

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Mn KATKILI TiO₂ İNCE FİLMLEİN ANTİBAKTERİYEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ömer BİÇER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Haziran 2019

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Ömer BİÇER tarafından yapılan “Mn Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı

Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Hadice BUDAK GÜMGÜM

Üye : Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Dilan ALP

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 27/06/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../20

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma Sayın Prof. Dr. Hadice BUDAK GÜMGÜM rehberliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmam boyunca, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Hadice BUDAK GÜMGÜM'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü yardımı benden esirgemeyen, fikirlerinden istifade ettiğim ve benimle birlikte çalışmam boyunca verdiği destek ve katkılarından dolayı Sayın Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK ve Arş. Gör. Dr. Şilan BATURAY hocalarıma çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımda bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. İlhan CANDAN hocama ve çalışmamın antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi aşamasında yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Reyhan GÜL GÜVEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan değerli arkadaşım Mustafa Rıdvan DAŞLIK ile her türlü destek ve teşviklerini gördüğüm ve çoğu zaman kendilerini ihmal ettiğim aileme bu süre zarfında hep yanımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII
KISALTMA VE SİMGELER.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1. Antibakteriyal Malzemeler.....	8
3. MATERYAL ve METOT.....	17
3.1. Yarıiletkenler.....	17
3.2. Yarıiletken İle İlgili Yapılanlar.....	19
3.3. Metal Oksitler.....	19
3.4. TiO ₂	19
3.4.1. TiO ₂ 'nin Kristal Yapısı ve Fiziksel Özellikleri.....	20
3.4.2. TiO ₂ 'nin Kimyasal Özellikleri.....	22
3.4.3. TiO ₂ 'nin Kullanım Alanları.....	22
3.5. Sol-Jel Yöntemi.....	24
3.6. X-Ray Diffraction (XRD) Spektroskopisi.....	26
3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM).....	27

3.8.	Optik Özellikler.....	28
3.9.	Anti-Bakteriyel Özellik.....	29
3.10.	Antibakteriyel Aktivite Belirlenmesi.....	29
3.11.	Agar Difüzyon Testi.....	30
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1.	Giriş.....	31
4.2.	XRD.....	31
4.3.	Mn Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerinin Yüzey Analizi.....	32
4.4.	Mn Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerin Optik Özellikleri.....	37
4.5.	Antibakteriyel Test Sonuçları.....	41
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	43
6.	KAYNAKLAR.....	47
	ÖZGEÇMİŞ.....	55

ÖZET

Mn KATKILI TiO_2 İNCE FİLMLERİN ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer BİÇER

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2019

Günümüzde, Titanyum dioksit, yüksek beyazlık, parlaklık, toksit olmayan ve güçlü saklanma gücü gibi üstün özelliklerinden dolayı kullanılan bir malzemedir. Aynı zamanda mükemmel kimyasal stabilitesi, biyolojik olarak toksik olmaması ve düşük maliyeti olması dolayısıyla oldukça tercih edilir. Bu çalışmada katkısız ve farklı konsantrasyonlarda Mn katkılı TiO_2 ince filmleri dönel kaplama tekniği kullanılarak alttaş üzerine biriktirilmiştir. Farklı konsantrasyonlar 10 kat olacak şekilde cam alttaş üzerine biriktirilen ve sonrasında $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlanan katkısız ve Mn katkılı ince filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve antibakteriyel özellikleri sırasıyla XRD analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV-Visspektrofotometri ve agar difüzyon testi kullanılarak incelenmiştir. Bu şekilde Mn katkısı değiştirilerek yapısal, yüzeysel, optik ve antibakteriyel özellikleri kontrol etmek mümkün olmuştur. XRD ile analizi yapılan filmlerin yapısal özelliği incelendiğinde, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlanan katkısız ve Mn katkılı filmlerin tamamen anataz yapıda olduğu görülmüştür. Filmlerin kristallliği Mn katkısının artışına bağlı olarak değişmektedir. $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavllanmış örneklerin XRD piki, $2\theta = 25.3^{\circ}$ 'de (101) tetragonal titanyumun kristal düzlemini sergilemektedir. Bu da filmlerin polikristal yapıda ve (101) tercihli yönelime sahip olduğunu göstermektedir. Katkısız ve farklı konsantrasyonlarda Mn katkılı TiO_2 (%0, 1,3 ve 5) ince filmlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde Mn katkısının filmin yapısal özelliğini değiştirdiği gözlemlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda TiO_2 filmlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm yüzeyde salkım yapı görülmüştür. Fakat %3 Mn katkılı ince film yüzeyinde daha fazla parçacık ve gözenek mevcuttur. Optik özellikleri, UV-Vis spektrometresi kullanılarak geçirgenlik ve enerji bant aralığı ölçümleri ile analiz edildi. Katkısız TiO_2 ince filmi için, geçirgenlik 560 nm 'de en yüksek % 74.75 değerine ulaşmıştır. % 1,2 ve 3 Mn katkılı TiO_2 için daha uzun dalga boylarına doğru

kayar ve Mn katkısının artışına bağı olarak TiO_2 ince filmlerinin geçirgenlik değeri bir artışa neden olur. Filmlerin dolaylı geçiş baz alınarak foton enerjisine karşılık $(h\nu)$ çizilen $(\alpha h\nu)^2$ grafiği optik enerji bant aralığı (E_g) üzerinde Mn katkısının TiO_2 üzerine etkisinin olduğu görülmektedir.

% 0, 1, 3 ve 5 Mn katkılı TiO_2 filmler için enerji bant değeri sırasıyla 3.20, 2.96, 2.75 ve 3.10 eV olarak bulunmuştur. Konsantrasyona bağı olarak tavlanan filmler için, hesaplanan enerji bant aralığı Mn katkısı arttıkça enerji bant aralığı değeri azalmaktadır. Filmlerin antibakteriyel aktiviteleri incelendiğinde, katkısız ve % 1 Mn içeren TiO_2 filmler E.coli bakterisine karşı antibakteriyel etkinlik gösterdiği, % 3 ve % 5 Mn içeren TiO_2 filmler antibakteriyel etkinlik göstermediği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: İnce Film, Antibakteriyel, XRD, Enerji bant değeri

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF Mn DOPED TiO₂ THIN FILMS

MSc THESIS

Ömer BİÇER

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2019

Nowadays, titanium dioxide is a kind of material used for its superior properties such as high whiteness, brightness, non-toxic and strong hiding power. It is also highly preferred because of its excellent chemical stability, biologically non-toxic and low cost. In this study, TiO₂ thin films with different concentrations of Mn additive were deposited on the bottom stone using the rotary coating technique. The structural, surface, optical and anti-bacterial properties of the pure and Mn doped thin films deposited on the glass substrate with different concentrations of 10 times and then annealed at 450 °C using XRD analysis, scanning electron microscopy, UV-VIS spectrophotometry and agar diffusion test, respectively investigated. In this way, it has been possible to control the structural, surface, optical and antibacterial properties by changing the Mn contribution. When the structural properties of the films analyzed by XRD were examined, it was observed that the films with pure annealed at 450 °C and Mn doped were completely formed in anatase structure. The crystallinity of the films varies depending on the increase of the Mn contribution. The XRD peak at $2\theta = 25.3$ of the annealed samples at 450 °C showed the crystal plane (101) of tetragonal titanium. This indicates that the films have a single crystal structure and (101) preferential orientation. It was observed that the Mn contribution changed the structural characteristics of the film when the SEM images of undoped and different concentrations of Mn doped TiO₂ (0, 1, 3 and 5 %) thin films were examined. When SEM images of different concentrations of TiO₂ films were examined, cluster structure in the whole surface was observed. However, there are more particles and pores on the 3 % Mn doped thin film surface. Optical properties were analyzed by transmission and energy band gap measurements using UV-VIS spectrometry. For the pure TiO₂ thin film, the transmission reached the highest of 74.75% at 560 nm. For 1 %, 2 % and 3 % Mn doped TiO₂, it shifts to longer wavelengths and causes an increase in the transmission value of TiO₂ thin

films due to the increase of Mn additive. It is seen that the effect of Mn on TiO₂ on the optical energy band gap (E_g), which is drawn on the indirect transition of the films based on the photon energy(hv) versus(α hv)² graph.

The energy band values for TiO₂ films with 0 %, 1 %, 3 % and 5 % Mn were found to be 3.20, 2.96, 2.75 and 3.10 eV, respectively. For films annealed depending on concentration, the calculated energy band range changes as Mn contribution decreases. When the antibacterial activities of the films were examined, TiO₂ films containing 1 % Mn showed antibacterial activity against E. coli bacteria and TiO₂ films containing 3 % and 5 % Mn did not show antibacterial activity.

Key words: Thin Film, Antibacterial, XRD, Energy band value

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 4.2.1.	Katkısız % 1, % 3, ve % 5 Mn katkılı TiO ₂ ince filmlerin XRD desenleri	32
Şekil 4.3.1.	TiO ₂ ince filminin 40000 x SEM görüntüsü	33
Şekil 4.3.2.	TiO ₂ ince filminin 120000 x SEM görüntüsü	33
Şekil 4.3.3.	% 1 Mn katkılı TiO ₂ ince filminin 40000 xSEM görüntüsü	34
Şekil 4.3.4	%1 Mn katkılı TiO ₂ ince filminin 120000 x SEM görüntüsü	34
Şekil 4.3.5.	% 3 Mn katkılı TiO ₂ ince filminin 40000 x SEM görüntüsü	35
Şekil 4.3.6.	% 3 Mn katkılı TiO ₂ ince filminin 120000 x SEM görüntüsü	35
Şekil 4.3.7.	% 5 Mn katkılı TiO ₂ ince filminin 40000 x SEM görüntüsü	36
Şekil 4.3.8.	% 5 Mn katkılı TiO ₂ ince filminin 120000 x SEM görüntüsü	36
Şekil 4.4.1.	Filmlerin Geçirgenlik spektrumu	37
Şekil 4.4.2.	% 0 Mn katkılı ince filmin enerji bant aralığı grafiği	38
Şekil 4.4.3.	% 1 Mn katkılı ince filmin enerji bant aralığı grafiği	39
Şekil 4.4.4.	% 3 Mn katkılı ince filmin enerji bant aralığı grafiği	39
Şekil 4.4.5.	% 5 Mn katkılı ince filmin enerji bant aralığı grafiği	40
Şekil 4.5.1	Antibakteriyel aktivite tayini	41

KISALTMA VE SİMGELER

Vb.	: Ve benzeri
Vs.	: Vesayre
Ag	: Gümüş
Ti	: Titanyum
Zn	: Çinko
Mn	: Mangan
Ca	: Kalsiyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum dioksit
ZnO	: Çinko Oksit
TiO ₂	: Titanyum dioksit
SnO ₂	: Kalay Oksit
SiO ₂	: Silisyum dioksit
CuO ₂	: Bakır dioksit
MgO	: Mangan Oksit
CuO	: Bakır Oksit
CaO	: Kalsiyum Oksit
BaO	: Baryum Oksit
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
CO ₂	: Karbon dioksit
P ₂ O ₅	: Fosfor Peroksit

Na_2O	: diazot monoksit
CeO_2	: Seryum Oksit
ZrO_2	: Zirkonyum dioksit
AgNO_3	: Gümüş Nitrat
HCl	: Hidroklorik asit
H_2O	: Dihidrojen monoksit
TiO_6	: Oktahedral
Cu	: Bakır
NO_x	: Azot Oksitli Bileşikler
O	: Oksijen
Pb	: Kurşun
Ag^-	: Gümüş negatif iyonu
Na^+	: Sodyum iyonu
Ag^+	: Gümüş pozitif iyonu
Mn^{3+}	: Mangan iyonu
Zn^{2+}	: Çinko iyonu
Cu^{2+}	: Bakır iyonu
MIC	: Minimal inhibitory concentration
M	: Molar
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
K	: Kelvin
rpm	: Revolutiosperminute

V_B	: Valans bandı
$\dot{I}_B$	: İletkenlik bandı
E_i	: Birincil enerji
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_F	: Fermi enerjisi
gr	: Gram
cm^3	: Santimetreküp
Ti^{+4}	: Titanyum iyonu
O^{2-}	: Oksijen iyonu
Å	: Angström
nm	: Nanometre
%	: Yüzde
IR	: Kızıl ötesi
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
h	: Film kalınlığı
ω	: Altılığın döndürme hızı
>	: Büyüktür işareti
$\leq$	: Küçük ve eşittir işareti
<	: Küçüktür işareti
h ν	: Enerji paketi
cm	: santimetre
E_g	: Enerji aralığı

eV	: Elektrovolt
keV	: Kiloelektrovolt
CVD	: Chemical Vapor Deposition
UV	: Ultraviyole ışını
Vis	: Görünür Bölge
XRD	: X-Işını Kırınımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
E.Coli	: Escherichia Coli
CFU	: Colony forming unit
pH	: Hidrojenin Gücü
PDDA	: Polydiallyldimethylammoniumchloride
ABS	: AkrilonitrilBütadienStiren
PC	: Polikarbonat
PP	: Polipropilen
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
PVC	: Polivinil Klorür
Ge	: Gentomisin
Ne	: Neomisin
Pe	: Penisilin
Ps	: Polistiren
PU	: Poliüretanlar

Ca^{2+}	: Kalsiyum iyonu
Cd^{2+}	: Kadmiyum iyonu
Pd^{2+}	: Poladyum iyonu
G^+	: Bakterilerin boyama sonrası mavi görünmesi
G^-	: Bakterilerin boyama sonrası kırmızı- pembe görünmesi
HNO_3	: Nitrik asit



1. GİRİŞ

Antibakteriyel, doğada bakterileri etkisiz hale getiren veya üreme şansını en aza indiren kimyasal bir maddedir. Tıpta sıkça kullanılan kelimelerden biridir. Mikroorganizma küçük organizma anlamında kullanılan bir terimdir. Çok küçük olmaları nedeniyle mikrop dünyasını oluşturan bu canlıların hemen hepsi mikroskop altında incelenmesi mümkündür. Her mikroorganizma insanda hastalık oluşturmaz. Birçoğu doğada çeşitli ortamlarda (su, toprak, hava, bitki, vb) bulunurlar ve yaşamlarını sürdürürler. Hatta bazıları insan vücudunun çeşitli anatomik bölgelerinde bulunurlar. Bazı mikroorganizmalar çeşitli yollarla insan ve hayvanlar tarafından alındıklarında hastalık oluşturma yeteneğindedirler. Mikroorganizmalar tarafından oluşturulan hastalığa “Enfeksiyon hastalığı” adı verilir (Snieszko 1974).

Geçmişten günümüze yapılan araştırmalarda mikroorganizmaların canlılar üzerinde çeşitli etkileri görülmüştür (Rosenberg ve ark. 2007). Bu etkilerden en büyüğü hastalık teşkil etmeleridir. Özellikle günümüz şartlarında insanların çevredeki varlıklar ile daha fazla temas halinde olduğu görülmektedir. Toplu taşıma araçlarında tutunmak için kullanılan yerler, bankamatikler, alışveriş merkezlerindeki lavabo kapı kolları, para, vb. bunlar virüslerin bakterilerin kişilere bulaşmasına neden olabilmektedir. Beslenme anlayışımızın zamanla değişmesi, farklı ulaşım seçeneklerinin oluşması ve turizmin artması gibi etkenler mikroskobik canlıların hızla yayılmasına neden olmaktadır. Çünkü topluca yaşanan yerlerde mikroorganizmalar canlılar arasında daha kolay ve çabuk yayılır. Böylece hastalıkların daha çok artmasına zemin oluşmaktadır. Mikroorganizma miktarının artması sonucu bireyler arasında salgın hastalıklara sebep olabilmektedir. Yaşadığımız ortamın temiz olmaması durumunda, hastalık yapıcı mikroorganizmaların sayısının artması ile canlıların sağlığı tehlike altına girmektedir.

Antibakteriyel özellik gösteren maddeler kullanılarak hastalık yapıcı organizmaların yok edilmesi veya minimum düzeyde kalması sağlanabilir. Bilindiği üzere mikroorganizmalar çok rahat değişebilmektedir. Kullanılan antibiyotiklere karşı hızlı bir şekilde direnç kazanabilmektedirler. Her yıl farklı bir yapıda çevrede kendilerine yaşam alanı bulabilmekte. Sağlık alanında yapılan onca çalışmaya rağmen bu mikroorganizmalara karşı yeteri düzeyde çare bulunmamasının nedeni hızlı bir şekilde genetik bir değişim yaşayabilmeleridir.

Antibakteriyel maddeler kullanılarak bunların öldürülmesi sağlanarak hem ekonomik kayıp önlenabilir hem de sağlığın korunması sağlanabilir. Antibakteriyel özellik gösteren birçok inorganik materyal bulunmaktadır. Gümüş (Ag), titanyum (Ti), çinko (Zn), magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca) bunların başında gelmektedir. Bu inorganik materyallerin aynı zamanda insan sağlığına toksit etkileride bulunmamaktadır (Levy ve Marshall 2004). Ayrıca insan vücudunda çeşitli sistemlerin çalışmasında olumlu etki oluşturdıkları da bilinmektedir. Metal ve ametallerin oksijenle yapmış oldukları bileşikler sonucu oksitleme oluştuğu bilinmektedir. Ametal oksitlerin sulu çözeltileri asidik özellik göstermektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan metal oksitler arasında Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , SiO_2 , MgO , CuO gibi bileşikler sıralanabilir (Espinós 2002).

Günümüzde TiO_2 ince filmleri; hem kimyasal hem elektrik ve hem de optik özelliklerinden ötürü değişik kullanım alanları ile önemli hale gelmiştir. Sanayi alanında ve araştırma yapıldığında TiO_2 filmlerine fazlaca karşılaşmamızın nedeni, dalga boyunun spektrumu yeterli düzeyde genişliğe veya yüksek bir geçirgenlikte olmasından kaynaklanmaktadır. Materyallerin bu çeşitleri optiksel elementler üstünde bir yansıtmayan koruyucu kaplamalarda ve bunların yüksek kırılma indislerinden kaynaklı çok iyi optiksel geçirgenlik ve iyi yalıtım özelliklerinden dolayı çok geniş aralıkta tamamlayıcı devreler için koruyucu tabaka amacı ile kullanılabilirler. Çeşitli yarı iletken materyaller arasında TiO_2 , üstün fotokatalitik özelliğinden dolayı yaygın biçimde kullanılır. Ayrıca reaksiyon koşulları altında kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olduğundan en uygun fotokatalizördür. Son 20 yılda fotokatalitik yarıiletken materyal olarak TiO_2 'in büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir. Geniş bir band materyali olan TiO_2 ($E_g \sim 3,2$ eV), fotokatalitik ayrışma ve süper hidrofilik özellik sergilemektedir. Yüzeyin hidrofilik özelliği suyun yüzeyde damlalar halinde değil de tamamen yayılımına izin verir. Böylece yüzey bulanık olmayan ve yıkanması kolay bir hal alır. Hidrofilik TiO_2 filmleri pratik uygulamalar için örneğin; aynalar, pencere camları, otomobillerin ön camları ve benzer uygulamalar için yüksek potansiyele sahiptir.

