



RECEP TAYYIP
ERDOĞAN
ÜNİVERSİTESİ

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ESTİTÜSÜ

SOĞUK ALTLIK TEKNİĞİYLE TiO_2 ÜZERİNDE NANO
BOYUTLU Ag YAPILARININ ÜRETİLMESİ ve İNCELENMESİ

İBRAHİM BULDU

DANIŞMAN
DOÇ. DR. VAGİF NEVRUZOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

RİZE-2019
Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOĞUK ALTLIK TEKNİĞİYLE TiO_2 ÜZERİNDE NANO BOYUTLU
Ag YAPILARININ ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ

İBRAHİM BULDU

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. VAGİF NEVRUZOĞLU
TEZ JÜRİLERİ
PROF. DR. ZEYNEP YEŞİL DUYMUŞ
DOÇ. DR. İSMAİL POLAT



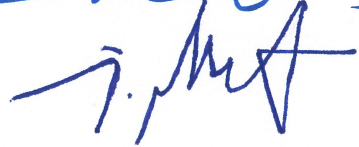
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

RİZE-2019
Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOĞUK AITLIK TEKNİĞİYLE TiO₂ ÜZERİNDE NANO BOYUTLU Ag
YAPILARININ ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU danışmanlığında, İbrahim BULDU tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 31/01/2019 tarihinde Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı	İmzası
Başkan	: Prof. Dr. Zeynep YEŞİL DUYSMUŞ	
Üye	: Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU	
Üye	: Doç. Dr. İsmail POLAT	



Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü İnce Film Laboratuvarı'nda öğretim üyesi Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU danışmanlığında hazırlanarak Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalına Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım süreci boyunca bilgi, öneri ve yardımlarıyla beni destekleyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU'na, Klinik Bilimler Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Zeynep YEŞİL DUYMUŞ'a ve Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Murat TOMAKİN'e teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca bana destek olan sevgili babam, annem ve ablama en derin ve sonsuz minnet duygularımı sunmayı bir borç bilirim.

Hazırlanan bu Yüksek lisans tezi TÜBİTAK tarafından 315M132 nolu proje ile desteklenmiştir.

İbrahim BULDU

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Soğuk Altık Tekniğıyle TiO₂ Üzerinde Nano Boyutlu Ag Yapılarının Üretilmesi ve İncelenmesi” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğı Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemleri kabul ettiğimi beyan ederim.
31/01/2019


İbrahim BULDU

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğın kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

SOĞUK ALTLIK TEKNİĞİYLE TiO₂ ÜZERİNDE NANO BOYUTLU Ag YAPILARININ ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ

İbrahim BULDU

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Doç. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU

Bu tez çalışmasında, vakum ortamında soğuk altlık tekniğiyle yeni deneysel süreçler kullanılarak Ti esaslı malzemelerin yüzeyine gümüş kaplanması ve oluşan TiO₂-Ag ikili yapısının incelenmesi amaçlanmıştır. Titanyum ve alaşımları (Ti-6Al-4V); kararlı yapıları, yüksek mukavemet/ağırlık oranları, yüksek korozyon dirençleri, işlenebilir ve biyoyumlu olmaları nedeniyle çok çeşitli uygulamalarda genellikle tercih edilmektedir. Bu tezde kullanılan soğuk altlık tekniğinde ince film oluşma süreci soliton büyüme mekanizması ile gerçekleşmektedir. Soliton mekanizmasının en önemli özelliği altlık yüzeyinin eşit boyutta nano parçacıklarla kaplanmasıdır. Kaplama materyali olarak fotoelektronik teknolojisi başta olmak üzere antibakteriyel özelliği nedeniyle sağlık alanında da kullanılan gümüş iyonları tercih edilmiştir. Özel olarak hazırlanan düzenek ile 100-300 K altlık sıcaklığında Ag kaplı örnekler hazırlandıktan sonra örneklerin yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Ag katmanlarının kübik yapıda büyüdüğü ve altlık sıcaklığı azaldıkça Ag yapıya ait piklerin şiddetlerinin arttığı X-ışını kırınım desenlerinden belirlenmiştir. Buna paralel olarak altlık sıcaklığı azaldıkça kaplanan gümüş miktarının arttığı enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi ölçümlerinden belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ölçümleri, altlık sıcaklığı azaldıkça Ag katmanlarında tane boyutlarının küçüldüğünü ve 100-200 K sıcaklık aralığında hazırlanan Ag filmlerinin eşit boyutlu nano parçacıklar şeklinde kaplandığını göstermiştir. Bu sıcaklık aralığında büyütülen kaplamaların korozyon direncinin fazla olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte 100-200 K sıcaklık bölgesinde elde edilen nano boyutlu Ag kaplamalarında beklenenin tersine sertlik değerinde azalma görülmüştür.

2019, 80 sayfa

Anahtar Kelimeler: Soğuk Altlık Tekniği, Soliton Mekanizması, TiO₂, Ag Nano Parçacık.

ABSTRACT

PRODUCTION AND INVESTIGATION OF NANO DIMENSIONAL Ag STRUCTURES ON TiO₂ BY COLD SUBSTRATE TECHNIQUE

İbrahim BULDU

Recep Tayyip Erdoğan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Energy Systems Engineering
Master Thesis
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Vagif NEVRUZOĞLU

In this thesis study, it is aimed to cover the surface of Ti-based materials with Ag by using new experimental processes with cold substrate technique and to examine the TiO₂-Ag binary structure. Titanium and its alloys (Ti-6Al-4V) are generally preferred due to their stable structure, high strength/weight ratios, high corrosion resistance, processability and biocompatibility in a wide range of applications. Thin film formation process is realized by soliton growth mechanism in the cold substrate technique used in this thesis. The most important feature of the soliton mechanism is the coating of the surface with equal size nano particles. Silver ions were preferred which are used especially in the photoelectronic technology also in the health field due to its antibacterial properties as coating material. The morphological and structural properties of the samples were examined after preparation of Ag coated samples at the substrate temperature of 100-300 K with specially prepared apparatus. It was determined from the X-ray diffraction patterns where Ag layers were grown in cubic structure and the intensity of Ag structure peaks increased as the substrate temperature decreased. Parallel to this, energy dispersive X-ray spectroscopy measurements was determined where the amount of Ag coated increased as the substrate temperature decreased. As the substrate temperature decreases, scanning electron microscope measurements showed that the particle sizes decreased in the Ag layers and the Ag films prepared in the 100-200 K temperature range were coated in equal sized nano particles. Higher corrosion resistance was observed in this temperature range, the coatings which has grown. On the other hand, nano-sized Ag coatings obtained in the 100-200 K temperature zone showed a decrease in the hardness value as expected.

2019, 80 pages

Keywords: Cold Substrate Technique, Soliton Mechanism, TiO₂, Ag Nano Particles

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	I
ÖZET	II
ABSTRACT.....	V
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLULAR DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Literatür Özeti.....	2
1.3. TiO ₂ Yapısı ile İlgili Bilgiler	7
1.3.1. Titanyum.....	7
1.3.2. Ti-6Al-4V	7
1.3.3. Oksijen.....	8
1.3.4. Titanyum Dioksit	9
1.4. Gümüş.....	12
1.5. İnce Film ve Vakum Teknolojisi	12
1.6. Vakum Pompaları	14
1.7. İnce Film Üretim Yöntemleri	18
1.8. Fiziksel Buhar Biriktirme Teknikleri.....	18
1.8.1. Rezistans ile Buharlaştırma	19
1.8.2. Endüktif ile Buharlaştırma.....	20
1.8.3. Katodik ark ile Buharlaştırma.....	21
1.8.4. Lazer ile Buharlaştırma.....	22
1.8.5. Elektron Demeti ile Buharlaştırma	23
1.9. İnce Film Oluşumu ve Büyüme Mekanizmaları.....	24
1.10. Yapısal Bölge ve Soliton Modeli.....	27
1.11. Soğuk Altlık Tekniği ile İnce Film Kaplanması.....	31
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	36
2.1. Örneklerin Hazırlanması.....	36

2.1.1.	Ti Örneklerin Yüzey İşlemlerinin Yapılması	36
2.1.2.	Soğuk Altık Tekniğiyle TiO ₂ Örneklerin Ag Kaplanması	38
2.2.	Hazırlanan Örneklerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	42
3.	BULGULAR	48
3.1.	Örneklerin Ag Kaplama Öncesi Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	48
3.1.1.	Ag Kaplama Öncesi Örneklerin XRD Analiz Sonuçları	48
3.1.2.	Ag Kaplama Öncesi Örneklerin SEM Analiz Sonuçları	50
3.1.3.	Ag Kaplama Öncesi Örneklerin EDS Analiz Sonuçları	51
3.2.	Örneklerin Ag Kaplama Sonrası Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	52
3.2.1.	Ag Kaplama Sonrası Örneklerin XRD Analiz Sonuçları	52
3.2.2.	Ag Kaplama Sonrası Örneklerin SEM Analiz Sonuçları.....	56
3.2.3.	Ag Kaplama Sonrası Örneklerin EDS Analiz Sonuçları	60
3.2.4.	Ag Kaplama Sonrası Örneklerin Pürüzlülük Testi Sonuçları.....	64
3.2.5.	Ag Kaplama Sonrası Örneklerin Sertlik Testi Sonuçları.....	65
3.2.6.	Ag Kaplama Sonrası Örneklerin Adhezyon Testi Sonuçları	66
3.2.7.	Ag Kaplama Sonrası Örneklerin Korozyon Testi Sonuçları	68
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR	70
5.	ÖNERİLER	74
	KAYNAKLAR	75
	ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Anataz TiO ₂ kristal yapısı.....	10
Şekil 2.	Rutil TiO ₂ kristal yapısı.....	11
Şekil 3.	Brokit TiO ₂ kristal yapısı	11
Şekil 4.	Saf bir maddenin faz diyagramı	13
Şekil 5.	Vakum sisteminin şematik gösterilişi	15
Şekil 6.	Vakum pompa türlerinin inebileceği basınç aralıkları	15
Şekil 7.	Mekanik pompanın şematik gösterilişi	16
Şekil 8.	Difüzyon pompanın şematik gösterilişi.....	17
Şekil 9.	İnce film üretim yöntemleri.....	18
Şekil 10.	Fiziksel buhar biriktirme teknikleri.....	19
Şekil 11.	Rezistans ile buharlaştırma sistemi	20
Şekil 12.	Endüktif ile buharlaştırma sistemi.....	21
Şekil 13.	Katodik ark ile buharlaştırma sistemi.....	22
Şekil 14.	Lazer ile buharlaştırma sistemi	23
Şekil 15.	Elektron demeti ile buharlaştırma sistemi	24
Şekil 16.	Gaz fazından altlık yüzeyine gelen bir molekülün altlıkla etkileşimi	25
Şekil 17.	NaCl (111) altlıkları üzerine kaplanmış Ag filmlerinin çekirdeklenme, büyüme ve birleşmesi	26
Şekil 18.	İnce film büyüme mekanizmaları a) Volmer-Weber(3B), b) Frank-van der Merwe(2B) ve c) Stranski-Krastanov(2B-3B)	27
Şekil 19.	Yapısal bölge modeline göre altlık sıcaklığına bağlı olarak film büyüme süreçlerinin şematik çizimi.....	28
Şekil 20.	Parçacıkların altlığa geliş açısına bağlı olarak gölgeleme etkisinin şematik gösterimi	29
Şekil 21.	Doymuş buhar ortamında mümkün kümeleşme durumları. (a) Kritik boyutlu durum, (b) kritik altı durum ve (c) kritik üstü durumu	30
Şekil 22.	Cu kümelerinin sıcaklığa bağlı olarak amorflaşma durumu. Kümedeki atom sayısı a) 891 tane ve b) 1291 tane	31
Şekil 23.	Oksitleme işlemi için kullanılan Protherm marka tüp fırın.....	37
Şekil 24.	Örneklerin oksitlenmesi için kullanılan ısıl süreç	38
Şekil 25.	Ti-6Al-4V örneklerin ısıl işlem a) öncesi ve b) sonrası görüntüleri	38
Şekil 26.	a) Soğuk altlık aparatının şematik gösterimi ve b) Soğuk altlık üzerinde ince film hazırlamak için tez kapsamında kullanılan deneysel düzeneğin	

şematik gösterimi	39
Şekil 27. VAKSİS PVD handy/1DLE-LN marka termal buharlaştırma sistemi.....	39
Şekil 28. TiO ₂ altlıkların vakum sistemine yerleştirilme aşamaları	40
Şekil 29. Ag'ün Tungsten kayıkçığa koyulma aşamaları	40
Şekil 30. TiO ₂ altlıkların soğutulması ve altlık üzerine Ag'ü buharlaştırma aşamaları.....	41
Şekil 31. Üretilen TiO ₂ -Ag yapısının sistemden çıkarılma aşamaları.....	41
Şekil 32. Ag kaplanan Ti-6Al-4V örneklerinin fotoğrafları.....	42
Şekil 33. Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi	43
Şekil 34. JEOL marka JSM-6610 model taramalı elektron mikroskobu.....	43
Şekil 35. Taylor Hobson marka Surtronic 25 model profilometre cihazı	44
Şekil 36. TMTeck marka HV-1000B model Vickers sertlik ölçüm cihazı	45
Şekil 37. CSM marka Scratch Tester model adhezyon ölçüm cihazı.....	46
Şekil 38. AMETEK marka PAR Versa STAT3 model potansiyostat cihazı	47
Şekil 39. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerin X-ışını kırınım desenleri.....	49
Şekil 40. Yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneğin farklı X-ışını düşme açılarında ölçülen X-ışını kırınım desenleri: a) 5°, b) 1°, c) 0,5°, d) 0,3° ve e) 0,1°	50
Şekil 41. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen, c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerin ve d) 15000 büyütme için yüzeyi oksitlenen örneğin SEM görüntüleri	51
Şekil 42. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin EDS sonuçları.....	52
Şekil 43. a) Ag kaplanmamış ve b) 300 K, c) 275 K, d) 250 K, e) 225 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin X-ışını kırınım desenleri	54
Şekil 44. a) 200 K, b) 175 K, c) 150 K, d) 125 K ve e) 100 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin X-ışını kırınım desenleri.....	55
Şekil 45. Ag kaplanan örneklerin I(002)/I(101) şiddet oranlarının altlık sıcaklığına göre değişimi	56
Şekil 46. a) 300 K, b) 275 K, c) 250 K, d) 225 K, e) 200 K, f) 175 K, g) 150 K, h) 125K ve i)100 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin SEM görüntüleri	57
Şekil 47. 100 K altlık sıcaklığında Ag kaplanmış örneğin 60° açı ile alınan kesit SEM görüntüsü.....	58
Şekil 48. a) 300 K-5s, b) 300 K-10s, c) 300 K-15s, d) 300 K-20s, e) 200 K-5s, f) 200 K-10s, g) 200 K-15s ve h) 200 K-20s zaman ve sıcaklıklarında Ag kaplanmış cam altlıkların FE-SEM görüntüleri	59

Şekil 49. a) 300 K, b) 275 K ve c) 250 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin ağırlık (%Wt) olarak EDS sonuçları	61
Şekil 50. a) 225 K, b) 200 K ve c) 175 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin ağırlık (%Wt) olarak EDS sonuçları	62
Şekil 51. a) 150 K, b) 125 K ve c) 100 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin ağırlık (%Wt) olarak EDS sonuçları	63
Şekil 52. Örneklerdeki Ag miktarının altlık sıcaklığına göre değişimi.....	64
Şekil 53. Yüzey pürüzlülük değerleri.....	65
Şekil 54. Sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi.....	66
Şekil 55. Adhezyon testi sonuçları	67
Şekil 56. Adhezyon testi sonuçlarının grafiksel gösterimi.....	67
Şekil 57. Kontrol, 300 K, 200 K ve 100 K örneklerinin potansiyodinamik ölçümleri.....	68
Şekil 58. Kontrol ve Ag kaplı TiO ₂ örneklerin korozyon potansiyeli (E _{kor})	69
Şekil 59. Kontrol ve Ag kaplı TiO ₂ örneklerin korozyon akımı (I _{kor}).....	69

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Ti atomunun yapısı ve temel özellikleri	7
Tablo 2. Ti-6Al-4V alaşımının bazı özellikleri	8
Tablo 3. Oksijen atomunun yapısı ve temel özellikleri	8
Tablo 4. Anataz ve rutil fazda atomlar arası bağ uzaklıkları	9
Tablo 5. TiO ₂ fazlarına ait bazı özellikler	10
Tablo 6. Ag atomunun yapısı ve temel özellikleri.....	12



SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<i>a</i>	Katsayı
<i>A</i>	Özgül Yüzey Enerjisi
Å	Angström
a, b, c	Birim Hücre Örgü Parametreleri
AC	Alternatif Akım
ad-atom	Adsorbed Atom
AFM	Atomic Force Microscopy
Ag	Gümüş
AgNO ₃	Gümüş Nitrat
Al	Alüminyum
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
Au	Altın
Ar	Argon
atm	Atmosfer
<i>b</i>	Katsayı
3B	Üç Boyutlu
2B	İki Boyutlu
°	Derece
°C	Santigrat Derece (Celsius)
C	Karbon
CdS	Kadmiyum Sülfür
CE	Counter Electrode
Cl	Klor
CO ₂	Karbon Dioksit
cm	Santimetre
cm ²	Santimetrekaire
cm ³	Santimetreküp
Cu	Bakır
CVD	Chemical Vapour Deposition
<i>d</i>	Malzeme Tanecik Boyutu
<i>d</i>	Taban Köşegeni

E	Elektrik Alan
E_a	Aktivasyon Enerjisi
E. Coli	Escherichia Coli
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
E_g	Yasak Enerji Aralığı
E_{kor}	Korozyon Potansiyeli
$E(n)$	Atomların Kümede Toplam Tutunma Enerjisi
eV	Elektronvolt
ϵ_o	Atomun Süblimleşme Enerjisi
f	Altlıkla Küme Arasındaki Etkileşme Kuvveti
F	Uygulanan Yük
FBB	Fiziksel Buhar Biriktirme
Fe_2O_3	Demir (III) Oksit
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
g	Gram
GPa	Gigapascal
h	Planck Sabiti
Hg	Cıva
H_o	Malzeme Sabiti
HSD	Honestly Significant Difference
H_v	Malzeme Sertliği
Hz	Hertz
I_{kor}	Korozyon Akımı
k	Malzeme Sabiti
K	Termodinamik Sıcaklık (Kelvin)
KBB	Kimyasal Buhar Biriktirme
k_o	Atomların Kümeye Yapışma Katsayısı
kJ	Kilojul
kV	Kilovolt
l	Litre
λ	Altlık Atomları Arasındaki Etkileşme Kuvveti
m	Atom Kütlesi
μm	Mikrometre

MPa	Megapascal
Mo	Molibden
M.Ö.	Milattan Önce
mK	Metre Kelvin
mW	Miliwatt
n	Kümedeki Atom Sayısı
N	Atomların Yoğunluğu
N	Newton
N_2	Azot Gazı
NaCl	Sodyum Klorür
Nb_2O_5	Niyobyum Oksit
nm	Nanometre
ns	Nanosaniye
$N_{sat}(T)$	Doymuş Buhar Ortamında Atomların Yoğunluğu
ν	Frekans
O_2	Oksijen
p	İstatiksel Önem Düzeyi
Pa	Pascal
pH	Power of Hydrogen
pm	Pikometre
PVD	Physical Vapour Deposition
r	Kümenin Yarıçapı
RE	Reference Electrode
RF	Radyo Frekansı
r_w	Wigner-Seitz Yarıçapı
ρ	Yoğunlaştırılan Malzemenin Yoğunluğunu
$\rho_{sat}(T)$	Doymuş Buhar Basıncı
S	Kükürt
S. Aureus	Staphylococcus Aureus
SEM	Scanning Electron Microscope
SPSS	Statistical Package for Social Science
$\sigma(n)$	Atomun Kümeye Yapışma Kesiti
SiO_2	Silisyum Dioksit

SnO ₂	Kalay Oksit
T	Gaz Sıcaklığı
T	Mutlak Sıcaklık
Ta	Tantal
T_b	Kaynama Sıcaklığı
T_e	Erime Sıcaklığı
TEM	Transmission Electron Microscope
Ti	Titanyum
Ti-6Al-4V	Titanyum-6Alüminyum-4Vanadyum
TiO ₂	Titanyum Dioksit
T_k	Kaynama Sıcaklığı
T_m	Ergime Sıcaklığı
T_r	Altık Yüzeyindeki Kümenin Sıcaklığı
T_s	Altık Sıcaklığı
θ	Açı Değeri
UV	Ultra Viyole
UV-VIS	Ultraviolet-Visible
V	Gerilim
V	Vanadyum
vb	Ve Benzeri
vd	Ve Diğerleri
VESTA	Visualization for Electronic and Structural Analysis
\bar{g}	Atomların Ortalama Hızı
$v(n)$	Atomların Kümeye Yapışma Hızı
$v_{ev}(n)$	Atomların Buharlaştırma Hızı
VSD	Vickers Sertlik Değeri
W	Tungsten
W	Watt
WE	Working Electrode
%Wt	Ağırlıkça Madde Yüzde Oranı
XRD	X-Ray Diffraction
ZnO	Çinko Oksit
ZrO ₂	Zirkonyum Dioksit

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

En eski çalışmalardan biri olan ince film teknolojisi, son yüzyılda popüler bilim alanlarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Eski Mısır' da (M. Ö. 1567-1320) süsleme sanatında görülen 0,3 µm kalınlıktaki kaplamalar, bu alanda kat edilen mesafenin ne kadar da eskilere dayandığının bir göstergesidir (Ohring, 1991).

İnce filmler, optik kaplamalarda, yansıtıcı/yansıtımayıcı kaplamalarda, elektronik cihazların yapımında, mikro mekanik cihazlarda, hafıza disklerinde, girişim filtrelerinde, dekoratif parçalarda, biyoyumlu malzemelerde ve daha birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Farklı uygulamalar için; fiziksel buhar biriktirme (FBB), kimyasal buhar biriktirme (KBB), sol-jel, elektrokimyasal biriktirme, termal sprej ve lazer tekniği ile biriktirme gibi ince film yöntemleri bulunmaktadır. Ayrıca ince filmler, kendisini oluşturan maddelerin doğasına göre ya da kullanılacakları alana göre değişik boyutlarda hazırlanabilir.

Titanyum (Ti) ve alaşımları; kararlı yapıları, yüksek mukavemet/ağırlık oranları, yüksek korozyon dirençleri, işlenebilir ve biyoyumlu olmaları nedeniyle alternatif enerji teknolojileri, havacılık ve sağlık uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Saf Ti'un mukavemeti, yorulma dayanımı ve aşınma direnci düşüktür. Bu zayıflıklarını gidermek amacıyla saf Ti'a, alüminyum (Al) ve vanadyum (V) elementleri katılarak Ti-6Al-4V alaşımı üretilmiştir. Aslında bu alaşım ilk olarak havacılık ve uzay uygulamaları için geliştirilmiş olup ilerleyen yıllarda medikal alanında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Boyer, 1996; Ferrero, 2005).

Ti metalinin oksit formu olan titanyum dioksit (TiO₂) elektriksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı son yıllarda araştırmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. TiO₂ sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı fotokatalizörler, güneş pilleri, optoelektronik devre elemanları, koruyucu kaplamalar, gaz sensörleri, elektriksel yalıtım, medikal implantlar, boya ve kozmetik ürünleri gibi farklı alanlarda tercih edilmektedir.

Elektriksel iletkenliği, katalitik özelliği, kimyasal kararlılığı, antibakteriyel etkinlik ve biyoyumluluğu ile ön plana çıkan gümüş (Ag), son zamanlarda yoğun çalışılan nanoparçacıklardan biridir. Ag'den üretilmiş nanoparçacıkların elektronik teknolojilerinde, plastik üretiminde, tekstilde ve kaplama tabanlı olarak çok çeşitli alanlarda kullanıldığı bilinmektedir (Egger vd., 2009). Ag nanoparçacıklar ayrıca biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır (Malarkodi vd., 2014).

Son zamanlarda, TiO₂ üzerine Ag veya altın (Au) gibi soy metallerin biriktirilmesiyle görünür ışıktaki fotokatalitik ve fotovoltajik etkinliği artırabilen çeşitli yaklaşımlar araştırılmaktadır (Park vd., 2017). Bununla birlikte Ag sahip olduğu özelliklerinden dolayı TiO₂ bazlı kompozitler için de önemli bir elementtir. Ag metaller arasında en yüksek iletkenliğe sahip olmasına rağmen kompozit malzeme üretiminde iletkenlikten ziyade antibakteriyel özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda Ag nanoparçacıkları eklenerek üretilen kompozit malzemelerde iletkenliğin değerlendirildiği görülmektedir (Ucar vd., 2015; Demirsoy vd., 2016). Ag nano parçacıklar son zamanlarda sıklıkla çalışılmasına rağmen karşılaşılan en önemli problemler altlık yüzeyinin gözenekli bir şekilde kaplanması ve eşit boyutlu nano parçacıkların elde edilememesidir.

Bu tezde, TiO₂ üzerinde soğuk altlık tekniğiyle Ag kaplanarak elde edilen yapının bazı karakteristik özellikleri incelenmiştir. Bu doğrultuda çalışmadaki yenilik, ilk defa vakum ortamında soğuk altlık tekniğiyle TiO₂ üzerine Ag nano parçacıkların hazırlanmasıdır. Böylece altlık yüzeylerinin gözeneksiz biçimde ve homojen boyut dağılımına sahip Ag nano parçacıklarının hazırlanması hedeflenmiştir.

1.2. Literatür Özeti

Son zamanlarda, bir yarı iletken olan TiO₂ sahip olduğu fotokatalitik aktive özelliğinden dolayı sıklıkla çalışılmaktadır. Fotokatalitik etkinlik, ultraviyole (UV) ışınlarıyla uyarılarak aktif olması sağlanan bir yarı iletkenin fotokatalitik malzemelerle kirleticilerin buldukları ortamda parçalanıp su, karbon dioksit (CO₂) ve mineral tuzları gibi zararsız ürünlere dönüşmesine denilmektedir. Işıktaki enerji yardımıyla yüzeyinde güçlü oksidasyonun oluştuğu yarı iletken, fotokatalist olarak adlandırılır.

Fotokatalitik reaksiyon, bir katalist aracılığıyla fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye çevrilmesidir. Çeşitli metal oksit ve sülfidler (TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , CdS , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , ZnO ZrO_2 , vb.), yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. CdS 'in çabuk korozyona uğraması, ZnO 'in sulu ortamda kararsız olması gibi çeşitli sebeplerden bazı katalizörler yeterli band boşluğu enerjisine sahip olmasına rağmen kullanılamaz. Yarı iletken fotokatalizörler içerisinde TiO_2 , fotokatalitik reaksiyon boyunca değişmemesi ve kararlı olması nedeniyle fotokatalitik reaksiyon için en uygun fotokatalist olduğu söylenmiştir (Herrmann, 1999). Üç farklı kristal yapıya sahip olan TiO_2 'in anataz formunun en iyi fotoaktivite özelliği gösterdiği çeşitli uygulamalarda görülmüştür.

TiO_2 , sadece UV ışık altında fotokatalitik aktivite göstermektedir. TiO_2 'in, güneş spektrumunun çok sınırlı bir bölümünü kapsayan UV ışık ile aktif hale gelmesi, onun pratik uygulamalardaki kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle TiO_2 'in ışık absorpsiyon aralığını UV bölgesinden görünür ışık bölgesine çekebilmek için farklı çalışmalar yapılmaktadır. TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini artırmak için TiO_2 'e soy metaller veya geçiş metalleri katkılandırma işlemi yapılarak soğurma bandı UV bölgesinden görünür bölgeye kaydırılır. TiO_2 'e çeşitli metalleri katkılandırmanın; katkılama metaline, katkılamanın metoduna, miktarına, derinliğine bağlı olarak değiştiği farklı çalışmalarda saptanmış olup, yapılan katkılandırma ile TiO_2 'in görünür ışığa karşı fotokatalitik aktivesinin arttığı belirtilmiştir.

Zhang vd. (1998), iyi kontrol edilen partikül büyüklükleri ve dopant dispersiyonu ile saf ve katkılı nanokristal TiO_2 fotokatalistlerinde partikül büyüklüğünün rolü üzerine sistematik bir çalışma yapmışlar parçacık büyüklüğünün, elektron-delik rekombinasyon sürecinin dinamiklerinde çok önemli bir faktör olduğunu tespit etmişlerdir. 6 veya 11 nm çapında TiO_2 partikülleri için, yük taşıyıcı yüzey rekombinasyonunu inhibe etmek üzere Fe^{+3} katyonları eklenerek fotonik etkinliğin artırıldığı bulunmuştur. Farklı partikül büyüklükleri için optimal Fe^{+3} dopant konsantrasyonu tanımlanmış ve bu konsantrasyonun artan partikül büyüklüğü ile azaldığı saptanmıştır. Sonuç olarak, parçacık büyüklüğünün, çoğunlukla elektron-delik rekombinasyon dinamiklerini etkileyerek, nanokristal TiO_2 bazlı fotokatalizörlerde önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir.

He vd. (2002), yaptıkları bir araştırmada, TiO₂ filmlerine %2, %4 ve %6 mol Ag'nin katkılanmasıyla daha küçük boyutlarda anataz parçacıklarının oluşumunun sağlandığını ve filmlerin spesifik yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir. Katkısız TiO₂'in yüzey alanı 45 m²/g iken, %2, %4 ve %6 mol Ag katkılı filmlerin spesifik yüzey alanı sırasıyla 76, 63 ve 58 m²/g olduğu görülmüştür. %2, %4 ve %6 mol Ag katkılı TiO₂ filmleri kıyaslandığında %6 mol Ag içeren Ag-TiO₂'in yüzey alanının diğerlerinden düşük olmasına rağmen üç filmde aynı fotokatalitik özellik gösterdiği görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda, TiO₂ filmlerine farklı oranlarda (%2, %4 ve %6) Ag ile katkılanmasının TiO₂ filmlerin fotokatalitik aktivitesinde ciddi bir artış sağladığı saptanmıştır.

