, Y., Joly, A.G., Balmer, M.L., Kolwaite, A.C., Magrini, K.A. and Blake, D.M.,** 2000. The discovery and study of nanocrystalline TiO₂-(MoO₃) core-shell materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **122 (21)**, 5138-5146.
- [140] **Fernandez-Garcia, M., Martinez-Arias, A., Fuerte, A., Conesa, J.C.,** 2005. Nanostructured Ti-W mixed-metal oxides: structural and electronic properties, *J. Phys. Chem. B*, **109 (13)**, 6075-6083.
- [141] **Yoldaş, B.E.,** 2006. Kişisel görüşme.
- [142] **Wang, C-Y., Liu, C-Y., Chen, J., Shen, T.,** 1997. The surface chemistry of hybrid nanometer-sized particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **191 (2)**, 464-470.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İzmir’de doğdu. Orta okulu ve liseyi 1986-1992 yılları arasında Erenköy Kız Lisesinde okudu. 1993 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Metalurji Mühendisliği bölümünden 1998 yılında mezun oldu. 1998-2001 yılları arasında, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme ve Metalurji Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi programında yüksek lisansını gerçekleştirdi. 2001 yılında, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde hem doktora öğrenimine hem de araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen aynı programda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.