Mangan, sağlık açısından birçok yararı bulunan bir elementtir. Demir-Çelik alaşımında sıkça kullanılır. Manganın öbür adı manganezdir. Hem metal açıdan hem de mineral bakımından vücuda önemli faydası vardır. Doğada varlığını bildiğimiz tüm

canlıların bir parçasıdır. Enzimlerin çoğu mangan barındırır. Fotosentezin vazgeçilmez elementlerindendir. İnsanların bünyesinde savaşçı görevi üstlenir. Çeliğe sertlik kazandırarak güçlendirir. Buna benzer çokça yararlı yönü mevcuttur.

Tekstil alanında özellikle giysilerde ve porselen gibi malzemelerde antibakteriyel özellik gösteren maddeler kullanılmaktadır. Ülkemiz tekstil sektörü iç pazar ve ihracat odaklı olarak üretim yaptığı için yeni özellikli tekstil üretimi yapılması rekabet gücünü artıracaktır. Ürünün fonksiyonel özelliklerinin artırılmasının yanında uygulanan antibakteriyel işlemin çevre ve insan sağlığı açısından olumsuz bir yönünün olmaması önemli bir gereksinimdir. Nanoteknolojik alanda kendi kendini temizleyebilen ürünler oluşturulmaktadır. Tıbbi alanda hijyenin son derece önemli olduğu bir alanda antibakteriyel malzemelerle mikroorganizmaların yok edilmesi kolaylaşmaktadır. TiO_2 kaplamalar kimyasal buhar birikimi, püskürtme, electron demeti buharlaşması, iyon demeti destekli kaplama, spin kaplama yöntemleri kullanılarak farklı yüzey üzerlerine kaplanma yapılabilmektedir. Kullanılan diğer kaplama yöntemlerine göre dönel kaplama yönteminin birçok avantajının olması nedeniyle oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Yöntemin bazı avantajlarını şöyle sıralayabiliriz; Düşük sıcaklıklarda saf ve homojen yapıda filmlerin elde edilebilmesi, vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması ve tehlikesiz olması gösterilebilir.

Bu çalışmada dönel kaplama yöntemi ile cam alttaşlar üzerine Mn katkılı ve katkısız TiO_2 ince filmleri oluşturulmuştur. Oluşturulan bu filmlerin optik özellikleri UV-Vis verileri ile belirlenmiş, ardından bu filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırılımı (XRD) yöntemi ile belirlenmiş ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile bu filmlerin morfolojik özellikleri incelenmiştir. Mn katkısının TiO_2 ince filmlerin fiziksel parametrelerine etkisinin incelenmesinin ardından bu filmlerin antibakteriyel özelliklerinin varlığı incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bir evin koca odasına ilk yapıldığında sığmayan bilgisayar zamanla masa üstlerine sonra dizüstlerine daha sonrada cebimize girecek kadar küçüldü. Şimdilerde ise mikron küçüklüğünde bilgi saklama buyotuna inmiş durumda. Her alanda bu durum kendini göstermiş vaziyette; fen alanında (fizik, kimya, biyoloji), tarımda, elektrik-elektronikte ve tıbbi alanda kullanılan yeni biçimlerde nano teknolojinin kazanımlarından istifade etmektedir. Böylece geliştirilen ürün ve yöntemler hayatımızın bir parçası olmaktadır. Dolayısıyla ekonomik açıdan daha iyi sonuçlar eldebilir ve kazançlı refah bir ülke durumuna gelinebilir. Maliyeti az, üretimi çok olan bir konuma gelmek mümkün olabilir. Enerjide hatırı sayılır bir tasarruf sağlanmış olur. Her açıdan geri kalınmamış bir duruma gelinebilir. Rekabet edecek düzeyde diğer ülkelerle teknolojik ve ekonomik düzeyde yarışabilecek konumda olunur. Hayat kalitesi artar, sağlık alanında atılımda bulunmuş olunur. Monera âleminin tek hücreli canlıları olan bakteriler mikroskobik canlılardır. Bu mikroorganizmalar çok küçük boyuttadır, farklı şekil ve yaşam şartlarında bulunurlar. Toprakta, suda, bağırsaklarda ve denizde kısacası her yerde yaşayabilirler. Çubuklu, spiral ve yuvarlak şeklindeki çeşitleri vardır. 15 dakika içinde sayıları iki katına çıkarabilir (Rakic ve 1971).

Bakteri gibi mikroorganizmaları etkisiz hale getiren, artmasını önleyen maddeler veya çevreler antibakteriyel olarak bilinir. Örneğin “nanoclean” çamaşır yıkama topu ile bin yıkamaya kadar yıkanma yapılabilinmektedir. Antibakteriyel yönü fazla olması bakımından bakterilerin hoş olmayan koku ve lekelerini önler. Mikrofil bezlerle yüzeyleri başka bir temizlik maddesi kullanmadan temizleyebilir (Kümmerer 2009). Güneş ışığında bile pencereler rahatlıkla silinebilir ve silinme izleri kalmaz. Yerleşim yerlerinde kullanılan halı gibi bazı eşyalar antibakteriyel maddeler sayesinde çok daha iyi temizlenebilmektedir. Özellikle halının iç kısmındaki bakterileri yok etmesiyle daha sağlıklı bir temizlik ortaya çıkmış olur. Antibakteriyel madde sayesinde bakteriler azalır ve barınma olanağı bulamazlar. Çorap gibi giysilerde başta ayak sağlığını korumak üzere kokuyu önlemek amaçlı antibakteriyel madde kullanılmaktadır. Zamanla oluşabilecek ayak mantarı gibi rahatsızlıkları önlenmiş olur. Askeri personelin kıyafetlerinde özellikle kullanılmaktadır.

Leke tutmayan antibakteriyel üniformalar tercih edilmektedir (Pan ve Sturdivant 1992). Akıllı nano ambalajlarla gıdaların bozulması en aza indirilmektedir (Neethirajan ve Jayas 2011). Ambalajların daha uzun süre bozulmadan kalınması sağlanır. Ticari amaçlı kullanılan bazı metallere gümüşü ve altını, metal oksit olarakta çinko oksidi, silika oksidi, titanyum oksidi, alüminyum oksidi ile demir oksidi verebiliriz. Nanogümüş de gıdaların ambalajlarında antimikrobiyal özellik için kullanılabilir (Jiang ve ark. 2012).

Günümüzde bilinçsiz bir şekilde antibiyotik kullanımının yaygınlaşması ile bakteriler gittikçe bu antibiyotiklere karşı direnç kazanmaktadır. Bu durum ilaç maliyetinde artışa da neden olmaktadır. Antibakteriyel maddeler sayesinde dezenfeksiyon işlemleri kolaylaşarak bulaşıcı hastalıklar azaltılmaya çalışılmaktadır. Böylece bakterilerin dirençli hale gelmesi de önlenmeye çalışılmaktadır. Antibakteriyel maddelerden eczacılık sektörü de önemli ölçüde yararlanmaktadır (Panáček 2006).

Titanyum dioksit gezegenimizde doğal halde bulunur bir mineral olarak işlenmiş ve aynı zamanda rafine edilmiş vaziyettedir. Titanyum dioksitle ilgili çok fazla yanlış bilginin olduğu bilinmektedir. Ayrıca, gıda renklendiricisi olarak da kullanılmaktadır. Yeterli miktarda ve koşullarda titanyum dioksit kullanıldığında herhangi bir problem yaratmadığı bilimsel araştırmalarla kanıtlanmıştır. Çoğunlukla gıdaların renklerini ve parlaklıklarını artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Gıdaların güvenliği için titanyum dioksit kullanılmaktadır (Newman ve ark. 2009). İşlendikten sonra çok ince bir toza dönüşen bu maddenin önemli bir yeri vardır. Birçok kuruma göre titanyum dioksitin gıda boyası olarak kullanılması tavsiye edilebilmiştir. Özellikle FDA titanyum dioksitin kullanım miktarının çok az olmasını öngörmüştür. Diğer düzenleyici kurumları kullanım oranının belli bir limiti aşmaması koşuluyla titanyum dioksitin güvenli olduğunu kabul etmişlerdir.

Gıdalarda Titanyum dioksitin farklı kullanım alanları vardır (Wang ve ark. 2007). Gıda sektöründe kullanım ile en çok bilinen titanyum dioksit süt ürünleri başta olmak üzere şekerleme ile r-beyaz renkli gıdalarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Genel olarak gıdaların rengini ve parlaklığını artırma amaçlı kullanılır. Gıdaları güneşin zararlı ışınlarından korumak ve bozulmasını önleyerek gıdanın ömrünü uzatır.

Titanyum dioksit (TiO_2) gıda dışında kozmetik alanda ürünlerin beyazlatılmasında kullanılmaktadır. Boya ve mürekkep gibi başka alanlarda da TiO_2 tercih edilmektedir. Son dönemde TiO_2 ince filmleri; kimyasal, elektrik ve optik özellikleri nedeniyle değişik uygulamalarda çok önemli hale gelmiştir. TiO_2 filmlerinin hem araştırmalarda ve hem de sanayide fazla rastlanır olmasının nedeni, iki dalga arası uzaklığında yeterli miktarda geçirgenlik olmasındandır (Bisquert ve ark. 2000). Materyallerin bu türleri optiksel elementler üstünde bir yansıtmayan koruyucu kaplamalarda ve bunların yüksek kırılma indekslerinden kaynaklanan son derece iyi optiksel geçirgenlik, mükemmel yalıtım özelliklerinden ötürü çok geniş aralıkta tamamlayıcı devreler için koruma amaçlı kullanılabilirler. Birçok yarı iletken materyaller arasında TiO_2 , üstün fotokatalitik niteliğinden ötürü yaygın biçimde kullanılır. Tepkime koşulları altında kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olduğu için en uygun fotokatalizdir. Yaklaşık 25 yıldan beri fotokatalitik yarıiletken materyal olarak TiO_2 'nin büyük bir önem arz ettiği gerçeğini kabul etmek gerekir (Zhang ve ark. 2011). Geniş bir band materyali olan TiO_2 , fotokatalitik ayrışma ve süper hidrofiliklik sergileme özelliğine sahiptir (Fujishima ve ark. 2000). Yüzeyin hidrofilik özelliği suyun yüzeyde droplet şeklinde değil de tamamen yayılımına izin verir. Bu sayede yüzeyi bulanık olmayan ve yıkaması kolay duruma gelir. Hidrofilik TiO_2 filmleri kolaylık sağlama amacıyla örneğin; aynalar, pencere camları, otomobillerin ön camları ve benzer uygulamalar için yüksek potansiyele sahiptir. Farklı uygulamalar amacıyla reaktif saçılması, kimyasal buhar depolama, metal organik kimyasal buhar depolama, daldırma, spin kaplama, sprey kaplama ve sol-jel metodu gibi birçok ince film üretim metodu vardır. Sol-jel metodu hem teknolojik ve hem de ekonomik öneme sahiptir (Mogee 1991). Geleneksel tekniklere göre sol-jel metodunun faydaları: vakum ve yüksek sıcaklık olmaksızın basit düzeyde malzemelerin kullanılması, filmin her yerinde aynı özelliği göstermesi ve değişik alttaşlara uygulanabilir olması olarak gösterilebilir. Daldırma ve spin kaplama teknikleri yaygın bir şekilde kullanılan kaplama teknikleridir. Bu çalışmada, TiO_2 ince filmleri spin kaplama metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Cam alttaş üzerindeki TiO_2 ince filmlerinin kalınlığı Scotch Magic type 3M tipi bant kullanılarak sağlanmıştır. Oluşturulan bu filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve antibakteriyel özellikleri sırasıyla XRD, SEM, UV-Vis ve Agar difüzyon testi ile incelenmiştir.

2.1. Antibakteriyel Malzemeler

Günlük aktivitelerimizde bakteriyel kontaminasyonun önlenmesi bilim adamları ve mühendisler için önemli bir sorundur. Araştırma ve geliştirme çalışmaları kontaminasyon yolları ve yeni veya yeni antimikrobiyal materyallerin geliştirilmesi hakkında daha iyi bir anlayışa neden olmuştur. Günümüzde bir bakteri spektrumuna karşı kullanılan çok iyi bilinen antibakteriyel maddeler olmasına rağmen, her yıl daha iyi dokusal ve biyosidal özelliklere sahip yeni veya yeni materyaller üzerinde araştırma çalışmaları artmaktadır. Wilks ve ark. E. coli O157: H7'nin, gıda işleme ve işleme endüstrilerinde, mezbahalarda, hastane ortamlarında kullanılan en yaygın yapı malzemelerinden biri olduğu için, paslanmaz çelik de dâhil olmak üzere kirlenmiş metal yüzeylerden hemorajik kolite neden olan patojenlerin ciddi bir Enfeksiyonunu araştırdı. Toplu taşıma sistemleri, içme suyu sistemleri ve bakteriyel kontaminasyonun önemli bir sağlık riski oluşturabileceği iç mekânlarda (Wilks ve ark. 2005). Kurutulmuş bir durumda, E. coli O157'nin 28 günden fazla bir süre boyunca soğutma ve oda sıcaklıklarında paslanmaz çelik yüzeyde yaşayabildiğini bildirmişlerdir. Bakterilerin yoğunlaşmasında 28 günde azalma olmasına rağmen, kalan nüfus yoğunluğu potansiyel olarak ciddi bir sağlık riski gösteren 104 CFU'da sabit kalmıştır (Wilks ve ark. 2005). Isı ve radyasyon gibi fiziksel yöntemler, mikropları yok ederek sterilizasyonu sağlamak için kullanılabilir, ancak bunlar kontaminasyonun önlenmesi için yeterli değildir. Böylece antibakteriyel maddelerin kullanımı bakteriyel kontaminasyona karşı daha iyi bir çözüm gibi görünmektedir. Antibakteriyel materyaller iki gruba ayrılabilir; organik ve inorganik malzemeler. Organikler fenoller, halojen bileşikler, kuaterner amonyum tuzlarıdır ve son yıllarda antibakteriyel materyaller ile ilgili çalışmalar kitosan ve kitin gibi doğal materyaller üzerinde yoğunlaşmıştır. İnorganik içinejanlar, metaller, metal oksitler ve metal fosfatlar bilinen yaygın antibakteriyel maddelerdir. İnorganik maddeler arasında, nano boyuttaki metaller ve metal oksitin bakterilere karşı yüksek antibakteriyel etkinlik gösterdikleri bulunmuştur (Stoimenov ve ark. 2002, Yamamoto ve ark. 2004, Sonidi ve ark. 2004). Ayrıca oksit materyalleri geleneksel organik antibakteriyel ajanların yerini alabilir (Yamamoto ve ark. 2004).

Yamamoto ve ark. Çinko oksitin kafes sabitinin antibakteriyel özellikler üzerindeki etkisini incelemiş ve bir antibakteriyel madde olarak çinko oksidin çeşitli

avantajlara sahip olduğunu bulmuştur; Çinko, insanlar için vazgeçilmez bir elementtir ve pH = 7 (nötr bölgede) ışık olmadan antibakteriyel aktivite gösterir. Ayrıca Atmaca ve arkadaşları bakterilerin düşük konsantrasyonlarda büyümesi için Çinko gerektiğini bildirmişlerdir; Ancak, yüksek konsantrasyonlarda çinko oksit hasarlı bakteriler (Atmaca ve ark. 1998). Çinko oksidin antibakteriyel etkisi, bakteri üremesinin önlenmesinde çok etkili olan hidrojen peroksit (H_2O_2) üretimi ile açıklanmıştır (Sawai ve ark. 1998). Aslında, Hidrojen peroksitin bakterilerdeki hücresel proteinlere zarar verdiği bulunmuştur (Trapalisve ark. 2003a, Trapalis ve ark. 2003b). Bu tozların Yamamoto ve ark. tarafından farklı parçacık büyüklüğüne sahip ZnO'ların antibakteriyel aktivitedeki değişimleri incelenmiştir. Bu çalışmada ZnO'ların parçacık büyüklüğünün azalışına ve konsantrasyonunun artışına bağlı olarak antibakteriyel aktivitelerinin arttığı gözlemlenmiştir. Tüm örneklerde H_2O_2 kuşağının olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 800 °C'de ısıtılan örnekler 1400 °C'de ısıtılanlardan daha yüksek bir antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir (Yamamoto ve ark. 2004). Antibakteriyel aktivitenin oluşumunun ZnO yüzeyinden H_2O_2 'nin elde edililiminden kaynaklandığı varsayılmıştır. Stoimenov ve ark. MgO nano partiküllerin antibakteriyel ve sporcidial aktivitelerini ve bir aerogel prosedürüyle sentezlenen halojenlenmiş türevlerini incelemiştir (Stoimenov ve ark. 2002). Malzemelerin E. coli ve B. megateriuma karşı mükemmel bir aktiviteye sahip olduklarını ve B. subtilis sporlarına karşı oldukça iyi bir aktivite olduğunu gösterdiler. Bu malzemeler yüksek yüzey alanına sahiptir, dolayısıyla aktif halojenler için soğurma kapasitesini arttıran geliştirilmiş yüzey reaktivitesini ortaya çıkarmıştır. Küçük parçacık boyutuna bağlı olarak, toplam temas yüzeyi alanı artar, dolayısıyla yüksek bir antibakteriyel aktiviteye neden olur. Bu çalışmada, metal nanopartiküllerin G^+ ve G^- bakterisine karşı mükemmel bakteriyel aktivite gösterdiğini göstermişlerdir. Benzer şekilde Sondi ve ark. E. coli üzerindeki gümüş nanokristallerin antibakteriyel etkinliğini, yüksek konsantrasyonlu gümüş hidrozoeller gibi düşük maliyetli ve toksik olmayan materyalleri sentezlemek için basit bir hazırlama yöntemi geliştirerek incelediler (Sondi ve ark. 2004). Bu çalışmada antibakteriyel aktivite testleri, sıvıdaki E.coli bakteriyel kültürlerinin optik yoğunluğunun belirlenmesiyle yapıldı.