He vd. (2002), yaptıkları bir çalışmada, TiO₂ filmlerin fotokatalitik etkisini metilen mavisinin parçalanmasıyla test etmişler ve 2 saat sonunda katkısız TiO₂ filmlerin metilen mavisini en fazla %30 oranında parçaladığı, buna karşın %5 mol Ag katkılı TiO₂ filmde bu oranın %48'e, 5 saat sonra ise %53'e kadar yükseldiği görülmüştür. Çalışma sonucunda, Ag katkılı TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini güçlü bir şekilde artırdığı anlaşılmıştır.

Keleher vd. (2002), yaptıkları çalışmada, Ag-TiO₂ ikili yapısını üretmişler ve bu yapıların E. Coli ve S. Aureus bakterilerine karşı gösterdikleri antibakteriyel etkiyi araştırmışlardır. Ag-TiO₂ yapıların Ag'e kıyasla, E. Coli ve S. Aureus bakterileri üzerinde daha fazla antibakteriyel etki gösterdiğini tespit etmişler, Ag-TiO₂ yapılarının bu bakteriler üzerinde, AgNO₃ kadar etkili olmadığını fakat kıyaslanabilecek sonuçlar olduğunu ifade etmişlerdir. Bunun nedenini, Ag-TiO₂ ikili yapısındaki Ag'ün iyonizasyon verimine ve ikili yapıdan ayrılabilme kabiliyetiyle bakteri hücre membranına difüz olabilmesine bağlamışlardır. İçerdiği Ag sayesinde AgNO₃'ün, gümüş iyonunda (Ag⁺) kolaylıkla bakteri hücre membranına difüze olabileceğini, TiO₂ yapısına bağlı Ag'ün ise Ag⁺'na geçebilmesi için öncelikle çözünüp sonrasında bakteri hücrelerine göç edebileceğini ifade etmişlerdir.

Machida vd. (2005), medikal seramiklerin üzerini TiO₂ filmlerle kaplamış ve bu filmlerin üzerlerine de ışık ile biriktirme (photodeposition) yöntemiyle Ag iyonlarını uygulamışlardır. Bakteriyel aktivite testlerinde, TiO₂-Ag filmlerinin yüzeylerine ekilen

E. Coli (IFO 3301) bakterilerini beyaz floresan lambayla (0.02 mW/cm^2) aydınlatmışlardır. Işık yardımıyla yüzeye biriktirilen Ag miktarının artmasıyla, filmlerin antibakteriyel aktivitelerinin ve film kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. Üretilen TiO_2 -Ag filmlerinin, anataz ve rutil fazlarını içerdikleri, artan sinterleme sıcaklığıyla rutil miktarının arttığı belirtilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığıyla filmdeki anataz miktarının azalmasının antibakteriyel aktiviteyi azalttığını ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda filmlerdeki anataz miktarının, filmlerin antibakteriyel aktivitelerini güçlü bir biçimde etkilediğini belirtmişlerdir.

Liu vd. (2007), gerçekleştirdikleri çalışmada TiO_2 (Ag/ TiO_2) partikülleri, deiyonize suda Ag ve Ti hedeflerinin lazerle ablasyonu ile sentezlenmiştir. Numunelerin yapısını stabil hale getirmek için tavlama işlemi yapmışlar, TiO_2 partiküllerinin 20 ile 30 nm büyüklüğüne sahip Ag nano kümeleriyle kaplandığını gözlemlemişlerdir. Ag nano kümelerin, TiO_2 fotokatalistlerinin emme kapasitesini artırdığını saptamışlardır. UV-VIS spektrumu analizi, yaklaşık 400 nm'de güçlü bir emilim tepe noktası olduğunu göstermiştir. Ag nanopartikülleri yüzey plazmon rezonansı etkisine atfedilmiştir. Bu etkinin, TiO_2 nanopartiküllerinin spektral özelliklerinin, emilim spektrumlarının daha uzun bir dalga boyu bölgesine kaydırılmasıyla iyileştirilmesine yardımcı olacağı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan Ag/ TiO_2 nanopartiküllerin fotokatalist ve foto-anotta yeni potansiyel uygulamalarının olacağı ön görülmektedir.

Seery vd. (2007), yaptıkları çalışmada, sol-jel yöntemi ile farklı miktarlarda Ag içeren TiO_2 sentezleyerek Ag ile TiO_2 için iki farklı hazırlama yöntemi üzerinde sistematik bir çalışma sunmuşlardır. Ag, gümüş iyonunu Ag metale indirgemek için reaksiyon karışımının hazırlaması sırasında ışınlanmasıyla veya AgNO_3 'ü Ag'e ayırtmak için sol-jel malzemesinin doğrudan kalsinasyonu ile birleştirilebilir. Bu iki yöntemden, ikincisinin katalitik verimde % 6-50 iyileşme ile daha etkin bir fotokatalitik malzeme ürettiği bulunmuş, bunu da Ag'ün materyal boyunca homojen olarak dağıldığı gerçeğine atfetmişlerdir. Materyallerin verimliliği bir Q-Sun güneş simülatörü (görünür ışık) ve Dublin yaz güneşi (enlem 54°N) kullanılarak incelenmiştir. Ag eklenen tüm materyallerin, hem simülatör altında hem de Dublin güneş ışığında artan Ag miktarıyla aktivitelerinin de arttığını gözlemlemişlerdir.

Wongwisate vd. (2010), tarafından gerçekleştirilen çalışmada Au, Ag ayrı ayrı ve Au-Ag karışımı birlikte TiO₂ sentezine katkılamışlardır. Çalışmanın sonucunda, Au ve Ag az miktarda kullanıldığında fotokatalitik aktivitenin arttığı ancak Ag-TiO₂ karışımına Au eklendiğinde bu farkın çok daha küçük olduğu görülmüştür.

Naseri vd. (2012), gerçekleştirdikleri çalışmada, Ag ile hidrojen üretimi için optimum Ag konsantrasyonunun bulunması hedeflenmiştir. Ag konsantrasyonunun artmasıyla yüzey pürüzsüzlüğü ve etkin yüzey oranında bir artış gözlemlenmiştir. Yüzey morfolojisine bakıldığında, Ag konsantrasyonunun artışıyla Ag nano parçacıkları daha net görülmeye başlamıştır. Görülen küçük parlak noktalar, küresel nano Ag parçacıklarının oluşumu ve Ag'ün yüksek iletkenliğiyle ifade edilmiştir. Ag miktarının artmasıyla, donör yoğunluğunda artış görülmesine rağmen yük transferi direncinde azalış görülmüştür. Hidrojen üretiminde en yüksek değer %1 mol Ag katkısıyla elde edildiği kaydedilmiştir.

Demirci vd. (2016), gerçekleştirdikleri çalışmada, katkısız ve % 0.1, % 0.3, % 0.5, % 0.7, % 0.9 Molar Ag katkılı TiO₂ filmleri Si altlıklar üzerinde sol-gel spin kaplama tekniği ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve daha sonra 2 saat boyunca 500 °C'de kalsine edilmiştir. UV ışığı altında metilen mavisi bozunması için farklı Ag içeriğiyle TiO₂ filmlerinin fotokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Katkı maddesinin TiO₂ filmlerinin kristal boyutu, kimyasal bileşimi, yüzey morfolojisi ve temas açısını etkilediği gözlenmiştir. TiO₂'e Ag katkısı, katkısız TiO₂ filmine kıyasla UV ışık altında TiO₂ filmlerinin fotokatalitik aktivitesini artırdığı saptanmıştır. Ayrıca, % 0.7 Ag katkılı TiO₂ filminin, katkısız ve diğer Ag katkılı TiO₂ filmlerinden daha iyi bir fotokatalitik aktivite sergilediğini göstermiştir.

Zhou vd. (2017), tarafından Ag yüklü TiO₂ (Ag/TiO₂) nanopartiküllerinin potansiyel seri üretimi için darbeli lazer ablasyonuna dayanan kolay ve çevre dostu bir sentez stratejisi geliştirilmiştir. TiO₂ nanopartiküllerinin sentezini, 1064 nm 100 ns fiber lazer ablasyonu kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen Ag/TiO₂'in faz bileşimi, mikroyapısı ve yüzey durumu karakterize edilmiş ve sonuçlar, TiO₂ nanopartiküllerinin yüzeyinde biriken gümüş kümelerinin bulunduğunu düşündürmüştür. Fotokatalitik aktivite değerlendirmesi, gümüş kümelerin, UV ışınması altında metilen mavisinin

bozunmasında TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde artırabildiğini göstermiş, bu da Ag kümelerinin verimli elektron tuzaklarına atfedilmiştir. Basit, sürekli ve temiz bir yolla sentezlenen geliştirilmiş Ag/TiO₂ nanopartiküllerinin, fotokatalizde büyük potansiyel uygulamalara sahip olabileceği belirtilmiştir.

1.3. TiO₂ Yapısı ile İlgili Bilgiler

1.3.1. Titanyum

Periyodik cetvelin 4. grubunda yer alan çok sert, gümüşü beyaz, parlak bir geçiş metal elementidir. Tablo 1'de Ti atomunun yapısı ve temel özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Ti atomunun yapısı ve temel özellikleri (URL–2, 2018).

Fiziksel Özelliği	Değeri
Atom numarası	22
Atom ağırlığı (g/mol)	47,867
Atomik yarıçapı (pm)	140
Buharlaştırma ısısı (kJ/mol)	425
Elektron dizilimi	[Ar]3d ² 4s ²
Elektronegatiflik (Pauling ölçeği)	1,54
Ergime ısısı (kJ/mol)	14,15
Erime noktası (K)	1941
Isıl iletkenlik ((300K) W/m.K)	21,9
Kaynama noktası (K)	3560
Kovalent yarıçapı (pm)	136
Yoğunluk (g/cm ³)	4,506

Yerkabuğunda kütle bakımından bollukta onuncu element olan Ti (%0.58), klor (Cl), karbon (C), kükürt (S) gibi çok bilinen elementlerin başında gelmektedir. Yerkabuğunda çok dağılmış olarak bulunduğundan işletilecek cevheri çok azdır. Demirden sağlamdır. Yüzeyinde beyaz oksit ve nitrür tabakaları mevcut olduğundan korozyona karşı dayanıklıdır. Ti'un en önemli yükseltgenme basamağı +4, en önemli bileşiği de TiO₂'dir (Sienko ve Plane, 1974; URL–1, 2018; URL–2, 2018).

1.3.2. Ti-6Al-4V

Ti alaşımları içinde çok yaygın olarak kullanılan Ti-6Al-4V alaşımı, yüksek

mekanik dayanıma, düşük yoğunluğa ve mükemmel korozyon direncine sahiptir. Saf Ti'a V'un eklenmesi alaşımın daha dayanıklı, Al'un eklenmesi ise düşük yoğunluklu olmasını sağlar. Ti-6Al-4V alaşımları uçak gaz türbini diskleri, kompresör kanatları, basınç tankları, medikal ve dental implantlar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Ti-6Al-4V alaşımının bazı özellikleri Tablo 2'de verilmiştir (URL-3, 2018).

Tablo 2. Ti-6Al-4V alaşımının bazı özellikleri (URL-3, 2018).

Özelliği	Değeri
Akma dayanımı (MPa)	800-1100
Çekme dayanımı (MPa)	900-1200
Elastik modül (GPa)	110-140
Ergime sıcaklığı (°C)	1630-1650
Isıl iletkenlik (W/m.K)	6,7
Sertlik (V)	300-400
Yoğunluk (g/cm ³)	4,43

1.3.3. Oksijen

Oksijen, periyodik tabloda halojen grubunun bir üyesidir. Hemen hemen tüm elementlerle kolayca bileşik oluşturabilen bir ametaldir. Standart şartlar altında, elementin iki atomu bağlanarak çok soluk mavi renkte, kokusuz, tatsız, diatomik yapıdaki, O₂ formülüne sahip dioksijen gazını oluşturur. Kütleli olarak hidrojen ve helyumdan sonra evrende ve yer kabuğunda en bol bulunan elementtir, bu kısmın kütleli olarak neredeyse yarısını oksijen oluşturur. Tablo 3'de Oksijen atomunun yapısı ve temel özellikleri verilmiştir (URL-4, 2018).

Tablo 3. Oksijen atomunun yapısı ve temel özellikleri (URL-4, 2018).

Fiziksel Özelliği	Değeri
Atom numarası	8
Atom ağırlığı (g/mol)	15,999
Buharlaştırma ısısı ((O ₂) kJ/mol)	6,82
Elektron dizilimi	1s ² 2s ² 2p ⁴
Elektronegatiflik (Pauling ölçeği)	3,44
Ergime ısısı ((O ₂) kJ/mol)	0,444
Erime noktası (K)	54,36
Isıl iletkenlik ((300K) W/m.K)	0,02674
İyonlaşma enerjisi (kJ/mol)	1313,9
Kaynama noktası (K)	90,20
Yoğunluk (g/l)	1,429

1.3.4. Titanyum Dioksit

IV-VI grubu ikili bileşik yarı iletkenlerden birisi olan TiO_2 , Ti atomu ile oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşur. TiO_2 geniş bir bölgeyi içine alan geçirgenliği, yüksek kırılma indisi, düşük soğurganlığı, yüksek dielektrik sabiti, yüksek mekanik ve kimyasal dayanıklılığı ile iyi bir yalıtkan olma gibi üstün fiziksel özelliklere sahip bir malzemedir.

TiO_2 doğada kristal yapı olarak üç şekilde bulunur. Bunlar; anataz, rutil ve brokit yapısıdır. Bu üç farklı kristal yapı aynı formüle sahiptir. Brokit ortorombik kristal yapıya sahipken rutil ve anataz tetragonal yapıdadır. Her üç kristal yapıda her bir Ti^{+4} iyonunun altı O^{2-} iyon oktahedronu çevrenmesiyle oluşmuş farklı TiO_6 oktahedralden oluşur. Her üç kristal yapıda da Ti atomları altı bağ, O_2 atomları üç bağ yapmaktadır. Üç yapıda oktahedral düzlemde atomların kenar ve köşelerinin farklı bağlanmasıyla oluşur.

Termodinamik açıdan TiO_2 'in en kararlı yapısı rutil olup yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır. Anataz düşük sıcaklıklarda kararlı hale gelen bir faz olup yüksek sıcaklıklarda rutile dönüşmektedir. Brokit ise elde edilme koşulu zor olduğu için yaygın kullanıma sahip değildir. TiO_2 'in 450-500 °C sıcaklığa kadar ısıtılması sonucunda anataz yapı oluşmaktadır. anataz yapının 500 °C'nin üzerinde rutile dönüştüğü belirlenmiştir. Brokit yapının elde edilmesi için ise yaklaşık 900 °C'ye ihtiyaç vardır (Boduroğlu, 2009).

Anataz ve rutil yapılarında atomlar arası bağ uzaklıkları farklıdır. Bu fazlara ait atomlar arası bağ uzaklıkları Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Anataz ve rutil fazda atomlar arası bağ uzaklıkları (Kaya, 2002).

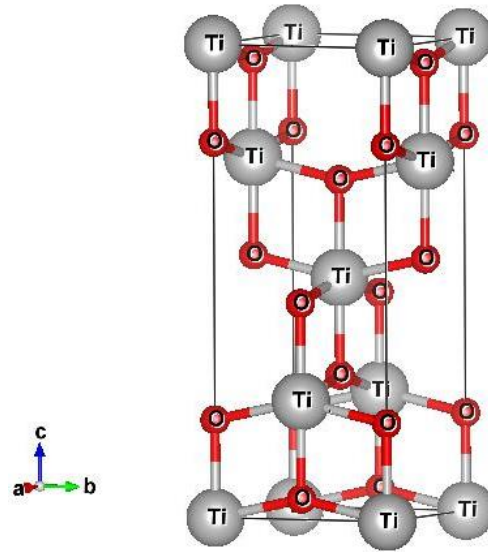
	Anataz(A°)	Rutil(A°)
Ti-Ti	3,04	2,96
Ti-Ti	3,79	3,57
Ti-O	1,91	1,94
Ti-O	1,95	1,99
O-O	2,45	2,52
O-O	2,80	2,78
O-O	3,04	2,96

Tablo 4'den de görüleceği üzere; anataz fazda Ti-Ti atomları arası bağ uzaklığı rutil fazdakinden daha büyüktür fakat Ti-O atomları arasındaki bağ uzaklığı daha küçüktür. TiO₂ fazlarına ait bazı özellikler Tablo 5'de gösterilmiştir.

Tablo 5. TiO₂ fazlarına ait bazı özellikler (Fujishima, 1999; Karvinen vd., 2003; Akkaya ve Tepehan, 2011).

Özelliği	Anataz	Rutil	Brokit
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Örgü sabitleri (Å)	a=3,784 b=3,78 c=9,515	a=4,5936 b=4,5936 c=2,9587	a=5,436 b=9,166 c=5,145
Özgül ağırlık (g-ağırlık/cm ³)	3,8-4	4,2-4,4	4,14
Sertlik (mohs)	5,5-6	6-6,5	5,5-6
Yoğunluk (g/cm ³)	3,79	4,13	3,99
Yasak enerji aralığı (eV)	3,2	3,0	3,4-3,55
Kırılma indisi	2-2,4	2,7	2-2,4

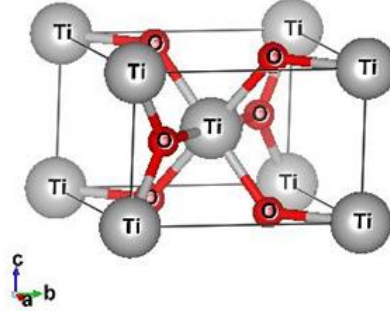
TiO₂ fotoiletkenliği, elektron-boşluk çifti üretiminin kolaylığı ve homojen yük dağılımını sağlayabilmesi gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. TiO₂'in bu özelliklerini en iyi şekilde gösteren fazı anatazdır (Hu ve Yuan, 2005). Tetragonal yapıda olup, birim hücreinde 12 atom ve 4 molekül bulunmaktadır. Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA) programı ile görsel hale getirilen Anataz TiO₂ kristal yapısı Şekil 1'de verilmiştir (URL-5, 2018).



Şekil 1. Anataz TiO₂ kristal yapısı.

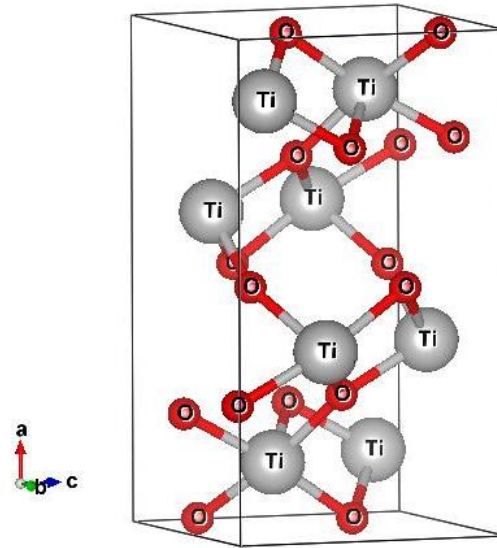
TiO₂'in kimyasal ve termal dengesi en yüksek olan fazı rutildir. Birim hücreinde

6 atom ve 2 molekül bulunmaktadır. Rutil TiO_2 de anataz TiO_2 gibi tetragonal bir yapı göstermektedir. VESTA programı ile görsel hale getirilen Rutil TiO_2 kristal yapısı Şekil 2’de verilmiştir (URL–5, 2018).



Şekil 2. Rutil TiO_2 kristal yapısı.

Brokit fazı TiO_2 ’in en düşük aktivasyon enerjisi (E_a)’ne sahip olan fazıdır. Çoğunlukla güneş hücrelerinde kullanılan brokit yapının üretimi diğer fazlara göre daha zordur. Brokit fazı düşük sıcaklıklarda üretilir çünkü yüksek sıcaklıklarda rutil faza dönüşmektedir. Genellikle doğada minerallerin yapısında yer almaktadır. Ortorombik yapıda olup, birim hücresinde 24 atom ve 8 molekül bulundurmaktadır. VESTA programı ile görsel hale getirilen Brokit TiO_2 kristal yapısı Şekil 3’de verilmiştir (URL–5, 2018).



Şekil 3. Brokit TiO_2 kristal yapısı.

1.4. Gümüş

Gümüş, elementlerin periyodik tablosunda simgesi Ag (Ag sembolü Latince argentum kelimesinden gelir) olan, beyaz, parlak, değerli bir metalik elementtir. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gramdır. Erime noktası 961,9 °C, kaynama noktası 1950 °C ve özgül ağırlığı da 10,5 g/cm³tür. Çoğu bileşiklerinde +1 değerlidir. Tablo 6'da Ag atomunun yapısı ve temel özellikleri verilmiştir (URL-6, 2018).

Tablo 6. Ag atomunun yapısı ve temel özellikleri (URL-6, 2018).

Fiziksel Özelliği	Değeri
Atom numarası	47
Atom ağırlığı (g/mol)	107,8682(2)
Atomik yarıçapı (pm)	172
Buharlaşma ısısı (kJ/mol)	258
Elektron dizilimi	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
Elektronegatiflik (Pauling ölçeği)	1,93
Ergime ısısı (kJ/mol)	11,28
Erime noktası (K)	1234,93
Isıl iletkenlik ((300K) W/m.K)	429
Kaynama noktası (K)	2435
Kovalent yarıçapı (pm)	153
Yoğunluk (g/cm ³)	10,49

1.5. İnce Film ve Vakum Teknolojisi

Her iki tarafı gaz fazı ile temasta olan çözelti katmanı film olarak adlandırılır. Literatürde ince film ile ilgili farklı tanımlamalar olmakla birlikte genel olarak kalınlığı birkaç mikrometre (µm) den birkaç angström (Å) olan katı çözelti katmanları ince film olarak adlandırılır. Geçen yüzyılın ortalarında ince filmlerin elde edilmesi, özellikle elektronik teknolojisine büyük bir ivme kazandırmıştır. Hacimli malzemelerde bulunmayan birçok özellik kaplama koşulları ve tekniklerinin değiştirilmesiyle ince filmlere kazandırılır. Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Hacimli malzemelere göre safsızlığı daha yüksek örneklerin elde edilebilmesi,
- Atomik büyütme, kalınlık, kristal yönelmesi ve boyut etkileri gibi ince filme ait önemli özelliklerin kontrol edilebilmesi,
- Numune homojenliğinin kontrol edilebilmesi,

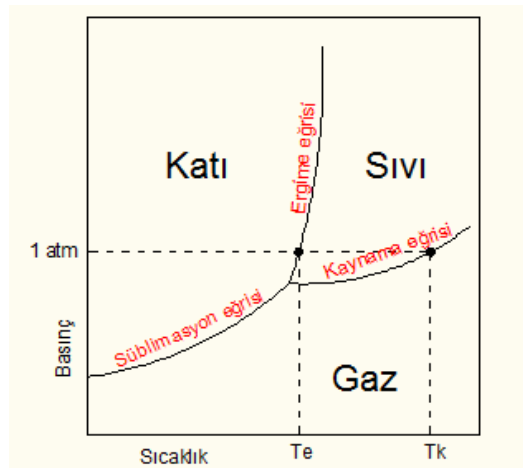
- Çok katmanlı ve değişik yapılar da kaplama elde edilebilmesi,
- Endüstriyel, ekonomik ve pratik bir teknoloji olmasıdır.

Bir ortamda gaz ya da hava basıncını oluşturan moleküllerin pompalar yardımıyla emilip dışarı atılmasına vakum adı verilir. Vakum, ortamda bulunan gaz miktarının bir ölçüsüdür ve vakum seviyesi düşük basınç değerleriyle ifade edilir. Basınç birimleri arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 101300 \text{ Pa} = 760 \text{ mm-Hg} = 760 \text{ Torr}$$

Bir vakum düzeneğinde vakum seviyesi ne kadar düşük olursa üretilecek filmde o kadar saf olur. Vakum düzeneğinin istenilen basınç seviyesine düşmesinde en az pompalar kadar öneme sahip parametrelerden biri de vakum düzeneğinde kullanılan malzemelerin vakuma uygunluğudur. Bu nedenle vakum düzeneğinde kullanılacak malzemelerin seçimi önemlidir. Örneğin, vakum kazanı yapımında yüksek buhar basınçlı malzemeler yerine paslanmaz çelik gibi düşük buhar basıncına sahip malzemeler kullanılır.

İnce film malzemelerin üretimi sırasında istenmeyen atomların bulunması, üretilen malzemelerin safsızlığını olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, ince film malzeme üretiminde vakum seviyesi artırılıp malzeme ile etkileşime girebilecek istenmeyen gaz parçacıkları en aza indirilerek yüksek saflığa sahip malzeme üretimi gerçekleştirilir.

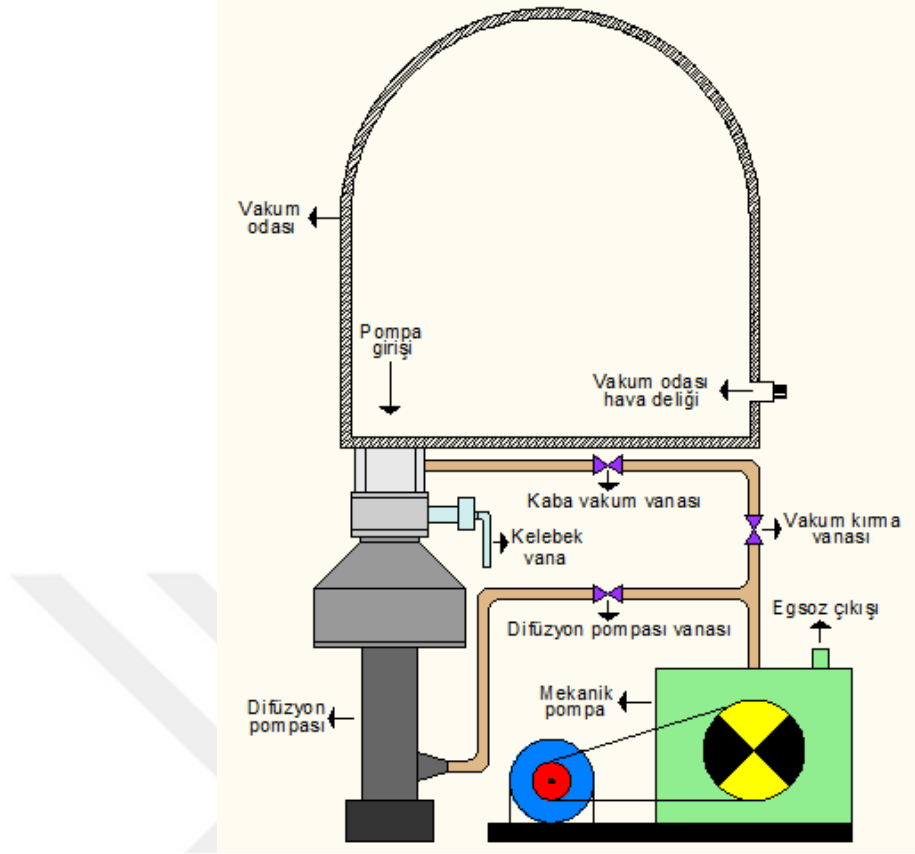


Şekil 4. Saf bir maddenin faz diyagramı.

Şekil 4’de verilen diyagram incelenirse kaplama işlemlerinde yüksek vakumun yani düşük basıncın neden gerekli olduğu anlaşılabilir. Atmosferik basınçta katı bir malzeme ısıtılıp erime sıcaklığına ulaştığında malzeme sıvı hale geçecektir. Aynı malzemenin kaynatarak buharlaşması için daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç vardır. Buharlaşması için ise çok daha yüksek sıcaklığa çıkılması gereklidir ki bu hem teknolojik hem de ekonomik açıdan zordur. Diyagramdan, basınç düştükçe saf maddelerin ergime ve kaynama sıcaklıklarının düştüğü görülebilir. Yüksek vakum buharlaştırmayı kolaylaştırmakla birlikte buharlaşan parçacıkların enerjilerini yitirmeden uzun yol alabilmesi için de gereklidir. Çünkü düşük vakumlu ortamlarda buharlaşan parçacıklar ortamda bulunan diğer parçacıklarla çarpışarak enerjilerini çok kısa mesafelerde kaybederek tekrar yoğunlaşırlar.

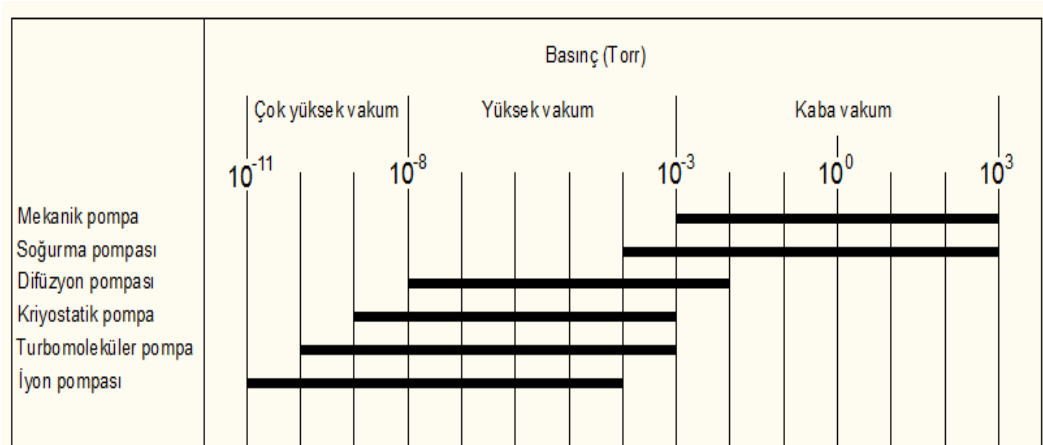
1.6. Vakum Pompaları

Kapalı bir sistemde vakum elde etmek için ortamda bulunan gaz parçacıklarının sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Kaliteli ince film kaplamak için de çalışma ortamının vakuma alınması şarttır. Bunun içinde sistemin vakum pompalarıyla pompalanmasına ihtiyaç vardır. Şekil 5’de vakum sisteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 5. Vakum sisteminin şematik gösterilişi.