Bu çalışmada ayrıca ikinci bir yöntem olarak agar plakaları kullanılmıştır. Sıvı ortamda gümüş nanopartiküller bakteri üremesini geciktirirken, agar plakalarındaki

büyümeyi tamamen inhibe etmişler ve böylece gümüş nano partiküllerin antibakteriyel maddeler olarak kullanılabileceğini kanıtlamışlardır. Son zamanlarda kitin, kitosan ve türevleri gibi doğal antibakteriyel materyaller üzerinde çalışmalar artmıştır. Kitosan, kitin deasetilasyonu ile elde edilen doğal ve toksik olmayan biyopolimerdir ve 1995’de Kore’de ve 1983’de Japonya’da katkı maddesi olarak gıdalarda kullanımı onaylanmıştır. Dört G⁻ ve yedi G⁺ bakterisi ile değişen molekül ağırlıkları ile kitin ve kitosanın antibakteriyel aktivitelerini incelendi. Kitosanların kitosan oligomerlerine göre daha yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduklarını keşfedildi (No ve ark. 2002). Liu ve ark. ayrıca başlangıç konsantrasyonları ve moleküler ağırlıklar kullanılarak antibakteriyel aktivite kitosanlar üzerinde çalışılmıştır (Liu ve ark. 2006). Gerçekte, kitosanın moleküler ağırlığı, Chen ve ark. tarafından kullanılabenzer bir asetik asit hidroliz metodu kullanılarak değiştirilmiştir. Liu ve arkadaşları tarafından elde edilen sonuçlara göre, kitosanın yüksek konsantrasyonlarda iyi bir antibakteriyel özelliği olduğu gözlemlenmiştir. Kitosanın antibakteriyel aktivitesi bakterileri toplayıp öldürerek meydana gelir. Bir malzemenin antibakteriyel aktivitesi, aşağıdaki birkaç hazırlama yöntemini kullanarak sağlanabilir:

- Maddeyi doğrudan malzemeye ekleme.
- Malzemeyi antibakteriyel malzeme ile kaplamak.
- Malzemeyi antibakteriyel ajan içeren bir destekle karıştırarak.

Kumar ve ark. çalışmalarında erimiş polyamide doğrudan Gümüş ekleyerek bir poliamid kompozit malzeme hazırladılar (Kumar ve ark. 2004). Bu çalışmada Gümüş katkılı polimerlerin gümüş iyonlarının salınmasıyla antibakteriyel aktivite gösterdiklerini bildirmişlerdir. Poliamid/gümüş kompozitlerin antibakteriyel aktivite testleri E.coli ve S. aureus bakterilerine karşı uygulandı. Bu testler kompozitlerin patojenlere karşı etkili olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde Jayakumar ve ark. metal içeren polimerleri incelemişlerdir. Antibakteriyel ajan olarak kullanılan metal iyonları Ca²⁺, Cd²⁺ ve Pd²⁺ idi. Nihai ürün, heksametilendiizosiyanat veya tolilen 2, 4-diizosiyanatın Ca²⁺, Cd²⁺ ve Pd²⁺ mono (hidroksietoksietil) ftalat tuzları ile reaksiyonu sonucu sentezlenen poliüretanlar (PU) içeren metaldi.

E. coli, *Pseudomonas fluoresan*, *Streptococcus sp.* ve *Salmonella sp.* Antibakteriyel aktiviteleri bir katalizörün varlığında bölge inhibisyon yöntemi kullanılarak incelenmiş ve Sonuç olarak Cd^{2+} ve Pd^{2+} içeren PU'nin hafif aktiviteler gösteren Ca^{2+} 'dan daha iyi aktiviteye sahip olduğunu gösterilmiştir. PU içeren metal iyonlarının oldukça iyi antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları sonucuna varmışlardır (Jayakumar ve ark. 2004). Jiang ve arkadaşlarıayrıca metal yerine antibakteriyel bir ajan olarak kuaterner amonyum içeren antibakteriyel polimerleri incelemiştir. Polimer çözünmez çapraz bağlı polistiren (Ps) idi ve bir aşılama tekniği kullanılarak antibakteriyel madde ile dolduruldu. Antibakteriyel aktiviteleri, koloni sayım yöntemi ile *Staphylococcus aureus*'a karşı değerlendirilmiştir. Ortaya çıkan polimerlerin bakteriler üzerinde bakteriyostatik etkisi olduğu, bunun da etkeni öldürmeden bakteriyi etkisiz hale getirdiği anlaşılmıştır (Jiang ve ark. 2006). Ek olarak, Bucheaska, antibakteriyel özelliklere sahip bir poliamid elyaf geliştirdi. Poliamid elyafları önce bir benzen çözeltisi ile emprenye edildi ve daha sonra akrilik asit ile aşılandı. Elde edilen polimerler, antibakteriyel ajan katkı maddeleri olarak kullanılan penisilin (Pe), neomisin (Ne) ve gentamisin (Ge) ile modifiye edildi. Antibakteriyel aktiviteleri *E.coli*, *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı araştırıldı. Sonuçlara göre, Ne ve Ge eklenmiş lifler *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus*'a karşı antibakteriyel etkinlik göstermiştir. Bununla birlikte, Pe'li lifler sadece *E.coli* ve *S. aureus*'a karşı antibakteriyel etki göstermiştir. Dowling ve ark. Polimerik maddeler üzerinde antibakteriyel kaplamalar üzerinde çalışmıştır (Dowling ve ark. 2001). Polivinil klorür (PVC), poliüretan peletanevesiklo-alifatik poliüretan borularına ek olarak poliüretan ve silikon tabakalarına gümüş konulmuştur. Bu polimerler, magnetron püskürtme ve nötr bir atom ışını kaynağının bir kombinasyonu ile kaplandı. Gümüş kaplı nihai ürünlerin antibakteriyel aktiviteleri *Staphylococcus epidermidis*'e karşı araştırıldı. Antibakteriyel kaplamaların performansının ve başarısının gümüş içeriğine bağlı olduğunu bildirdiler. Bununla birlikte, çok yüksek gümüş yüklemelerinde, bazı insan hücreleri üzerinde bazı toksik etkiler gösterdiği bulunmuştur. Bu nedenle, sitotoksosite testleri yapıldı ve gümüş kaplı termal olarak duyarlı polimerlerin antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu ve bu polimerlerin insan hücreleri için toksik olmadığı rapor edildi (Dowling ve ark. 2001). Bir antibakteriyel malzeme hazırlamak için başka bir yöntem, bir polimeri desteklenen bir antibakteriyel madde ile karıştırmaktır.

Hagiwara, bir polimer ve bir antibakteriyel karışımı içeren bir antibakteriyel polimer kompozit geliştirdi (Hagiwara 1999). Antibakteriyel karışım, silika jel gibi bir destek malzemesinden; bir kaplama silika jellerinin yüzeyinde alümino silikat; ve gümüş, bakır ve çinko gibi antibakteriyel metal iyonları. Düşük yoğunluklu polietilen (LPDE), polipropilen (PP), polikarbonat (PC) ve akrilonitrilbütadienstiren (ABS) gibi çeşitli polimerler araştırdılar. Antibakteriyel karışımı içeren LPDE'nin *S. aureus* ve *E.coli*'ye karşı iyi bir antibakteriyel etki gösterdiklerini bulmuşlardır. Aksine, PP antibakteriyel kompozit *E. coli*'ye karşı çok etkiliydi. PC kompozitlerin antibakteriyel aktivite testleri *S. aureus*'a karşı yapıldı ve iyi sonuçlar elde edildi. Ayrıca, ABS kompozitlerinin *A.niger*'e (Hagiwara 1998) karşı iyi bir antibakteriyel aktiviteye sahip olduklarını da bildirmişlerdir. Desteklenmiş bir antibakteriyel madde formunda antibakteriyel materyallerin hazırlanması genellikle tercih edilir. Bir destek malzemesi kullanmanın birkaç nedeni vardır. Bir destek malzemesi, malzemeleri desteklenmeyen antibakteriyel maddelere göre daha uygun hale getirecek şekilde hazırlamayı sağlar. Örneğin, silika üzerinde gümüş gibi bir katı oksit destekli metal iyonları, gümüş nitrat çözeltisi gibi desteklenmeyen antibakteriyel solüsyondan daha iyi kullanım ve uygulama için daha uygundur (Tanimato ve ark. 2000). Bir desteğin kullanılmasının bir başka avantajı, antibakteriyel malzemenin etkinliğinin artırılmasıdır, çünkü destek malzemesi antibakteriyel maddenin aktif yüzey alanını artırır ve sonuç olarak, antibakteriyel madde ile ortam arasındaki temas alanı artar. Bununla birlikte, destek malzemesi, maddenin uzun süreli antibakteriyel etki sağlayan ortama salım oranını da kontrol edebilir. Desteğin kullanılmadığı durumlarda, antibakteriyel ajanın aglomerasyonu meydana gelebilir; bu nedenle yüzey alanı kaybı, yani temas alanı, (antibakteriyel malzemenin performansı için istenmeyen bir durum) ile sonuçlanır. Ek olarak, antibakteriyel ajanların daha düzgün ve dar bir dağılımı uygun bir destek malzemesi kullanılarak elde edilebilir. Örneğin, bir metal iyonu katkılı katı destekli polimerler, desteğin partikül büyüklüğünü ayarlayarak kontrol edilebilen homojen dağılımdan dolayı desteklenmeyen metal kolloidlerden daha etkilidir (Hagiwara 1998). Desteklenen antibakteriyel materyaller için zeolitler, bir destek malzemesi olarak yoğun bir şekilde çalışılmıştır, çünkü katyonik değişimin meydana gelebileceği aktif bölgelere sahiptirler. Zeolitler, metal iyonları gibi antibakteriyel maddeler içeren çözeltiler ile muamele edilebilmekte ve zeolit destekli metal malzemelerin hazırlanması için zeolit

yapısındaki metal iyonlarının değişimi gerçekleştirilebilmektedir (Jacobson ve ark. 1997).

Tanimoto ve ark. Gümüş içeren antibakteriyel zeolitler geliştirdi. Zeolitin biraz neden olduğunu iddia ettiler. Isı ya da ultraviyole ışık uygulaması altında bir organik polimer ile karıştırıldığında renk değişimi. Gümüş içeren zeolit, iyon değişim yöntemi ile hazırlandı. Zeolitlerin antibakteriyel özellikleri *E.coli*, *A. niger* ve *P.aeruginosa*'ya karşı değerlendirildi. Hazırlanan materyallerin iyi bir antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu sonucuna varıldı (Tanimoto ve ark. 2000). Başka bir çalışmada, Garza ve ark. Gümüş iyonları ile değiştirilen Meksika zeolitik mineralinin antimikrobiyal etkisini araştırdı. Zeolitler Na^+/Ag^+ iyon değişimi işlemi ile hazırlanmış ve zeolitlerin antibakteriyel aktiviteleri *E. coli* ve *Streptococcus faecalis*'e karşı değerlendirilmiştir. Zeolitlerin iyi antibakteriyel özelliklere sahip olduklarını bulmuşlardır (Garza ve ark. 2000).

Kawahara ve arkadaşları diş uygulamaları için uygun bir antibakteriyel zeolit geliştirdi. Antibakteriyel aktivite testleri, majör periodonto patojenler olarak bilinen *Porphyromonas gingivalis*, *Prevotella intermedia* ve *Actinobacillus actinomycetemcomitans*'a karşı uygulandı. Aslında *Streptococcus mutans*, *Streptococcus sanguis* ve *Actinomyces viscosus*, diş çürüklerine neden olan patojenlerdir ve *Staphylococcus aureus*, solunum yolu Enfeksiyonlarına neden olur. Bu çalışma, gümüş - zeolitlerin aerobik ve anaerobik koşullarda antibakteriyel maddeler olarak başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir (Kawahara ve ark. 2000). Ayrıca, Top ve ark. Zn ve Cu ve gümüşle zenginleştirilmiş zeolitlere odaklanan iyon değişimi işlemiyle hazırlanan zeolitlerin antibakteriyel etkilerini incelemiştir (Top ve ark. 2004). Top ve arkadaşlarının çalışmasında, klinoptilolit Na formu kullanılmış ve iyonların seçicilikleri $Ag^+ > Na^+ > Zn^{2+} > Cu^{2+}$ olarak belirlenmiştir. Antibakteriyel aktivite testleri, Ag- klinoptilolit kullanılarak değişim seviyelerinde antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu gösterdi. Bununla birlikte, Zn ve Cu - klinoptilolitler, değişim seviyesi arttıkça antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ayrıca, değişim seviyesinde bir sınır olması gerektiği, çünkü gözeneklilikte bir azalmaya ve dolayısıyla antibakteriyel aktivitenin azalmasına neden olabileceği öne sürülmüştür. Ag - klinoptilolit düşük maliyetli bir antibakteriyel madde olarak uygun bir materyal olduğu sonucuna varılmıştır (Top ve

ark. 2004). Zeolitlere ek olarak, silika ve titanya gibi diğer oksit malzemeleri de destek malzemesi olarak kullanılır.

TiO₂'nin ayrıca çevresel kirleticilerin bozulmasında kullanılan fotokatalist olduğu da bilinmektedir. Örneğin, UV ışığı altında, TiO₂, izopropil alkol gibi birçok organik bileşiği ayrıştırır. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi, kristal yapısı, yüzey alanı, boyut dağılımı gözenekliliği gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Trapalis ve ark. 2003). SiO₂, katalitik veya antibakteriyel aktiviteye sahip olmamasına rağmen, tercih edilen malzemelerdir çünkü kimyasal olarak dayanıklıdır (Kawashita ve ark. 2000) ve kalıplanmış plastik gibi ortamlara eklenebilir. Herhangi bir bozulmaya veya ayrılmaya yol açmadan malzemeler veya bir kaplama üzerinde bir kaplama (Ito ve ark. 2004). Ayrıca, biyoaktifliği nedeniyle CaO, P₂O₅ ve Na₂O ile birlikte biyoaktif camın hazırlanmasında SiO₂ kullanılır. Yoshida ve ark. desteklenen gümüş malzemelerle birleştirilen antibakteriyel diş reçine kompozitlerine odaklanmıştır (Yoshida ve ark. 1999). Destek malzemeleri üzerinde gümüş içeren diş reçine kompozitleri hazırlanmış ve ana oral patojen olan *S. mutans*'a karşı değerlendirilmiştir. Çalışmada, gümüş destekli antibakteriyel materyaller Novaron ve Amenitop, diş hekimliğinde sekonder çürükleri önlemek için kullanılan reçine kompozitlerle birlikte kullanıldı. Materyalden gümüşün serbest bırakılması veya önemsiz bir şekilde serbest bırakılması, 1 gün ve 6 ay sonra su içinde belirlendi.

Diş reçineleri içeren serbest bırakmayan desteklenmiş gümüş malzeme, uzun süreli antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ayrıca, Novaron içeren malzemeler 6 ay boyunca suya daldırıldıktan sonra iyi mekanik özellikler göstermiştir. Antibakteriyel aktivite ve destek malzemelerinde gümüş içeren diş reçine kompozitlerinin iyi mekanik özelliklerinin diş hekimliğinde umut verici antibakteriyel maddeler olduğu iddia edilmektedir (Yoshida ve ark. 1999). Keleher ve ark. Gümüş kaplı TiO₂ partiküllerinin *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır (Keleher ve ark. 2002). Gümüşün destek malzemesine immobilizasyonu, antibakteriyel maddeye uzun süreli antibakteriyel aktivite sağlar. Fotoğraflardan hazırladıkları materyallerin antibakteriyel performansını değerlendirmek için Ag⁺ ve MIC ve disk difüzyon testleri kullanılmıştır. MIC analizine göre, Ag/TiO₂ Partiküllerinin Ag metallerden daha etkili olduğu ve AgNO₃ ile karşılaştırılabilir olduğu söylenmiştir. Disk difüzyon testleri,

Ag/TiO₂ Partiküllerinin tetrasiklin, kloram fenikol, eritromisin ve eritromisin gibi diğer antibakteriyel maddelere kıyasla karşılaştırılabilir antibakteriyel etkiye sahip olduğunu göstermiştir (Keleher ve ark. 2002).

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada dönel kaplama tekniği kullanarak cam atlas üzerinde katkısız ve mangan katkılı TiO_2 ince filmleri depolanmıştır. Bu amaçla başlangıçta 0,1 M Titanyum ve 0,1 M Mangan, etanol kullanılarak oda sıcaklığında çözülmüştür. Homojen bir çözelti elde etmek için hazırlanan çözeltiler 1 gün boyunca manyetik karıştırıcıda titreştirildi. Daha sonra % 0, 1, 3 ve 5 Mn katkılı TiO_2 çözeltileri oluşturuldu ve 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı da titreştirildi. Kaliteli ve homojen film elde etmek için film oluşturmada kullanılan cam alttaşlar önce $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika boyunca 5:1:1 H_2O , NH_3 ve H_2O_2 'de daha sonra da aynı koşullarda H_2O , H_2O_2 ve HCl 'de kaynatılmıştır. Kaynatma işleminden sonra alttaşlar etanolde 3 dakika boyunca titreştirilmiş ve saf su ile yıkandıktan sonra azot gazı altında kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra katkısız ve Mn katkılı TiO_2 filmler dönel kaplama tekniği kullanılarak 5000 rpm'de 75 s boyunca cam alttaş üzerine 10 kat olacak şekilde depolanmıştır. Daha sonra cam alttaşların her bir tabakası $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika boyunca ısıtıcıda ısıtılmıştır. Elde edilen filmler $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat boyunca hava ortamında tavlansmıştır. Elde edilen filmlerin kristal özellikleri $0-2\theta$ arasında (XRD) X – ışını kırınımı kullanılarak analiz edilmiştir. Filmlerin yüzey analizi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak (SEM) analiz edilmiştir. Filmlerin geçirgenlik ve yansıma değerlerinden yararlanarak 300-1100 nm dalga boyu aralığında UV-Vis Spektrometresi kullanılarak enerji bant aralığı ve geçirgenlik değerleri analiz edilmiştir. Bu bölümde çalışmada kullanılan taramalı elektron mikroskobu X- ışınları kırınımı yöntemi ve UV- Vis 'den bahsedilecektir. Bu bölümün sonunda ise yapılan çalışmaya ait verilerin grafiksel analizi yapılacak ve XRD verileri tablo'da verilerek analiz edilecektir.