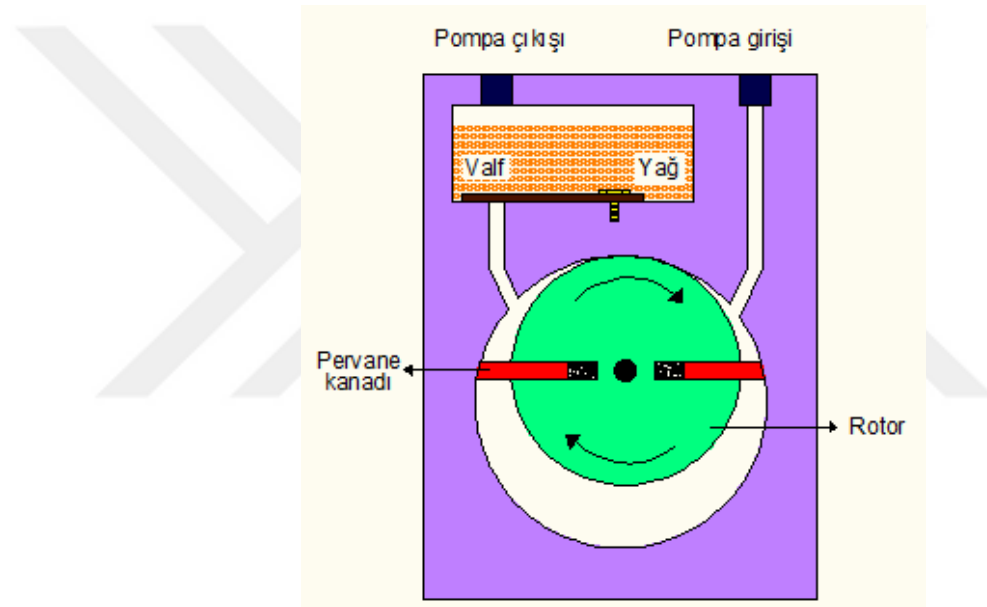
Vakum pompaları farklı basınç aralıklarında etkili olacak şekilde tasarlanmıştır. Vakum pompaları çalışma prensipleri ve inebilecekleri en düşük basınç değerlerine göre sınıflandırılmaktadır. Vakum eldesinde yaygın olarak kullanılan pompa türleri; mekanik pompa, difüzyon pompası, turbo moleküler pompa, iyon pompası, kriyostatik pompa, soğurma pompasıdır. Vakum pompalarının ulaşabileceği vakum ortamı kapasitelerine göre kaba vakum, yüksek vakum ve çok yüksek vakum olmak üzere üçe ayrılır.



Şekil 6. Vakum pompa türlerinin inebilecekleri basınç aralıkları.

Şekil 6’da vakum elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan pompa türleri ve bu pompa türlerinin inebileceği basınç aralıkları verilmiştir. Bu pompalardan tez kapsamında kullanılan vakum sisteminin sahip olduğu mekanik ve difüzyon pompaları ele alınmıştır.

İnce film kaplama tekniklerinde genellikle ön pompa olarak kullanılan mekanik pompa sıkıştırma-genleşme prensibine göre çalışmaktadır. Çalışma aralığı 10^3 - 10^{-3} Torr olup bir yağ haznesi içerisinde dönen bir piston ve bu pistonun hareketini sağlayan bir elektrik motorundan oluşmaktadır. Şekil 7’de mekanik pompa şematik olarak gösterilmiştir.

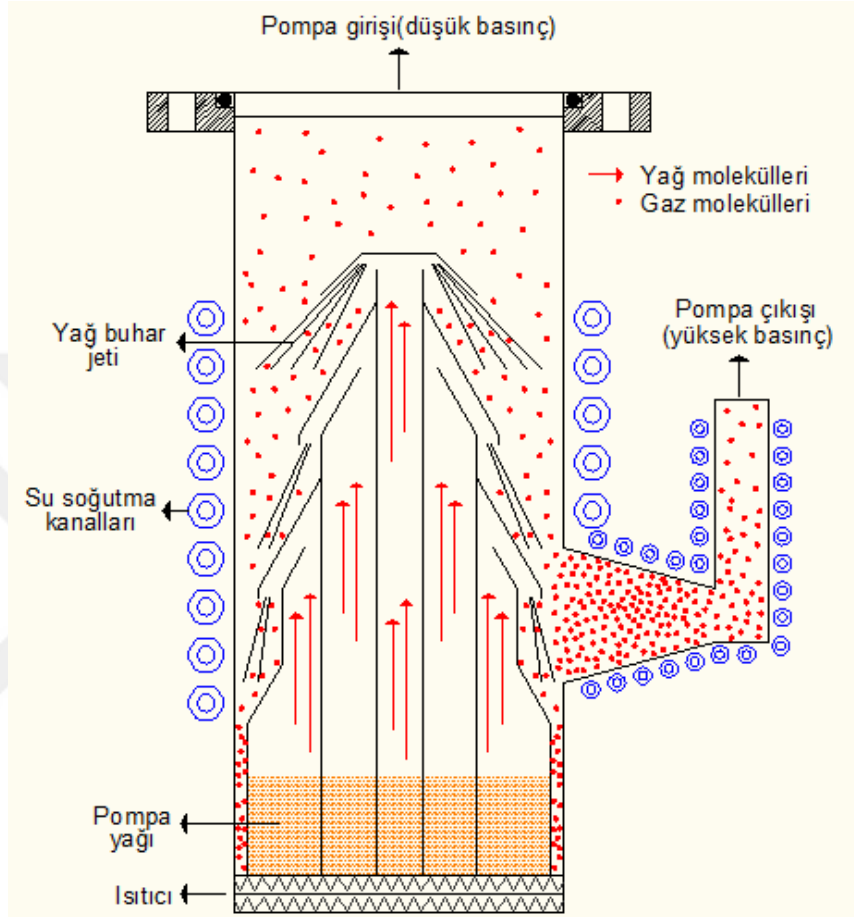


Şekil 7. Mekanik pompanın şematik gösterilişi.

Pistonun dönmesiyle her iki yanındaki paletler yardımıyla vakum kazanına bağlı girişinden veya difüzyon pompası çıkışından havayı alıp, yağın içerisinden geçirerek eksozdan dışarıya atmaktadır. Pompalar yüksek devirle çalışmasından dolayı, pompa yağı olarak 90-100 °C’ye dayanıklı özel bir yağ kullanılır. Bu pompaların dezavantajı vakum sistemine yağ kaçırabilme olasılığının olmasıdır.

Difüzyon pompaları boşaltma işlemini taşıyıcı bir sıvı veya gazla gerçekleştiren pompa türlerindedir. Difüzyon pompasının çalışma aralığı 10^{-2} - 10^{-8} Torr olup mekanik bir hareketinin olmaması nedeniyle sürtünme kaynaklı enerji kayıpları da söz konusu değildir. Bu pompaların taşıyıcı ortamı, ısıtılarak buharlaştırılan özel bir yağ ya da ağır

bir metalin buharıdır. Bu buharlar çatlara çarpıp aşağıya inerken difüzyon pompası duvarlarına çarparak ısınmasına neden olur, bu nedenle duvarların etrafında soğuk su dolaştırılır. Difüzyon pompanın şematik gösterilişi Şekil 8’de verilmiştir.



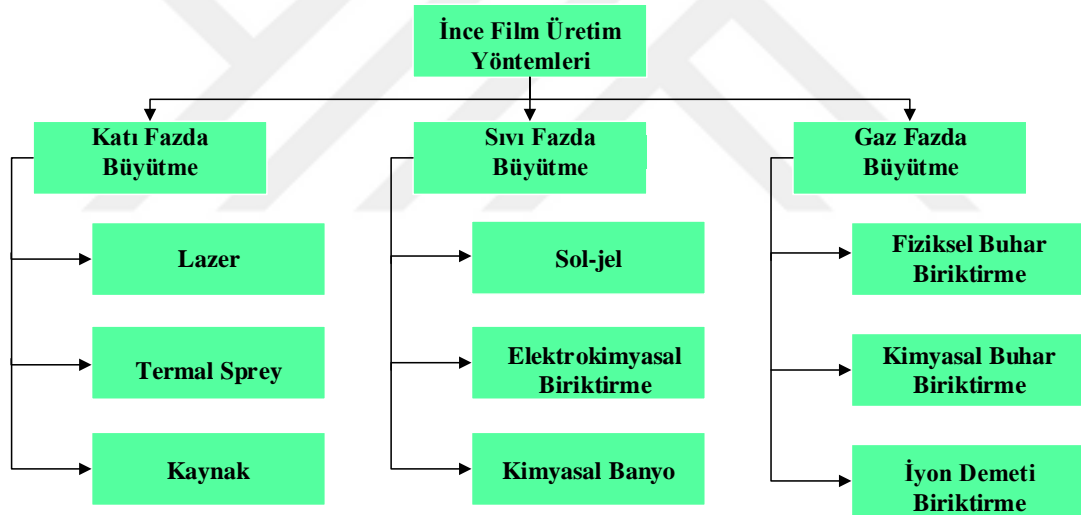
Şekil 8. Difüzyon pompanın şematik gösterilişi.

Vakuma alma, vakum odasındaki gaz moleküllerinin taşıyıcı gaz içerisinde çözünmesi veya moleküllerin buhar akımına kapılarak akan buharla ortamdan dışarı alınmasıyla gerçekleşir. Mekanik pompa tarafından emilen taşıyıcı buhar dışarı alındıktan sonra üzerindeki vakum azaltılır, daha sonra soğutularak bünyesinde bulunan gazlar ortama bırakılır ve yeniden buharlaştırılmak üzere taşıyıcı, pompaya gönderilir.

Difüzyon pompanın çalıştırılabilmesi için vakum odasının kaba vakumunun mekanik pompa ile alınmış olması gerekmektedir ki buna karşılık gelen basınç 10^{-1} Torr'dur. Eğer difüzyon pompanın 10^{-1} Torr'dan daha yüksek basınçlarda çalıştırılırsa difüzyon pompanın yağının büyük moleküllü olma özelliğini yitirerek yağın oksitlenerek küçük moleküllü olmasına yol açacaktır.

1.7. İnce Film Üretim Yöntemleri

Gün geçtikçe hızla gelişen teknolojiyle birlikte daha üstün özelliklere sahip malzemelere olan ihtiyaç artmaktadır. Bu sebeple malzemelerin yüzey karakteristiklerinin fiziksel veya kimyasal olarak değiştirilip geliştirilmesinde çeşitli kaplama yöntemlerine sıklıkla başvurulmaktadır. Bu kaplama yöntemleri genel olarak, fiziksel buhar biriktirme (PVD, Physical Vapour Deposition) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD, Chemical Vapour Deposition) olarak iki ana başlık altında incelenir. Kaplama yönteminin belirlenmesinde sıcaklığa bağımlılık, kaplanacak malzeme ve altlıkla uyumu, altlık şekil ve büyüklüğü, numunenin kaplandıktan sonraki çalışma ortamı gibi faktörler dikkate alınır. Çeşitli ince film kaplama yöntemlerinin sınıflandırılması Şekil 9’da verilmiştir.

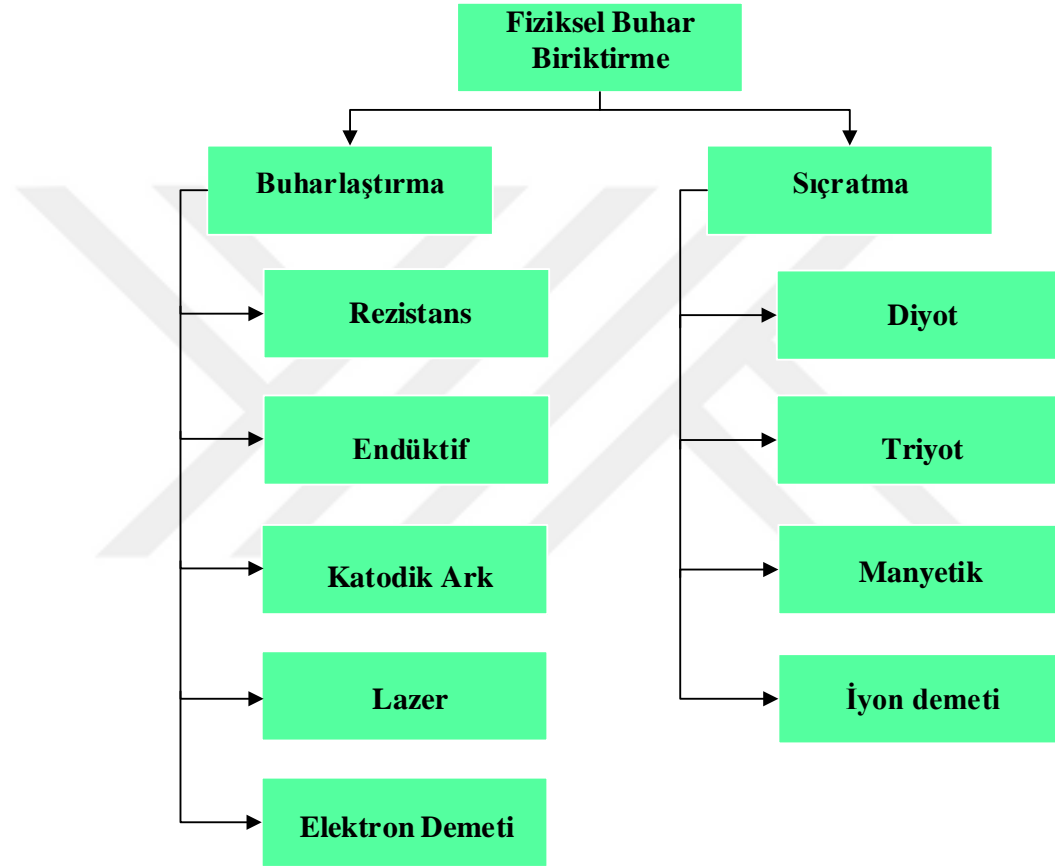


Şekil 9. İnce film üretim yöntemleri.

1.8. Fiziksel Buhar Biriktirme Teknikleri

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi, vakumlu ortamda katı veya sıvı haldeki malzemelerin atomlarının sıçratılarak veya buharlaştırılarak yüzeyden koparılması ve altlık üzerinde iyonik veya atomik biriktirilmesidir. PVD yöntemi, yüksek kalitede yarı iletken malzemelerin büyütülmesine olanak sağlaması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde PVD yöntemiyle, büyütme parametreleri bilgisayar yardımıyla kontrol edilebildiğinden tek kristal ince film yapıların üretilmesi mümkündür.

Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi, üretim hızının yüksek oluşu, yüksek saflıkta ve sıkı paketlenmiş yapıya sahip kaliteli kaplamaların elde edilmesi, geniş sıcaklık aralıklarında kaplamanın yapılması, kaplama işlemi sonrası herhangi bir yüzey işlemine gerek olmayışı, ve zehirli atıkların oluşmaması gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır. Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi buharlaştırma ve sıçratma olarak iki başlık altında incelenir. Şekil 10'da Fiziksel Buhar Biriktirme teknikleri verilmiştir.



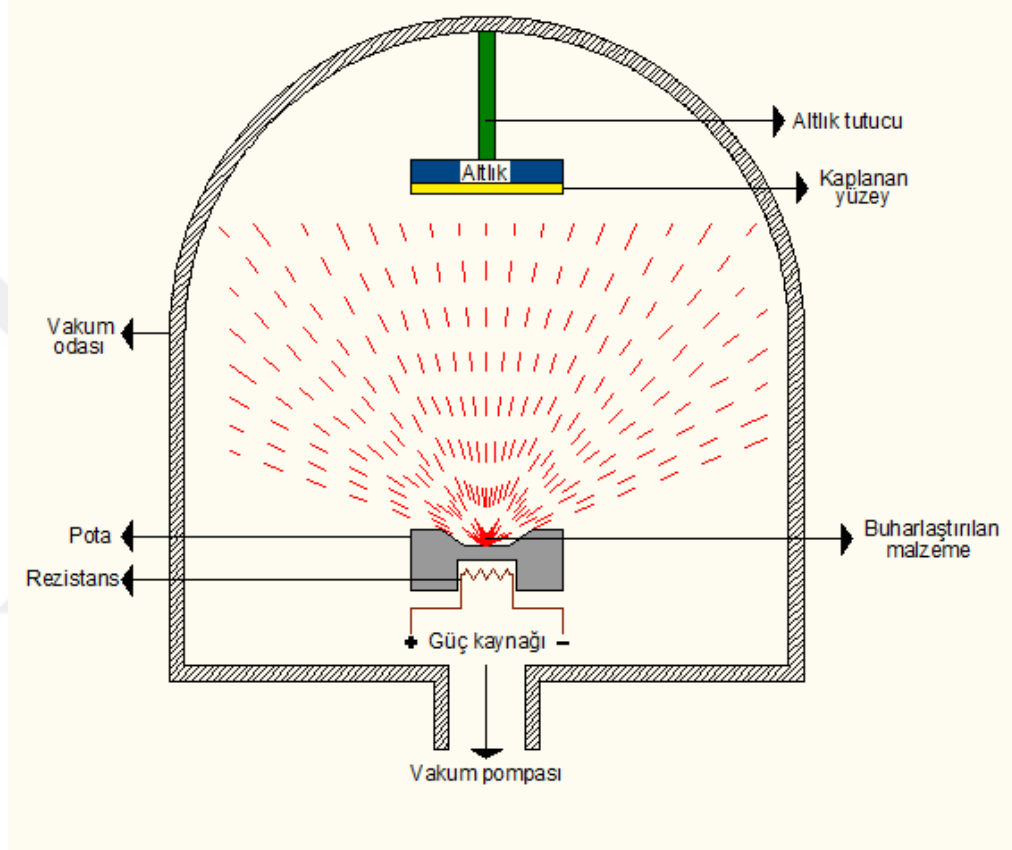
Şekil 10. Fiziksel buhar biriktirme teknikleri.

Vakumlu ortamda fiziksel buharlaştırma tekniğiyle film oluşumu, belirli bir sıcaklığa ısıtılan hedef malzemeden buharlaştırılan atomların altlık üzerinde yoğunlaşmasıyla gerçekleşir. Fiziksel buharlaştırma teknikleri rezistans, endüktif, ark, lazer ve elektron bombardımanı ile buharlaştırma olarak sınıflandırılır.

1.8.1. Rezistans ile Buharlaştırma

Rezistans ile buharlaştırma tekniğinde, sıcaklığa ve oksitlenmeye karşı direnci

yüksek Molibden (Mo), Tantal (Ta), Tungsten (W), gibi metalden yapılmış bir refrakter pota içerisine buharlaştırılacak malzeme yerleştirilerek potaya bağlı iki elektrot arasında elektrik gerilimi uygulanır ve potadan akım geçirilir. Geçen akım sayesinde pota içerisindeki malzeme buharlaşacak kadar ısıtılır ve buharlaşma işlemi gerçekleştirilir. Rezistans ile buharlaştırma sistemi Şekil 11’de verilmiştir.



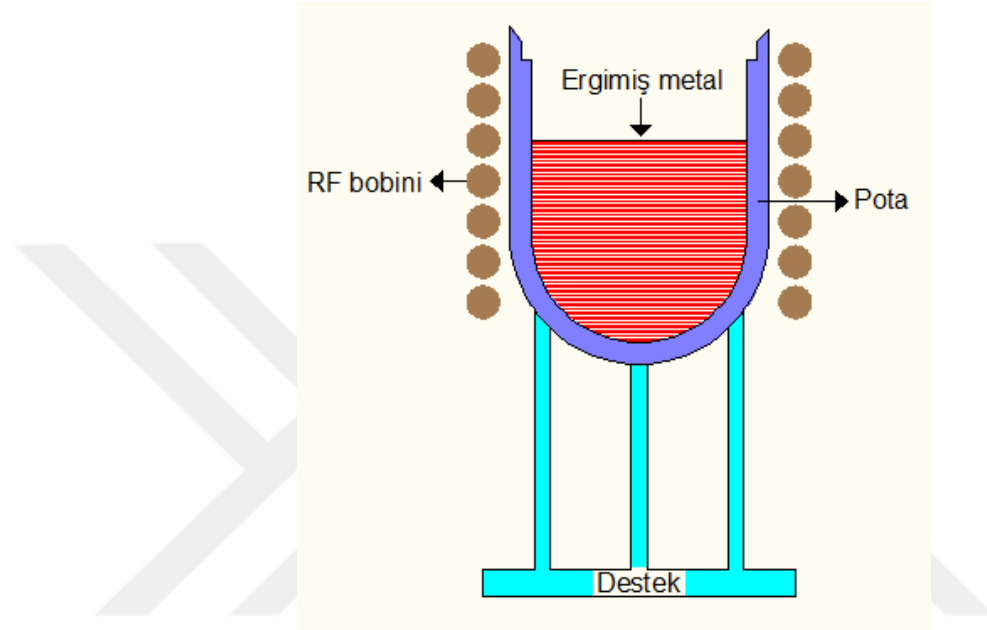
Şekil 11. Rezistans ile buharlaştırma sistemi.

Rezistans ile buharlaştırma tekniği genellikle Ag, Al, Au gibi yansıtıcı yüzey kaplamalarında tercih edilir. Kaplama kalınlığını kontrol edebilmek adına perdeleme yapması için kapakçıklar kullanılır. Homojen kaplama oluşturabilmek için altlığın döndürüldüğü sistemler de mevcuttur. Bu tekniği diğerlerinden üstün kılan özellikleri; yüksek akım ve düşük gerilim (<10 V) veren enerji sistemlerini kullanması, maliyetinin düşük, basit ve hızlı olmasıdır.

1.8.2. Endüktif ile Buharlaştırma

Endüktif ile buharlaştırma, etrafı bakır tellerle sarılmış pota içerisindeki

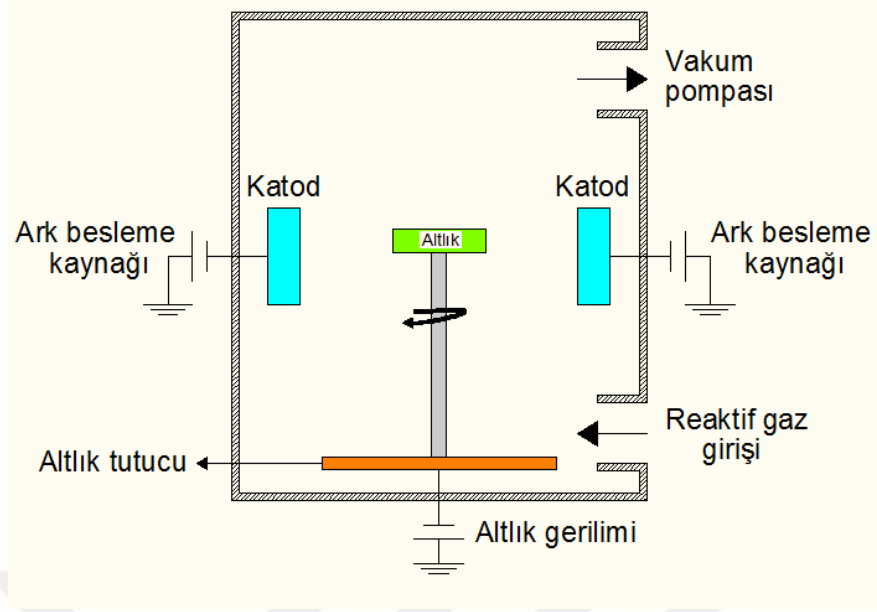
buharlaşacak malzemenin, bakır tellere uygulanan indüksiyon akımı (RF akımı) yardımıyla ısıtılıp buharlaştırılması ve altlık üzerine biriktirilmesi temeline dayanan bir fiziksel buhar biriktirme tekniğidir. Erime sıcaklığı yaklaşık 2100 °C'ye kadar olan tüm malzemelere uygulanabilen bu tekniğin en önemli dezavantajı maliyetinin fazla olmasıdır. Şekil 12'de endüktif ile buharlaştırmanın Şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 12. Endüktif ile buharlaştırma sistemi.

1.8.3. Katodik Ark ile Buharlaştırma

Katodik ark tekniğinde hedef malzemenin buharlaşıp iyonize olması için ark kullanılır. Bu teknikte, buharlaşacak malzeme katot olarak, kaplanacak altlık malzemesi ise anot olarak vakum odasına yerleştirilir. Buharlaşacak malzeme ile vakum odası duvarları arasına 15-30 V mertebesinde düşük gerilim ve 50-100 A aralığında yüksek akıma sahip potansiyel uygulanır. Uygulanan düşük gerilim ve yüksek akım ile katot üzerinde ark oluşturulur. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği alanlarda, sıcaklığı 2500 °C gibi yüksek değerlerde olan ark izinin oluşumu gerçekleşir. Katot izi olarak da adlandırılan bu noktalarda eriyip buharlaşan atomların iyonizasyonu gerçekleşir. Şekil 13'de katodik ark ile buharlaştırma sisteminin Şematik görünümü verilmiştir.

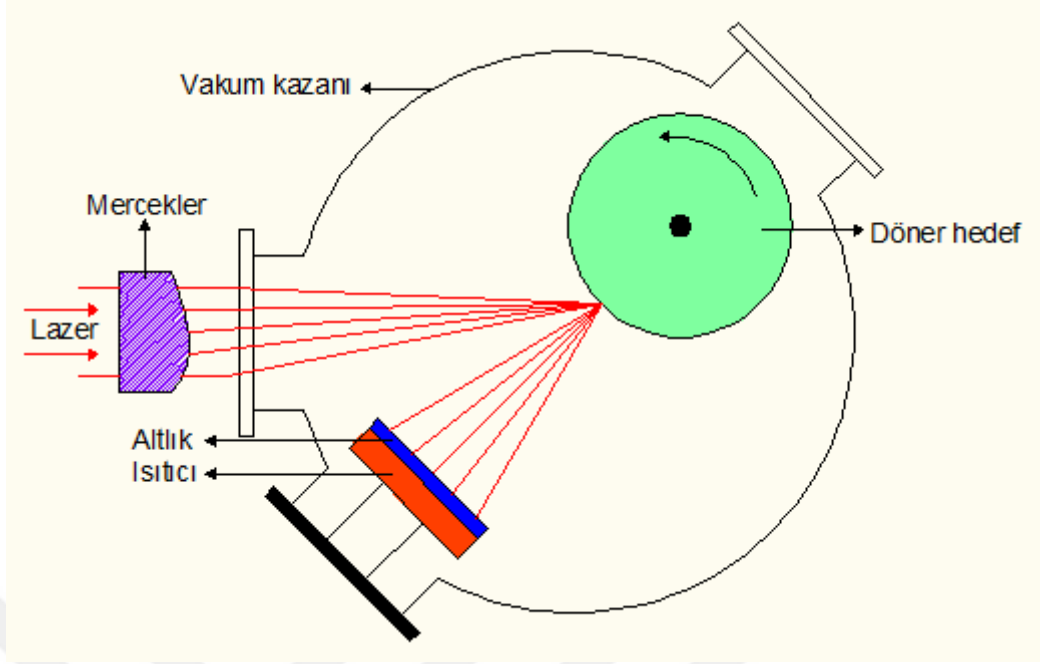


Şekil 13. Katodik ark ile buharlaştırma sistemi.

Yalnız iletken malzemelerin buharlaştırılabilmesi ve mikrodroplet oluşumu bu tekniğin en önemli dezavantajları olarak karşımıza çıkar. Mikrodroplet, boyutları ortalama 0,5-20 μm arasında olan katot izi etrafının fazla ısındığı ya da katot malzemesinin iyi soğutulmadığı durumlarda oluşan sıvı kütlelerin yüzeyden koparak altlık yüzeyine yapışmasıyla ortaya çıkan kusurlardır. Mikrodropletler, kaplama yüzeyi homejenliğinin bozulup pürüzlülüğün artmasına ve dolayısıyla kaplama kalitesinin düşmesine neden olur. Günümüzde mikrodroplet oluşumunu engelleyen sistemler üzerinde çalışılmaktadır.

1.8.4. Lazer ile Buharlaştırma

Lazer ile buharlaştırma, vakum odasında kaplanacak malzemenin lazer kaynağı kullanılarak buharlaştırılıp altlık üzerine biriktirilmesi esasına dayanan bir fiziksel buhar biriktirme tekniğidir. Bu teknikle lazer ışınını absorblayabilen yüksek erime sıcaklığına sahip metaller buharlaştırılabilmektedir. Kullanılacak lazerin dalga boyunu buharlaştırılacak malzemenin ışınım absorpsiyon karakteristiği belirler. Droplet oluşumu bu tekniğin en önemli dezavantajıdır. Lazer ile buharlaştırma sistemi Şekil 14’de verilmiştir.



Şekil 14. Lazer ile buharlaştırma sistemi.

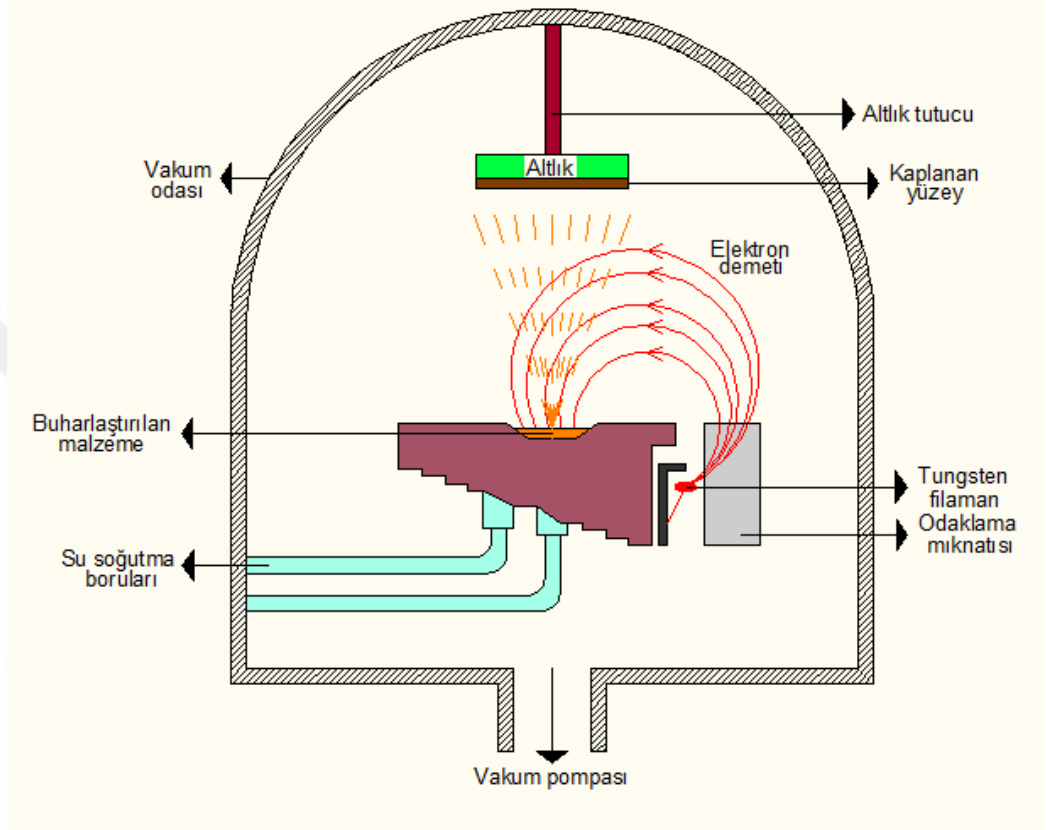
1.8.5. Elektron Demeti ile Buharlaştırma

Elektron demeti ile buharlaştırma tekniği, bir elektron kaynağının sağladığı yüksek enerjili elektron demetinin hedef malzemeye yönlendirilmesi sonucu açığa çıkan enerjinin malzemeyi ısıtıp buharlaştırması ve buharlaşan malzemenin altlık üzerinde biriktirilmesi işlemini içerir.