3.1. Yarıiletkenler

Yarıiletkenler, iletkenlikleri fiziksel koşullardaki küçük değişimlere büyük tepkiler veren ama normal şartlarda elektriksel iletkenlikleri zayıf olan kovalent maddelerdir (Alberty ve Silbey 1992). Yarıiletkenlerin iletkenlere benzeyen bir enerji bandı yapıları vardır. ^0K 'de valans bandları elektronlarla tamamen dolu, iletkenlik bandları tamamen boş olan kovalent katılardır (Alberty ve Silbey 1992). Dıştaki yörüngede bulunan elektronlara valans elektronları ismi verilir.

Atomların bağlanmasından mesuliyetli olan valans elektronlarıdır. Valans elektronlarının bulunduğu en yüksek enerji düzeyinde olan banda valans bandı (VB) adı verilir. Valans bandı dışında bulunan ve en düşük enerjiye sahip olan banda iletkenlik bandı (İB) adı verilir. Yasak band ise valans bandı ve iletkenlik bandının arasındaki boşluktur (Yablonovitch ve ark. 1991). Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki band boşluğu 5 eV'tan küçüktür. Buda oda sıcaklığında yarıiletkenin değerlik bandında bulunan elektronlar termal olarak uyarılarak iletkenlik bandına geçmelerine olanak sağlayacak kadar enerjiye sahip oldukları anlamına gelir. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar, komşu atomlar arasındaki kovalent bağları kırarlar ve katı içerisinde serbestçe hareket edebilirler. Uyarılan elektronların ayrıldığı kovalent bağlarda boşluklar meydana gelir ve bu boşlukların hareketiyle iletkenlik meydana gelir (Dissado ve ark. 1992). Sıcaklık arttıkça katı içindeki iletkenlik elektronlarının sayısı artar. Bu da iletkenliğin artmasına ve direncin azalmasına neden olur. Oysa normal metallerde sıcaklık ile iletkenlik ters orantılıdır. İletken bir maddenin sıcaklığı azaldıkça elektriksel iletkenliği artar. Çünkü kristal örgüdeki atomların termik titreşimleri azalır ve iletkenlik elektronlarının hareketi engellenmez.

Elektronlar spin hareketi yaparlar ve spin kuantum sayıları $+1/2$ veya $-1/2$ değerlerini alabilir. Pauli Dışlama Prensibine göre, bir enerji düzeyinde en fazla 2 gi (enerjisi E_i 'ye eşit olan enerji düzeyinin dejenerasyon sayısı) tane elektron bulunabilir. Bu nedenle; $^{\circ}K$ de bile dolu olan enerji düzeylerinin geniş bir dağılımı olması gerekir. Metal kristalinde maksimum enerji düzeyine ulaşıncaya kadar enerjisi daha düşük olan düzeyler, ikişer elektron ile doludur.

Bu maksimum enerji düzeyine Fermi Enerjisi denir ve E_F ile gösterilir (Yazıcı 2006). Fermi seviyesi valans bandı ile iletkenlik bandı arasında bulunmaktadır. Fermi seviyesinin konumu, elektron ve vakumların aktif kütleleri ile gerecin band enine bağlıdır (Kittel 1996). Yarıiletkenler, Fermi seviyelerinin pozisyonu yasak banttaki duruma göre üç şekildedir. Yasak band mesafesinin orta kısmındaysa saf yarıiletkenler, iletkenlik bandına yakın duran yarıiletkenler n-tipi yarıiletkenler, valans bandına yakın olanlar p-tipi yarıiletkenler ismi alır.

3.2. Yarıiletkenlik İle İlgili Yapılanlar

Yarıiletken maddeler, elektrik iletme özelliği açısından bakıldığında hem iletkenlik hem de yalıtkanlık madde özelliğini bir arada bulunduran maddelerdir (Balandin ve ark. 2008). Olağan zamanlarda yalıtkan bazı özdekler manyetik etki, elektriksel gerilim, ışık ve ısı gibi dış etkiler oluştuğunda azda olsa değerlik elektronlarının serbestleşmesiyle iletken pozisyonuna geçerler. Dış etkilerin varlığı ya da etkileri bittiğindeyse yalıtkan konumuna tekrar geri gelirler. Bu hususiyet ötürü yarıiletkenlerden elektronik alanında çokça yararlanılmaktadır. Membran sentezinde yarıiletken maddelerin kullanımı son yıllarda oldukça ilerleme göstermiştir. Yarı iletkenler Germanyum, Silisyum, Selenyum elementleri yanı sıra; Bakır Oksit, Galyum Arsenid, İndiyum Fosfür, Kurşun Sülfür gibi bileşikler de olabilir (Eshaghi ve ark. 2012). Yarıiletkenlik özelliği bulunan bazı oksitli bileşikler de vardır. Bunlardan bazıları TiO_2 , SnO_2 , ZnO ve CuO/CuO_2 gibi yarı iletken özellikte olan metal oksit bileşikleridir. Özellikle antibakteriyel özellikleri bilinen titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) bunlar arasındadır.

3.3. Metal Oksitler

Elementlerin oksijenle tepkimeye girerek oluşturdukları bileşiğe oksit denir (Hahn ve ark. 1993). Metal oksitler ise metallerin oksijenle tepkimeye girerek oluşturdukları bileşiklerdir. Metal oksitlerin sulu çözeltileri bazik özellik gösterir. Bu nedenle metal oksitlere bazik oksit denir. Metal oksitlere Kalsiyum oksit (CaO), Baryum oksit (BaO) ve Sodyum oksit (Na_2O) örnekleri verilebilir

3.4. TiO_2

1791'de W. Gregor'un varlığını belirlediği Titan, 1831'de rutilden Liebig tarafından elde edildi. Özellikleri bakımından silisyumu andırır. 1680 °C ergime sıcaklığında özgül ağırlığı ise 4.5 gr/cm³ olan ve oda sıcaklığında sıkıca dizilmiş hekzagonal kafes yapısında metaldir (Zhao ve ark. 2005). Ayrıca karbon yüzdesi aşırı az olan ve hidrojen kırılması olmadığı bilinen saf titan, demir metalinden fazlasıyla sağlam bir yapıdadır. Titanın özgül kütlesinin az olmasından dolayı ve alaşımlarının çokça

mekanik hususiyetteki durumu ile alaşım yapmamış metalinin st kısmında oluşan beyaz oksit ve nitrür tabakalarından ötürü aşındırmaya karşı mkemmел bir mukavemet göstermesinden dolayı sanayide zamanla daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Birçok alanda olduğu gibi uçak ve uzay araçları üretiminde kopma yükü/özgül kütle oranının fazla olmasından yararlanılarak ses üstü uçak gövdelerinin, reaktör organlarının, helikopter parçalarının ve uzay kapsüllerinin yapılmasında kullanılır. Kimya sanayinde, aşınmaya karşı gösterdiği fazla mukavemetten yararlanılarak bilhassa klor ve klorlu ürünlerin yapımında, sodyum klorür elektrolizinde kullanılan anotların üretiminde, derişik nitrik asidin konulduğu kaplarda yararlanılır (Demirkıran ve şule 2010). Deniz suyu ve deniz ortamına karşı güzel mukavemet göstermesinden dolayı gemi inşasında, denizaltı araştırmalarında ayrıca hafifliği ve mekanik mukavemetinden dolayı, otomobil üretiminde ve silah sanayinde faydalanılır. Titan dirimbilimsel bağışıklığından ötürü kemik protezine müsaittir (Voggenreiter ve ark. 2003). Ancak yüksek reaktiviteye sahip titanyumun avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır. Mesela, titanyum metalinin dökümü sırasında oksitlenmesi ve gevrekleşmesini önlemek için döküm işlemi vakum veya inert gazlı ortamda yapılmalıdır.

Atmosferde bulunan oksijen bile istenilen şekli vermeye engel olabilir. Eriyik halindeki alaşım revetman (pota veya döküm duvarı) malzemesiyle ani reaksiyona girebilir. Bu yüzden revetman ile temas etmiş yüzeyin tasfiye edilmesi gerekir. Buna karşın yüksek reaktivitesi çok kısa bir zamanda yüzeyinde dirençli ve kararlı oksit katmanı oluşturur

3.4.1. TiO₂'nin Kristal Yapısı ve Fiziksel zellikleri

TiO₂, doğada kristal ve amorf yapıda bulunmaktadır. Amorf TiO₂ zerre kadar XRD pikini vermediği gibi, fotokatalizör bakımından önemsizdir (Chang 2004). Kristal yapıları ise aynı kimyasal yapıya sahip 3 farklı türde bulunmaktadır. Bunlar; brukit, anataz ve rutildir. Brukit formu çok az bulunmakla birlikte, fotokatalizör olarak da hemen hemen hiç kullanılmamaktadır. Anataz ve rutil, tetragonal yapıda iken brukit ise ortorombik yapıya sahiptir (Somasundaram 2006). TiO₂ polimorfik yapıları arasında termodinamik yönden en kararlı safhası rutildir. Bunun yanı sıra öbür kristal safhaları kafes enerjilerine fazla uzak değildir ve uzun zamanda kararlı duruma geçerler. Anataz

safhasından rutile 700 °C ile monotropik varyasyona uğrar. Atomik açıdan çok sıkı bir yapısı ve yoğunluk olarakta çok yüksek değere sahip olan rutil safhası polimorfik oluşumlara göre çok sert bir safhadır. Anataz ile rutil kıyaslandığında anatazin daha yumuşak olduğu görülür. Brukit fazının üretim zorluğundan dolayı TiO₂ endüstride az kullanımı mevcuttur. Fotokatalizör amacıyla anataz ile rutil evreleri kullanılmakta fakat anataz ile rutil ikililerinden anataz safhasındaki TiO₂'nin daha çok fotokatalitik tesir gösterdiğini biliyoruz. Anataz ile rutilin TiO₆ zincir örgüsüyle açıklanabilir. Anataz ve rutil kristal örgü bakımından tek tek oktahedronların farklı şekilde deformasyonu sonucu birbirinden farklı oktahedral zincir oluşturmuştur. Kristaldeki her bir Ti⁴⁺ iyonu 6 adet O²⁻ iyonu tarafından çevrenlenmektedir. Rutil kristallerinin oktahedral örgüsü muntazam olmadığı biliniyor ve ortorombik distorsiyon gösterdiği görülmüştür. Öbür yandan anataz rutil evreye nazaran çok az bükülmeye uğradığı anlaşılmıştır. Anataz oluşumundaki Ti-Ti arası bağların uzunluğu rutil biçimindekinden çok büyük olduğu ve TiO arası bağların uzunluğu rutil ile mukayese edildiğinde çok kısa olduğu görülür (Chang 2004). Anataz örgüsündeki oktahedra komşuluk miktarı rutil örgünün komşuluk miktarından azdır. Anataz oluşumda oktahedronların her biri dört kenarda ve köşede toplam sekiz komşuluğu varken rutil örgü iki kenarda ve sekiz köşede toplam on komşuluğu vardır. Anataz ile rutilin kristal oluşumlarının örgülerine bakıldığında aralarında başkalıklar kütle özkütlesini, elektronik band mimarisini ve kimyasal ve fiziksel hususiyetlerini başkalaştırır. Kafes mimarisindeki bu başkalık TiO₂'nin iki şekli kıyaslandığında aralarında değişik kütle yoğunluklarına ve elektronik band oluşumuna neden olduğu görülmektedir. Bu farklılık anataz formunun rutil formunda daha aktif olmasını açıklar (Chang 2004). Işığa duyarlı bir yarı iletken olan TiO₂ ultraviyoleet alanın çevresinde elektromanyetik radyasyonu emme hususiyeti vardır. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan enerji başkalığı katı halde rutilde 3,15 eV, anatazda 3,29 eV'dur. Soğurma bandındaysa rutilde 415 nm'den küçük ve anataz 385 nm'den küçüktür. Fakat henüz anlaşılmayan nedenlerden ötürü anataz %70-75 ve rutil %30-25 karışımının arı anataza kıyasla çok aktif olduğu vurgulanmıştır (Li ve Sheu 2004). Işık enerjisini soğrulması ile valans bandında var olan bir elektron uyarılarak iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarıcının etkisine maruz kalması ile arkada kalmış olan elektron vakumu aktiftir ve katıların zemininde redoks tepkimenin oluşacağı alana gitmeye başlar. Rutil billur örgünün 415 nm değerinde görünür alanda fotokatalitik

etkinlikte görülmesi kâr olarak bilinsede billur arızalarının anataz TiO_2 ile oranlanmayacak ölçüde çok olma sebebi ile uyarıcıya maruz bırakılan elektronun iletken bandında durma zamanın az olması aktif bir fotokatalizörün bir şekilde değerlendirilmemesine sebep olacaktır.

Durum bu olunca anataz TiO_2 'deki iletkenlik bant elektronlarının rutil TiO_2 'den çokça redüksiyon kuvvetinin olduğunu gösterir. Buradaki en mühim faktör rutil billur örgüdeki arızadır. Örgüdeki arızalardan ötürü rutil safhanın üst kısımda soğurma niceliği azdır. Bu durum fotokatalitik etkinliğin azalmasına sebep oluyor. Billur oluşumu hangi düzeyde muntazamsa fotokatalitik etkinlikte o derece iyi olduğu bilinmektedir (Sayılkan 2007).

3.4.2. TiO_2 'nin Kimyasal Özellikleri

TiO_2 , aşırı derecede kuvvetsiz asitler ve bazlar ile amfoter özyapıya ehildir. Bu sebepten ötürü alkali-metal titanatlar ile özgür titanatlar ve özgür titanik asitler, suylakesim esnasında amorf titanyum oksit hidroksitler meydana getirdiklerinden suyun içinde istikrarsızdır. TiO_2 kimyasal şekilde fazlasıyla istikrarlıdır ve hem organik hem de inorganik alanların çoğunda zarar görmezler ama özkütlesi fazla olan derişimli sülfürik ile hidroflorik oksitlerde veyahut alkali ve asidik zeveban metallerle çözünmüş olurlar. Aşırı sıcaklıklarda TiO_2 , CO, H ile NH_3 indirgeyici casuslarla tepkimeye girerek az valanslı titanyumoksit yaparlar. Sıcaklığı 500 °C'den fazla titanyum dioksit, karbonun var olduğu zamanlarda klor ile tepkime vererek titanyum tetraklorürü meydana getirir (Habeshi 1986).

3.4.3. TiO_2 'nin Kullanım Alanları

Bilhassa titanyum dioksit, yanıcı yönü, kimyasal istikrarı, üstün optik, elektrik ile antibakteriyal hususlarından ötürü endüstride birden fazla kullanım yönü mevcuttur (Bolkar 2006). TiO_2 yaşantımızın her alanında bulunan mühim bir gereç olmakla beraber boya alanında, gıda sektöründe ve kozmetikte sıkça değerlendirilmektedir. Günümüzde titanyum dioksit beyazlık miktarı çok fazla olan boyadır. Endüstride

titanyum beyazı olarak çokça kullanılan boyadır. TiO_2 , boya (toplam üretimin %51'i), plastik(%19) ve kâğıt(%17) endüstrileri başta olmak üzere pek çok alanda kullanılır. Zararlı yönünün olmaması sebebiyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik sektörlerinde ve farklı titanat pigmentleri oluşumunda kullanılır (Mert 2006). Linolyum, doğal olmayan ipek, ak mürekkep, ilgi çekici cam, seramik sıırı, kumaş ve deri boyanması gibi ayrışık kataliz tepkimelerinde fotokatalizatör yönüyle güneş pillerinde plamalar, ayrışık kataliz tepkimelerinde fotokatalizatör yönüyle güneş pillerinde hidrojen ve elektrik enerjisi yapma amacıyla değerlendirilir. TiO_2 canlı ahenk durumuyla implant aracı amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca, nano büyüklükte yapılan titanyum dioksit Li pillerinin yapımında kullanılır (Diebold 2002).

TiO_2 'nin fotokatalitik etkinlik yönünün bulunması ile bu gereçlerden yararlanma alanları çok artmıştır Ultraviyole ışığı ile bir araya gelerek sudaki doğal pisleticileri karbondioksit ve suya çevirerek zehirleştirir ve bakterilerin oluşmasını önler. Suyu temizleyebilme etkisi gösterir. Arınık yönüyle bakteri hücrelerini bitirir. Tütün kokusu, benzin kokusu benzeri buharlaşabilen doğal bileşikleri yok ederek kokuyu bitirir. NO_x , havanın kirlenmesine neden olmuş sigara dumanından arındırma ve oluşan isı yok etme yönü vardır. Yağlı egzoz gazlarından dolayı kirlenmiş dış cepheler TiO_2 'nin anti duruk, süper oksidan ve hidrofilik yönüyle hava koşullarının sayesinde kendini arındırabilme yönü vardır. Bu özellik yollarda temizlenmesi mümkün olmayan ortamların yağmur, kar gibi doğal hava şartları ile temizlenebilmesini, mağazalarda vitrinlerin camlarının temiz kalabilmesini, yol alan araçların görüş alanı ile uzaklığını olumlu olmayacak şekilde kirlenmiş camların paklaştırılmasını, aynaların temiz kalabilmesini sağlar (Şahin 2009).

1850 °C sıcaklıkta titanyum dioksit aşırı erime gösterdiği için optik kaplama aracı amacıyla değerlendirilir (Bardakçı 2007). Bundan kaynaklı yapılan kaplamalar birden fazla optik kullanımlarda ve optik devrelerde sıkça değerlendirilir. Birde buna benzer kaplamalar sıcaklığa hassas optik kullanımlar arasında seçenek olarak düşünülebilir. Sıcaklığa hassas optik devrelerde titanyum dioksit kaplama aracı olarak birden fazla yararı bulunmaktadır. Aşırı sıcaklıklara tahammül sınırı görünür ve yakın görünür alanda az emme, önemli ölçüde termo-optik yönü, aşırı ve muayyen bir kırılma indisine ehil olması oldukça önemlidir (Gülşen ve ark. 2002). Yakın dönemlerde yansıtımayıcı filmler (AR) fotovoltaiik devrelerde randımanı fazlalaştırdığından güneş

pillerinin çok miktarda araştırılan bölümlerendir. Kırılma indisi değişik iki gereçten meydana gelen bir sistemin ara yüzüne varan ışık, platformlar arasındaki kırılma indisi değişikliğinden ötürü yansıma kaybıyla sonuçlanır. Yansıma kayıplarını engellemek için kaplama maddesi olarak değerlendirilecek özdek ile kaplanacak özdeğin kırılma indisleri arasında anlamlı bağlantı oluşturulmalıdır. Kaplama gereci kullanılmak amacıyla seçilirken özdeğin kırılma indisi 1,5 ve 4 arasında farklılık göstermektedir

3.5. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi; metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler ile çalışan kimyasal bir yöntemdir (Zhu ve ark. 2006). Yöntem, adını “solüsyon” ve “jelleşme” kelimelerinin kısaltılmasından almıştır. Hidroliz, kondenzasyon, jelleşme ve oksidasyon basamaklarından oluşmaktadır. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürür. Daha sonra sol üzerinde yoğunlaşma reaksiyonları oluşur ve jelleşme işlemi parçalı kümelerde polimer ya da partiküllerin topaklaşmasıyla başlar. Oluşan jel ısıtılarak bünyesindeki çözücüler uzaklaştırılır (Toygun ve ark. 2013). Bu metodun en önemli avantajlarından birisi; istenilen özelliklere (sertlik, optik saydamlık, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç vb.) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, oda sıcaklığında elde edilebilmektedirler. Kontrol edilebilir şekil ve boyutlarda ürün elde edilmesi ise diğer bir avantajdır (Toygun ve ark. 2013).