Bu teknikte kullanılacak elektron demeti, ince ve yüksek dirence sahip filaman tel üzerinden alternatif akım (AC) geçirilerek oluşturulur. Akım yoluyla ısınan filamandan ayrılan yüksek enerjili serbest elektronlar, anot katot arasına uygulanan yüksek gerilimin (5-10 kV) oluşturduğu elektrik alanında hızlandırılarak belli bir kısmı filamanın karşısındaki anot plakanın ortasında bulunan delikten geçer. Böylelikle elektron demetinin çapı küçültülerek malzemenin homojen bir biçimde ısınması sağlanır. Anot plakadaki delikten geçen elektronlar statik ve değişken manyetik alanlar yardımıyla potaya yönlendirilir. Yönlendirilen elektron demeti, malzemenin ısınıp buharlaşmasını sağlar ve buharlaşan malzeme altlık üzerinde biriktirilir.

Elektron demeti ile buharlaştırma tekniği ile hem metal hem de dielektrik malzemeleri buharlaştırmak mümkündür. Bu tekniğin en önemli avantajları, 3500 °C

gibi yüksek erime sıcaklığına sahip malzemeleri bile buharlaştırabilmesi ve biriktirme hızlarının yüksek olmasıdır. Bir diğer avantajı ise vakuma ara vermeden birden çok malzeme potalara konularak buharlaştırma yapılabilir. Şekil 15’de elektron demeti ile buharlaştırma sistemi gösterilmektedir.



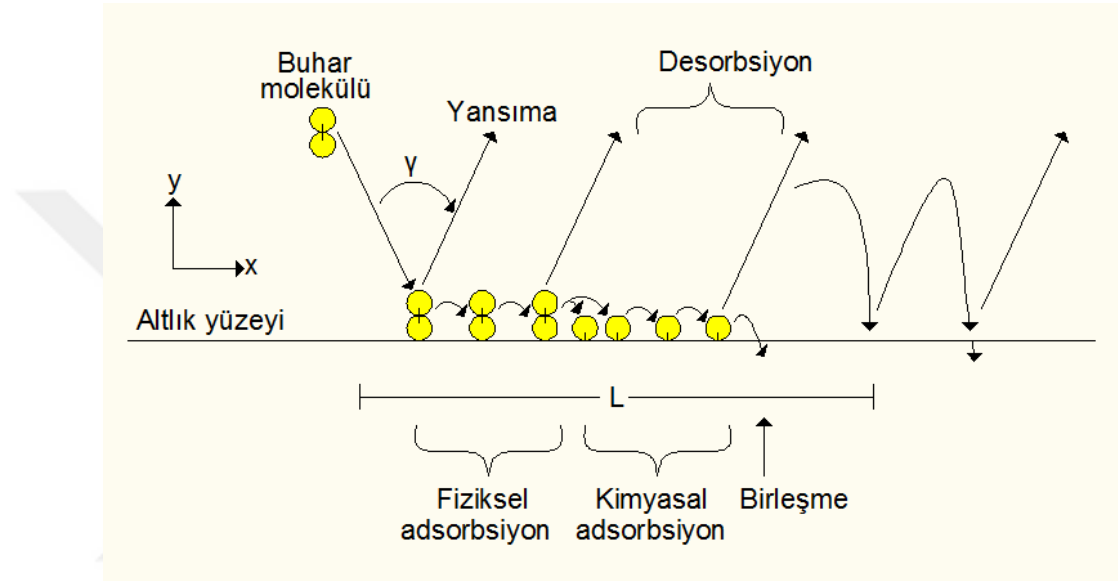
Şekil 15. Elektron demeti ile buharlaştırma sistemi.

1.9. İnce Film Oluşumu ve Büyüme Mekanizmaları

Başlangıçta etkili sayıda atom veya molekülün yoğunlaşarak altlık üzerine tutunması ve altlık üzerinde kalıcı bir konaklamanın sağlanmasıyla film oluşumu gerçekleşir. İnce film oluşumu çekirdeklenme ve tane büyümesi süreçlerini içerir. Belirli bir kalınlığa ulaşan kaplama, çekirdeklenme süreci sona erdikten sonra ilk oluşuma uygun olarak büyüme sürecine devam eder.

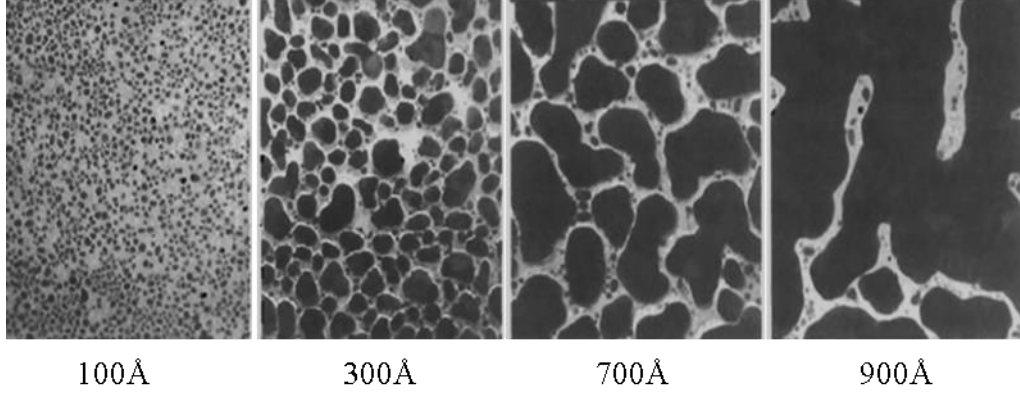
Altık yüzeyine gelen bir atom enerjisini yüzeye aktarır ve yüzeye yeterli momentumun yayılması sonucunda zayıf bir bağ ile tutunur, bu durum fiziksel adsorbsiyon olarak bilinir. Fiziksel adsorbsiyona uğrayan molekül için iki durum söz

konusudur; ya yüzey atomları ile kimyasal bağ yapıp kimyasal adsorbsiyon durumunu gerçekleştirir ya da yeterli enerjiye sahip olduğunda yüzeyden ayrılarak tekrar gaz fazına döner. Gaz fazından altlık yüzeyine gelen atom hem fiziksel adsorbsiyonun hemde kimyasal adsorbsiyonun gerçekleştiği durumda adsorbed atom (ad-atom) olarak adlandırılır. Şekil 16'da gaz fazından altlık yüzeyine gelen bir molekülün altlıkla etkileşimi verilmiştir.



Şekil 16. Gaz fazından altlık yüzeyine gelen bir molekülün altlıkla etkileşimi.

Adsorbe atom yüzey atomlarıyla ve yüzeye gelen diğer atomlarla enerji alışverişini gerçekleştirerek yüzeyde yayınma hareketi gösterirler. Bu durum adsorbe atomun altlık yüzeyinden ayrılarak geri buhar faza dönmesi veya altlık yüzeyine kalıcı konaklamasına kadar sürer. Altlık yüzeyine transfer edilen yeterli sayıdaki buhar atomu veya molekülü altlık üzerinde kalıcı bir tabaka meydana getirir. Altlığın buhar atomlarına maruz kalmasından kısa bir süre sonra yüksek hareketliliğe sahip küçük atom gruplarının oluştuğu gözlenir. Bu atom gruplarının her birine adacık adı verilir ve adacık boyutuna ulaşan atom grupları için artık büyüme zamanıdır. Büyüyen adacıklar komşu adacıklarla temas etmeye başlar ve birleşerek büyük bir adacık oluştururlar. Film oluşumunun başladığı ve kararlı adacıkların oluştuğu süreç, çekirdeklenme olarak adlandırılır. Şekil 17'de film çekirdeklenme, büyümesi ve birleşmesi verilmiştir.

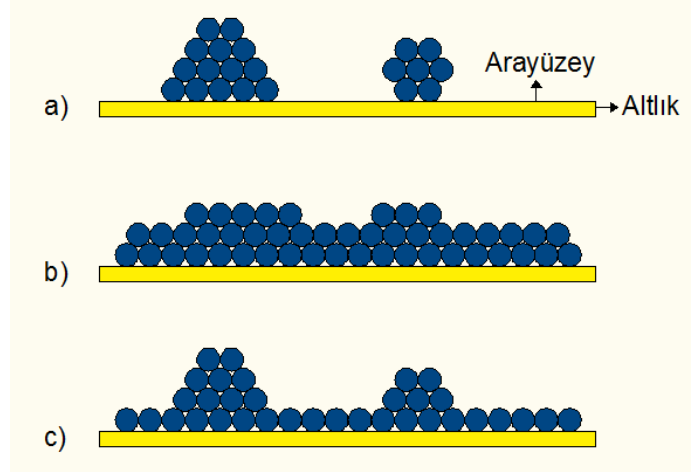


Şekil 17. NaCl (111) altlıkları üzerine kaplanmış Ag filmlerinin çekirdeklenme, büyüme ve birleşmesi (Ohring, 1991).

Adacıkların birleşmesi, adacıkların yoğunluğunu azaltarak yeni çekirdeklenmelerin meydana gelmesi için altlık üzerinde boşlukların oluşmasını sağlar. Bu birleşme süreci sonucunda altlık üzerinde, boşluklar nedeniyle ayrılmış yapıların olduğu gözlenir. Kaplamaya devam edilmesi durumunda zamanla bu boşlukların tamamen dolduğu görülür. Bu olaylar kaplamanın ilk aşamalarında, tipik olarak birkaç yüz Å'luk film kalınlıklarında gerçekleşen olaylardır.

Vakum basıncı, altlık sıcaklığı, kaplama hızı, atomların enerjisi gibi parametrelerin değiştirilmesiyle yüksek saflıkta, yüzey pürüzlülüğü düşük, sıkı paketlenmiş kaliteli filmler üretilebilir.

Şekil 18'de görüldüğü gibi film oluşumunda Volmer-Weber, Frank-van der Merwe ve Stranski-Krastanov olmak üzere üç temel ince film büyüme mekanizması vardır (Dubrovskii, 2014).



Şekil 18. İnce film büyüme mekanizmaları a) Volmer-Weber (3B), b) Frank-van der Merwe (2B) ve c) Stranski-Krastanov (2B-3B).

Ada büyüme mekanizması olarak da bilinen Volmer-Weber büyüme mekanizmasında film büyümesi, kaplamadaki atom veya moleküllerin birbirlerine bağlanması, altlığa bağlandıklarından daha kuvvetliyse üç boyutlu (3B) ada yapısında en küçük kümenin altlık üzerinde çekirdeklenmesiyle oluşur.

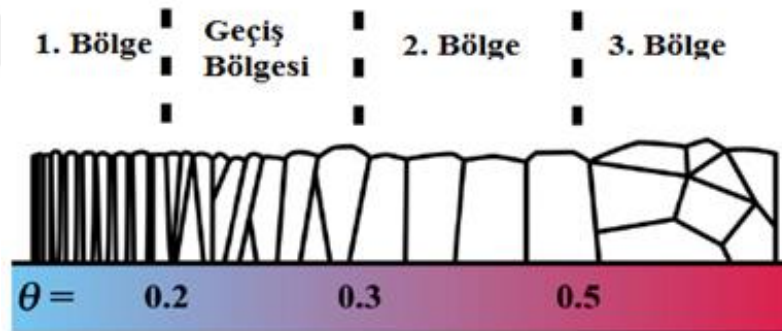
Tabaka büyüme mekanizması olarak da bilinen Frank-van der Merwe büyüme mekanizmasında, kaplamadaki atom veya moleküllerin birbirlerinden daha çok altlığa kuvvetli bir şekilde bağlanmaktadır. Yani bu büyüme mekanizmasının oluşması için film ile altlık arasında kuvvetli bir bağın olması gerekir. Tamamlanan ilk tabakayı, az sıkı bağlanan ikinci tabaka kapatır. Sonuç itibarıyla iki boyutta (2B) düzlemsel tabakalar oluşur. Çoğu yalıtkan-metal ikili yapılarında görülmektedir.

Stranski-Krastanov büyüme mekanizması ise önce tabaka ardından da adacık büyümesinin gerçekleştiği, ada ve tabaka büyüme mekanizmalarını bir arada bulduran karma bir büyüme mekanizmasıdır. Metal-yarı iletken ve metal-metal ikili yapılarında sıklıkla görülen bu mekanizma diğer mekanizmalara göre daha az kullanılır.

1.10. Yapısal Bölge Modeli ve Soliton Modeli

Isıl buharlaştırma yöntemi ile uygulanan metal film kaplamalarda tane boyutunun, altlık sıcaklığı azaldıkça küçüldüğü bilinmektedir. Düşük altlık sıcaklıklarında altlığa yapışan atomların hareketliliklerinin ve difüzyon hızlarının oldukça az olması nedeniyle

küçük boyutlu taneler oluşmaktadır. Ayrıca ısı buharlaştırma yöntemi ile sıvı azot (N_2) sıcaklığına yakın veya daha düşük altlık sıcaklıklarında hazırlanan farklı metal ince filmlerin tane boyutu yaklaşık 10 nm veya daha altında olabilmektedir (Yoshida vd., 1972; Brune vd., 1994). Isıl buharlaştırma yönteminde film oluşum süreci yapısal bölge modeli ile açıklanabilir. Yapısal bölge modeli, buhar ortamından gelen parçacıkların altlık sıcaklığına bağlı olarak yüzey veya hacim difüzyonuna dayanmaktadır. Bu model ilk olarak Movchan ve Demchishin (1969) tarafından açıklanmış ve daha sonra farklı araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir (Sanders, 1971; Thornton, 1974; Messier vd., 1984; Mahieu vd., 2006). Yapısal bölge modeline göre kaplanan malzemeler altlık sıcaklığına bağlı olarak ($\theta = T_s/T_m$; T_s altlık sıcaklığı, T_m erime sıcaklığı, Ag için $T_m = 1235$ K) farklı mikro veya nano yapıya sahip olabilmektedir. Bu modele göre film büyümesi biri geçiş bölgesi olmak üzere dört farklı sıcaklık bölgesinden oluşmaktadır (Şekil 19). i) 1. bölge ($T_s/T_m < 0,2$), ii) Geçiş bölgesi ($0,2 < T_s/T_m < 0,3$), iii) 2. Bölge ($0,3 < T_s/T_m < 0,5$) ve iv) 3. Bölge ($T_s/T_m > 0,5$).



Şekil 19. Yapısal bölge modeline göre altlık sıcaklığına bağlı olarak film büyüme süreçlerinin şematik çizimi (Mukherjee ve Gall, 2013).

1. Bölge: Bu bölgede taneler konik sütunsal biçimdedir. Sütun sınırları çok belirgin değildir. Altlığa konan parçacıkların yüzey ve hacim difüzyonu çok küçüktür. Yapı buhar ortamında oluşan parçacıkların altlığa konup birikmesi ile oluşur. Bu durum film kalınlığı artarken gölgeleme etkisinin ortaya çıkmasına neden olur. Gölgeleme etkisi buhar ortamından gelen parçacıkların altlığa veya oluşan filme doğrudan çarpmaya karşı engellenmesidir (Şekil 20). Gölgeleme etkisi oluşan yapının gözenekli ve pürüzlü bir yüzeye sahip olmasına neden olmaktadır.



Şekil 20. Parçacıkların altlığa geliş açısına bağlı olarak gölgeleme etkisinin şematik gösterimi (Kranenburg ve Lodder, 1994).

Geçiş Bölgesi: Kısmen life benzer tane yapısı vardır. Birinci bölgeye göre yüzey difüzyonu daha fazladır, gölgeleme etkisi küçüktür, film yoğunluğu daha fazladır ve yüzey daha düzdür.

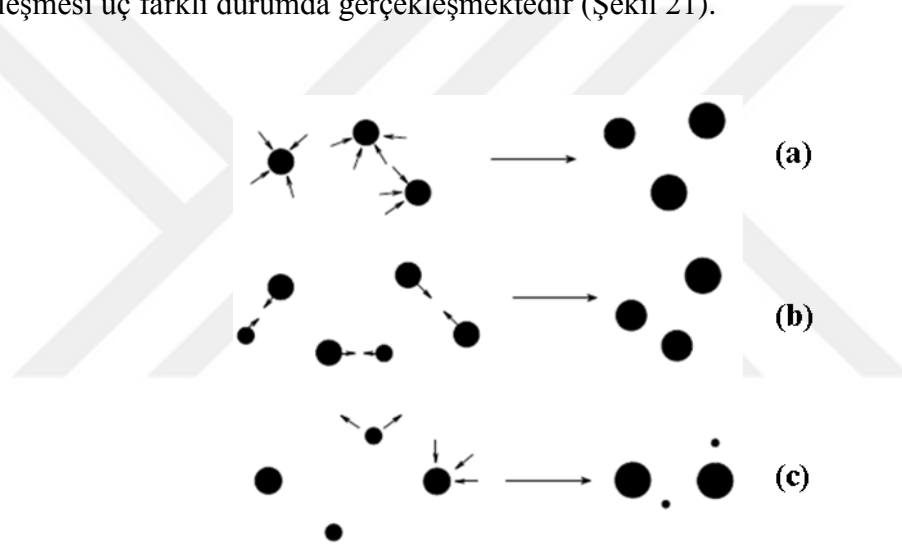
2. Bölge: Bu bölgede tabakaların oluşumunu yüzey difüzyonu belirler. Yapışan atomların hareketliliği oldukça fazladır ve bu nedenle gölgeleme etkisi azdır. Büyük hareketlilik nedeniyle parçacıklar yüzey üzerinde daha düzgün bir şekilde yayılırlar. Taneler sütunsal biçimlidir ve sütun sınırları belirgindir. Film yüzeyi düzgün ve mattır.

3. Bölge: Bu bölgede hacim difüzyonu baskındır. Yeniden kristallenme meydana gelebilir. Taneler oldukça büyüktür ve tane sınırları altlık yüzeyine göre rastgele yönelimlidir. Yüzey çok düzgün ve parlaktır.

Bununla birlikte yapılan değişik çalışmalarda 1. bölge ve geçiş bölgesindeki altlık sıcaklıklarında hazırlanan bazı ince film örneklerinin yapısal bölge modeline göre beklenenden daha yüksek kaliteye sahip olması bu difüzyon süreçlerinin film oluşumunu açıklamada tek başına yeterli olmadığını göstermektedir (Kukushkin ve Osipov, 1995; Belyaev ve Rubets, 2001). Bu konuda geliştirilen bir diğer model ise altlık-film ara yüzey bölgesinde oluşan dislokasyonlar ile yüzeye konan parçacıklar arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan soliton modellenli hareketlilik (Kukushkin ve Osipov, 1995). Bu Soliton hareketliliği dislokasyon kusurlarını temsil eden Burger vektörü doğrultusunda gerçekleşir. Doğrusal olmayan özelliğe sahip Soliton dalgaları kütle taşıma özelliği nedeniyle altlık yüzeyinde parçacıkların enerji kaybına uğramadan hareket etmesini sağlamaktadır. Bu modelde altlığın kristal yapıya sahip olması, tek

yönde Burger vektörünün oluşmasına ve böylece soliton dalgası etkisiyle parçacıkların taşınımının aynı yönde gerçekleşmesine neden olur. Bu durum homojen bir kaplama sağlamaktadır. Amorf altlıklarda ise pek çok yönde Burger vektörü oluşması nedeniyle Soliton dalgası etkisiyle parçacık hareketi farklı yönlerde gerçekleşir ve yüzey homojenliği bozulur.

Isıl buharlaştırma yönteminde film oluşum süreci aynı zamanda buhar oluşturulan ortama da bağlıdır. Eğer kaplama işlemi vakum ortamı içinde kısmen kapalı hacimde doymuş buhar ortamında yapılırsa altlık yüzeyinde kontrol edilebilir boyuta sahip çekirdeklenme süreci meydana gelir. Doymuş buhar ortamında ortamdaki atomların kümeleşmesi üç farklı durumda gerçekleşmektedir (Şekil 21).



Şekil 21. Doymuş buhar ortamında mümkün kümeleşme durumları. (a) Kritik boyutlu durum, (b) kritik altı durum ve (c) kritik üstü durum (Smirnov, 2001).

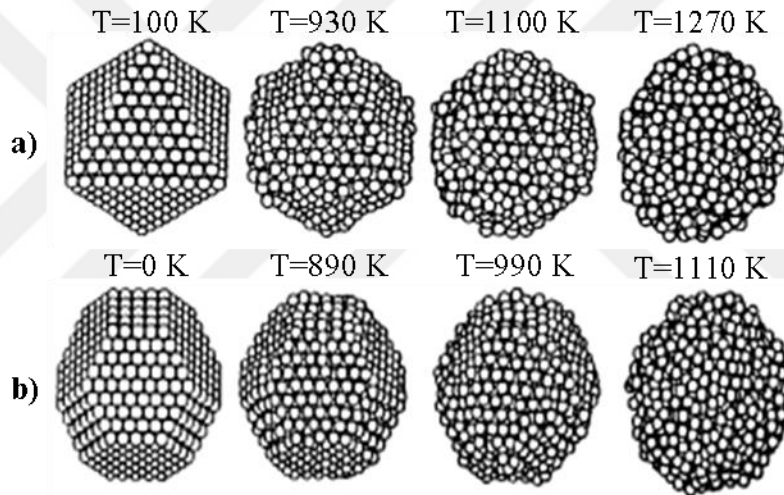
i) Kritik boyutlu durum (Şekil 21 (a)): Doymuş gaz ortamında bulunan atomların basıncı doymuş buhar basıncından biraz yüksektir ve bu nedenle bu atomlar serbestçe hareket edebilir. Buhar ortamında oluşan kümeler bu atomların yapışmasıyla büyümektedir. Bu süreçte gaz ortamında oluşan kümeler genellikle eşit boyutludur.

ii) Kritik altı durum (Şekil 21 (b)): Ortamda bulunan atomların hepsi çok yüksek basınçları nedeniyle buhar ortamında oluşan kümelere yapışmış durumdadır ve ortamda serbest atom yoktur. Ortamdaki kümeler birbiri ile çarpışarak büyümektedir.

iii) Kritik sonrası durum (Şekil 21 (c)): Bu süreç yukarıdaki ilk iki sürecin

gerçekleşmediği durumlarda geçerlidir. Küme büyümesi küçük kümelerin atomlarının buharlaşarak büyük kümelere yapışmasıyla gerçekleşir.

Valkealahti ve Manninen (1993), yapmış oldukları teorik çalışmada doymuş buhar ortamında bakır (Cu) atomlarının belli bir kristal düzeninde kümeleştiğini ve bu kristal düzeninin kümede bulunan atom sayısına bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir (Şekil 22). Aynı zamanda Valkealahti ve Manninen (1993), buhar ortamında oluşan kümelerin kristal yapısının sıcaklığa bağlı olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda bu kristal düzeninin bozulduğunu ortaya koymuşlardır. Bu bilgiler ışığında doymuş buhar ortamında ısı buharlaştırma yöntemi ile soğuk altlıklar üzerinde boyut kontrollü homojen nano parçacıkların elde edilebileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 22. Cu kümelerinin sıcaklığa bağlı olarak amorflaşma durumu. Kümedeki atom sayısı a) 891 tane ve b) 1291 tane (Valkealahti ve Manninen, 1993).

1.11. Soğuk Altlık Tekniği ile İnce Film Kaplanması

Soğuk altlık tekniğiyle filmlerin üretilmesi üç aşamalı teknolojik süreç içermektedir. Birinci aşamada metalik malzeme reaktörde ısıtılarak süblimasyona uğrattılır ve doymuş buhar ortamında atomların kümeleşmesi sağlanır. Doymuş buhar ortamında oluşan metalik kümeler bir fiziksel nesne olarak atom ve molekül arasında bulunan bir evreyi ifade eder. Yani doymuş buhar ortamında oluşan bu kümeler termodinamik denge bakımından kararsız durumda bulunmaktadır. Bunun nedeni kısmen kapalı ortamda kümelerde gerçekleşen fiziksel süreçler (buharlaşma veya kaynaşma)

nedeniyle bu nesnelere ya gaz fazına ya da katı faza dönüşümüdür. Kısmen kapalı ortamda ısıtılarak süblimasyona uğratılmış metal atomları hızlı hareketliliğe sahip olurlar. Bu hareketlilik sonucunda kısmen kapalı hacmin belli bölgesinde atomların kümeleşmesi gerçekleşir. Oluşan kümenin hareketi serbest atom hareketinden çok daha küçük olduğundan küme hareketsiz olarak kabul edilir.

Bir atomun kümeye yapışma kesiti,

$$\sigma(n) = \pi r^2 \quad (1)$$

olarak tanımlanır (Smirnov, 2003). (1) nolu denklemde r kümenin yarıçapını, n ise kümedeki atom sayısını göstermektedir. Doymuş buhar ortamında atomların kümeye yapışma hızı,

$$v(n) = N\vartheta\sigma(n) = Nk_0n^{2/3} \quad (2)$$

denklemini ile ifade edilir. (2) nolu denklemede N doymuş buhar ortamında atomların yoğunluğunu, ϑ atomların kısmen kapalı hacimde ortalama hızını, k_0 ise atomların kümeye yapışma katsayısını göstermektedir.

$$k_0 = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} \pi r_w^2 \quad (3)$$

(3) nolu denklemde T gaz sıcaklığını, m atom kütlelerini, r_w ise Wigner-Seitz yarıçapını ifade eder.

$$r_w = \left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \quad (4)$$

(4) nolu denklemde ρ yoğunlaştırılan malzemenin yoğunluğunu göstermektedir. Atomların kümede toplam tutunma enerjisi,

$$E(n) = \varepsilon_0 n - An^{2/3} \quad (5)$$

şeklinde. (5) nolu denklemde ε_o bir atomun süblimleşme enerjisi, A ise özgül yüzey enerjisidir. n tane atoma sahip bir kümede atomların buharlaşma hızı (6) nolu denklemle ifade edilmektedir (Ter. Haar ve Wergeland, 1966; Landau ve Lifshitz, 1975).

$$v_{ev}(n) = v(n) \frac{N_{sat}(T)}{N} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_o}{T}\right) \quad (6)$$

(6) nolu denklemde $N_{sat}(T)$ doymuş buhar ortamında kümenin erimesini önlemek için küme yüzeyinde bulunması gereken atom yoğunluğunu, N atomların yoğunluğunu, ε_n ise ifade eder. Bu durumda kısmen kapalı ortamda doymuş buhar basınç değeri atm biriminde olmak üzere (7) nolu denklemle hesaplanır (Smirnov, 1993).

$$\rho_{sat}(T) = \exp\left(\frac{\varepsilon_o}{T_b} - \frac{\varepsilon_o}{T_m}\right) \quad (7)$$

(7) nolu denklemde T_b ve T_m sırasıyla kaynama ve erime sıcaklığını ifade eder.

Teknolojik sürecin ikinci aşamasında açılıp kapanma özelliği olan pencere yardımıyla soğutulmuş altlıklarla kısmen kapalı ortamın teması sağlanır. Temas esnasında meydana gelen sıcaklık gradyanı sayesinde doymuş buhar ortamında oluşan farklı boyutlu metalik kümeler soğutulmuş altlık yüzeyine hareket ederler. Altlık yüzeyine geçiş yapan kümelerin yoğunluğu pencere yardımıyla kontrol edilmektedir.

Teknolojik sürecin üçüncü aşamasında ise soğuk altlık yüzeyinde nano boyutlu film oluşumu gerçekleşir. Yukarıda belirtildiği gibi kısmen kapalı ortamda farklı boyutlarda kümeler oluşmaktadır. Pencere açıldığında altlık yüzeyine farklı boyutlarda kümeler taşınır. Soğutulmuş altlık yüzeyinde kümeler kritik öncesi boyut, kritik boyut ve kritik ötesi boyut olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Filmlerin büyümesi kritik boyutlu tanelerle sağlanmaktadır. Kritik boyutlu kümelerin en önemli özelliği soğutulmuş altlık atomu ile çarpıştığında soliton tipli dalganın oluşumudur. Bilindiği üzere doğrusal olmayan yani nonlineer özelliğe sahip soliton dalgalar elektromanyetik dalgalardan farklı olarak kütle taşıma özelliğine sahiptir. Böylece oluşan soliton dalgası kümeye altlık yüzeyinde hareketlilik kazandırmakta ve altlık yüzeyinin uygun

bölgelerine yerleşmesini sağlamaktadır. Soğuk altlık tekniğinde ince film büyütme sıcaklığının düşük olması, altlık üzerine büyütülen tabakalar arasında oluşması muhtemel difüzyonları ve soğuma esnasında ısıl gerilmerin oluşumunu azaltmaktadır. Bu bilgiler ışığında soğuk altlık tekniğinde filmlerin katmanlı olarak büyüdüğü anlaşılmaktadır. Altlık yüzeyinde soliton dalgasının oluşumu için (8) nolu eşitsizliğin sağlanması gerekmektedir (Belyaev ve Rubets, 2001).

$$\frac{a(T_r) - b(T_s)}{b(T_s)} > \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{f}{\lambda a(T_r)}} \quad (8)$$

(8) nolu eşitsizlikte; T_r altlık yüzeyindeki kümenin (soğutulmuş altlık yüzeyinde bulunan kümenin sıcaklığı) sıcaklığı, T_s altlığın sıcaklığı, a ve b değerleri ise malzemenin doğal yapısına bağlı olarak değişen katsayılarıdır. f altlıkla küme (doymuş buhardan gelen tüm kümeler) arasındaki etkileşme kuvvetini, λ altlık atomları arasındaki etkileşme kuvvetini göstermektedir. f ve λ altlık ile gelen parçacık arasındaki etkileşmeyi karakterize eden ifadelerdir. Denklemden de görüldüğü gibi altlık sıcaklığını $b(T_s)$ 77-273 K aralığında değiştirerek altlık yüzeyinde farklı boyutlarda kritik boyut özellikli kümeler elde edilebilir.