Laboratuvarımızda, döndürerek kaplama sistemi mevcut olduğundan bu tez çalışmasında döndürerek kaplama sisteminden yararlanılmıştır. Döndürerek kaplama yönteminde yatay olarak döndürülen altlık üzerine “sol” damlatılması ve “sol”un uygulanan merkezkaç kuvveti etkisiyle altlık üzerine kaplanması esastır. Yöntem beş kısımdan oluşmaktadır. “Sol”, durmakta olan altlık üzerine damlatılarak yüzeye dağılır. Sistemin dönmeye başlamasıyla “sol”, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle dairesel olarak altlık üzerine yayılır. Altlık istenilen dönme hızına en kısa zamanda ulaşmalıdır. Aksi halde dönme hızı sabit olmayacak bu nedenle oluşan filmin kalınlığı düzgün olmayacaktır. Eğer damlatılan “sol” miktarı fazla ise dönme esnasında fazla olan sol merkezkaç kuvveti etkisiyle altlıktan dışarı savrulur yüzeyi terk eder. Dönme

sonunda, filmin kalınlığı altlık üzerinde her yerde aynı kalınlıkta olur. Bu aşamadan sonra filmi oluşturan “sol”ün buharlaşma evresi için altlık kurutulur.

Dönme esasında fazla “sol”ün de uzaklaşmasıyla filmin kalınlığı azalır. Film kalınlığı azaldıkça yüzeyde bulunan sıvının taşınma oranı yavaşlar. Bunun nedeni, film kalınlığı azaldıkça akışkanlığa karşı direncin büyümesidir. Diğer yandan, uçucu olmayan maddelerin konsantrasyonunun büyümesi akışkanlığa karşı direncin artmasına neden olur (Demirkıran ve Şule 2010). Döndürerek kaplama yönteminde, film kalınlığı h ile altlığın döndürme hızı ω zıt nispetlidir. Altlığın döndürme hızının çokluğu filmin inceliğini artırır. Dönme hızı ne kadar büyük olursa, altlık üzerine damlatılan “sol”e tesir eden merkezkaç kuvveti o derece fazlalaşır ve “sol” küçük damlalar bu kuvvetin etkisiyle savrularak altlığı terk eder. Altlık üzerinde kalabilen “sol” damlacıklarıyla kaplama meydana geleceği için de film kalınlığı daha ince olur.

Döndürme yönteminin avantajları:

1. Eni fazla olan altlıklarda dahi, önemsenmeyecek miktarda kaplama çözeltisi kullanıma sokulur. Çözeltinin artan kısmı tekrar kazanılmaya çalışılmaz.

2. İşlem hızı çok fazladır.

3. Fazla miktardaki katlı tatbiklerde işlem elverişlidir. Tatbikler içerisinde altlık, kaplama takımı içerisinde bırakılması mümkündür.

4. İstenilen çeşitte ticari takım bulunmaktadır.

Döndürme yönteminin olumsuzlukları:

1. Gerçekte bir tek yuvarlak altlıklar için elverişlidir.

2. Kirlenmesini engellemek zahmetlidir.

3. Eni fazla olan altlıkların ($>8''$) her yerinde aynı özelliği gösterecek şekilde kaplanması zahmetlidir.

4. Eriyiğin çabucak buharlaşması halinde her yerinde aynı özelliği gösteren kaplamaların üretilmemesi, buradaki sorunu halletmek adına, aşırı kaynama noktalı

eriyiklerin kullanıma sokulması halindeyse beklenen filmde ki kalınlık istenilen düzeyde olması güçleşir.

3.6. X-Ray Diffraction (XRD) Spektroskopisi

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi UV ışınlarından güçlü ama gama ışınından ise güçsüz enerjili ışın kullanma esasına dayanır (Li ve ark. 2013). XRD analiz yönteminin jeolojide kullanımı; X-ışınları difraksiyonunda mineral tanımlaması yapılır. Tüm kayaç içerisindeki mineralleri çözümlemede (tanımlamada) çok işe yarayan bir yöntemdir. Özellikle kil minerallerinin analizinde kesin sonuçlar vermesinden dolayı önemi büyüktür. Analiz sonuçlarını grafiksel olarak verir. Bu grafik üzerinden tüm kayaç kimyası yarı kantitatif olarak hesaplanabilir.

X-Ray Difraksiyon ikiye ayrılır;

1. Tek kristal X-Ray Difraksiyonu (daha çok fizikçiler için idealdir)

2. Toz X-Ray Difraksiyonu

2.1. Tüm kayaç analizi

2.2. Kil analizi

2.2.1. Normal çekim

2.2.2. Glikollü çekim

2.2.3. Isıtılarak yapılan çekim

X-Ray Difraksiyonu çalışma prensibi olarak Bragg kanununu baz alır (Esen ve Bekir 2011).

X-ışını kırınımı metodu yarıiletkenlerin yapısal özelliklerini tayin etmede kullanılan en kuvvetli tekniklerden biridir. Bu teknikte bir numune hizalanmış X-ışını (dalga boyu yaklaşık olarak 0,5 ve 2 Å seviyesinde) demetine maruz bırakılır. Burada saçılan X-ışınları uygun bir detektörle tespit edilir. Daha sonra numune konumu,

detektör ve numunenin özel kristal yapısı gibi faktörlere dayalı olarak XRD deseni kaydedilir. Böyle bir desende saçılma açısının bir fonksiyonu olarak saçılmış X-ışını yoğunluk çiziminde pikler vardır(Bu piklerin saçılmış X-ışınlarının yapıcı girişimi sonucu olduğuna dikkat edilmelidir). XRD' de X-ışınları kristal malzeme içinde Bragg Yasası'na göre kırınım yapar.

Mevcut bulunan fazlarda, kristal yapı, kusurlar, kristalit boyutlar ve kristal yönelimi hakkında bilgi edinilebilir. XRD'nin rutin uygulamalarından biride faz belirlemedir ve burada hesaplanmış (ve pik yoğunluğu) kırınım spektroskopisi ile literatürde verilen ve bilinen standartlar için karşılaştırma yapılır. Kristalografik yönlerin göreceli pik yoğunlukları ile tercihli tanecik yönelimi çıkarılabilir. XRD metodunun en belirli avantajları; analiz hava ortamında yapılır ve geniş yüzeyli örnekler küçük bir hazırlıkla kullanılabilir (Yacobi 2003).

3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu'nda sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan, olmayan numune incelenebilir (Goldstein ve ark. 2017). Her çeşit metaller, tekstiller, fiberler, plastikler polimerler ve parçacıklar (kum, çakıl, polen... vs) incelenebilir. İletken olmayan numuneler çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeye kaplanarak incelenebilir hale getirilir. Aslında taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan heksaborit katottan (Broers ve ark. 1975) ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. SEM'ler genel olarak elektron enerjisi 200-300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilir (Rudd ve ark. 1966). Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu ortaya çıkan ikincil elektronlardır (Wang ve ark. 2001). Bu elektronlar örnek yüzeyinin

yaklaşık 10 nm’lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek, yüzey görüntüsü elde edilir. Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise ‘geri saçılma elektronlar’ adı verilen elektronlardır. Bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 180° açı yapacak biçimde saçılırlar. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm’ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır (Bulgakova ve ark. 2004). Bu enerjideki elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle katı hal detektörleri yardımıyla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür detektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler. Netice itibarıyla tali elektronlar tetkik edilen misalin kompozisyonu üzerine malumat bildirir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X-ışını taramalı elektron mikroskopunda araştırılan gerecin element açısından içeriğinin kalitatif ve kantitatif şekilde belirlenmesini sağlar.

3.8. Optik Özellikler

Dalga boyu kapsam tercihiyle, ligandlar ile dış pertürbasyon ile absorbe ve absorpsiyonu denetlemiş olur. Şeffaflık nanoparçacık buutu ışığın sınırdaki dalga kapsamından daha ufak olduğunda kazanılmış olunur. Film ile kaplama tatbiklerinin nano gereçlerin şeffaflık ve öbür hususiyetleri bir araya getirerek mütenatip duruma ulaştırılmaktadır. Yaşambilimsel örneklerinin görüntülenmesine ve duyargalarda metal nanoparçacıklar duyarlılığı yükselterek yararlanma fırsatı sağlar. Mesala makro kapsamlarda altın sarı renkli durumdayken nano kapsamlarda mavi ve kırmızı renkli haldedir. Bant mesafesi çok fazla olan gereçler metal oksit seramik nano oluşumları sayesinde dop edilme imkânı vardır.

Yayıcılarla katkılanmış ender toprak elementleri, matriksin optik hususiyetlerini katkılanmanın optik hususiyetleriyle bölme gayesiyle incelemektedir. Eni fazla olan gap matrisleri kovalent yarı iletkenliklerle meydana gelmez. İndeks senkronizasyon amacıyla değerlendirilen çizik oluşumuna karşı sağlam ZrO₂ veya şeffaf erozyona ve

ultraviyoleye karşı sağlam kaplamalar olarak değerlendirilen CeO₂ nanoparçacıkları görsel tatbiki misallerindendir.

3.9. Antibakteriyel Özellik

Mikroorganizma küçük organizma anlamında kullanılan bir terimdir. Çok küçük olmaları nedeniyle mikrop dünyasını oluşturan bu canlıların hemen hepsi ancak mikroskop altında incelenmesi mümkündür. Her mikroorganizma insanda hastalık oluşturmaz. Birçoğu doğada çeşitli ortamlarda (su, toprak, hava, bitki, vs) bulunurlar ve yaşamlarını sürdürürler. Hatta bazıları insan vücudunun çeşitli anatomik bölgelerinde bulunurlar. Bazı mikroorganizmalar çeşitli yollarla insan ve hayvanlar tarafından alındıklarında hastalık oluşturma yeteneğindedirler. Mikroorganizmalar tarafından oluşturulan hastalığa “Enfeksiyon hastalığı” adı verilir. Bakteriler tek hücreli organizmalardır. Genetik yapıyı oluşturan deoksiribonükleik asit (DNA) gerçek bir membran (hücre zarı) yapısı içinde korunur.

Bakterilerde DNA sitoplazma içerisinde serbest bulunur. Bakteriler tarafından oluşturulan birçok hastalık mevcuttur, bunlar verem, tifo, kolera, şarbon, veba, küf ve mantar’dır. Bu yüzden bakterileri yok edebilen antibakteriyel yarı iletken malzemeler üzerinde birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalar neticesinde bakterilerin yok olduğu gözlenmiştir.

3.10. Antibakteriyel Aktivite Belirlenmesi

Bakteri suşu olarak E.Coli kullanılmıştır. Test mikroorganizmaları deneme öncesi NB Agar içerisinde 24 saat aktiveleştirilmiştir. Test organizmaları steril swaplar yardımıyla NB Agar içeren petrilere üzerine inoküle edilmiştir. Ardından aktivitesi incelenecek cam filmler petrilere yerleştirilmiştir. 24 saat 37 °C’deki inkübasyon işleminden sonra sonrası cam filmlerin çevresinde oluşan zonlar incelenmiştir. Teste tabi olan mikroorganizmalara yönelik oluşturulan antibakteriyel etkinlik deneyleri 3 defa yinelenerek yapılmıştır.

3.11. Agar Difüzyon Testi

Bu test grubu, bakterilerin besiyeri üzerindeki yayılmaları temeline dayanmaktadır. Test sonucunda kalitatif sonuçlara ulaşılmaktadır.



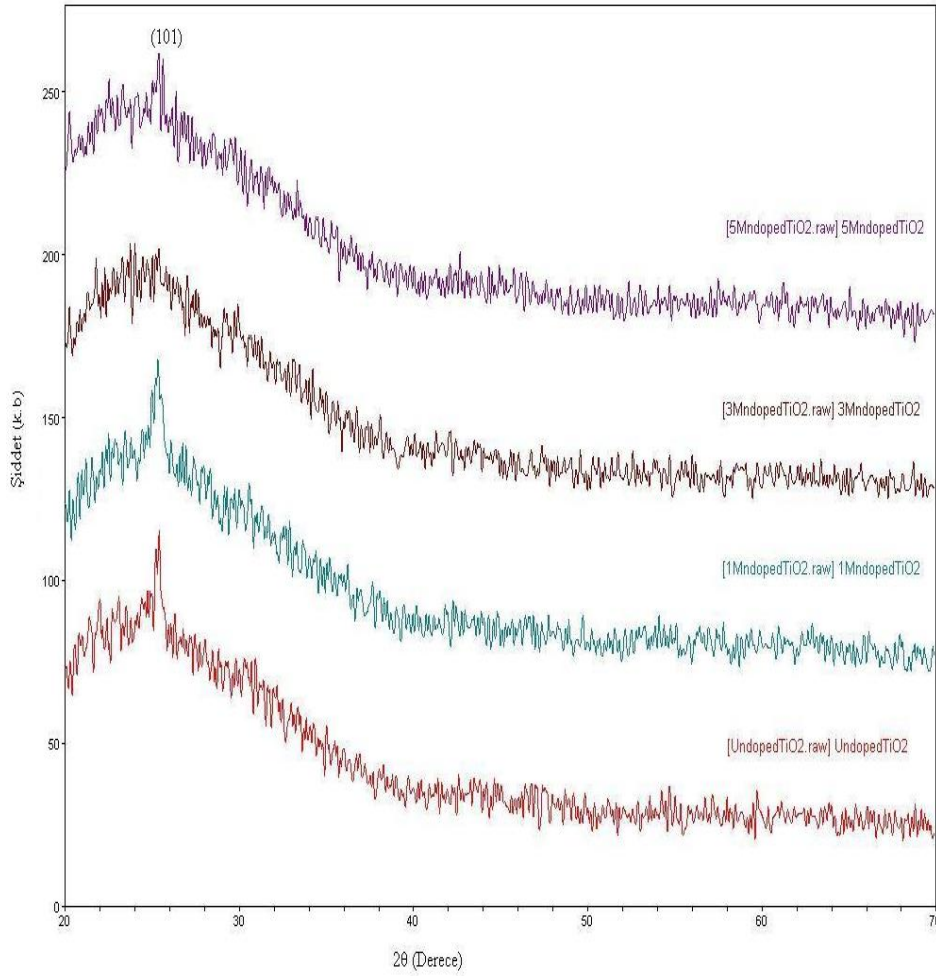
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu kısımda Mangan katkılı titanyum dioksit ince filmlerinin yapısal, optik, yüzeysel ve antibakteriyel özellikleri dönel kaplama yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

4.2. XRD

Tavlama sıcaklığı ve katkılama miktarı, TiO_2 ince filminin kristal yapısı üzerindeki değişime yol açan ana parametrelerden olduğu iyi bilinmektedir. Şekil 4.2.1. (a) - (d), sırasıyla 450 °C'de hazırlanan katkısız, %1, 3 ve 5 Mn katkılı titanyum dioksit ince filmlerinin XRD kırınım piklerini göstermektedir. Şekil'de 450 °C'de tavlanan ince filmlerin tamamen anataz yapıda oluştuğunu göstermektedir. Filmlerin kristallliği Mn katkısının artışına bağlı olarak değişmektedir. Bütün pikler anataz parametrelerine göre belirlenmiştir (JCPDS kart no. 01-071-1166). 450 °C'de tavllanmış örneklerin XRD piki, $2\theta = 25.3^\circ$ 'de (101) tetragonal titanyumun kristal düzlemini sergiler. Bu da filmlerin single kristal yapı da olduğunu göstermektedir. Ayrıca metalik Mn'ye veya mangan oksitlerin herhangi birine karşılık gelen kırınım pikleri mevcut değil. Diğer kırınım piklerinin eksikliğini, anataz kristallerinin (101) lifli dokusunun varlığını göstermektedir (Shao ve ark. 2012). Mn katkısının herhangi bir faz dönüşümüne sebep olmadığı belirlenmiştir. Filmler (101) tercihli yönelimlere sahiptir ve bu yönelim literatürle uyum içindedir (Martinu ve Poitras 2000, Umeno ve ark. 2000). Bu çalışmalarda tercihli yönelim (101) düzlemine aittir. (101) XRD anataz pikinin yoğunluğu, % 3 Mn katkılı TiO_2 ince filminde oldukça azalır ve % 5 seviyesinde bu pik tekrar görülmektedir. % 3 Mn katkılı TiO_2 ince filminde (101) pikinin yokluğu Magneli kayma düzlemini oluşturan önemli bir azalmaya bağlanabilir (Iacomi ve ark. 2007). Bu çalışmada, hücre parametresi 'c' nin değerinin %3-5 Mn katkısı için azaldığını ve %7 Mn için de bu değerin arttığını göstermişlerdir. Mangan içeriği arttıkça, eksenel c/a değerindeki düşüş, seçilen implantasyon koşulunda mangan iyonlarının Mn^{3+} olarak yerleştiğini gösterir. % 7 Mn katkısının varlığında ise, "c" değerindeki artış, interstisyel bölgelere giren manganın bir sonucu olabilir.