Belyaev ve Rubets (2001), tarafından hem metal hem de yarı iletken malzemelerin kısmen kapalı hacim olmayan klasik ısıl buharlaştırma yöntemi ile soğuk altlıklar üzerinde kaplanmasıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır. Belyaev vd. (2003), film oluşum sürecini Soliton modeli ile açıklamış ve bu modelde sadece (8) nolu ampirik denklemi sağlayan kritik boyutlu parçacıkların Soliton hareketliliğine neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu durum ise kaplanan filmin homojen bir tane boyutu dağılımına ve yüksek yapısal kaliteye sahip olmasını sağlamaktadır.

Kısmen kapalı hacimde ısıl buharlaştırma yöntemi ile soğutulmuş altlıklar üzerinde metal kaplamaları ile ilgili çalışmalara rastlanmasa da bu yöntemle soğuk altlıklar üzerinde yarı iletkenlerin kaplanması ile ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır (Bacaksız vd., 2007; Novruzov vd., 2010; Tomakin vd., 2012).

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda kısmen kapalı ortamda soğuk altlıklar üzerine Ag nano partiküllerinin kaplanması sürecinde boyut ve morfoloji üzerine etkisi olan parametrelerin altlık sıcaklığı ve altlığa açılan pencere olduğu açıkça görülmektedir. Bu tez kapsamında homojen ve eşit boyutlu Ag nano parçacıkların TiO₂ yüzeylerine kaplanması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda kısmen kapalı hacimde vakum buharlaştırma yöntemi ile soğutulmuş altlıklar üzerine Ag kaplanması önerilmiştir. Yukarıda anlatılan birinci aşama sürecinde doymuş buhar ortamında kısmen kapalı hacimde farklı boyutlu kümelerin oluşabileceği anlaşılmaktadır. Üçüncü aşamada ise altlık sıcaklığı değiştirilerek oluşan farklı boyutlu kümelerden sadece istenen boyuttakilerin altlığa tutunması sağlanmıştır. Sonuç olarak Ag nano parçacıklarının soğuk altlıklar üzerinde boyut kontrolünün yapılabilmesi için doymuş buhar ortamı yani kısmen kapalı hacim gereklidir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Soğuk altlık tekniğiyle TiO₂ üzerinde nano boyutlu Ag yapılarının üretilip incelenmesi aşağıdaki süreçlerden oluşmaktadır;

- Ti örneklerin yüzey pürüzlülüğünün oluşturulması
- Ti örneklerin kimyasal olarak temizlenmesi
- Ti örneklerin oksitleme işleminin gerçekleştirilmesi
- TiO₂ örneklerin XRD analizi
- TiO₂ örneklerin SEM analizi
- TiO₂ örneklerin EDS analizi
- Deneysel düzeneğin hazırlanması
- Soğuk altlık tekniğiyle TiO₂ örneklerin Ag kaplanması
- TiO₂-Ag örneklerin XRD analizi
- TiO₂-Ag örneklerin SEM analizi
- TiO₂-Ag örneklerin EDS analizi
- TiO₂-Ag örneklerin pürüzlülüklerinin incelenmesi
- TiO₂-Ag örneklerin sertliklerinin incelenmesi
- TiO₂-Ag örneklerin adhezyon testlerinin yapılması
- TiO₂-Ag örneklerin korozyon testlerinin yapılması

2.1. Örneklerin Hazırlanması

2.1.1. Ti Örneklerin Yüzey İşlemlerinin Yapılması

Tez kapsamında satın alınan Ti-6Al-4V disklerinde yüzey pürüzlülüğü oluşturmak için örnekler 300–425 µm büyüklüğüne sahip Al₂O₃ parçacıkları kullanılarak 4 bar basınç altında 50 saniye kumlanmıştır.

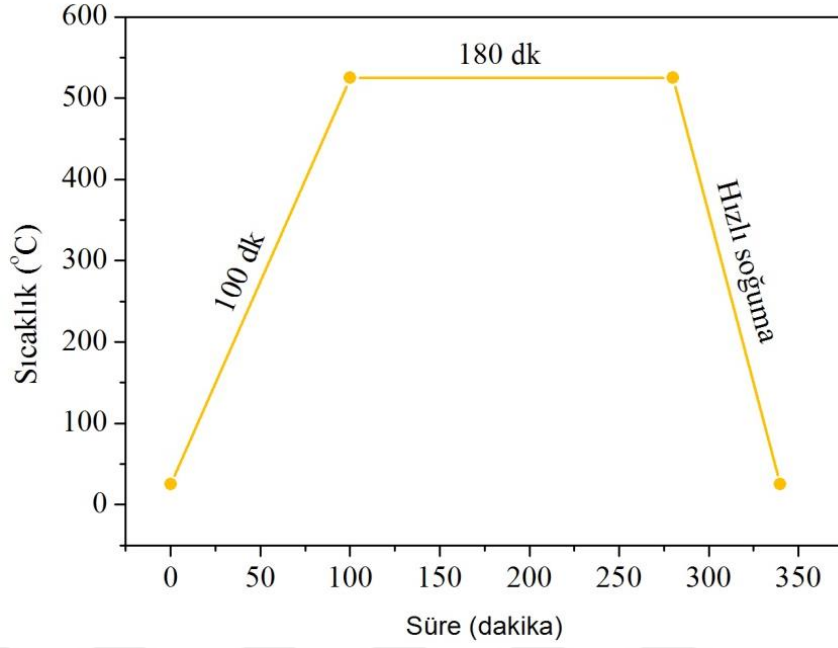
Kaplama yapılacak altlıkların temizliği son derece önemlidir. Altlıkların temiz olmaması filmin yapısal ve optiksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemekte, hatta kaplamanın bozulmasına yol açabilmektedir. Bu sorunlarla karşılaşmamak için yüzeyi pürüzlendirilmiş örnekler oksitleme işleminden önce deterjanla dikkatli bir şekilde

yıkayıp iyice durulandıktan sonra etil alkol ve saf su ile sırasıyla temizlenmiştir. Temizlenen örneklerin yüzeyinde kalan damlacıklar kurutucu ile uçurularak altlıklar üzerinde herhangi bir iz olmadığından emin olunmuştur.

Temizlenen Ti'lu alaşımları oksitleme işlemi, hava ortamında Şekil 23'de gösterilen tüp fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden önce tüp fırının sıcaklık kalibrasyonu yapılmıştır. Kalibrasyon sonrası fırın kontrolcüsünün hedef sıcaklığının 525 °C olmasına karar verilmiştir. Oksitleme işlemi için kullanılan ısı işlem süreci Şekil 24'de verilmiştir.

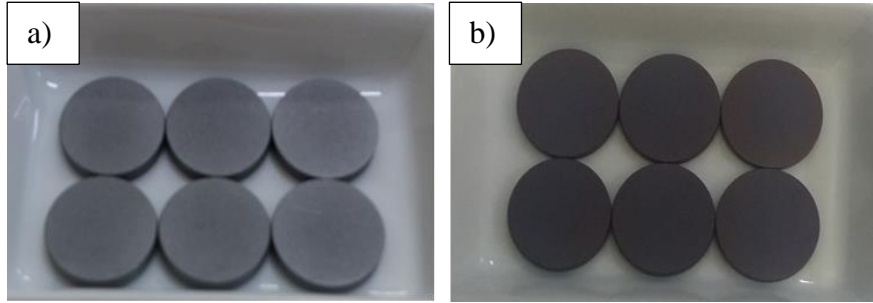


Şekil 23. Oksitleme işlemi için kullanılan Protherm marka tüp fırın.



Şekil 24. Örneklerin oksitlenmesi için kullanılan ısıl süreç.

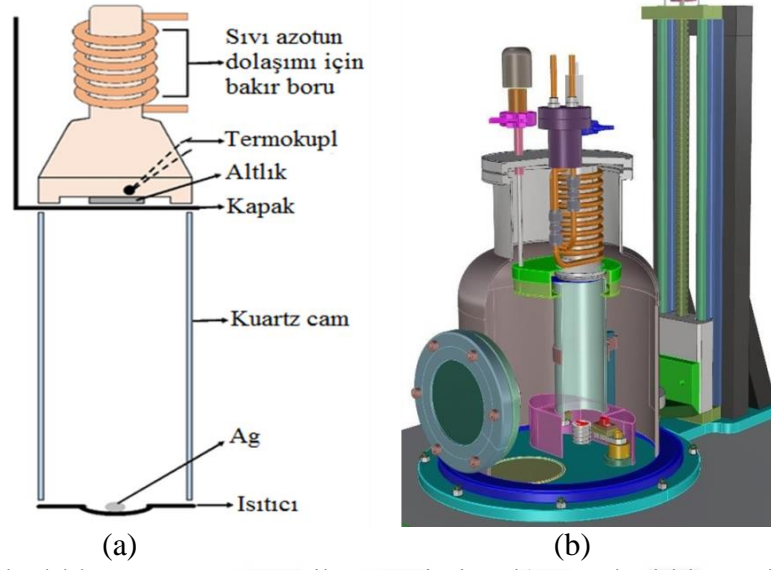
Isıl işlem sürecine göre oda sıcaklığından 525 °C sıcaklığına 100 dakikada çıkılmış ve bu sıcaklıkta 180 dakika beklenmiştir. Bu süre sonunda numuneler fırından çıkarılarak hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Şekil 25’de ısıl işlem öncesi ve sonrası Ti-6Al-4V örnekleri gösterilmiştir.



Şekil 25. Ti-6Al-4V örneklerin ısıl işlem a) öncesi ve b) sonrası görüntüleri.

2.1.2. Soğuk Altılık Tekniğiyle TiO₂ Örneklerin Ag Kaplanması

Bu tez kapsamında soğuk altılıklar üzerinde kısmen kapalı hacimde ısıl buharlaştırma yöntemi ile kaplama yapmak için kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi Şekil 26 a’da detaylı olarak verilmiştir. Şeki 26 b’de ise kullanılan vakum sisteminin ve onun içinde bulunan soğuk altılık aparatının şematik çizimi verilmiştir.



Şekil 26. a) Soğuk altlık aparatının şematik gösterimi ve b) Soğuk altlık üzerinde ince film hazırlamak için tez kapsamında kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi İnce Film Laboratuvarı'nda bulunan fiziksel buhar biriktirme ince film üretme sistemi Şekil 27'de verilmiştir.



Şekil 27. VAKSIS PVD handy/1DLE-LN marka termal buharlaştırma sistemi.

Şekil 27 , (1) kazan indirme/kaldırma mekanizması, (2) sıvı azot giriş ve çıkışı, (3) altlık kapama perdesi, (4) vakum kazanı, (5) gözetleme penceresi, (6) kazan vakum kırma vanası, (7) mekanik pompa başlatma/durdurma, (8) difüzyon pompa başlatma/durdurma, (9) altlık sıcaklık göstergesi, (10) ampermetre, (11) termal güç kontrol PID'si, (12) basınç göstergesi, (13) acil durdurma butonunu göstermektedir.

İlk olarak vakum kazanına buharlaştırılacak malzeme ve altlığın yerleştirilmesi için atmosfer basıncında olan vakum kazanı açılarak altlık perdeleme haznesi yerinden alınmıştır. Altlık kapama perdesi açılarak altlık tutucu da yerinden alınarak daha önce temizlenip oksitlenen Ti örnekleri altlık tutucuya tutucu çeneler yardımıyla tutturulmuştur. Altlık tutucuya örneklerin yerleştirilmesinin ardından altlık tutucu ve perdeleme haznesi aynı şekilde yerlerine monte edilmiştir (Şekil 28).



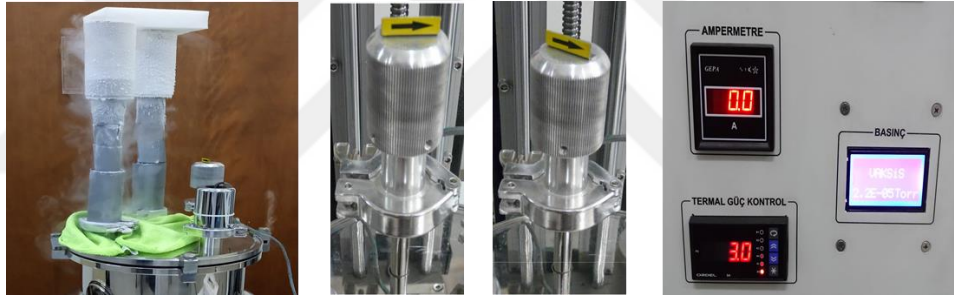
Şekil 28. TiO₂ altlıkların vakum sistemine yerleştirilme aşamaları.

Altlıkların yerleştirilmesinden sonra buharlaştırma kaynağına Ag koymak için Quartz tüpü ve kaynak gömleği yerinden alınmıştır. Buharlaştırma kaynağına takılı Tungsten kayıkçığa 0,06 gram Ag tartılarak konulmuştur. Quartz tüpü ve kaynak gömleği aynı şekilde yerlerine monte edilmiştir (Şekil 29).



Şekil 29. Ag'ün Tungsten kayıkçığa koyulma aşamaları.

Sistemi vakuma alma işlemine geçilerek önce sistemin mekanik pompa ile kaba vakumu alınmış daha sonra difüzyon pompası ile vakum kazan basıncının 1×10^{-5} Torr seviyesine ulaşması sağlanmıştır. Kazan basıncı 1×10^{-5} Torr seviyesine ulaştıktan sonra altlıkların soğutulması için sıvı azot haznesine sıvı azot doldurulmaya başlanmıştır. Hedef sıcaklığa ulaşmaya kadar azot ekleme işlemine devam edilmiştir. Hedef sıcaklığa ulaşıldıktan sonra termal güç kontrol PID'sinden güç değeri yavaş bir şekilde yükseltılarak tungsten kayıkçık üzerinden akım değeri yavaş yavaş artırılmıştır. Belirli bir akım değerinden sonra tungsten kayıkçığın kızarmaya ve yüksek akımla oluşan ısıdan dolayı Ag'ün eriyip buharlaşmaya başladığı görülmüştür. Doymuş buhar ortamı oluştuğundan sonra kaplama işleminin başlaması için altlık kapama perdesi açılmıştır (Şekil 30). Buharlaşan Ag'ün altlıklara biriktirilerek kaplanması 10 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Kaplanan örneklerin düşük sıcaklıktaki vakum kazanından çıkartılması için sistem sıcaklığının oda sıcaklığına yükselmesi beklenmiştir.



Şekil 30. TiO_2 altlıkların soğutulması ve altlık üzerine Ag'ü buharlaştırma aşamaları.

Oda sıcaklığına ulaşan düşük basınçlı vakum kazanı, kazan vakum kırma vanasının yavaş yavaş açılmasıyla atmosfer basıncına getirilmiştir. Atmosfer basıncında olan kazan, kazan indirme/kaldırma mekanizması kullanılarak yukarı doğru açılmıştır. Altlık tutucu dikkatli bir şekilde çıkarılmış ve tutucu çeneler gevşetilerek kaplanan altlıklar altlık tutucudan cımbız yardımı ile alınıp temiz kaplara konulmuştur (Şekil 31).



Şekil 31. Üretilen $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ yapısının sistemden çıkarılma aşamaları.

Tez kapsamında hazırlanmış TiO_2 örnekler, Şekil 27'deki vakum sistemi kullanılarak 100 K, 125 K, 150 K, 175 K, 200 K, 225 K, 250 K, 275 K ve 300 K altlık sıcaklıklarında ve $\sim 6 \times 10^{-6}$ Torr basınç altında Ag kaplanmıştır. Kaplama işleminde tüm örnekler için 0,06 gram Ag tartılarak Tungsten kayıkçığa konulmuş ve Ag'ün 10 dakika süre ile altlıklara kaplanması sağlanmıştır. Buharlaştırma işleminde, tüm örnekler için kayıkçığa aynı güç değeri uygulanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda Ag kaplanan örneklerin yüzey fotoğrafları Şekil 32'de verilmiştir. Altlık sıcaklığı azaldıkça örneklerin yüzeyinin daha parlak olduğu görülmüştür.



Şekil 32. Ag kaplanan Ti-6Al-4V örneklerinin fotoğrafları.

2.2. Hazırlanan Örneklerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Bir düzlemde saçılan dalgaların yapıcı girişim oluşturması olayı kırınım olarak tanımlanır. X-ışınları, dalga boyları yaklaşık 1 \AA mertebesinde olan elektromanyetik dalgalardır. Kristaldeki atomlar arası mesafe, X-ışınlarının dalga boyu mertebesinde olduğundan kristal yapı analizlerinde X-ışını kırınım deseni (XRD) yöntemi kullanılır. XRD tekniği ile çok küçük ve az miktardaki örneklerin bile kristal yapı analizi yapılabilir.

Bu tez çalışmasında hazırlanan örneklerin, kristal yapılarının ve fazlarının tespiti X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu iş için Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Şekil 33'deki Rigaku-SmartLab marka-model XRD cihazı kullanılmış ve ölçümler $30^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında $3^\circ/\text{dakika}$ tarama hızı ile ve $CuK\alpha$ ışınımı ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$) kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 33. Rigaku marka SmartLab X-ışını difraktometresi.

Örneklerin yüzey özelliklerini belirlemek için Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Şekil 34'de gösterilen Jeol JSM 6610 marka-model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.



Şekil 34. JEOL marka JSM-6610 model taramalı elektron mikroskobu.

Kristal yapıda kimyasal bileşim oranları SEM cihazında bulunan Oxford

Instruments Inca X-act marka enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisi (EDS) cihazı ile alan taraması yapılarak tespit edilmiştir.

Hazırlanan örneklerin yüzey pürüzlülükleri, sertlik değerleri, adhezyon ve korozyon özellikleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkez’inde bulunan ölçüm cihazları kullanılarak incelenmiştir. Örneklerin pürüzlülük değerleri Şekil 35’de gösterilen Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd. Leicester, İngiltere) profilometre cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 35. Taylor Hobson marka Surtronic 25 model profilometre cihazı.

Farklı malzemelerin sertlik değerlerinin belirlenmesinde Brinell, H. Mayer Wegelin, Knoop, Rockwell, Shore A ve Vickers sertlik ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır. Bu sertlik ölçüm yöntemlerinin birçoğu, belli bir yük altında farklı şekillerdeki uçların malzeme yüzeyine uygulanmasıyla malzemenin gösterdiği direncin ölçümü esasına dayanmaktadır. Bu yöntemlerden hangisinin seçileceği test edilecek malzemeye bağlıdır. Bu tez kapsamında hazırlanan örnekler için Vickers sertlik ölçüm yöntemi uygun olması nedeniyle kullanılmıştır.

Vickers sertlik ölçme yönteminde baskı elemanı olarak tepe açısı 136° ve taban köşegeni d olan elmas kare piramit kullanılır. Çökme izi romboid şekillidir. F yükü ile malzemeye bastırılan piramit ucun bıraktığı dörtgen izin köşegenleri ölçülerek hesaplanan ortalama köşegen uzunluğu 9 nolu formülde yerine konarak Vickers sertlik değerleri bulunur.

$$VSD = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (9)$$

Vickers sertliği yüke bağlı değildir. lme hatalarını azaltmak ve heterojen yapılarda ortalama değer elde edebilmek için yükü ve dolayısıyla izi bytmek faydalıdır. Ancak köşegen uzunluğu sertliği ölçülen parça veya tabaka kalınlığının en çok üçte ikisi kadar olmalıdır. Vickers yönteminde büyük piramit açısından dolayı az derinliklere rağmen geniş diyagoneller elde edilir. Yüklü numune üzerinde kalma süresi yaklaşık 10 saniyedir. Bu süre sonunda baskı ucu numune üzerinden kaldırılır ve deney bitirilir. Vickers sertlik deneyi çok yumuşak ve çok sert tabakalar için de uygundur. Deneyde yk düşük olduğu için genellikle ince parçalarda ve sadece yüzeyi sert olan özel işlem görmüş malzemelerde tercih edilir.

Tez kapsamında hazırlanan örneklerin sertlik değerleri Vickers sertlik lme yöntemi ile 9,81 Newton'luk yük altında Şekil 36'da gösterilen TMTeck marka HV-1000B model Vickers sertlik cihazında ölçülmüştür. lm sonrasında ortaya çıkan izin ölçümü bilgisayar yazılımı kullanılarak yapılmıştır ve Vickers sertliği bu yazılım üzerinden elde edilmiştir. Numune yüzeyindeki izin en net Şekilde görülebilmesi için gereken yük ve zaman n deneyler yapılarak belirlenmiştir. Her bir numune üzerinden beş sertlik ölçümü yapılarak elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 36. TMTeck marka HV-1000B model Vickers sertlik ölçüm cihazı.

Örneklerin pürüzlülük ve yüzey sertlik değerlerinden elde edilen veriler normal dağılım göstermediğinden non parametrik Kruskal Wallis analizi kullanılarak değerlendirilmiş ve grupların çoklu karşılaştırılmasında Tukey HSD testi kullanılmıştır. Tukey HSD testleri gruplararası farkın olduğu durumda, farklılığın hangi gruptan kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Elde edilen veriler, SPSS 21 (SPSS V21.0; SPSS Inc., Chicago, IL., Amerika) programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Bütün analizlerde istatistiksel önem düzeyi (p) 0,05 olarak alınmıştır. $p < 0,05$ istatistiksel olarak önemlilik için yeterli olarak kabul edilmiştir.

Bu tezde, Ag tabakasının temel katman Ti-6Al-4V alaşımına adhezyonu Scratch testi Şekil 37’de gösterilen CSM Scratch Tester marka-model adhezyon ölçüm cihazı ile elmas uç (Rockwell-C, 200 mikrometre yarıçaplı) kullanılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 37. CSM marka Scratch Tester model adhezyon ölçüm cihazı.

Korozyon, metal ve alaşımlarının çevreleriyle kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeleri sonucunda bozulmasıdır. Örnek yüzeylerinin korozyon özellikleri Şekil 38’de gösterilen AMETEK PAR Versa STAT3 marka-model potansiyostat cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu ölçümler; Ag/AgCl referans elektrot (RE), karşıt elektrot (CE) olarak platin tel, çalışma elektrotu (WE) olarak platin tel ve WE deney numunesi kullanılarak üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Örnek açık devre potansiyeline eriştikten sonra -1000/950 mV potansiyel aralığı içinde 1 mV/s’lik tarama hızında potansiyodinamik olarak polarize edilmiştir. Hazırlanan Ag kaplı Ti örneklerin

aşınma testleri Al_2O_3 karşı malzeme ile numunenin uzun aksı boyunca 2 Hz frekansta 50 N kuvvet uygulanarak 10000, 30000 ve 50000 çevrimlerinde incelenmiştir.



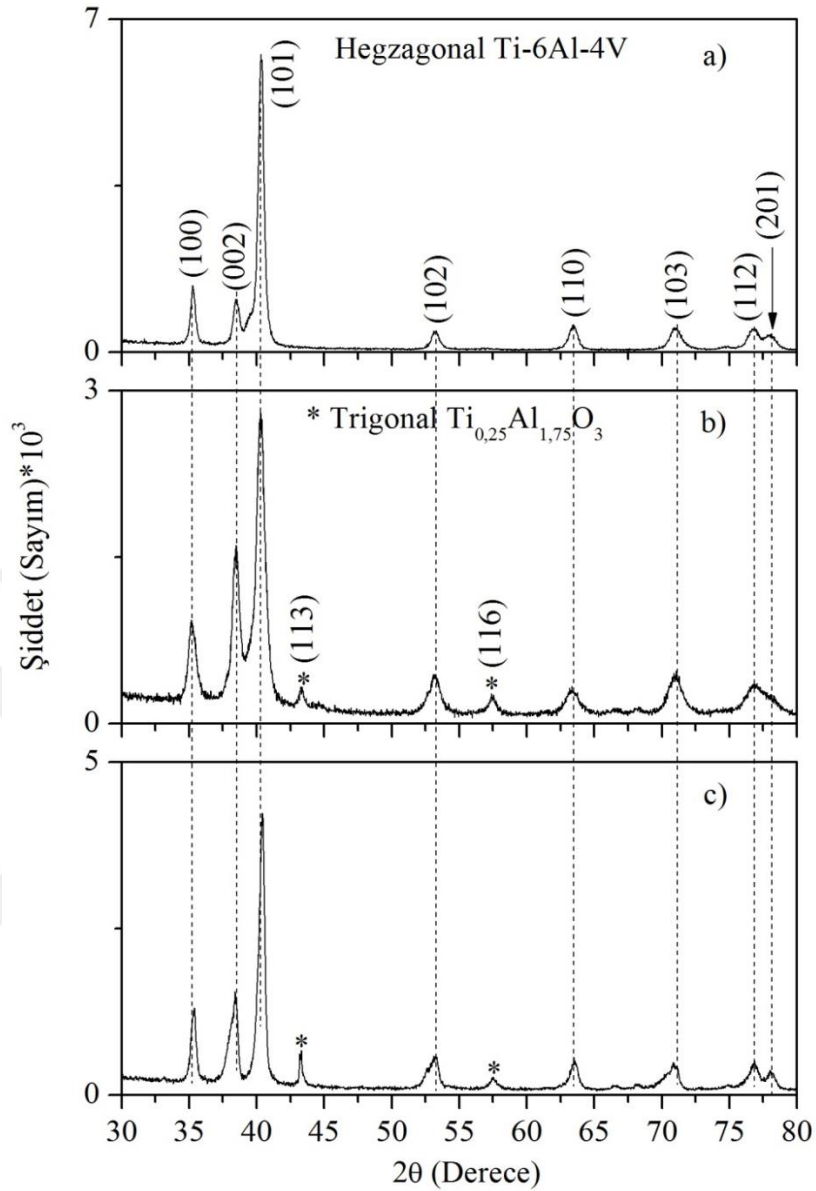
Şekil 38. AMETEK marka PAR Versa STAT3 model potansiyostat cihazı.

3. BULGULAR

3.1. Örneklerin Ag Kaplama Öncesi Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

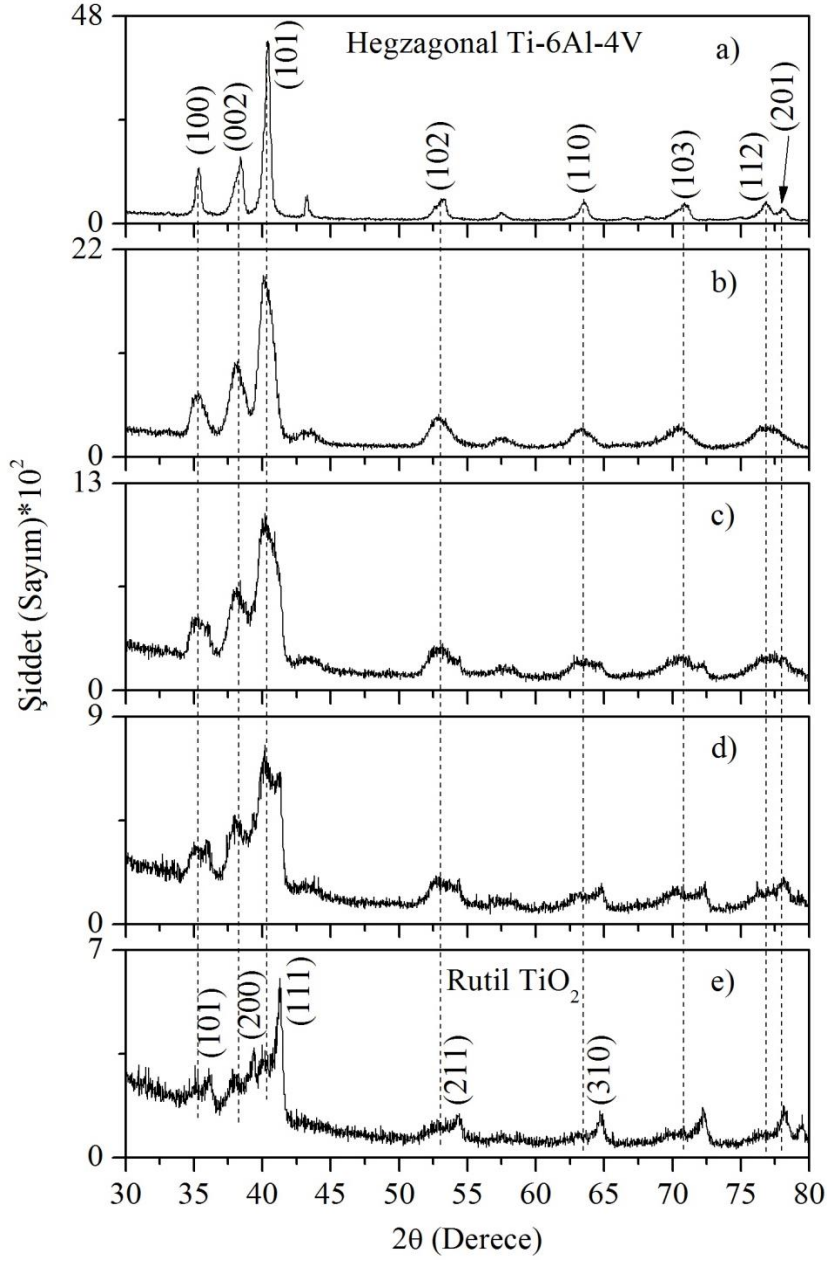
3.1.1. Ag Kaplama Öncesi Örneklerin XRD Analiz Sonuçları

Şekil 39'da işlem görmemiş (kontrol) Ti-6Al-4V, yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve yüzeyi oksitlenen örneklerin X-ışını kırınım desenlerini gösterilmiştir. Tüm Ti-6Al-4V örnekleri için kristal yapının hegzagonal olduğu (PDF Card No.: 04-002-8708) ve en şiddetli pikin (101) düzlemine ait olduğu belirlenmiştir. Diğer düşük şiddetli piklerin (100), (002), (102), (110), (103), (112) ve (201) düzlemlerine ait olduğu tespit edilmiştir. Yüzeyi pürüzlü hale getirilen örneklerde yaklaşık olarak $43,3^\circ$ ve $57,4^\circ$ (*) civarlarında yeni piklerin oluştuğu görülmüştür.