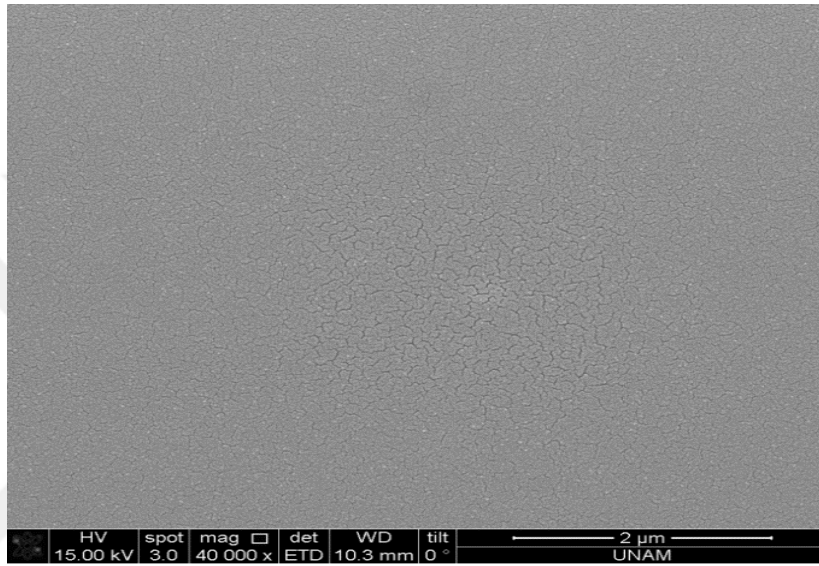


Şekil 4.2.1. Katkısız, % 1, 3 ve 5 Mn Katkılı TiO₂ ince Filmlerin XRD Desenleri

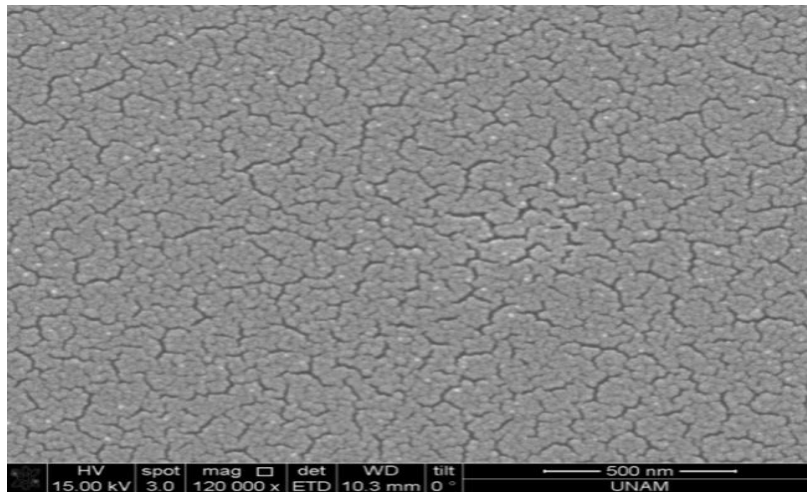
4.3. Mn katkılı TiO₂ İnce Filmlerinin Yüzey Analizi

Katkısız ve Mn katkılı TiO₂ ince filmlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelendi. Mn katkılı TiO₂ ince filmlerinin SEM görüntüleri şekil 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4, 4.3.5, 4.3.6, 4.3.7 ve 4.3.8.'de gösterilmiştir. Katkısız ve farklı konsantrasyonlarda Mn katkılı TiO₂ (% 0, 1, 3 ve 5) ince filmlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde Mn katkısının filmin yapısal özelliğini değiştirdiği gözlemlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda TiO₂ filmlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm yüzeyde salkım (Cluster) yapı görülmüştür. Fakat % 3 Mn katkılı ince film yüzeyinde daha fazla parçacık ve gözenek mevcuttur. Mn katkısı kristal büyümesi üzerinde baskılayıcı bir etkiye sahiptir. Çünkü ısıtma işlemi TiO₂ parçacıkları ile

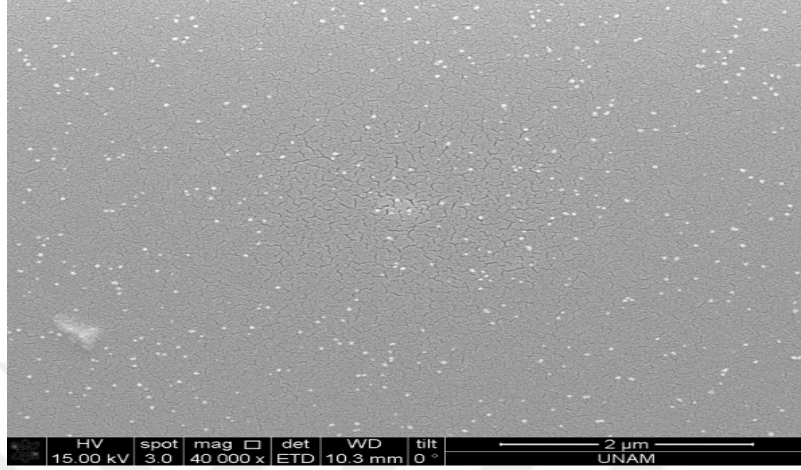
inhibe olan kristal büyüme arasındaki etkileşimi engellemektedir (Yu 2001). Mn katkılı TiO_2 ince filmlerinin yüzey morfolojileri arasındaki fark, spin kaplama metodu ile büyüme, birleşme, kanalların dolması ve film büyüme süreci gibi film büyütme parametreleri ile ilgili olabilir. Örneğin; Cam alttaşın yüzeyinde pürüzlülük ve çatlaklar mevcuttur. Bu nedenle, TiO_2 parçacıkları cam alttaş üzerine biriktirildiğinde, yapı oluşmadan önce çatlak kısımlar dolar. Böylece kristal yapı cam alttaş üzerinde daha kolay oluşur.



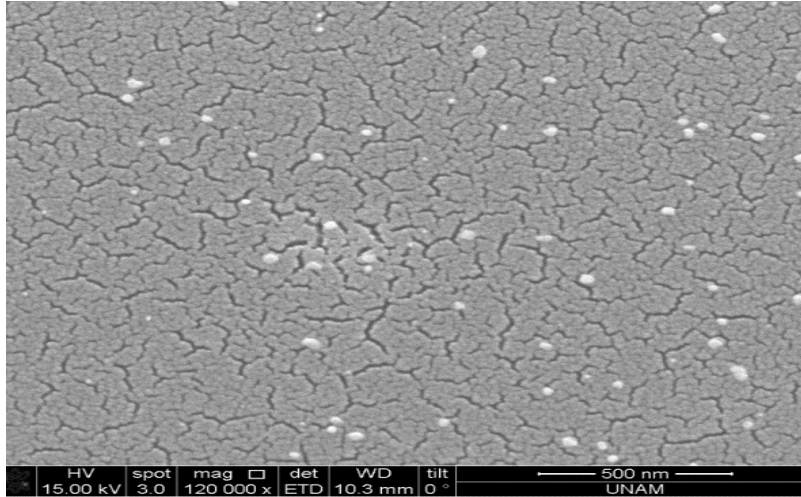
Şekil: 4.3.1. TiO_2 ince filminin 40000 x SEM görüntüsü



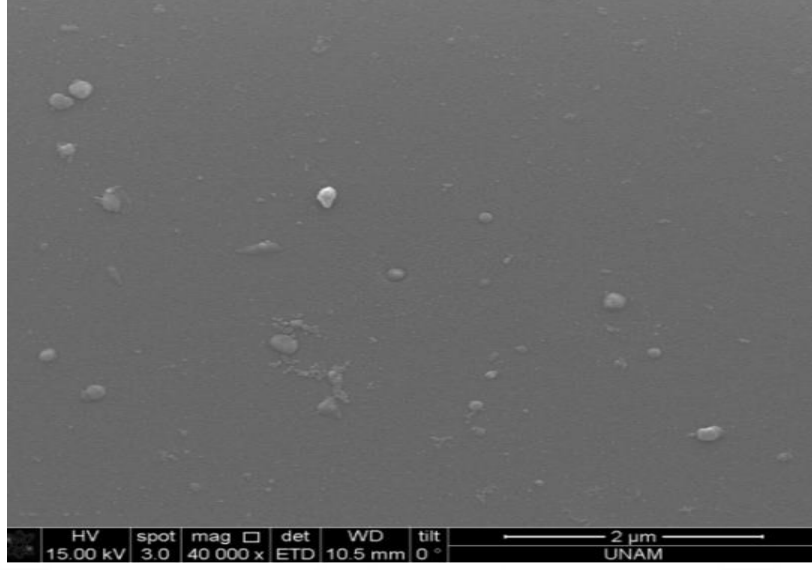
Şekil: 4.3.2. TiO_2 ince filminin 120000 x SEM görüntüsü



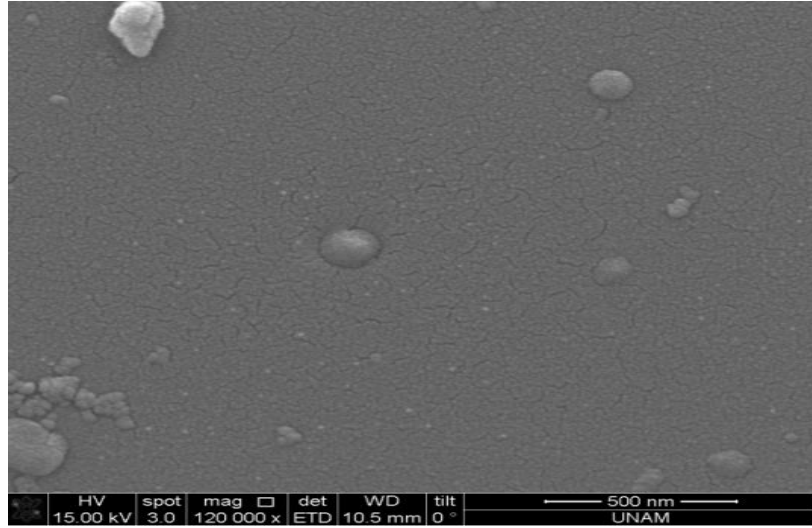
Şekil 4.3.3. % 1 Mn katkılı TiO₂ ince filminin 40000 x SEM görüntüsü



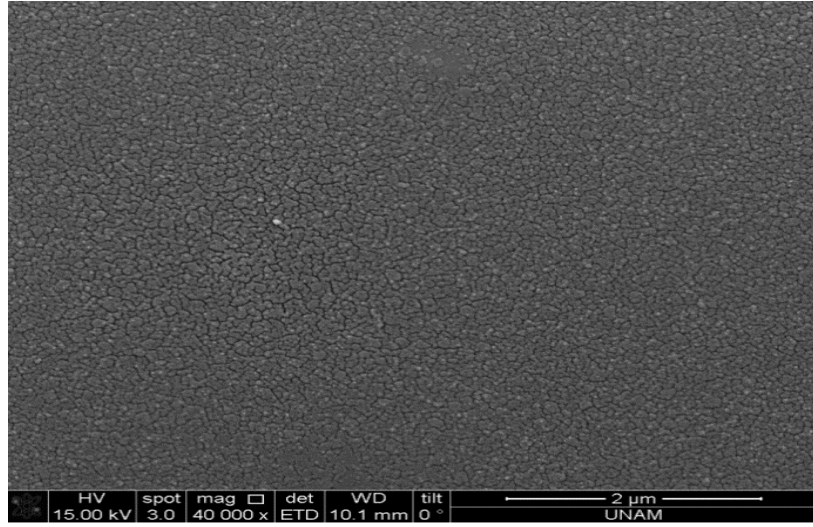
Şekil 4.3.4. % 1 Mn katkılı TiO₂ ince filminin 120000 x SEM görüntüsü



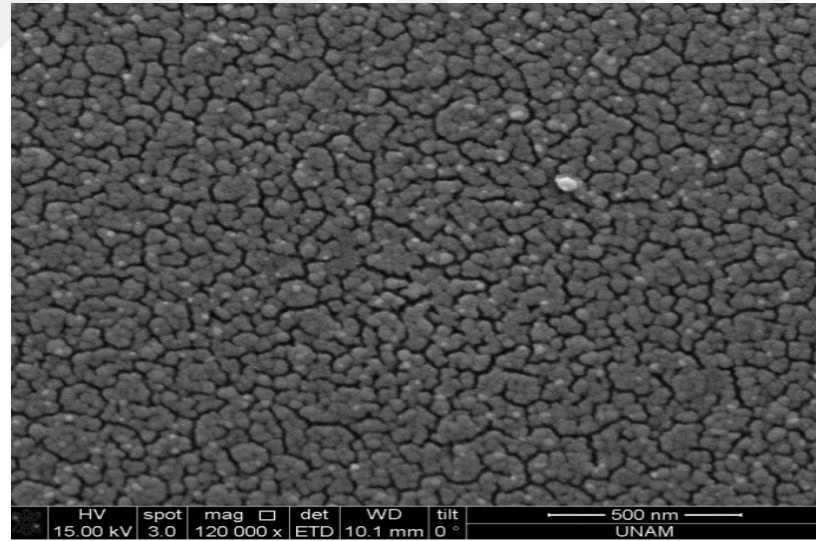
Şekil 4.3.5. % 3 Mn katkılı TiO₂ ince filminin 40000 x SEM görüntüsü



Şekil 4.3.6. % 3 Mn katkılı TiO₂ ince filminin 120000 x SEM görüntüsü



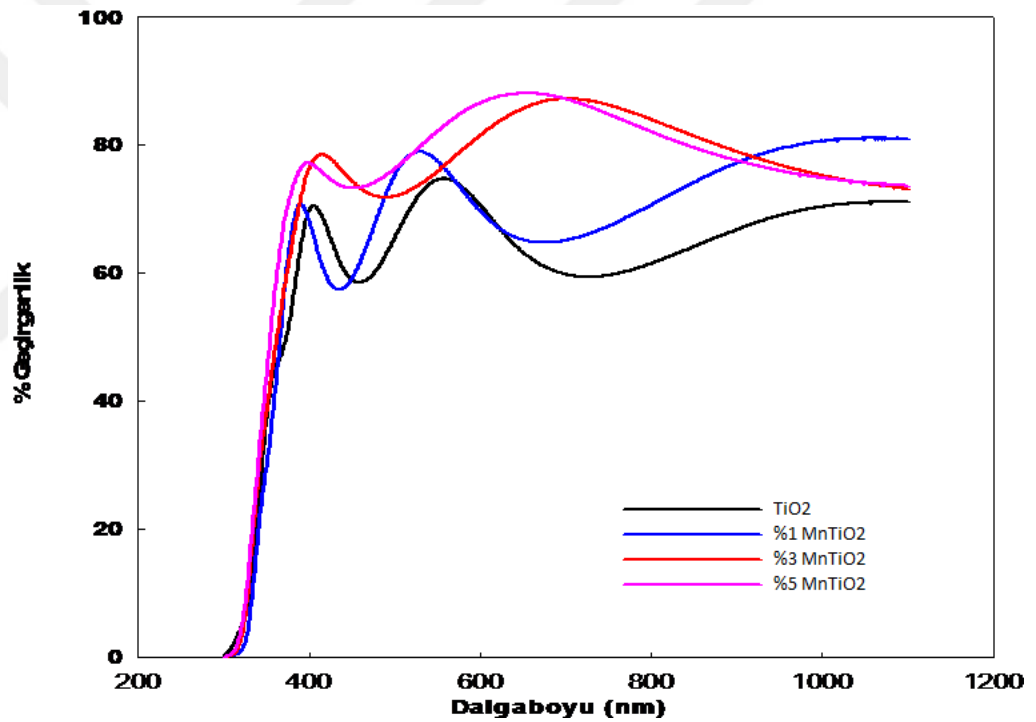
şekil 4.3.7. % 5 Mn katkılı TiO₂ ince filminin 40000 x SEM görüntüsü



şekil 4.3.8. % 5 Mn katkılı TiO₂ ince filminin 120000 x SEM görüntüsü

4.4. Mn Katkılı TiO₂ İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Şekil 4.4.1. filmlerin geçirgenlik grafiğini göstermektedir. Cam alttaş üzerinde TiO₂ ve Mn katkılı TiO₂ ince filmlerin geçirgenlik spektrumları oldukça farklı özellik göstermektedir. Katkısız TiO₂ ince filmi için, geçirgenlik daha uzun dalga boylarında (800 nm) yaklaşık % 61'dir ve 560 nm'de maksimum % 74.75 değerine ulaşana kadar, yavaş yavaş kısa dalga boylarında artar. Daha kısa dalga boylarında geçirgenlik hızla düşer, 400 nm civarında bir omuz gösterir ve sıfıra yaklaşık 320 nm'de yaklaşır. Geçirgenliğin 800 ile 320 nm arasındaki dalga yapısı TiO₂ filmi ve alttaş arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.



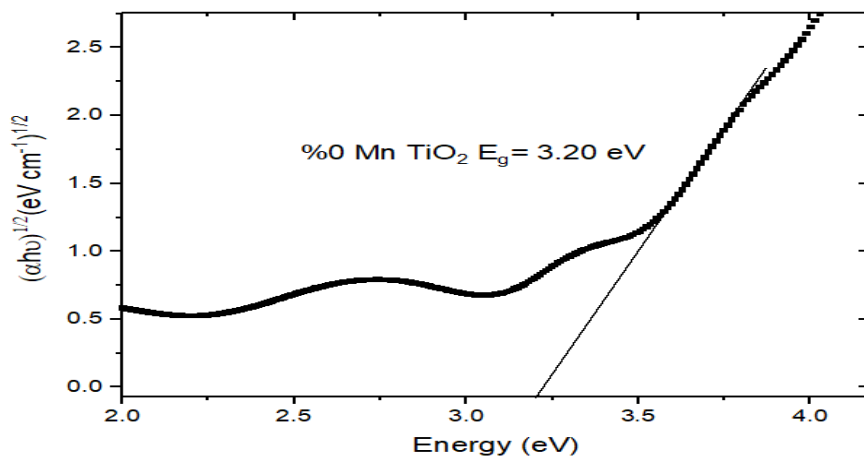
Şekil 4.4.1. Filmlerin geçirgenlik spektrumu

Öte yandan, 400 nm'nin altındaki hızlı düşüş, elektronların değerlik bandından TiO₂'nin iletken bandına uyarılmasından kaynaklanan ışığın emilmesinden kaynaklanmaktadır. Absorbsiyon kenarı, % 1, 3 ve 5 Mn katkılı TiO₂ için daha uzun

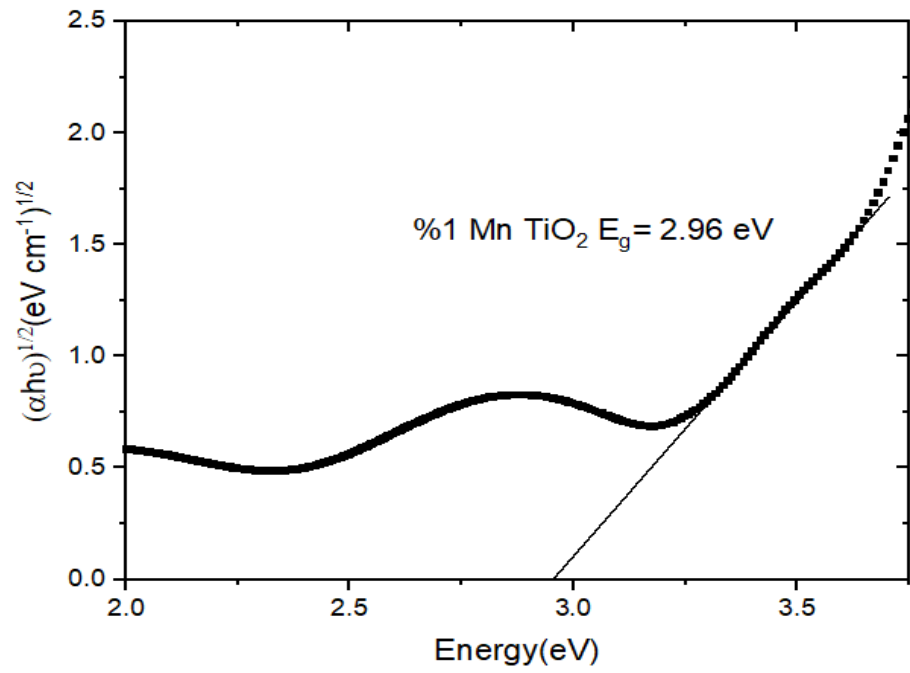
dalga boylarına doğru kayar ve Mn katkısının artışına bağlı olarak TiO₂ ince filmlerinin geçirgenlik değerinde bir artışa neden olur.