Şekil 39. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerin X-ışını kırınım desenleri.

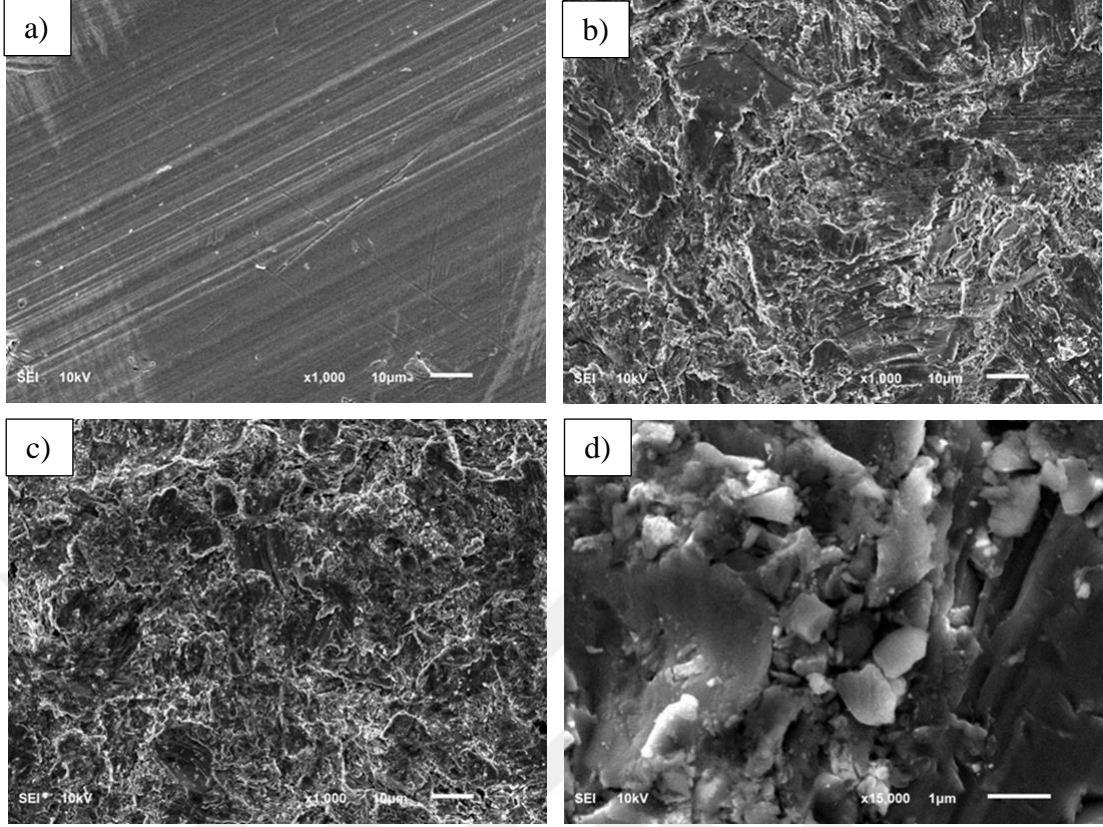
Isıl işlem sonrasında oluştuğu düşünülen Ti-O bileşenlerinin daha ayrıntılı belirlenmesi için farklı X-ışını düşme açılarında (0,1°; 0,3°; 0,5°; 1°; 5°) ölçümler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 40'da verilmiştir. 5° ile ölçülen örnekte baskın olarak hegzagonal Ti-6Al-4V fazı görülürken X-ışını düşme açısı küçüldükçe yüzeyde oluşan Ti-O fazına ait piklerin oluştuğu belirlenmiştir. Yapılan incelemelere göre bu oksit piklerinin rutil TiO₂ (PDF Card No.: 00-001-1292) pikleri ile iyi örtüştüğü tespit edilmiştir. Buna göre yüzeyde (111) tercihli yönelimine sahip rutil TiO₂ fazının oluştuğu söylenebilir. Bu faza ait diğer pikler (101), (200), (211) ve (310) olarak indislenmiştir.



Şekil 40. Yüzei oksitlenen Ti-6Al-4V örneğın farklı X-ışını düşme açılarında ölçülen X-ışını kırınım desenleri: a) 5°, b) 1°, c) 0,5°, d) 0,3° ve e) 0,1°.

3.1.2. Ag Kaplama Öncesi Örneklerin SEM Analizi Sonuçları

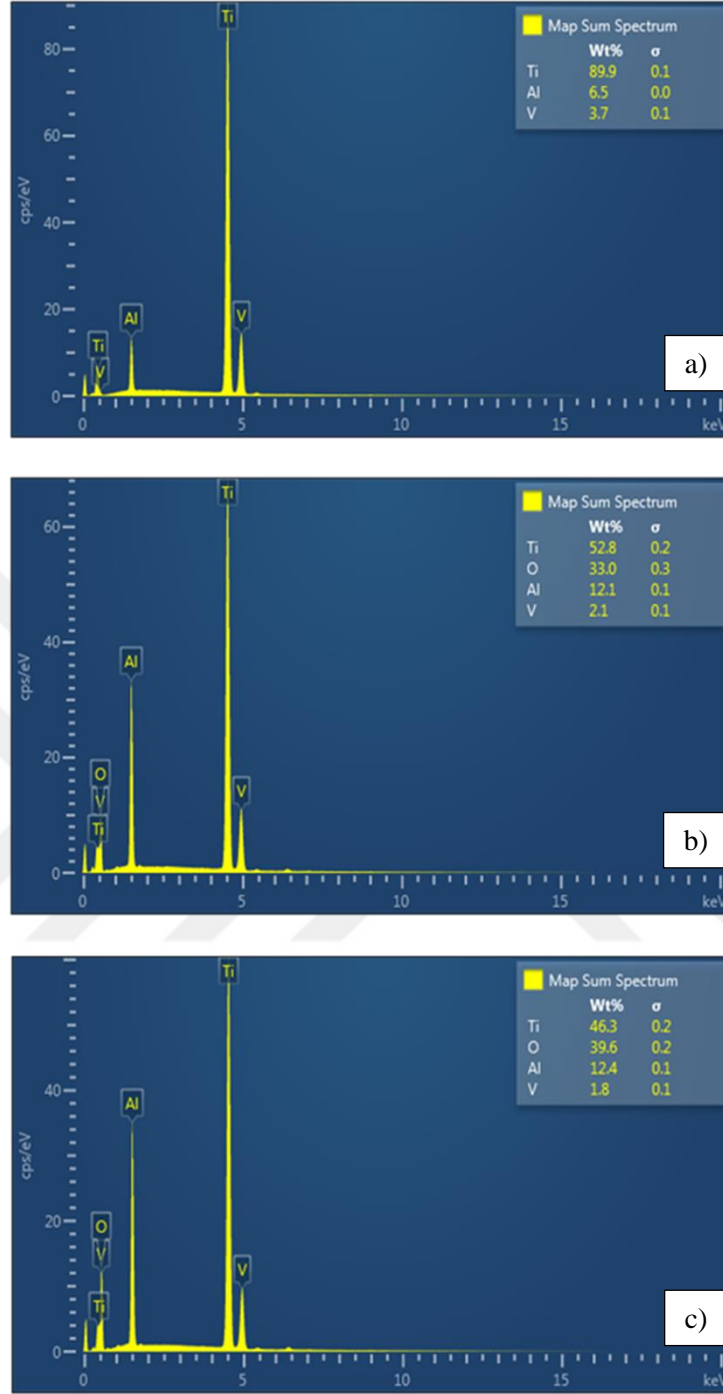
Örneklerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için SEM ile görüntüleri alınmıştır. Şekil 41 kontrol Ti-6Al-4V, yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve yüzeyi oksitlenen örneklerin SEM görüntülerini göstermektedir. Bu şekilden işleme tabi tutulmamış örneğın düzgün bir çizgisel yüzeye diğerlerinin ise pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu net olarak görülmektedir. Bununla birlikte yüzeyi pürüzlü hale getirilen örnek ile yüzeyi oksitlenen örneğın yüzey özelliklerinde önemli bir değışim olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 41. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen, c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerin ve d) 15000 büyütme için yüzeyi oksitlenen örneğin SEM görüntüleri.

3.1.3. Ag Kaplama Öncesi Örneklerin EDS Analizi Sonuçları

Örneklerin bileşim oranı EDS ile incelenmiş, elde edilen spektrumlar Şekil 42’de verilmiştir. Bu spektrum verilerinden kontrol örneğinin, ağırlıkça (wt%) beklenen sitokimiyetik oranı (% 90 Ti, % 6 Al, %4 V) yaklaşık olarak sağladığı tespit edilmiştir. Yüzeyi pürüzlü hale getirilen örneğin yapısına fazladan % 33,0 oranında oksijen girdiği görülmüştür. Bu sonucun XRD ölçümleri ile uyumlu olduğu belirlenmiş ve mekanik pürüzlendirme sürecinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Oksitleme sonrası yapıdaki oksijen miktarının % 39,6’ya yükseldiği saptanmıştır.



Şekil 42. a) Kontrol, b) yüzeyi pürüzlü hale getirilen ve c) yüzeyi oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerinin EDS sonuçları.

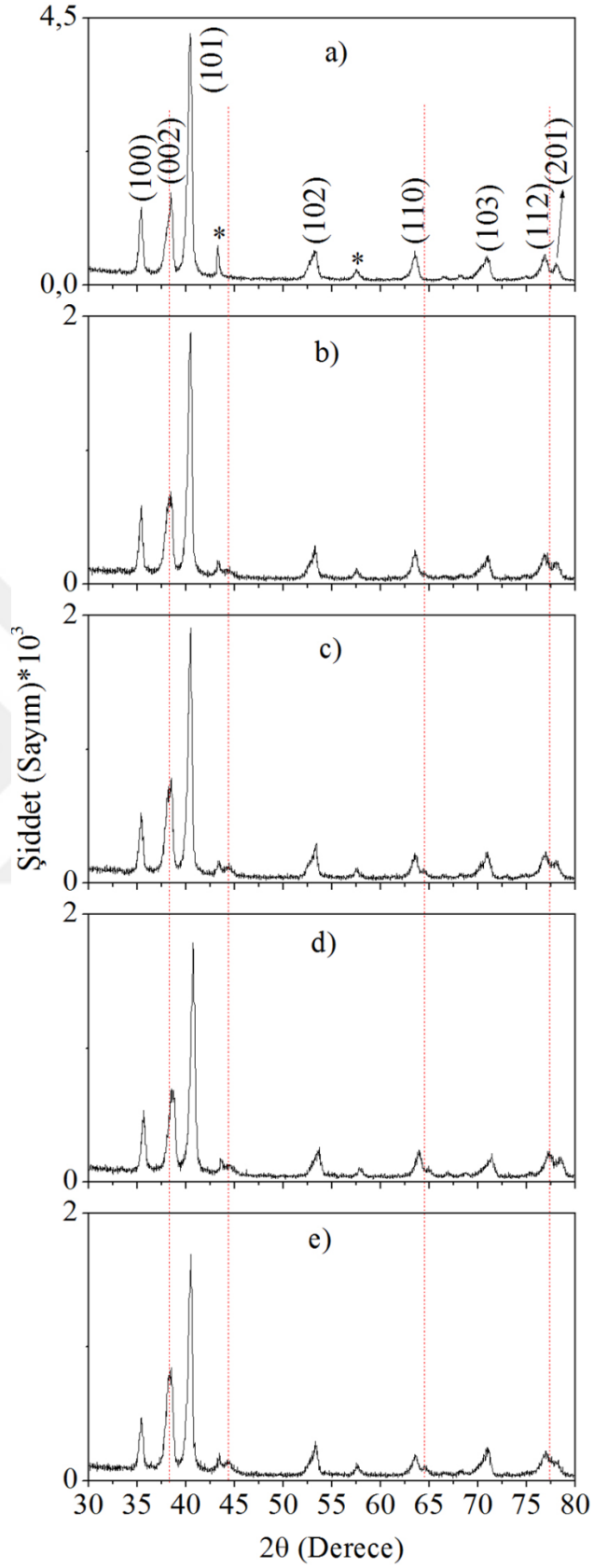
3.2. Örneklerin Ag Kaplama Sonrası Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

3.2.1. Ag Kaplama Sonrası Örneklerin XRD Analiz Sonuçları

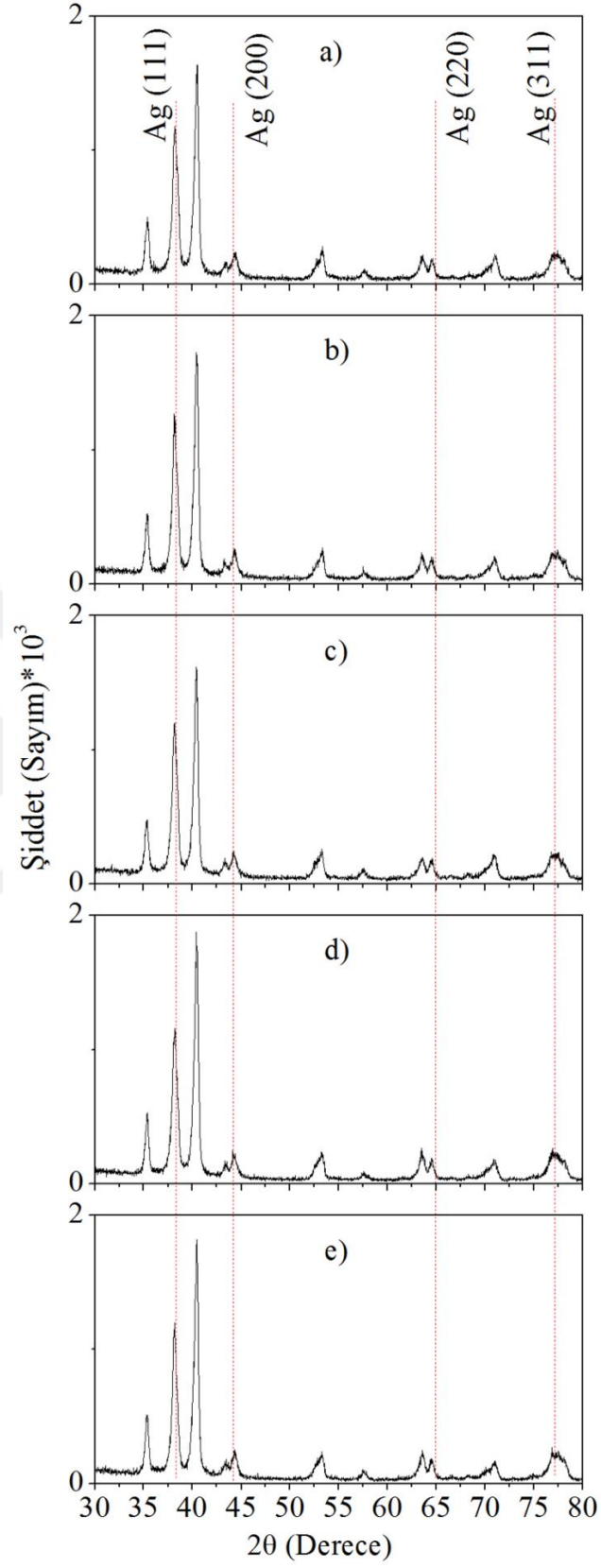
Şekil 43 ve Şekil 44'de, Ag kaplanmamış TiO₂ örneğinin ve farklı sıcaklıklarda Ag kaplanan TiO₂ örneklerinin X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. Şekil 43 a) daha

önce Şekil 39 c)'de verilen yüzeyi pürüzlü hale getirildikten sonra oksitlenen Ti-6Al-4V örneklerin X-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Şekil 39'da da açıklandığı gibi Ti-6Al-4V örnekleri (101), (100), (002), (102), (110), (103), (112) ve (201) piklerinin oluştuğu hegzagonal faza sahiptir. Ayrıca bu piklere ek olarak kumlama sonrası $43,3^\circ$ ve $57,4^\circ$ (*) civarlarında oluşan ve trigonal $Ti_{0.25}Al_{1.75}O_3$ veya trigonal Al_2O_3 fazlarına ait olduğu düşünülen düşük şiddetli pikler bulunmaktadır. Bu şekiller üzerinde gösterilen kırmızı kesikli çizgiler kübik Ag fazının (rutil faz) pik konumlarını göstermektedir. Bu pikler $38,12^\circ$; $44,28^\circ$; $64,43^\circ$ ve $77,47^\circ$ açılarında bulunan sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinden gelen yansımalara aittir (PDF Card No.: 00-004-0783).



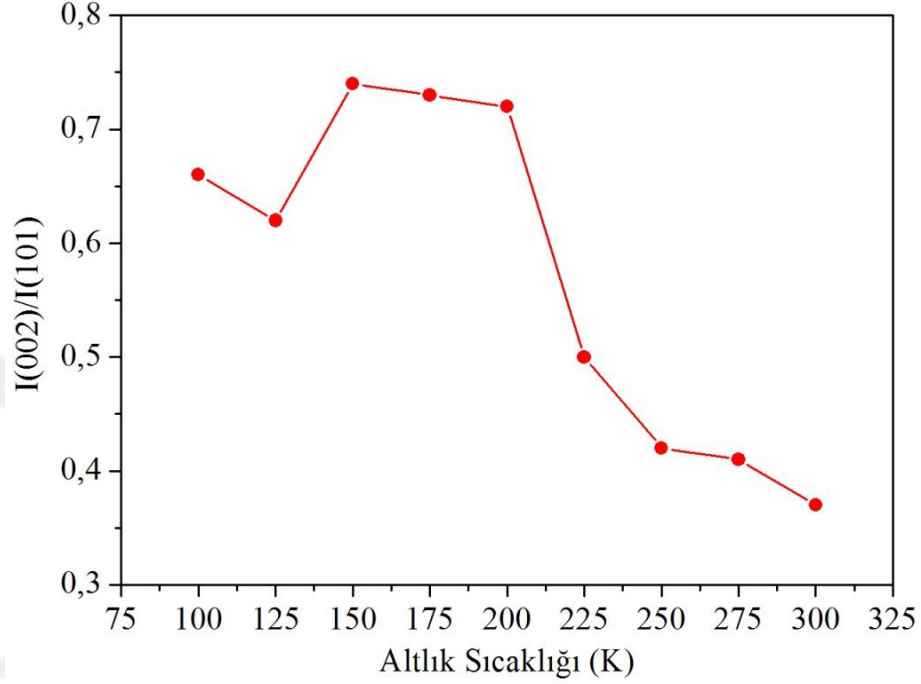


Şekil 43. a) Ag kaplanmamış ve b) 300 K, c) 275 K, d) 250 K, e) 225 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin X-ışını kırınım desenleri.



Şekil 44. a) 200 K, b) 175 K, c) 150 K, d) 125 K ve e) 100 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin X-ışını kırınım desenleri.

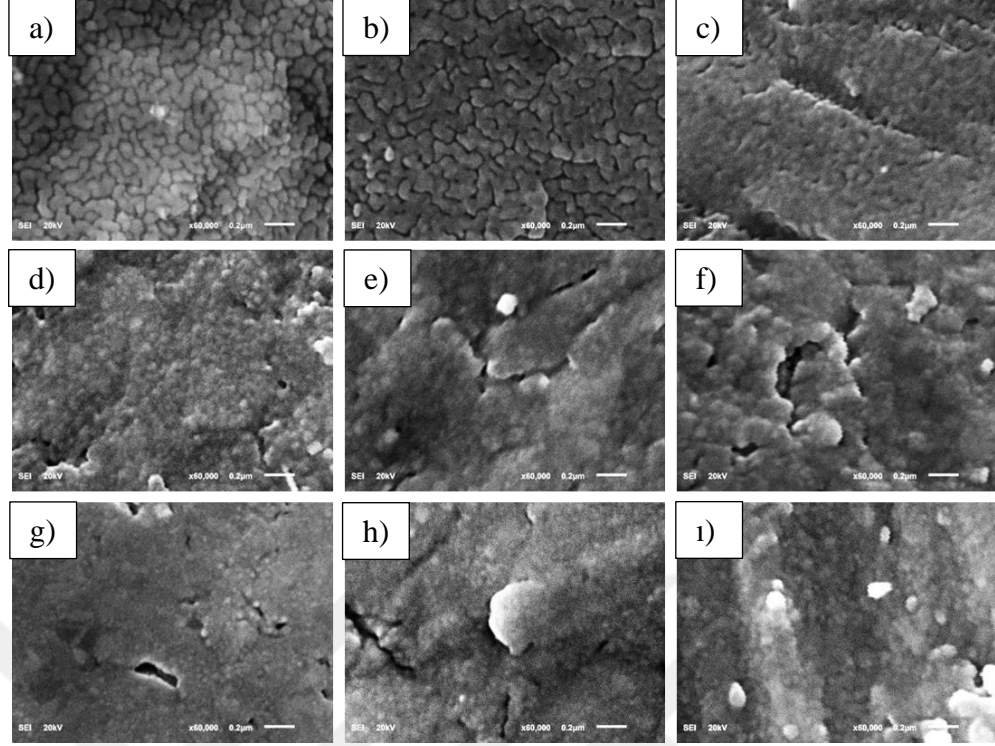
Örneklerin XRD desenlerinden $I_{(002)}/I_{(101)}$ şiddet oranları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 45’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre özellikle 200 K altlık sıcaklığından sonra Ti-6Al-4V yapısının (002) pikinin şiddetinin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir.



Şekil 45. Ag kaplanan örneklerin $I(002)/I(101)$ şiddet oranlarının altlık sıcaklığına göre değişimi.

3.2.2. Ag Kaplama Sonrası Örneklerin SEM Analizi Sonuçları

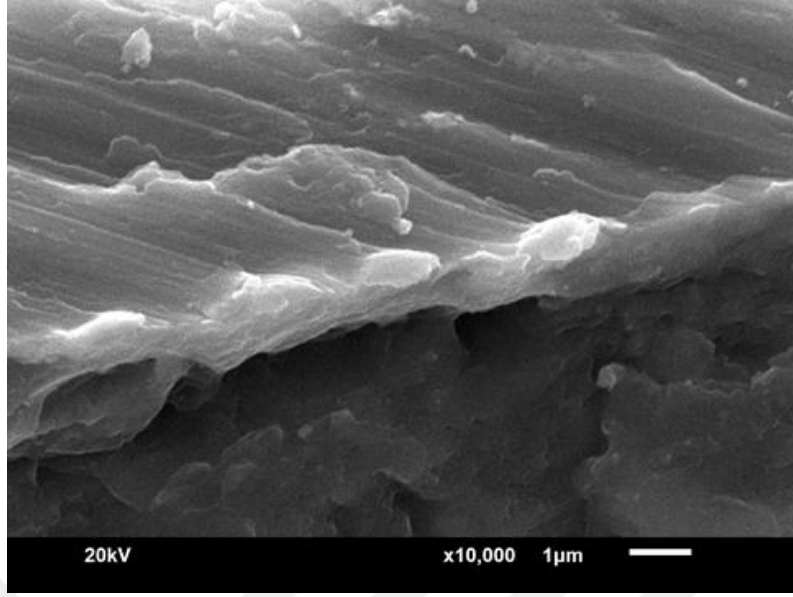
Şekil 46 gümüş kaplanan örneklerin SEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerden altlık sıcaklığının gümüş tabakasının yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkilediği açıkça görülmektedir. 300 K altlık sıcaklığında hazırlanan Ag katmanının taneleri ve tane sınırları net olarak belirlenebilmektedir. Fakat altlık sıcaklığı azaldıkça tane sınırları azalmakta ve daha sıkı bir yüzey yapısı oluşmaktadır.



Şekil 46. a) 300 K, b) 275 K, c) 250 K, d) 225 K, e) 200 K, f) 175 K, g) 150 K, h) 125K ve i)100 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin SEM görüntüleri.

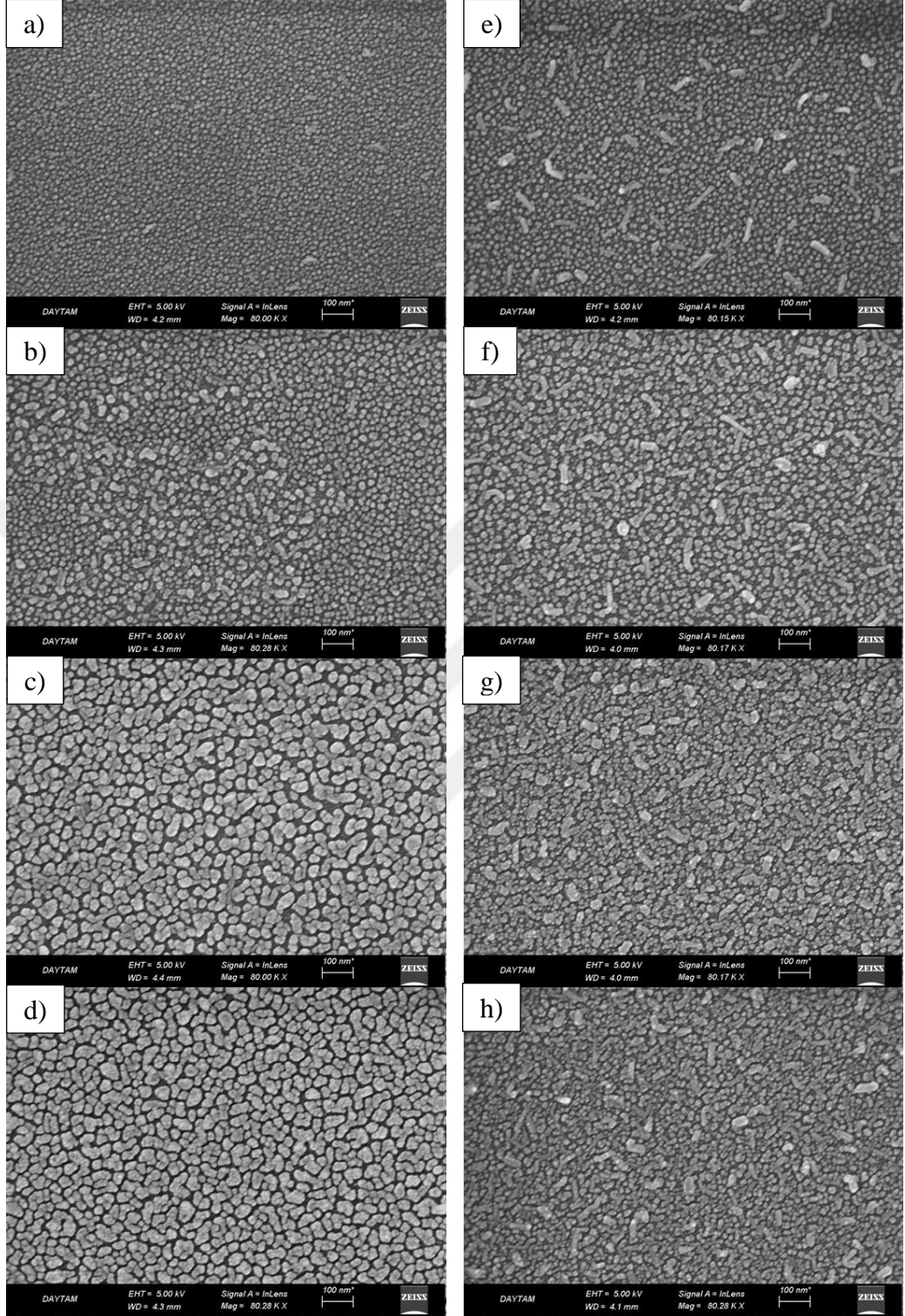
225 K altlık sıcaklığından sonra yüksek altlık sıcaklıklarındaki uzun ve iri tane yapısı küresel ve küçük tane yapısına dönüşmektedir. 150 K altlık sıcaklığından sonra ise bu küresel tanelerin boyutu yaklaşık 10-25 nm civarına azalmaktadır. Bu sonucun XRD verileri açıklanırken bahsedildiği gibi farklı altlık sıcaklıklarında farklı kritik boyutlu parçacıkların soliton hareketliliğine neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

TiO₂-Ag örneklerin kalınlıkları, 60° açı ile alınan kesit SEM görüntülerinden belirlenmiştir. Ag tabakasının kalınlığı 200 K'den daha yüksek sıcaklıklarda 250 nm civarında iken 200 K ve daha düşük sıcaklıklarda 500 nm civarında ölçülmüştür. Şekil 47'de 100 K sıcaklığında Ag kaplanmış örneğin 60° açı ile alınan kesit SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 47. 100 K altlık sıcaklığında Ag kaplanmış örneğin 60° açı ile alınan kesit SEM görüntüsü.

200 K ve 300 K altlık sıcaklıklarında soliton hareketlilik sürecinin takibi için farklı sürelerde altlık yüzeyine biriktirilmiş Ag katmanlarının yüzeysel morfolojileri incelendi. Deneyde kullanılan cam altlıkların yüzeyleri her sıcaklık için dörder örnek ele alınarak 5s, 10s, 15s ve 20s süre ile Ag kaplandı. Büyütülen Ag ince film örneklerinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri Şekil 48’de verilmiştir.