Filmler spektrumun görünür bölgesinde oldukça yüksek geçirgenlik özelliği göstermektedir. Bu veriler, hem UV (<400 nm) hem de görünür bölgelerde, Mn katkısı ile filmlerin optik geçirgenlik değerinin arttığını göstermektedir. Ayrıca, Mn katkısının artışı ile absorpsiyon edge daha uzun dalga boylarına kaymıştır ve bu da radyasyon emiliminin artmasına neden olmuştur (Nakaruk ve ark. 2012). Rahman ve ark. Sol-Jel daldırma metodu ile hazırladıkları Pb katkılı TiO₂ ince filmlerinin optik geçirgenliğinin Pb katkısı ile azaldığını göstermişler (Rahman ve ark. 1999). Optik geçirgenlik spektrumundaki girişim saçaklarının varlığı, filmlerin mikroyapısal olarak pürüzsüz ve homojen olduğunu göstermektedir (Swanepoel 1984).

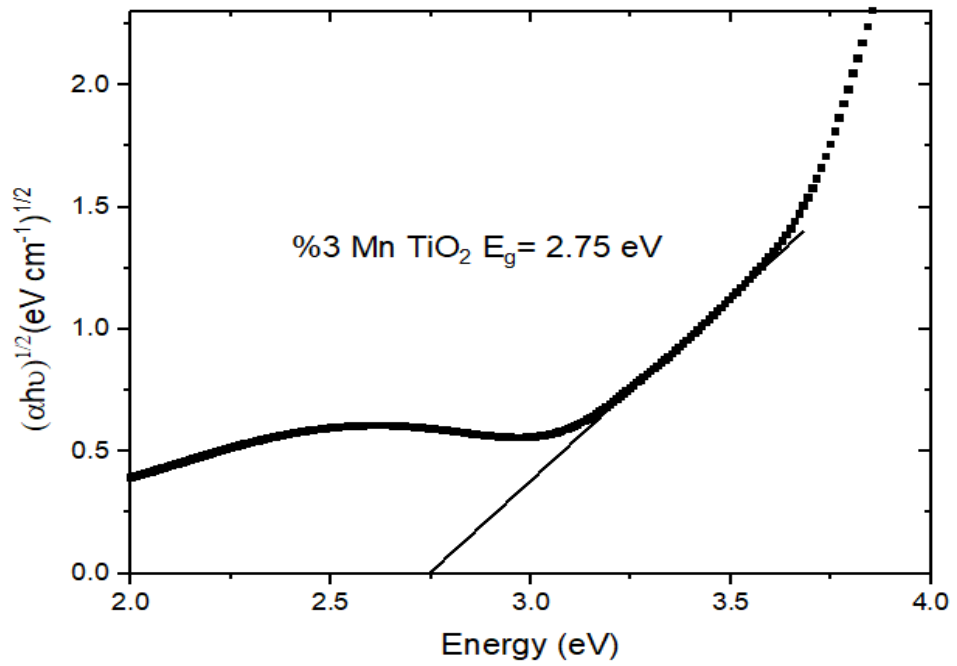
Şekil 4.4.2, 4.4.3, 4.4.4, 4.4.5 filmlerin enerji bant aralık değerlerini göstermektedir. Mn katkılı TiO₂ ince filmlerinin enerji bant değeri, UV-Vis spektrumları ile karakterize edildi. Anataz TiO₂'nin dolaylı bir bant aralığına sahip yarıiletken (Hegazyve Prouzet 2012) ve rutil TiO₂'nin de doğrudan enerji bant aralığına sahip bir yarıiletken (Cheng ve ark. 2011) olduğu önceki çalışmalarda ifade edilmiştir. En kararlı rutil TiO₂ fazı için enerji bant değeri 3.0 eV, metastabil anataz TiO₂ fazı için bu değer 3.2 eV ve amorf TiO₂ için de 3.2-3.5 eV'dir (Su ve Zhou 2011). Metastabil anataz TiO₂ ince filmi için enerji bant aralığı değeri rutil TiO₂ ince filmin enerji bant aralığından daha büyüktür.



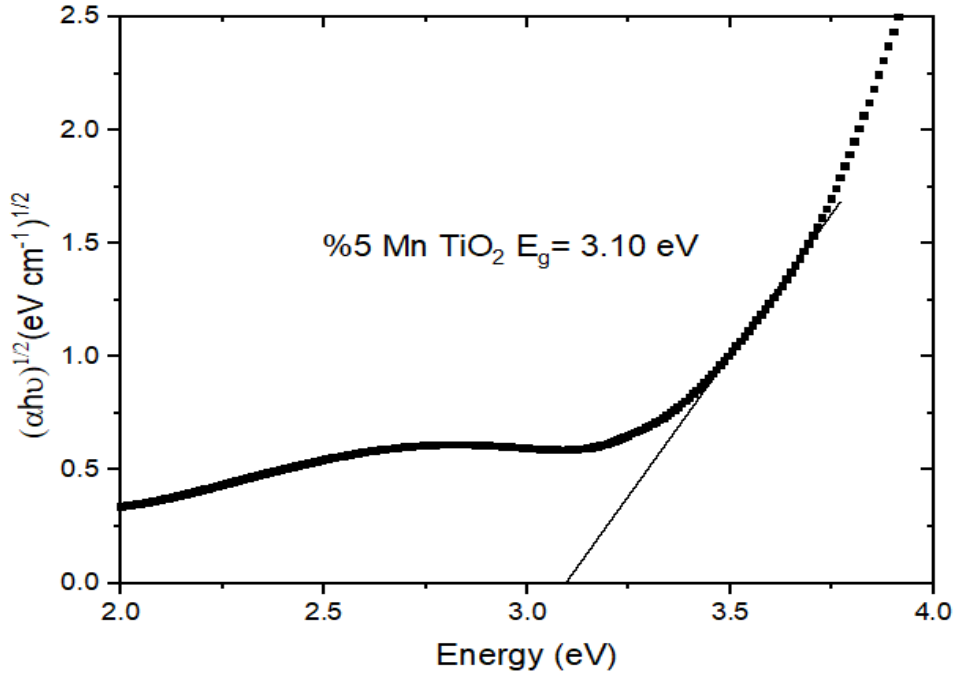
Şekil 4.4.2. % 0 Mn katkılı ince filmin enerji bant aralığı grafiği



Şekil 4.4.3. % 1 Mn katkılı ince filmin enerji bant aralığı grafiği



Şekil 4.4.4. % 3 Mn katkılı ince filmin enerji bant aralığı grafiği



Şekil 4.4.5. % 5 Mn katkılı ince filmin enerji bant aralığı grafiği

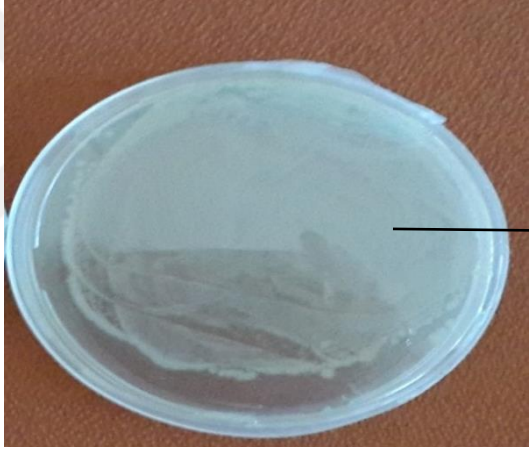
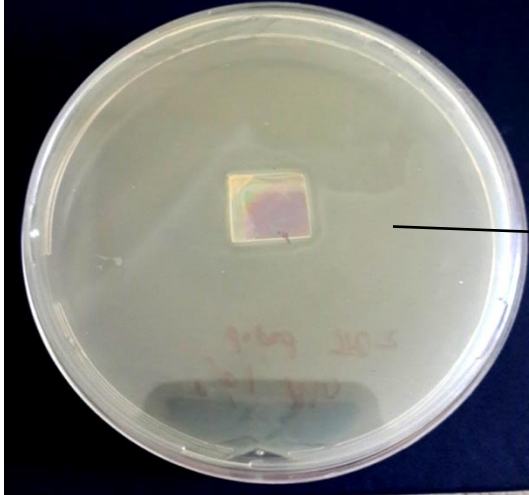
Tang ve arkadaşları optik absorpsiyon ölçümlerinin analiz sonuçlarını incelediklerinde, anataz yapıdaki TiO₂ filmlerinin rutil yapıdaki TiO₂ filmlerinden daha yüksek absorpsiyon edgeye sahip olduğunu göstermişlerdir (Tang ve ark. 1994). Mn katkılı TiO₂ ince filmlerin optik enerji bant aralığı aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı.

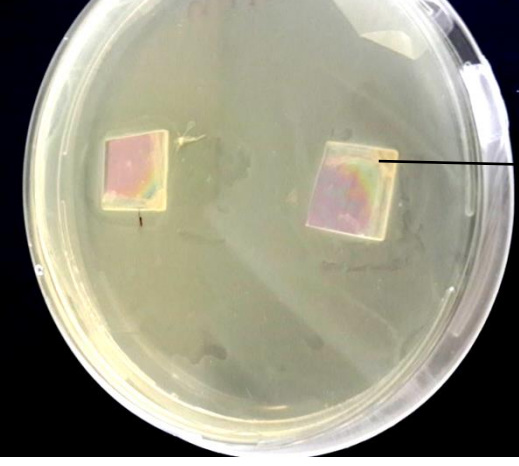
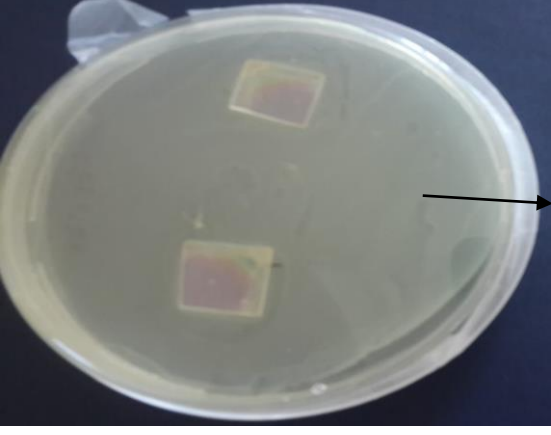
$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (1)$$

Burada A materyale bağlı enerjiden bağımsız bir sabit, $h\nu$ foton enerjisi ve E_g enerji bant aralığı ve n ise, doğrudan geçiş de $\frac{1}{2}$ dolaylı geçişlerde 2 değerini alan sabite karşılık gelmektedir. Filmlerin dolaylı geçiş baz alınarak foton enerjisine karşılık $(h\nu)$ çizilen $(\alpha hv)^2$ grafiği optik enerji bant aralığı (E_g) üzerinde Mn katkısının TiO₂ üzerine etkisini gözler önüne sermektedir. Katkısız, % 1, 3 ve 5 Mn katkılı TiO₂ filmler için enerji bant değeri sırasıyla 3.20, 2.96, 2.75 ve 3.10 eV olarak bulundu. Konsantrasyona bağlı olarak tavlanan filmler için, hesaplanan enerji bant aralığı Mn katkısı arttıkça değişmektedir. Bunun nedeni ise kuantumsal sınırlamadır. Görünür bölgede Mn etkisinin TiO₂ ince filmlerinin enerji bant aralığı değerlerini dikkate değer şekilde değiştirdiğini göstermişlerdir (Xia ve ark. 2012)

4.5. Antibakteriyel Test Sonuçları

Tez çalışmasında katkısız, % 1, 3 ve 5 Mn içeren TiO_2 filmlerin antibakteriyel etkilerini incelemek için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. Bakteri olarak gram negatif bakteri olan E.coli bakterisi kullanılmıştır. Katkısız ve % 1 Mn içeren TiO_2 filmler E.coli bakterisine karşı antibakteriyel etkinlik göstermiştir. % 1 Mn katkısında bu değer artmıştır. % 3 ve 5 Mn içeren TiO_2 filmler antibakteriyel etkinlik göstermemiştir. Çalışmada kontrol grubu olarak sadece E.coli bakterisi içeren petri kullanılmıştır.

	KONTROL (E. coli)	
	% 1 Mn + TiO_2	Pozitif

	% 3 Mn +TiO ₂	Negatif
	% 5 Mn +TiO ₂	Negatif

Şekil 4.5.1. Antibakteriyel aktivite tayini

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde TiO_2 ince filmleri; hem kimyasal hem fiziksel özelliklerinden dolayı en yaygın çalışılan metal oksitlerden biri olarak değişik alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. TiO_2 'ye hem temel alanda hem de uygulama da ilginin artmasının nedeni, temel olarak son yıllarda optik ve elektronik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda TiO_2 filmleri, dalga boyu spektrumunun oldukça aralık eni fazlaca olan ve büyük geçirgenlik vasfına ehildir. Ayrıca reaksiyon koşulları altında kimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olduğundan en uygun fotokatalizördür. Son 20 yılda fotokatalitik yarıiletken materyal olarak TiO_2 'in büyük bir cazibe çektiği gerçeğini kabul etmek gerekir. Geniş bir bant aralığına sahip olan TiO_2 ($E_g \sim 3,2$ eV), fotokatalitik ayrışma ve süper hidrofiliklik özellik sergiler. Bu tezde dönel kaplama tekniği kullanarak cam atlası üzerinde katkısız ve Mangan katkılı Titanyum dioksit ince filmleri elde edilerek bu filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve antibakteriyel özellikleri ele alınmıştır. Bunun için öncelikle laboratuvar ortamında kimyasal olarak temizlenen cam alttaş malzemesi kullanıldı. Bu amaçla başlangıçta 0,1 M Titanyum ve 0,1 M Mangan etanol çözücüsü içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında çözdürülmüştür. Daha sonra % 0, 1, 3 ve 5 Mn katkılı TiO_2 çözeltileri oluşturuldu ve TiO_2 filmler dönel kaplama tekniği kullanılarak 5000 rpm'de 75 s boyunca cam alttaş üzerine 10 kat olacak şekilde depolanmıştır. Daha sonra cam alttaşların her bir tabakası 250 °C 'de 10 dakika boyunca ısıtıcıda ısıtılmıştır. Elde edilen filmlerin kristal özellikleri 2θ -2 θ arasında (XRD) X – ışını kırınımı kullanılarak analiz edilmiştir. Filmlerin yüzey analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak analiz edilmiştir. Filmlerin geçirgenlik ve yansıma değerlerinden yararlanarak 300-1100 nm dalga boyu aralığında UV-Vis Spektrofotometresi kullanılarak enerji bant aralığı ve geçirgenlik değerleri analiz edilmiştir. Bu bölümde çalışmada elde edilen filmlere ait yapısal, yüzeysel, optik ve anti bakteriyel özellikleri kısaca ifade edilecektir.

XRD ile analizi yapılan filmlerin yapısal özelliği incelendiğinde, 450 °C'de tavlanan katkısız ve Mn katkılı filmlerin tamamen anataz yapıda oluştuğunu görülmektedir. Filmlerin kristallliği Mn katkısının artışına bağlı olarak değişmektedir. 450 °C'de tavllanmış örneklerin XRD piki, $2\theta = 25.3^\circ$ 'de (101) tetragonal titanyumun kristal düzlemini sergilemektedir. Bu da filmlerin tek kristal yapı da olduğunu

göstermektedir. Mn katkısının herhangi bir faz dönüşümüne sebep olmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmalarda tercihli yönelim (101) düzlemine aittir. (101) XRD anataz pikinin yoğunluğu, % 3 Mn katkılı TiO₂ ince filminde oldukça azalır ve % 5 seviyesinde bu pik tekrar görülmektedir. % 3 Mn katkılı TiO₂ ince filminde (101) pikinin yokluğu Magneli kayma düzlemini oluşturan önemli bir azalmaya bağlanabilir.

SEM ile yüzeysel özelliği analiz edilen filmlerin özelliği incelendiğinde, katkısız ve farklı konsantrasyonlarda Mn katkılı TiO₂ (% 0, 1, 3 ve 5) ince filmleri üzerinde Mn katkısının oldukça etkili olduğu görülmektedir. Farklı konsantrasyonlarda TiO₂ filmlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm yüzeyde salkım yapı görülmüştür. Fakat % 3 Mn katkılı ince film yüzeyinde daha fazla parçacık ve gözenek mevcuttur. Mn katkısı kristal büyümesi üzerinde baskılayıcı bir etkiye sahiptir. Mn katkılı TiO₂ ince filmlerinin yüzey özellikleri arasındaki fark dönel kaplama metodu ile büyüme, birleşme, kanalların dolması ve film büyüme süreci gibi film büyütme parametreleri ile ilgili olabilir.

Filmlerin optik özellikleri geçirgenlik ve enerji bant değerleri cinsinden analiz edilmiştir. Cam alttaş üzerinde TiO₂ ve Mn katkılı TiO₂ ince filmlerin geçirgenlik spektrumları oldukça farklı özellik göstermektedir. Katkısız TiO₂ ince filmi için, geçirgenlik daha uzun dalga boylarında yaklaşık % 61'dir ve 560 nm'de maksimum % 74.75 değerine ulaşana kadar, yavaş yavaş kısa dalga boylarında artar. Daha kısa dalga boylarında geçirgenlik hızla düşer, 400 nm civarında bir omuz gösterir ve sıfıra yaklaşık 320 nm'de yaklaşır. Öte yandan, 400 nm'nin altındaki hızlı düşüş, elektronların değerlik bandından TiO₂'nin iletken bandına uyarılmasından kaynaklanan ışığın emilmesinden kaynaklanmaktadır. Absorpsiyon kenarı, % 1, 3 ve 5 Mn katkılı TiO₂ için daha uzun dalga boylarına doğru kayar ve Mn katkısının artışına bağlı olarak TiO₂ ince filmlerinin geçirgenlik değerinde bir artışaneden olur. Filmler spektrumun görünür bölgesinde oldukça yüksek geçirgenlik özelliği göstermektedir. Bu veriler, hem UV (<400 nm) hem de görünür bölgelerde, Mn katkısı ile filmlerin optik geçirgenlik değerinin arttığını göstermektedir.