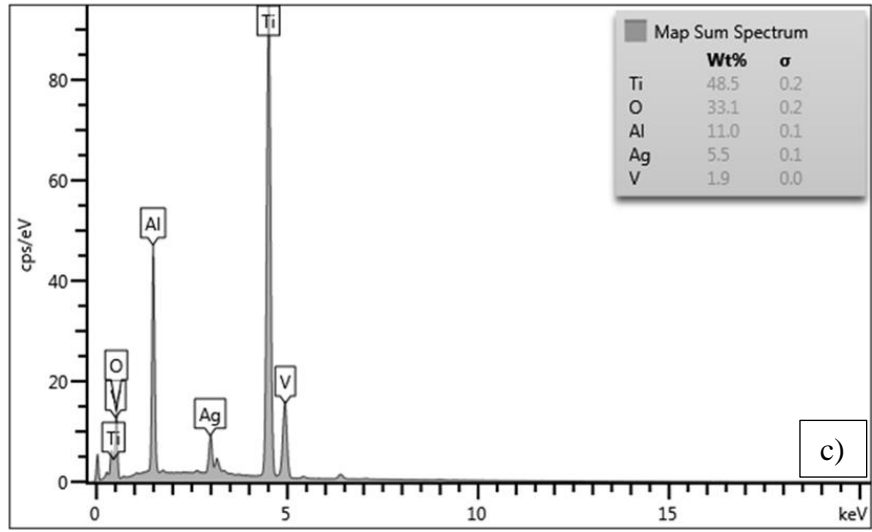
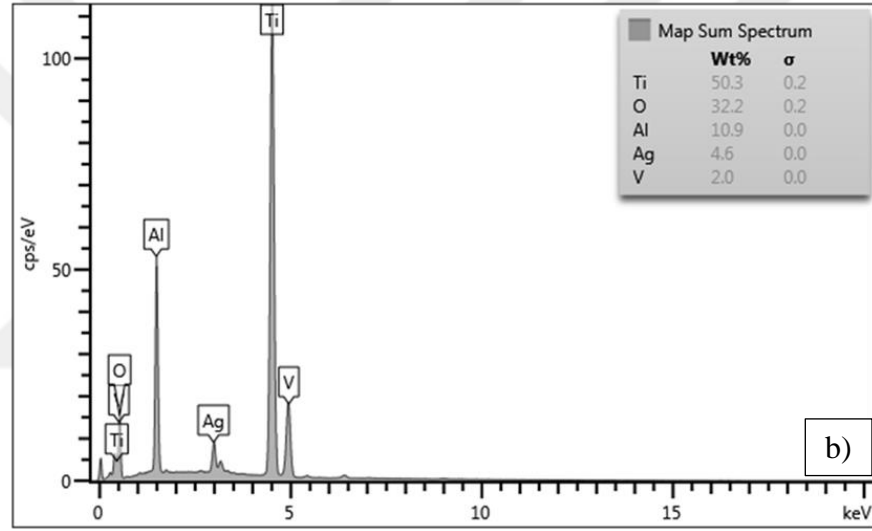
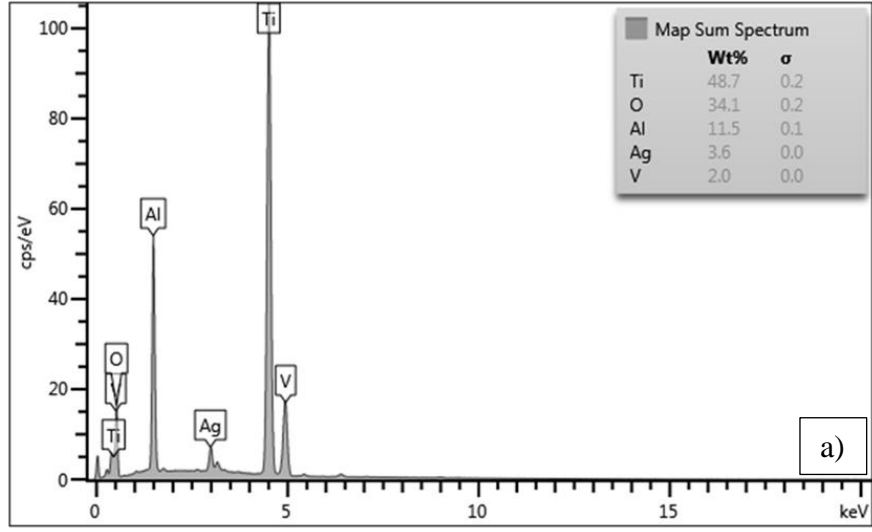
Şekil 48. a) 300 K-5 s, b) 300 K-10 s, c) 300 K-15 s, d) 300 K-20 s, e) 200 K-5s, f) 200 K-10 s, g) 200 K-15 s, h) 200 K-20 s zaman ve sıcaklıklarında Ag kaplanmış cam altlıkların FESEM görüntüleri.

Şekil 44, 300 K ve 200 K altlık sıcaklıklarında altlığa açılan pencerenin farklı zaman dilimlerinde açık tutulması durumunda altlık yüzeyinde biriken eşit boyutlu

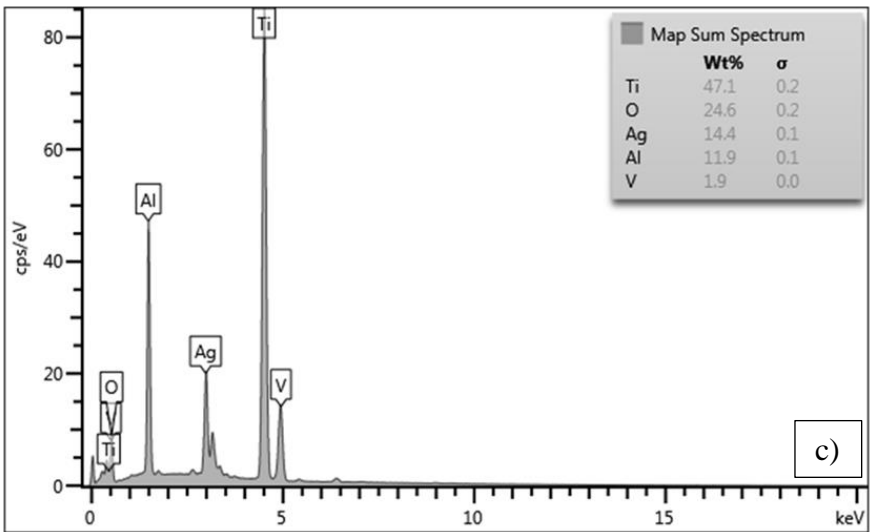
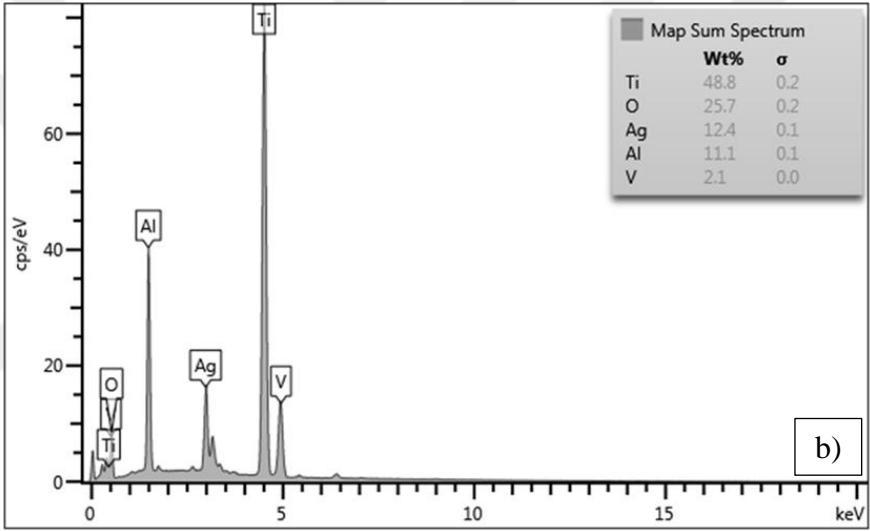
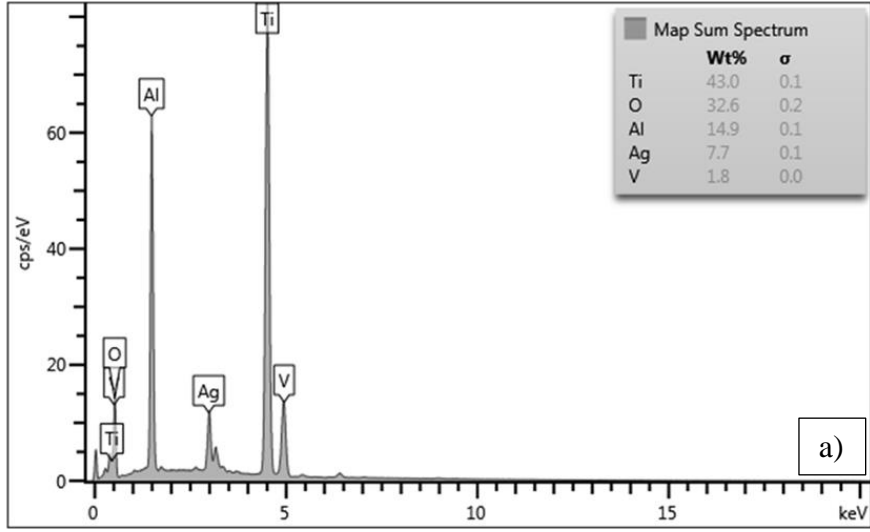
taneleri göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 200 K'de üretilen filmlerin altlık yüzeyi zaman ilerledikçe eşit boyutlu tanelerle kaplanmaktadır. Yani film oluşumu altlık yüzeyinde biriken eşit boyutlu tanelerin yoğunluğundaki artışlarla gerçekleşmektedir. Diğer yandan 300 K'de üretilen filmlerin yani klasik termal buharlaştırma yönteminde filmlerin oluşumu ağırlıklı olarak altlık yüzeyinde bulunan çok sayıda farklı boyutlu adacıkların büyüyerek kaynaşmasından elde edildiği görülmektedir.

3.2.3. Ag Kaplama Sonrası Örneklerin EDS Analizi Sonuçları

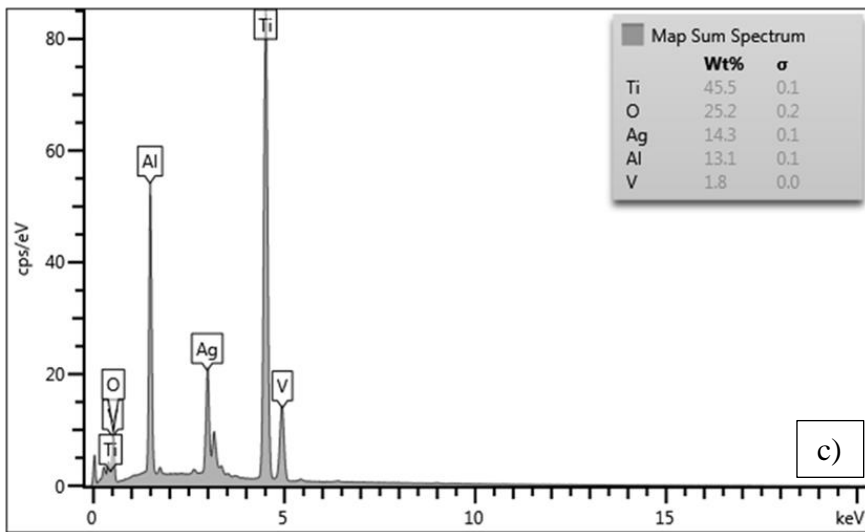
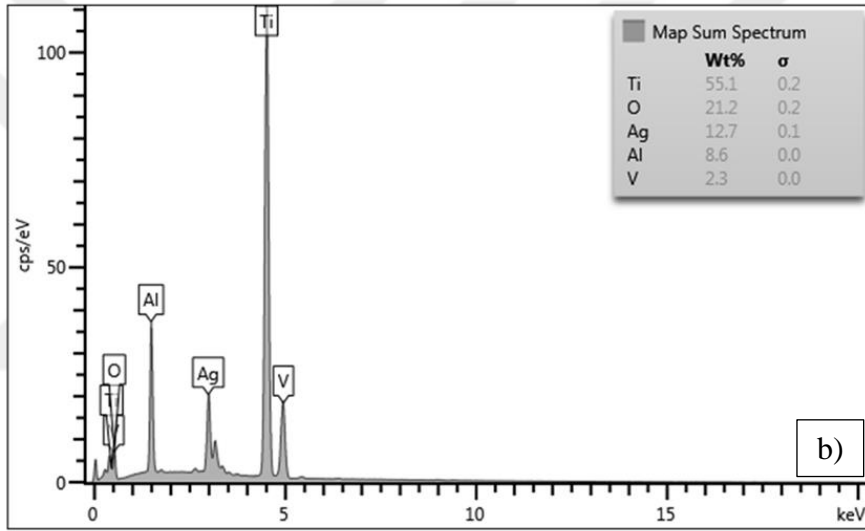
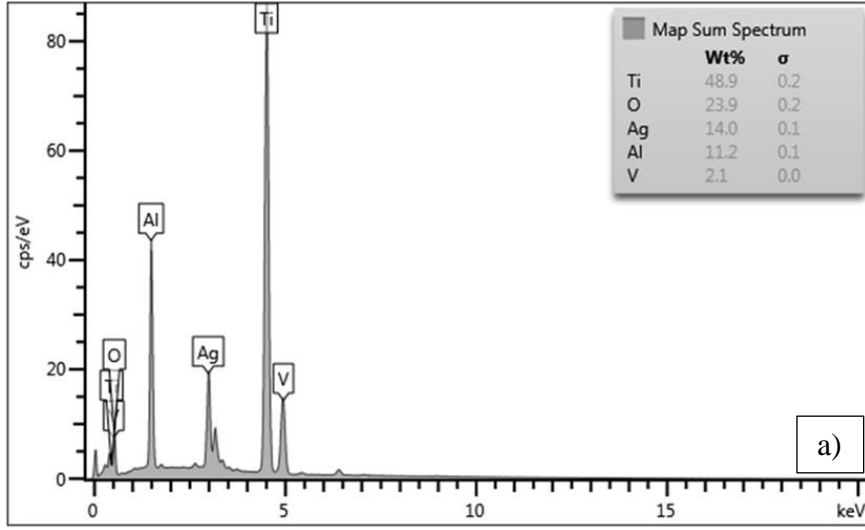
Ag kaplanan örneklerin EDS ölçümleri yapılmış, sonuçları Şekil 49, Şekil 50 ve Şekil 51'de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde altlık sıcaklığı azaldıkça örneklerdeki Ag miktarının arttığı ve 200 K altlık sıcaklığından sonra yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. Bu sonucun düşük altlık sıcaklıklarında kaplanan Ag katmanının daha sıkı tane yapısına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 49. a) 300 K, b) 275 K ve c) 250 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin ağırlık (%Wt) olarak EDS sonuçları.

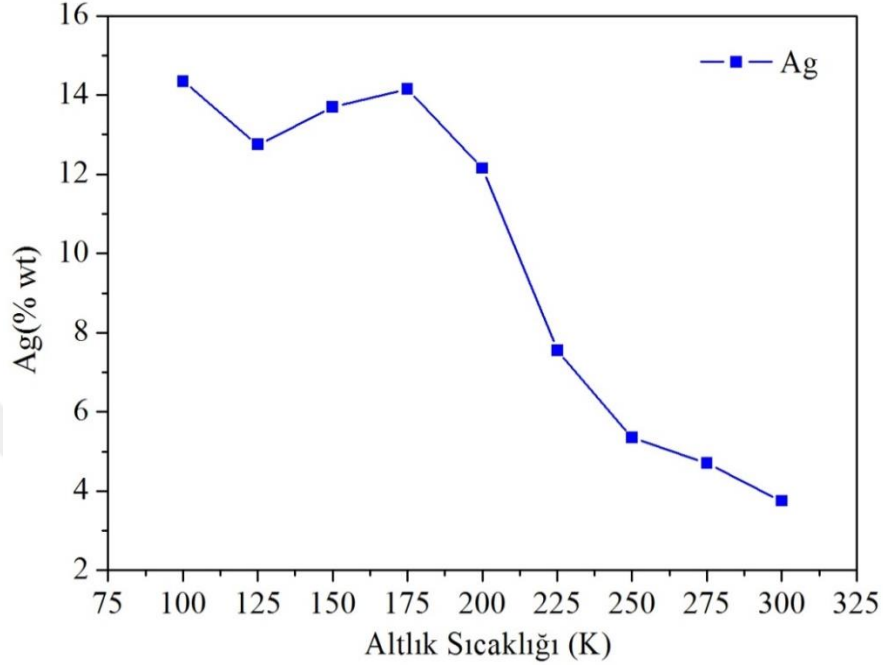


Şekil 50. a) 225 K, b) 200 K ve c) 175 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin ağırlık (%Wt) olarak EDS sonuçları.



Şekil 51. a)150 K, b)125 K ve c)100 K sıcaklıklarında Ag kaplanmış örneklerin ağırlık (%Wt) olarak EDS sonuçları.

Örneklerdeki Ag miktarının altlık sıcaklığına göre değişimi incelenmiş ve Şekil 52’de verilmiştir. Ag miktarının altlık sıcaklığına göre benzer davranış sergilediği belirlenmiştir.



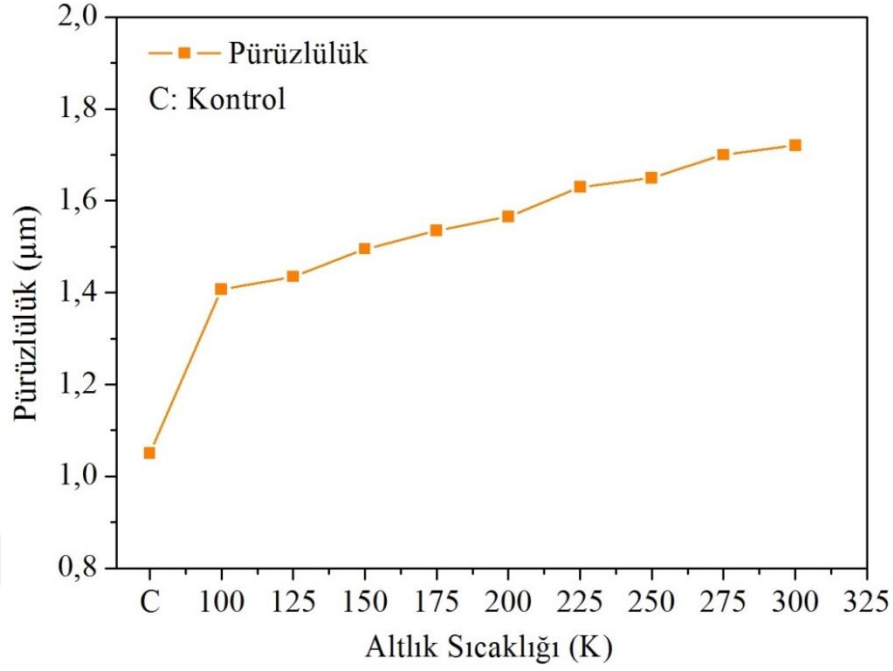
Şekil 52. Örneklerdeki Ag miktarının altlık sıcaklığına göre değişimi.

3.2.4. Ag Kaplama Sonrası Örneklerin Pürüzlülük Sonuçları

Ag kaplama sonrası örneklerden elde edilen pürüzlülük sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesinde non-parametrik (Kruskal Wallis) test kullanılmıştır. Örneklerin ortalama pürüzlülük değerlerinin grafiksel gösterimi Şekil 53’de verilmiştir. Şekil 53’de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça örneklerin pürüzlülük değerleri artmaktadır. Gruplar arası çoklu karşılaştırmalar Tukey HSD testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Yapılan Tukey-HSD çoklu karşılaştırma testi sonucunda;

- 100 K, 125 K sıcaklıklarda elde edilen pürüzlülük değerleri arasındaki farkların,
- 150 K, 175 K sıcaklıklarda elde edilen pürüzlülük değerleri arasındaki farkların,
- 175 K, 200 K sıcaklıklarda elde edilen pürüzlülük değerleri arasındaki farkların,
- 225 K, 250 K sıcaklıklardaki pürüzlülük değerleri arasındaki farkların ve
- 275 K, 300 K sıcaklıklardaki pürüzlülük değerleri arasındaki farkların anlamlı olmadığı ($p > 0,05$), bu grupların diğer gruplardan ve kontrol grubundaki örneklerden

farkının ise anlamlı ($p < 0,05$) olduğu istatistiksel olarak saptanmıştır.

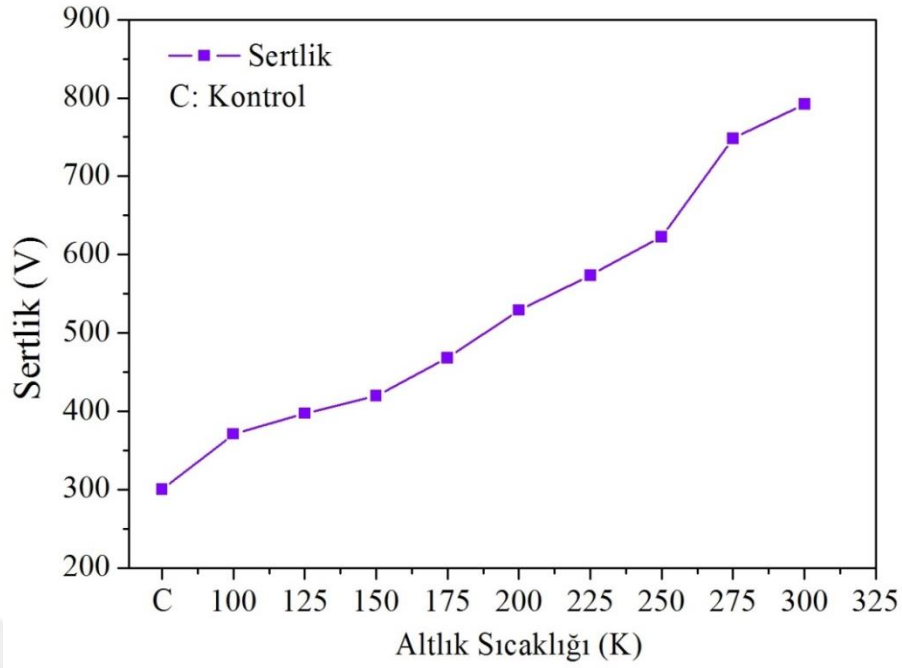


Şekil 53. Yüzey pürüzlülük değerleri.

3.2.5. Ag Kaplama Sonrası Örneklerin Sertlik Sonuçları

Ag kaplama sonrası örneklerden elde edilen sertlik sonuçlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesinde non-parametrik (Kruskal Wallis) test kullanılmıştır. Gruplar arası çoklu karşılaştırmalar Tukey HSD testi ile yapılmıştır.

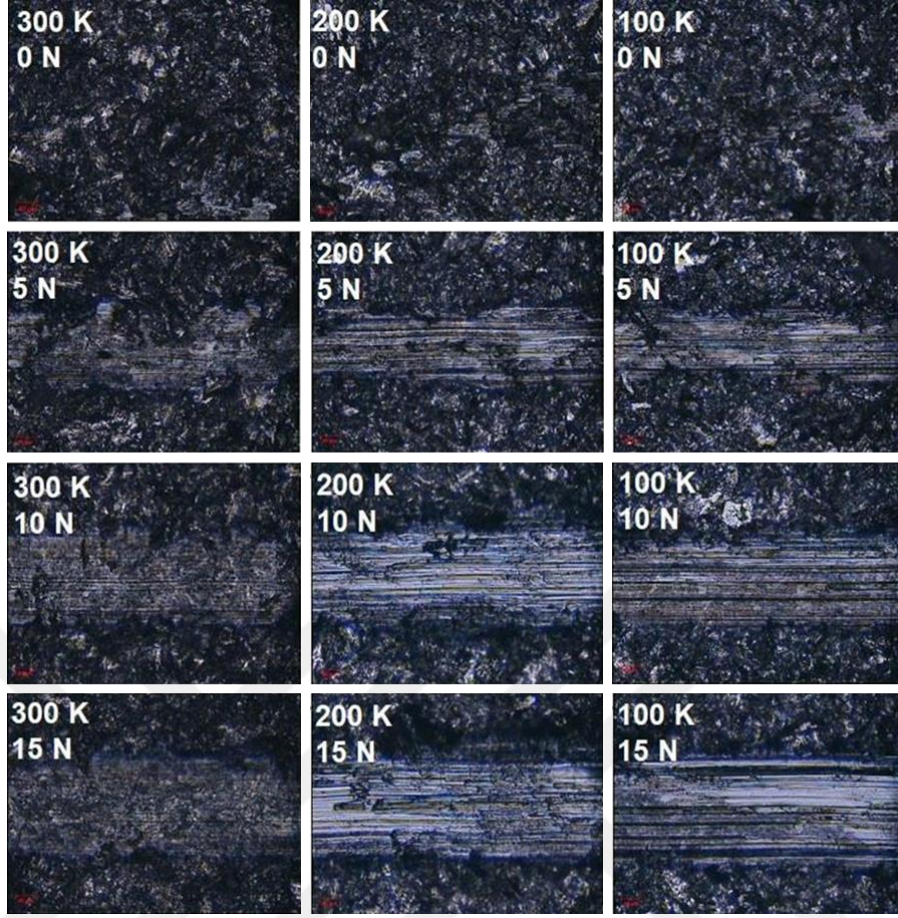
Tukey-HSD çoklu karşılaştırma testi sonucunda; 100 K ile 125 K, 125 ile 150 K, sıcaklıklarda hazırlanan örneklerde elde edilen değerler arasındaki farkların anlamlı olmadığı ($p > 0,05$), bunların birbirlerinden, diğer gruplardan (175 K, 200 K, 225 K, 250 K, 275 K, 300 K) ve kontrol grubundaki örneklerden farklarının ise anlamlı ($p < 0,05$) olduğu istatistiksel olarak saptanmıştır. Şekil 54’de farklı altlık sıcaklıklarında hazırlanan örneklerin sertlik değerleri verilmiştir. Görüldüğü üzere, sıcaklık değerleri düştükçe sertlik azalmaktadır.



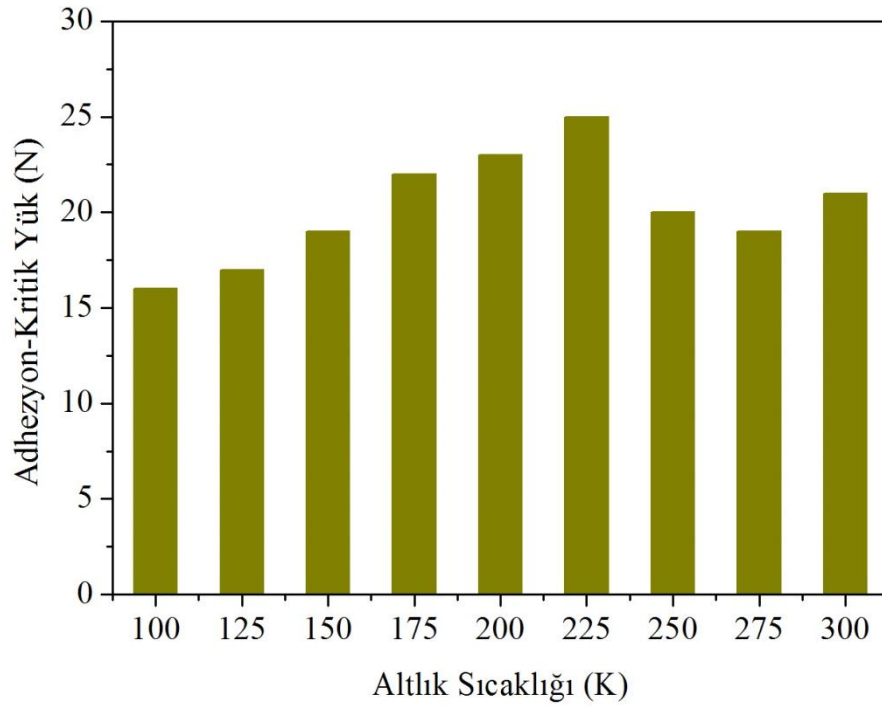
Şekil 54. Sertlik değerlerinin grafiksel gösterimi.

3.2.6. Ag Kaplama Sonrası Örneklerin Adhezyon Testi Sonuçları

Örneklerin adhezyon testinden elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 55’de ve ortalama adhezyon değerleri Şekil 56’da verilmiştir. Şekil 55’den anlaşıldığı gibi bütün örneklerde adeziv tarzda ayrılma saptanmıştır. Şekil 56’ya göre en yüksek adhezyon değerinin 225 K’de üretilen örnekte olduğu ve 225 K’den sonra adhezyon değerinin azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 55. Adhezyon testi sonuçları.



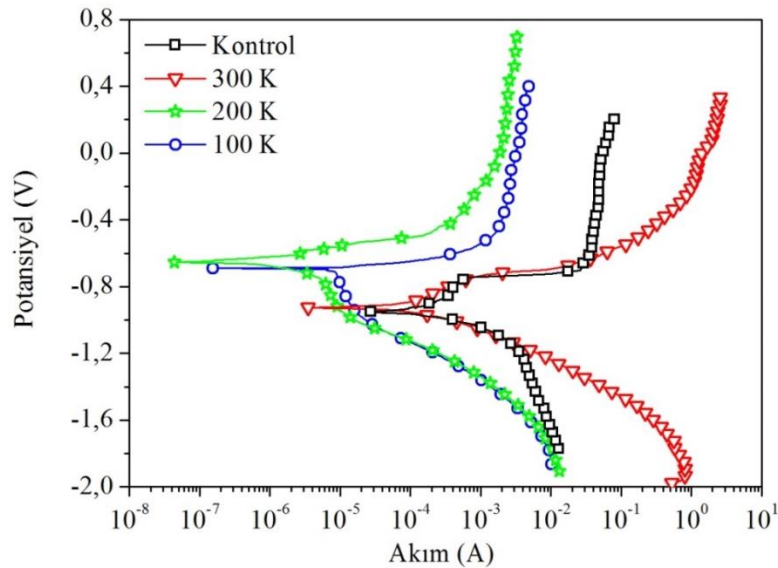
Şekil 56. Adhezyon testi sonuçlarının grafiksel gösterimi.