Filmlerin dolaylı geçiş baz alınarak foton enerjisine karşılık ($h\nu$) çizilen $(\alpha h\nu)^2$ grafiği optik enerji bant aralığı (E_g) üzerinde Mn katkısının TiO₂ üzerine etkisinin olduğu görülmektedir. Katkısız, % 1, 3 ve 5 Mn katkılı TiO₂ filmler için enerji bant

değeri sırasıyla 3.20, 2.96, 2.75 ve 3.10 eV olarak bulundu. Konsantrasyona bağlı olarak tavlanan filmler için, hesaplanan enerji bant aralığı Mn katkısı arttıkça değişmektedir. Bunun nedeni ise kuantumsal sınırlamadır.

Bu çalışmada, katkısız, % 1, 3 ve 5 Mn içeren TiO₂ filmlerin antibakteriyel etkilerini incelemek için disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. Bakteri olarak gram negatif bakteri olan E.coli bakterisi kullanılmıştır. Katkısız ve % 1 Mn içeren TiO₂ filmler E.coli bakterisine karşı antibakteriyel etkinlik göstermiştir. % 1 Mn katkısında bu değer artmıştır. % 3 ve 5 Mn içeren TiO₂ filmler antibakteriyel etkinlik göstermemiştir.





6. KAYNAKLAR

- Alberty, R.A., R.J. Silbey. 1992. Physical chemistry. John Wiley & Sons, Singapore.
- Atmaca, S., Kadri, G. Ü. L., Cicek, R. 1998. The effect of zinc on microbial growth. Turkish Journal of Medical **Sciences**, 28(6): 595-598.
- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N. 2008. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, 8(3): 902-907.
- Bardakçı, S. 2007. Sol-Jel Yöntemi ile Hazırlanan TiO₂ ince filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Sakarya.
- Batzill, M., Katsiev, K., Gaspar, D. J., Diebold, U. 2002. Variations of the local electronic surface properties of TiO₂ (110) induced by intrinsic and extrinsic defects. **Physical Review B**, 66(23): 235401.
- Bedir, M., Öztas, M., Yazici, A. N., Kafadar, E. V. 2006. Characterization of undoped and Cu-doped ZnO thin films deposited on glass substrates by spray pyrolysis. Chinese **Physics Letters**, 23(4): 939.
- Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., Ferriols, N. S., Bogdanoff, P., Pereira, E. C. 2000. Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO₂ nanoporous in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104(10): 2287-2298.
- Bulgakova, N. M., Stoian, R., Rosenfeld, A., Hertel, I. V., Campbell, E. E. B. 2004. Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials. **Physical Review B**, 69(5): 054102.
- Büyükkebaşı, H., Akkurt, S. 2014. Elektrostatik Sprey Kaplama (ESD) Metodu ile Zirkonya ve CGO (Seryum Gadolinyum Oksit) Üzerine La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO_{3-δ} Filmlerinin Kaplanması. **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 14(3): 267-284.
- Broers, A. N., Panessa, B. J., Gennaro, J. F. 1975. High-resolution scanning electron microscopy of bacteriophages 3C and T4. **Science**, 189(4203): 637-639.
- Çölgeçen, Ö., Kesim, B., Seçil, A. B. A. Y., Topal, E. S. 2011. Dental Nikel Krom Alaşımına Uygulanan Altın Kaplamanın Yüzey Pürüzlülüğü Ve Bakteri Adezyonuna Etkilerinin İncelenmesi. **Sağlık Bilimleri Dergisi**, 20(3): 217-226.

- Demirkıran, Ş. 2010. Kilikya Bölgesi'nden Seçilmiş Antik Mermer Eserlerin Kökeninin Saptanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Dissado, L. A., Fothergill, J. C. (1992). *Electrical degradation and breakdown in polymers* (Vol. 9). IET.
- Dowling, D. K., Richardson, D. S., Komdeur, J. 2001. No effects of a feather mite on body condition, survivorship, or grooming behavior in the Seychelles warbler, *Acrocephalus sechellensis*. *Behavioral Ecology and Sociobiology*, 50(3): 257-262.
- Esen, B. 2011. Hidrotermal yöntemle sentezlenen nano metal oksitlerin fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Eshaghi, Akbar; Eshaghi, Ameneh, 2012. Photocatalytic properties of Cr doped TiO₂-SiO₂ nanostructure thin film. Faculty of Materials Science and Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahinshahr, Isfahan, Iran.
- Espinós, J. P., Morales, J., Barranco, A., Caballero, A., Holgado, J. P., & González-Elipe, A. R. 2002. Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(27): 6921-6929.
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... & Geim, A. K. 2006. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18): 187401.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 1(1): 1-21.
- Fukutomi, N., Tsubomatsu, Y., Inoue, F., Yamazaki, T., Ohhata, H., Hagiwara, S., Nomura, H. 1999. U.S. Patent No. 5,976,912. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Gökgöz, E. E. 2010. Renklendirilmiş organik-TiO₂ ile kaplanmış camların yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- Gülşen, G., & İnci, M. N. 2002. Thermal optical properties of TiO₂ films. *Optical materials*, 18(4): 373-381.

- Hagiwara, Z., Kishimoto, K., & Yamazaki, H. (1998). U.S. Patent No. 5,827,524. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Hahn, L., Müller-Vogt, G., & Wendl, W. 1993. Role of oxygen in the determination of oxide-forming elements by electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 1. Effect of oxygen on the reactions of thallium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8(2): 223-227.
- Hegazy, A., & Prouzet, E. 2012. Room temperature synthesis and thermal evolution of porous nanocrystalline TiO₂ anatase. *Chemistry of Materials*, 24(2): 245-254.
- Iacomi, F., Apetroaei, N., Calin, G., Zodieriu, G., Cazacu, M. M., Scarlat, C., ... & Schoenes, J. 2007. Structure and surface morphology of Mn-implanted TiO₂. *Thin Solid Films*, 515(16): 6402-6406.
- Ito, E., Kubo, A., Katsura, T., Walter, M.J. 2004. Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation. *Phys. Earth Planet. Interiors*, 143-144:397-406.
- Jacobson, H. W., Scholla, M. H., & Wigfall, A. W. (1997). U.S. Patent No. 5,595,750. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C., & Lou, X. W. 2012. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. *Advanced materials*, 24(38): 5166-5180.
- Kai Zhu, Nathan R. Neale, Alexander Miedaner and Arthur J. Frank. 2006. Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado.
- Kawahara, K., Tsuruda, K., Morishita, M., & Uchida, M. 2000. Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions. *Dental materials*, 16(6): 452-455.
- Kawashita, M., Tsuneyama, S., Miyaji, F., Kokubo, T., Kozuka, H., Yamamoto, K. 2000. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method. *Biomaterials*, 21(4): 393-398.
- Keleher, J., Bashant, J., Heldt, N., Johnson, L., & Li, Y. 2002. Photo-catalytic preparation of silver-coated TiO₂ particles for antibacterial applications. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 18(2): 133-139.
- Kittel, C. 1996. Free electron fermi gas. *Introduction to solid state physics*, 141-172.

- Koper, O. B., Klabunde, J. S., Marchin, G. L., Klabunde, K. J., Stoimenov, P., & Bohra, L. 2002. Nanoscale powders and formulations with biocidal activity toward spores and vegetative cells of bacillus species, viruses, and toxins. *Current Microbiology*, 44(1): 49-55.
- Kumar, M. R., Muzzarelli, R., Muzzarelli, C., Sashiwa, H., & Domb, A. J. 2004. Chitosan chemistr and pharmaceutical perspectives. *Chemical reviews*, 104(12): 6017-6084.
- Kümmerer, K. 2009. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*, 75(4): 417-434.
- Levy, S. B., & Marshall, B. 2004. Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses. *Nature medicine*, 10(12s). S122.
- Li, B., Feng, Y., Ding, K., Qian, G., Zhang, X., & Zhang, J. 2013. The effect of gamma ray irradiation on the structure of graphite and multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 60: 186-192.
- Li, L.M. and Sheu, D.C. 2004. Influence of Preparation Conditions On Bactericidal Efficacy of TiO₂ Containing Coating, Thesis For Master of Science Department of Bioengineering, Tatung University, Taipei, Taiwan.
- Liu, Y., Zou, H., & Haginaka, J. 2006. Preparation and evaluation of a novel chiral stationary phase based on covalently bonded chitosan for ligand- exchange chromatography. *Journal of separation science*, 29(10): 1440-1446.
- Martinu, L., & Poitras, D. 2000. Plasma deposition of optical films and coatings: A review. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(6): 2619-2645.
- Mert, E. H. 2006. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesinin artırılması askorbik asit ile modifiye edilen TiO₂ nin karakterizasyonu ve hidrokinonun fotokatalitik degradasyon reaksiyonunun modellenmesi.
- Mogee, M. E. 1991. Using patent data for technology analysis and planning. *Research-Technology Management*, 34(4): 43-49.
- Mosaddeq-ur-Rahman, M., Yu, G., Soga, T., Jimbo, T., Ebisu, H., & Umeno, M. 2000. Refractive index and degree of inhomogeneity of nanocrystalline TiO₂ thin films: Effects of substrate and annealing temperature. *Journal of Applied Physics*, 88(8): 4634-4641.
- Nakaruk, A., Lin, C. Y. W., Channei, D., Koshy, P., & Sorrell, C. C. 2012. Fe-doped and Mn-doped titanium dioxide thin films. *Journal of sol-gel science and technology*, 61(1): 175-178.

- Neethirajan, S., & Jayas, D. S. 2011. Nanotechnology for the food and bioprocessing industries. *Food and bioprocess technology*, 4(1): 39-47.
- Newman, M. D., Stotland, M., & Ellis, J. I. 2009. The safety of nanosized particles in titanium dioxide–and zinc oxide–based sunscreens. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 61(4): 685-692.
- Niu, M., Xu, W., Shao, X., & Cheng, D. 2011. Enhanced photoelectrochemical performance of rutile TiO₂ by Sb-N donor-acceptor coinorporation from first principles calculations. *Applied Physics Letters*, 99(20): 203111.
- No, H. K., Park, N. Y., Lee, S. H., & Meyers, S. P. 2002. Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *International journal of food microbiology*, 74(1-2): 65-72.
- Norenberg, M. D., Rao, K. R., & Jayakumar, A. R. 2004. Ammonia neurotoxicity and the mitochondrial permeability transition. *Journal of bioenergetics and biomembranes*, 36(4): 303-307.
- Pan, P. E., & Sturdivant, L. D. (1992). *U.S. Patent No. 5,082,653*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Panáček, A., Kvitek, L., Pucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizúrová, N., ... & Zbořil, R. 2006. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(33): 16248-16253.
- Raghupathi, K. R., Koodali, R. T., & Manna, A. C. 2011. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir*, 27(7): 4020-4028.
- Rahman, M. M., Krishna, K. M., Soga, T., Jimbo, T., & Umeno, M. 1999. Optical properties and X-ray photoelectron spectroscopic study of pure and Pb-doped TiO₂ thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(2): 201-210.
- Rakic, P. 1971. Neuron- glia relationship during granule cell migration in developing cerebellar cortex. A Golgi and electronmicroscopic study in Macacus rhesus. *Journal of Comparative Neurology*, 141(3): 283-312.
- Rivera-Garza, M., Olguin, M. T., Garcia-Sosa, I., Alcántara, D., & Rodriguez-Fuentes, G. 2000. Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39(3): 431-444.

- Rosenberg, E., Koren, O., Reshef, L., Efrony, R., & Zilber-Rosenberg, I. 2007. The role of microorganisms in coral health, disease and evolution. *Nature Reviews Microbiology*, 5(5): 355.
- Rudd, M. E., Sautter, C. A., & Bailey, C. L. 1966. Energy and angular distributions of electrons ejected from hydrogen and helium by 100-to 300-keV protons. *Physical Review*, 151(1): 20.
- Sawai, J., Shoji, S., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T., Shimizu, M., & Kojima, H. 1998. Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 86(5): 521-522.
- Sayılan, H. 2007. Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺-doped and undoped TiO₂ thin film coated stainless steel under UV-and VIS-irradiation. *Applied Catalysis A: General*, 319: 230-236.
- Snieszko, S. F. 1974. The effects of environmental stress on outbreaks of infectious diseases of fishes. *Journal of Fish Biology*, 6(2): 197-208.
- Somasundaram, S., Chenthamarakshan, C. D., de Tacconi, N. R., Basit, N. A., & Rajeshwar, K. 2006. Composite WO₃-TiO₂ films: Pulsed electrodeposition from a mixed bath versus sequential deposition from twin baths. *Electrochemistry communications*, 8(4): 539-543.
- Sondi, I., & Salopek-Sondi, B. 2004. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of colloid and interface science*, 275(1): 177-182.
- Su, Z., & Zhou, W. 2011. Formation, morphology control and applications of anodic TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Materials Chemistry*, 21(25): 8955-8970.
- Swanepoel, R. 1984. Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 17(10): 896.
- Şahin, F. (2009). Nano TiO₂ sentezi ve uygulaması.
- Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P. E., & Levy, F. 1994. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of applied physics*, 75(4): 2042-2047.
- Tanimoto, H., Kajii, Y., Hirokawa, J., Akimoto, H., & Minko, N. P. 2000. The atmospheric impact of boreal forest fires in far eastern Siberia on the seasonal variation of carbon monoxide: Observations at Rishiri, a northern remote island in Japan. *Geophysical Research Letters*, 27(24):4073-4076.

- Top, A., & Ülkü, S. 2004. Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Applied Clay Science*, 27(1-2): 13-19.
- Toromanoff, I., & Habashi, F. 1986. Activation of titanium slag by attrition grinding. *Minerals and Metallurgical Processing August*, 191-197.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı, Y. 2013. General Principles Of Sol-Gel. *Sigma: Journal Of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4).
- Trapalis, C. C., Keivanidis, P., Kordas, G., Zaharescu, M., Crisan, M., Szatvanyi, A., & Gartner, M. 2003. TiO₂ (Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties. *Thin Solid Films*, 433(1-2): 186-190.
- Trapalis, C. C., Kokkoris, M., Perdikakis, G., & Kordas, G. 2003. Study of antibacterial composite Cu/SiO₂ thin coatings. *Journal of sol-gel science and technology*, 26(1-3): 1213-1218.
- Voggenreiter, G., Leiting, S., Brauer, H., Leiting, P., Majetschak, M., Bardenheuer, M., & Obertacke, U. 2003. Immuno-inflammatory tissue reaction to stainless-steel and titanium plates used for internal fixation of long bones. *Biomaterials*, 24(2): 247-254.
- Wang, J., Zhou, G., Chen, C., Yu, H., Wang, T., Ma, Y., ... & Li, Y. 2007. Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration. *Toxicology letters*, 168(2): 176-185.
- Wilks, S. A., Michels, H., & Keevil, C. W. 2005. The survival of Escherichia coli O157 on a range of metal surfaces. *International journal of food microbiology*, 105(3): 445-454.
- Xia, X. H., Lu, L., Walton, A. S., Ward, M., Han, X. P., Brydson, R., ... & Shao, G. 2012. Origin of significant visible-light absorption properties of Mn-doped TiO₂ thin films. *Acta Materialia*, 60(5): 1974-1985.
- Yablonovitch, E., Gmitter, T. J., & Leung, K. M. 1991. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. *Physical review letters*, 67(17): 2295.
- Yacobi, B. G. (2003). Semiconductor materials: an introduction to basic principles. Springer Science & Business Media.
- Yamamoto, O., Komatsu, M., Sawai, J., & Nakagawa, Z. E. 2004. Effect of lattice constant of zinc oxide on antibacterial characteristics. *Journal of materials science: materials in medicine*, 15(8): 847-851.

Yoshida K, Tanagawa M and Atsuta M 1999 J. Biomed. Mater. Res.47 516.

Yu, J., Zhao, X., Yu, J. C., Zhong, G., Han, J., & Zhao, Q. 2001. The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films. *Journal of materials science letters*, 20(18): 1745-1748.

Zhang, Z., Breidt, C., Chang, L., Hauptert, F., & Friedrich, K. 2004. Enhancement of the wear resistance of epoxy: short carbon fibre, graphite, PTFE and nano-TiO₂. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(12): 1385-1392.

Zhang, Y., Tang, Z. R., Fu, X., & Xu, Y. J. 2011. Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic selective transformation: what advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube?. *ACS nano*, 5(9): 7426-7435.

Zhao, B., Yi, L., Dai, Y., Chen, X. Y., Cheng, P., Liao, D. Z., ... & Jiang, Z. H. 2005. Systematic investigation of the hydrothermal syntheses of Pr (III)- PDA (PDA= Pyridine-2, 6-dicarboxylate anion) metal- organic frameworks. *Inorganic chemistry*, 44(4): 911-920.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ömer BİÇER

Doğum Yeri : Diyarbakır

Doğum Tarihi :16.09.1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Melik Ahmet Lisesi

Lisans : İnönü Üniversitesi / 2007-2013

Yüksek Lisans : Dicle Üniversitesi / 2016-2019



DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ

ADI VE SOYADI	ÖMER BİÇER
ÖĞRENCİ NO	16802016
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018-2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	
PROGRAM	Yüksek Lisans / Doktora
TEZ KONUSU	Mn Katkılı TiO ₂ İnce Filmlerin Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ

RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	70
BENZERLİK ORANI	% 14
RAPORLAMA TARİHİ	12/07/ 2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 70 sayfalık kısmına ilişkin, 12/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 14'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☒ Kabul/Onay sayfaları hariç,
☒ Kaynakça hariç
☒ Alıntılar hariç/dâhil
☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

(Öğrencinin Adı Soyadı)

Ömer BİÇER

16/07/2019

(İMZA/TARİH)

Yüksek Lisans
Tez Danışmanı
Hadice BUDAK GÜMGÜM
16/07/2019
(İMZA/TARİH)

Fizik
Anabilim Dalı Başkanı
M. Enver AYDIN
16/07/2019
(İMZA/TARİH)

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.