3.2.7. Ag Kaplama Sonrası Örneklerin Korozyon Testi Sonuçları

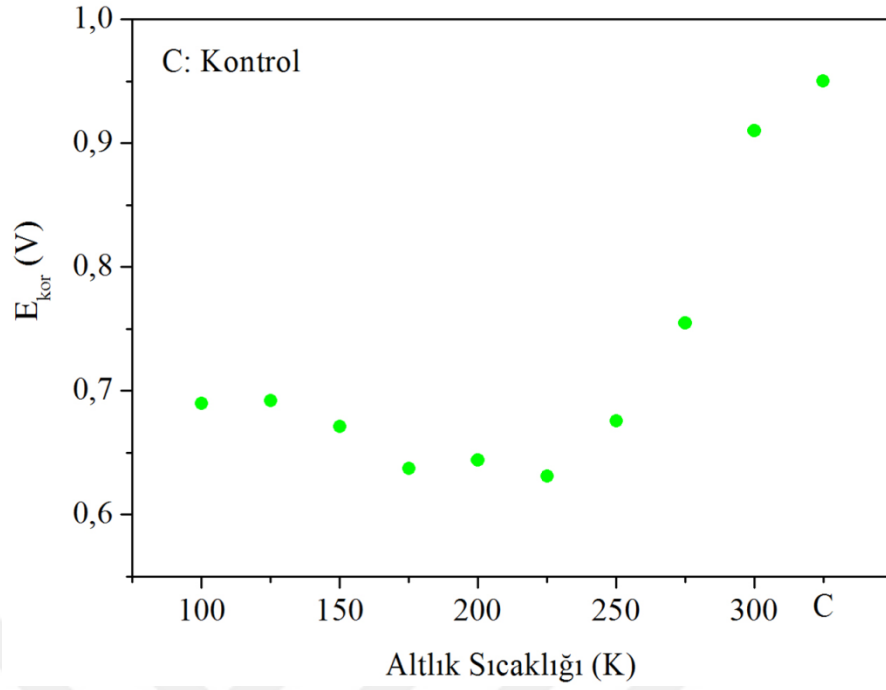
Örneklerin korozyon testi sonuçları Şekil 57’de verilmiştir. Şekil 53’te %3,5 NaCl çözeltisi içinde Ti alaşımı üzerine büyütülen kaplamaların korozyon davranışlarını değerlendirmek için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri gösterilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden açıkça görülmektedir ki taban malzemelerde yapılan işlemler korozyon davranışlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Elde edilen deney sonuçlarına göre; farklı parametre ve seviyelerde yapılan işlemler korozyon akım yoğunluklarının deney parametrelerine bağlı olarak önemli ölçüde değiştirdiği tespit edilmiştir.

Polarizasyon eğrilerinden Tafel ekstrapolasyon metodu kullanılarak örneklerin korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) türetilerek Şekil 58 ve Şekil 59 çizilmiştir. Korozyon test sonuçlarına göre örneklerin I_{kor} ve E_{kor} değerleri kontrol örneğine kıyasla daha düşük bulunmuştur. Tüm Ti-6Al-4V örneklerinin E_{kor} değerleri negatiftir ve 300 K'dan düşük sıcaklıklarda asil doğrultuda bir değişim sergilenmiştir.

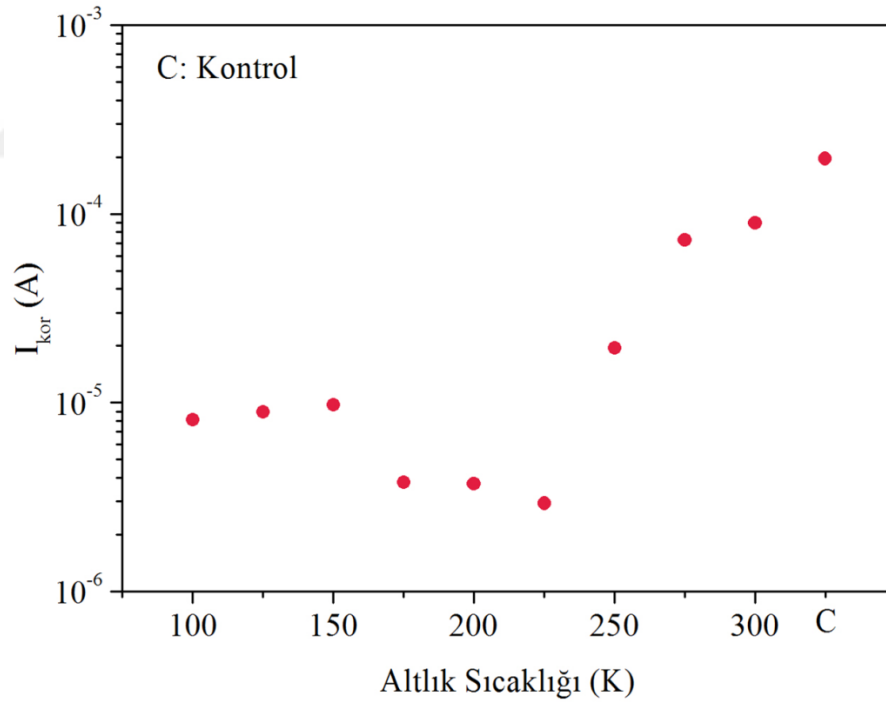
Şekil 58 ve Şekil 59'a göre, örneklerin korozyon davranışı üç farklı bölgeye ayrılabilir: i) 100 K–150 K, ii) 175 K–225 K ve iii) 250 K–300 K. İlk bölgede, E_{kor} ve I_{kor} değerleri biraz artmıştır. Soliton tipi büyüme mekanizmasına sahip ikinci bölge için daha yüksek korozyon direnci elde edilmiştir. Öte yandan, yapısal bölge tipi büyüme mekanizmasına sahip olan üçüncü bölge için daha düşük korozyon direnci gözlenmiştir.



Şekil 57. Kontrol, 300 K, 200 K ve 100 K örneklerinin potansiyodinamik ölçümleri.



Şekil 58. Kontrol ve Ag kaplı TiO₂ örneklerin korozyon potansiyeli (E_{kor}).



Şekil 59. Kontrol ve Ag kaplı TiO₂ örneklerin korozyon akımı (I_{kor}).

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu tezde, soğuk altlık yöntemiyle Ti esaslı malzemelerin yüzeyine nano boyutlu gümüş kaplanması ve elde edilen örneklerin yapısal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Yapılan XRD ölçümleri pürüzlendirme sürecinin örneklerin yüzeyinde $43,3^\circ$ ve $57,4^\circ$ de yeni fazlara ait piklerin oluştuğunu göstermiştir. Yapılan incelemeler sonucunda bu piklerin trigonal $Ti_{0,25}Al_{1,75}O_3$ yapısının (PDF Card No.: 04-002-8136) (113) ve (116) düzlemlerine veya trigonal Al_2O_3 yapısının (PDF Card No.: 00-001-1296) (202) ve (122) düzlemlerine ait olabileceği belirlenmiştir. Bu piklerin mekanik pürüzlendirme işleminden sonra meydana gelmesi, Al_2O_3 parçacıklarının örnek yüzeyini hava ortamında yüksek hızlarda bombardıman yapmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. EDS sonuçlarına göre yapıya fazladan % 33,0 oranında oksijen girmesi bu XRD sonucunu desteklemektedir. Oksidasyon sonrasında örneklerin yüzeyinde rutil TiO_2 fazının oluştuğu belirlenmiştir. Oksitlenen örneklerde hem rutil TiO_2 fazının oluşması ve hem de EDS sonuçlarında oksijen miktarının % 33,0'dan % 39,6'ya yükselmesi yapılan oksitleme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.

Ag kaplanan örneklerin XRD desenleri incelendiğinde kübik Ag piklerinin altlık sıcaklığının azalması ile belirgin hale geldiği ve 200 K'den sonra bu Ag piklerinin şiddetlerinde önemli bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır. Hegzagonal Ti-6Al-4V yapısının (002) piki ile kübik Ag yapısının (111) piki birbirleri ile örtüştüğünden bu iki piki birbirinden ayırmak zordur. Fakat 200 K altlık sıcaklığından sonra Ti-6Al-4V yapısının (002) pikinin konumunun $38,45^\circ$ civarından $38,15^\circ$ civarına kayması ve 200 K altlık sıcaklığından sonra Ti-6Al-4V yapısının (002) pikinin şiddetinin önemli ölçüde artması kübik Ag fazına ait (111) düzlemin pik şiddetinin arttığını göstermiştir. Ag fazına ait (200) düzlemine ait pikin 300 K altlık sıcaklığından itibaren oluşmaya başladığı ve altlık sıcaklığı azaldıkça pik şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Kübik Ag yapısının (220) piki ise net olarak 225 K altlık sıcaklığından sonra oluşmuştur. Bununla birlikte Ag fazının (311) piki Ti-6Al-4V yapısının (112) pikine çok yakın konumda bulunduğundan bu pikin tespiti başlangıçta zor gibi görünse de 300 K altlık sıcaklığından itibaren Ti-6Al-4V yapısının (112) pikinin konumu daha yüksek açıdaki Ag yapısının (311) pikine doğru kaydığı görülmektedir. 250 K'den sonra Ti-6Al-4V yapısının (112) piki tamamen Ag fazının (311) pikinin konumuna kaymaktadır. 200 K

altlık sıcaklığından sonra ise Ti-6Al-4V yapısının (112) pikinin çok yakınında bulunan (201) piki de kaybolarak bu bölgede sadece Ag yapısının (311) piki görülmektedir. Tüm bu sonuçlardan 200 K ve daha düşük altlık sıcaklıklarında oluşturulan Ag tabakasının daha iyi kristallendiği söylenebilir.

Bu tez kapsamında XRD verilerinden elde edilen sonuçlar belli altlık sıcaklığı değerinde (~200 K) büyüme mekanizmaları arasında bir geçişin olduğunu doğrulamaktadır. SEM görüntülerinden elde edilen 225 K altlık sıcaklığından sonra yüksek altlık sıcaklıklarındaki uzun ve iri tane yapısının küresel ve küçük tane yapısına dönüşmesi de büyüme mekanizmaları arasında gözlenen bu geçiş sürecini desteklemektedir. Ag kaplanan örneklerin EDS sonuçlarından tespit edilen, düşük altlık sıcaklıklarında daha fazla Ag miktarının gözlenmesi düşük sıcaklıklarda gözlenen soliton büyüme mekanizmasının olumlu bir sonucu olarak düşünülmüştür.

Altlık sıcaklığının azalmasıyla pürüzlülükte gözlenen azalma soliton tipi büyüme mekanizmasının etkisiyle filmlerin homojen boyutlu tanelerle oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca sıcaklık değerleri düştükçe sertlik değerlerinin de azaldığı belirlenmiştir. Bilindiği üzere, klasik üretim yöntemleri ile elde edilen malzemelerde sertlik değerleri tane boyutları ile ters orantılı olarak değişmektedir. Fougere vd. (1992), yaptıkları çalışmada ve diğer çalışmalarda (Jang ve Koch, 1990; Nieman vd., 1989; Ganapathi ve Rigney, 1990; Hughes vd., 1986) nanokristal yapıda tane büyüklüğüne bağlı olarak sertlik değerlerindeki değişimleri incelemişlerdir. Büyük taneli yapılara sahip malzemelerde bu davranış geleneksel olarak Hall-Petch denklemi ile açıklanmaktadır (Hall, 1970).

$$H_v = H_o + kd^{-1/2} \quad (10)$$

Burada H_o ve k sabitlerdir. H_v malzemenin sertliğini ve d , ise malzemenin tanecik boyutunu vermektedir. Bu denkleme göre malzemenin sertliği ile tanecik boyutu arasında ters bir orantı mevcuttur. Bu davranışın aksine, Lu vd. (1990), Christman ve Jain, (1991) ve Chokshi vd. (1989), çalışmalarında nanokristal malzemelerde azalan tane boyutu ile malzemede yumuşamanın meydana geldiğini bulmuşlardır. Bu davranış malzemede sıcaklıkla meydana gelen difüzyon süreçlerinin malzeme üzerinde bıraktığı

deformasyon etkisi olarak atfedilmiştir. Bu tezde uygulanan soğuk altlık yönteminde de aynı (tersi) olay gerçekleşmektedir. Fakat yapılan çalışmada tane boyutlarının küçülmesi ile sertlik değerlerindeki azalmalar soliton dalgaları ile pürüzlü yüzeyde hareketlilik kazanan parçacıkların malzeme üzerinde bıraktığı deformasyon etkisinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Örneklerin adhezyon sonuçlarına bakıldığında dikkat edilmesi gereken husus soliton bölgesi olarak tanımladığımız düşük sıcaklık bölgesinde (100-225 K) ortalama adhezyon değerlerinin yüksek olmasıdır. Tez kapsamında elde edilen sonuçlara göre 125 K'de Ag kaplanan Ti disklerin daha yüksek korozyon direnci gösterdiği tespit edilmiştir. Örneklerin korozyon testi incelendiğinde en düşük I_{kor} değeri 300 K altlık sıcaklığında büyütülen örnekte gözlenmiştir. Galvele ve Duffo'ya göre, korozyon akım yoğunluğu; materyallerin elektrot potansiyeline de bağlıdır ve bu değer doğrudan malzemelerin elektrokimyasal davranışları hakkında bilgi verir (Galvele ve Duffo, 1997). Böylece Polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{kor} ve I_{kor} değerlerinin karşılaştırılması, için tafel eğrileri kullanılarak değerlendirilmeler yapılmaktadır. Diğer taraftan hazırlanan malzemelerin korozyon potansiyellerinde de önemli değişimler tespit edilmiş ve potansiyel değerlerinin üretim sıcaklığının azalmasıyla daha soy değerlere doğru değiştiği gözlenmiştir. En yüksek korozyon akım yoğunluğu 125 K şartlarında elde edilmiştir. Yüzeyi işlenmiş ve ısı işlem görmüş malzemeler, ağır oksit ve işlem atığının varlığından dolayı çukurcuk korozyonuna karşı duyarlıdırlar (Venugopalan ve Trepanier, 2000). Ayrıca korozyon ortamı olan NaCl ortamında da genellikle görülen korozyon türü çukurcuk korozyonudur (Sukuroglu vd., 2017). Bu tür korozyonun oluşmasının nedeni korozyon ortamında bulunan Cl^- iyonlarıdır. Bu tezde teste tabii tutulan örnekler içerisinde 125 K sıcaklığında işlem görmüş örneklerin çözelti içerisinde veya ortamda bulunan Cl^- iyonlarının taban malzemesine geçişine bir bariyer oluşturarak kaplamaların korozyon direncini artırdığı gözlenmiştir. Kısmen yüksek sıcaklıklarda hazırlanan örneklerde SEM ölçümlerinde görüldüğü gibi tane sınırlarının daha belirgin olması korozyon çözeltisinin daha iç kısımlara doğru girmesine ve örneklerin daha hızlı korozyona uğramasına sebep olduğu anlaşılmıştır. Carmona vd. (2014) ve Furko vd. (2016) yaptıkları çalışmalarda, Ti-6Al-4V örneklerinin E_{kor} ve I_{kor} değerlerinin nanoyapılı Ag ile kaplama işlemlerinden sonra arttığını belirlemişlerdir. Bu tezde, Ti-6Al-4V örneklerinin E_{kor} ve I_{kor} değerleri gümüş kaplama ile azalmıştır. Bu

farklılığın nedeni, homojen kaplamanın kaplamada kullanılan bilinen deney metodu ile yapılamamasıdır. Homojen nano boyutlu tanelerin düşük altlık sıcaklığı (<225 K) vakum biriktirme yöntemi ile oluşturulduğu belirlenmiştir.



5. ÖNERİLER

Oksidasyon sürecinde Ti yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının ince olduğu XRD ve SEM sonuçlarından görülmüştür. Farklı oksit tabakalara sahip TiO₂ yüzeyinde soğuk altlık tekniğiyle oluşturulan Ag katmanlarının incelenmesi önem taşımaktadır.

TiO₂ yüzeyinde biriktirilen Ag katmanının sertlik değerlerinin Ag tane boyutları ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmüştür. Teorikte ise sertlik değerleri tane boyutları ile ters orantılı olarak değişmektedir. Soğuk altlık tekniğiyle elde edilen malzemelerin tane büyüklüğüne bağlı olarak sertlik değerlerindeki değişimleri daha ayrıntılı incelenmelidir.

Sağlık sektöründe de önemli bir malzeme olan TiO₂ yüzeyine soğuk altlık tekniğiyle Au, Zr gibi antibakteriyel özelliğe sahip metallerin biriktirilmesi ve incelenmesi faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Akkaya Arier, Ü.Ö. and Tepehan, F.Z., 2011.** Influence of heat treatment on the particle size of nanobrookite TiO₂ thin films produced by sol–gel method. *Surface & Coatings Technology*, 206(1), 37-42. DOI:10.1016/j.surfcoat.2011.06.039.
- Bacaksiz, E., Basol, B.M., Altunbaş, M., Novruzov, V., Yanmaz, E. and Nezir S., 2007.** Effects of substrate temperature and post-deposition anneal on properties of evaporated cadmium telluride films. *Thin Solid Films*, 515, 3079-3084.
- Belyaev, A.P. and Rubets, V.P., 2001.** Heteroepitaxy of II–VI compound semiconductors on cooled substrates. *Semiconductors*, 35, 279-282.
- Belyaev, A.P., Rubets, V.P. and Kalinkin, I.P., 2003.** Soliton heteroepitaxy in the formation of epitaxial films of II-VI compounds under highly nonequilibrium conditions. *Materials Physics and Mechanics*, 6 (1), 58-62.
- Boduroğlu, N., 2009.** Metal Doplanmış TiO₂ Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 74 s.
- Boyer, R.R., 1996.** An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering A*, 213, 103-109.
- Brune, H., Röder, H., Boragno, C. and Kern, K., 1994.** Microscopic view of nucleation on surfaces. *Physical Review Letters*, 73, 1955.
- Carmona V.O., Pérez C.M., Lima R. de, Fraceto F.L., García J.R., Pérez A.L., Marke S., González C.R., Macías A.H., Martínez-Villafañe A., 2014.** Effect of silver nanoparticles in a hydroxyapatite coating applied by atmospheric plasma spray. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 7471–7494.
- Chen, Q.Z., Thouas, G.A., 2015.** Metallic implant biomaterials. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 87, 1–57. DOI:10.1016/j.mser.2014.10.001.
- Chokshi, A.H., Rosen, A., Karch, J., Gleiter, H., 1989.** On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica*, 23, 1679–1683. DOI:10.1016/0036-9748(89)90342-6.
- Christman, T., Jain, M., 1991.** Processing and consolidation of bulk nanocrystalline titanium-aluminide. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25, 767–772.
- Demirci, S., Dikici, T., Yurddaskal M., Gultekin S., Toparli M., Celik E., 2016.** Synthesis and characterization of Ag doped TiO₂ heterojunction films and their photocatalytic performances. *Applied Surface Science*, 390, 591-601.
- Demirsoy, N., Ucar, N., Onen, A., Karacan, I., Kizildag, N., Eren, O. and Borazan, I., 2016.** The effect of dispersion technique, silver particle loading, and reduction method on the properties of polyacrylonitrile-silver composite nanofiber. *Journal of Industrial Textiles*, 45 (6), 1173-1187. DOI:10.1177/1528083714553690.

- Dubrovskii, V.G., 2014.** Nucleation theory and growth of nanostructures. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1st Edition, ISBN: 978-3-642-39660-1, 601p., 20-21.
- Egger, S., Lehmann, R.P., Height, M.J., Loessner, M.J., Schuppler, M., 2009.** Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material. *Applied and Environmental Microbiology*, 75(9), 2973-2976. DOI:10.1128/AEM.01658-08.
- Ferrero, J.G., 2005.** Candidate materials for high-strength fastener applications in both the aerospace and automotive industries. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 14 (6), 691-697. DOI:10.1361/105994905X75466.
- Fougere, G.E., Weertman, J.R., Siegel, R.W. and Kim, S., 1992.** Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26, 1879-1883. DOI:10.1016/0956-716X(92)90052-G.
- Fujishima, F., 1999.** TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications. *A Revolution in Cleaning Technology*, 14-21.
- Furko M., Jiang Y., Wilkins T.A., Balázsi C., 2016.** Electrochemical and morphological investigation of silver and zinc modified calcium phosphate bioceramic coatings on metallic implant materials, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 62, 249–259.
- Galvele, J.R. and Duffo, G.S., 1997.** Calculation of the surface self-diffusion coefficient, D_s , induced by the exchange current density, I_0 . *Application to Stress Corrosion Cracking*. *Corrosion Science*, 39, 605-608.
- Ganapathi, S.K., Rigney, D.A., 1990.** An HREM study of the nanocrystalline material produced by sliding wear processes. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24, 1675–1678.
- Hall, E.O., 1970.** Yield point phenomenon in metals and alloys. Plenum Press, New York, 1st Edition, ISBN: 0306304902, 296p., 37-132.
- Ter. Haar, D. and Wergeland, H., 1966.** Elements of thermodynamics, Addison-Wesley Publishing Company, 1st Edition, ISBN: 0201074605, 160p.
- Herrmann, J.M., 1999.** Heterogenous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129. DOI:10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- He, C., Yu, Y., Hu, X. and Larbot, A., 2002.** Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Applied Surface Science*, 200(1), 239-247. DOI:10.1016/S0169-4332(02)00927-3.
- Hughes, G.D., Smith, S.D., Pande, C.S., Johnson, H.R., Armstrong, R.W., 1986.** Hall-Petch strengthening for the microhardness of twelve nanometer grain diameter electrodeposited nickel. *Scripta Metallurgica*, 20, 93–97.
- Hu, Y. and Yuan, C., 2005.** Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin

- films from anatase sols. *Journal of Crystal Growth*, 274, 563–568.
- Jang, J.S.C. and Koch, C.C., 1990.** The Hall-Petch relationship in nanocrystalline iron produced by ball milling. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24, 1599-1604.
- Karvinen, S., Hirva, P. ve Pakkanen, T.A., 2003.** Ab initio quantum chemical studies of cluster models for doped anatase and rutile TiO₂. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 626(1-3), 271–277. DOI:10.1016/S0166-1280(03)00108-8.
- Kaya, Ö., 2002.** Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. master thesis. Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, Turkey, 97 s.
- Kelebler, J., Bashant, J., Heldt, N., Johnson, L. And Li, Y., 2002.** Photocatalytic preparation of silver-coated TiO₂ particles for antibacterial application, *World Journal of Microbiology Biotechnology*, 18 (2), 133-139.
- Kranenburg, H.V. and Lodder, C., 1994.** Tailoring growth and local composition by oblique-incidence deposition: A review and new experimental data. *Material Science Engineering R: Reports*, 11, 295-354.
- Kukushkin, S.A. and Osipov A.V., 1995.** Soliton model of island migration in thin films. *Surface Science*, 329, 135-140. DOI:10.1016/0039-6028(95)00020-8.
- Landau, L.D., and Lifshitz, E.M., 1975.** The classical theory of fields. *Course of Theoretical Physics-Pergamon International Library of Science, Technology, Engineering and Social Studies*, Oxford, Pergamon Press, Volume 2, 4th Edition, ISBN: 0080250726, 402p.
- Liu, C.H., Hong, M.H., Zhou, Y., Chen, G.X., Saw, M.M., Hor, A.T.S., 2007.** Synthesis and characterization of Ag deposited TiO₂ particles by laser ablation in water. *Physica Scripta*, 326.
- Lu, K., Wei, W.D., Wang, J.T., 1990.** Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni-P alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24, 2319–2323. DOI:10.1016/0956-716X(90)90086-V.
- Machida, M., Norimoto, K., Kimura, T., 2005.** Antibacterial activity of photocatalytic titanium dioxide thin films with photodeposited silver on the surface of sanitary ware. *Journal of the American Ceramic society*, 88(1), 95-100.
- Mahieu, S., Ghekiere, P., Depla, D. and De Gryse, R., 2006.** Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films*, 515, 1229.
- Malarkodi, C., Rajeshkumar, S., Paulkumar, K., Vanaja, M., Gnanajobitha, G., Annadurai, G., 2014.** Biosynthesis and antimicrobial activity of semiconductor nanoparticles against oral pathogens. *Bioinorganic Chemistry Applications*, 2014, 1-10. DOI:10.1155/2014/347167.
- Messier, R., Giri, A.P. and Roy, R.A., 1984.** Revised structure zone model for thin film physical structure. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2, 500.

- Movchan, B.A. and Demchishin, A.V., 1969.** Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides and zirconium dioxide in vacuum. *The Physics of Metals and Metallography*, 28, 653-60.
- Mukherjee, S. and Gall, D., 2013.** Structure zone model for extreme shadowing conditions. *Thin Solid Films*, 527, 158. DOI:10.1016/j.tsf.2012.11.007.
- Naseri N., Kim H., Choi W., Moshfegh A.Z., 2012.** Optimal Ag concentration for H₂ production via Ag: TiO₂ nanocomposite thin film photoanode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), 3056-3065.
- Nieman, G.W., Weertman, J.R., Siegel, R.W., 1989.** Microhardness of nanocrystalline palladium and copper produced by inert-gas condensation. *Scripta Metallurgica*, 23, 2013–2018. DOI:10.1016/0036-9748(89)90223-8.
- Novruzov, V.D., Fathi, N.M., Gorur, O., Tomakin, M., Bayramov, A.I., Schorr, S. and Mamedov, N., 2010.** CdTe thin film solar cells prepared by a low-temperature deposition method. *Physica Status Solidi A*, 207, 730–733.
- Ohring, M., 1991.** *Materials science of thin films*, Academic Press, ISBN: 0-12-524990-X, 742p, 1-196.
- Park, J.T., Lee, C.S., Park, C.H., Kim, J.H., 2017.** Preparation of TiO₂/Ag binary nanocomposite as high-activity visible-light-driven photocatalyst via graft polymerization. *Chemical Physics Letters*, 685, 119-126.
- Sanders, J.V., 1971.** Structure of evaporated metal films. J.R. Anderson (Ed.), *Chemisorption and Reactions on Metallic Films, Volume 1*, Academic Press, London, UK, p. 1 chapter I. DOI:10.1016/B978-0-12-058001-9.50006-7.
- Seery, M.K., George, R., Floris, P., Pillai, S.C., 2007.** Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(2-3), 258-263.
- Sienko, M.J., Plane, A.R., 1974.** *Chemistry: Principles and properties*. McGraw-Hill Education, 2nd Edition, ISBN: 0070573646, 788p., 363-364.
- Smirnov, B.M., 1993.** Clusters in expanding plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 13(4), 673-684. DOI:10.1007/BF01570137.
- Smirnov, B.M., 2001.** *Statistical physics and kinetic theory of atomic systems*. Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Moscow.
- Smirnov, B.M., 2003.** *Physics of atoms and ions*. Springer-Verlag New York, 1st Edition, ISBN: 978-0-387-21730-7, 443p., 7-364.
- Sukuroglu, E.E., Sukuroglu, S., Akar, K., Totik, Y., Efeoglu, I. and Arslan, E., 2017.** The effect of TiO₂ coating on biological NiTi alloys after micro-arc oxidation treatment for corrosion resistance. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H, Journal of Engineering in Medicine*, 231(8), DOI:10.1177/0954411917705909.

- Thornton, J.A., 1974.** Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11, 666. DOI:10.1116/1.1312732.
- Tomakin, M., Altunbas, M., Bacaksiz, E. and Celik, S., 2012.** Current transport mechanism in CdS thin films prepared by vacuum evaporation method at substrate temperatures below room temperature. *Thin Solid Films*, 520, 2532-2536. DOI:10.1016/j.tsf.2011.10.160.
- Ucar, N., Kizildag, N., Onen, A., Karaca, I. and Eren, O., 2015.** Polyacrylonitrile-polyaniline composite nanofiber webs: Effects of solvents, redoping process and dispersion technique. *Fibers and Polymers*, 16(10), 2223-2236.
- URL-1, 2018.** <http://www.superbilgiler.com> (20 Şubat 2018).
- URL-2, 2018.** <https://tr.wikipedia.org/wiki/Titanyum> (25 Ocak 2018).
- URL-3, 2018.** <https://en.wikipedia.org/wiki/Ti-6Al-4V> (06 Ocak 2018).
- URL-4, 2018.** <https://tr.wikipedia.org/wiki/Oksijen> (06 Ocak 2018).
- URL-5, 2018.** <http://jp-minerals.org/vesta/en/> (10 Ocak 2018).
- URL-6, 2018.** <https://tr.wikipedia.kim/wiki/Gümüş> (10 Ocak 2018).
- Valkealahti, S. and Manninen, M., 1993.** Structural transitions and melting of copper clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 26, 255-257. DOI:10.1007/BF01429161.
- Venugopalan, R. and Trepanier, C., 2000.** Corrosion of nitinol. *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies 2000*, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, California, USA, 30 April to 4 May 2000, 261-270.
- Wongwisate P., Sumaeth C., Erdogan G., Thammanoon S., Pramoch R., 2010.** Effects of monometallic and bimetallic Au–Ag supported on sol–gel TiO₂ on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its intermediates. *Desalination*, 272(1-3), 154–163. DOI:10.1016/j.desal.2011.01.016.
- Yoshida, N. and Fujita, F.E., 1972.** Influence of oxygen on vacuum deposited iron thin film. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 2(6), 1009.
- Zhang, Z., Wang, C.C., Zakaria, R., Ying, J.Y., 1998.** Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (52), 10871-10878. DOI: 10.1021/jp982948+.
- Zhou R., Lin S., Zong H., Huang T., Li F., Pan J., Cui J., 2017.** Continuous synthesis of Ag/TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity by pulsed laser ablation. *Journal of Nanomaterials*, 9p. DOI: 10.1155/2017/4604159.

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim BULDU, 14/04/1992 tarihinde Niğde ili Bor ilçesinde doğdu. Ortaöğretimini 2010 yılında Bor ilçesi Şehit Nuri Pamir Lisesi'nde tamamladı. 02/09/2010 tarihinde başladığı lisans eğitimini 13/06/2015 tarihinde Niğde Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü'nde tamamladı. 2016 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir. Lisans ve Lisansüstü öğrenim hayatı boyunca çeşitli TÜBİTAK projelerinde yer alan İbrahim Buldu SIR Yapı Denetim firmasında kontrol mühendisi olarak yaklaşık 2 yıl çalıştı ve şu anda ESCOM firmasında görev yapmaktadır.

Bilimsel Çalışmaları ve Yayınları;

1- Nevruzoğlu V., Yeşil Duymuş Z., Tomakin M., Yüzüak E., Ateş S. M., Buldu İ., Yılmaz E. Ç., Süleyman F., "Investigation of Characteristic Properties of Ag coated Ti-based Material by Cold Substrate Method", 8th International Advanced Technologies Symposium, ELAZIĞ, TÜRKİYE, 19-22 Ekim, 145-145.