

**ALD FİLM KAPLI POLİAMİD KUMAŞLARIN
ANTİBAKTERİYEL ETKİNLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI
Sümeyye DİLER**



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALD FİLM KAPLI POLİAMİD KUMAŞLARIN ANTİBAKTERİYEL
ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Sümeyye DİLER
0000-0002-8305-3719

Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2021

Her Hakkı Saklıdır.

TEZ ONAYI

Sümeyye DİLER tarafından hazırlanan "ALD Film Kaplı Poliamid Kumaşların Antibakteriyel Etkinliklerinin Araştırılması" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ
0000-0002-8727-5829
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Doç. Dr. Mehmet ORHAN
0000-0001-8043-4148
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Hasan B. KOÇER
0000-0003-2612-6712
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve
Doğa Bilimleri Fakültesi,
Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.././.....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

05/02/2021

Sümeyye DİLER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALD FİLM KAPLI POLİAMİD KUMAŞLARIN ANTİBAKTERİYEL ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Sümeyye DİLER

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ

Bu çalışmada ALD ince film kaplı Poliamid 66 kumaşlarda antibakteriyel performans incelemesi yapılmıştır. TiO₂ ve ZnO metal oksitleri ile kaplanmış kumaş, cam, fused quartz, Si wafer numuneleri birden fazla yöntem kullanılarak karakterize edilmiştir. Elipsometre, FTIR, SEM, UV-Vis, XPS karakterizasyon metotları ile kaplanan filmler incelenmiştir. TiO₂ ve ZnO ince film kaplı kumaş numunelerinin fotokatalitik aktivite tayinleri metilen mavisi degradasyonu ile tespit edilmiştir. Güneş ışığı simülatörü altında gerçekleştirilen testler sonucunda, TiO₂ amorf yapısı nedeniyle fotokatalitik etki göstermemiştir. ZnO kaplı numunede ise 4 saat süren ışığa sonunda metilen mavisi konsantrasyonunda azalma olduğu görülmüştür. Yapılan antibakteriyel testler sonucunda TiO₂ kaplı kumaş numunelerinde numune yüzeylerinde bakteri çoğalmasının yavaşladığı, fakat antibakteriyel etkinin kumaş yüzeyi ile sınırlı kaldığı görülmüştür. ZnO kaplı kumaşlar karanlık ve aydınlık koşullarda *S. aureus* bakterisi için antibakteriyel etkinlik göstermiştir. Bakteriyel canlılığı olumsuz etkileyen faktörün ZnO filminden salınan Zn²⁺ iyonları olduğu da düşünülmektedir. Kalitatif testlere göre, film kalınlığının artışı ile antibakteriyel etkinliğin de bir miktar arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ALD (Atomic layer deposition), poliamid 66, fotokataliz, TiO₂, ZnO, antibakteriyel etkinlik
2021, vii + 36 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF ALD COATED POLYAMIDE FABRICS

Sumeyye DILER

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Textile Engineering

Supervisor: Dr. Halil Ibrahim AKYILDIZ

In this study, antibacterial performance of ALD thin film coated Polyamide 66 fabrics were analysed. Fabric, glass, fused quartz, Si wafer samples coated with TiO₂ and ZnO metal oxides thin films were characterized by using ellipsometer, FTIR, SEM, UV-Vis, XPS characterization methods. Photocatalytic activity determinations of TiO₂ and ZnO thin film coated fabric samples were determined by methylene blue degradation. As a result of the tests performed under the solar simulator, TiO₂ did not show photocatalytic effect due to its amorphous structure. In the ZnO coated sample, decrease in methylene blue concentration was observed after 4 hours of irradiation. Consequently of the antibacterial tests, it was observed that bacterial growth on the sample surfaces of the fabric samples coated with TiO₂ was slowed down, but the antibacterial effect was limited to the fabric surface. ZnO coated fabrics were showed the antibacterial activity for *S. aureus* bacteria in dark and light conditions. It is also thought that the factor that negatively affects bacterial viability is the Zn²⁺ ions released from the ZnO film. According to the data obtained from qualitative tests, it was concluded that the antibacterial activity increased with the increase in film thickness, too.

Key words: ALD (Atomic layer deposition), polyamide 66, photocatalysis, TiO₂, ZnO, antibacterial activity

2021, vii + 36 pages.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli katkı ve eleştirileriyle yol gösteren, sabırla beni teşvik eden ve güven veren danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca uzakta olsalar da hep yanımda hissettiğim dostlarım; Melike ve Ahmet'e, desteklerini esirgemeyen Akyıldız Araştırma Grubu üyesi değerli ekip arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her evresinde yanımda olan, aldığım her kararda şüphesiz destekçim olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına 118M617 ve OUAP(MH)-2018/7 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK ve BUÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Sümeyye DİLER
05/02/2021

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---|-------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ..... | v |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | vi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | vii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI..... | 3 |
| 2.1. Atomik Katman Biriktirme Yöntemi ile İnce Film Uygulamaları..... | 3 |
| 2.2. Fotokataliz..... | 6 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 11 |
| 3.1. Materyal..... | 11 |
| 3.2. Yöntem..... | 11 |
| 3.2.1. ALD (Atomik Katman Biriktirme) İnce Film Kaplamaları..... | 11 |
| 3.2.2. Karakterizasyon Çalışmaları..... | 12 |
| 3.2.3. Fotokatalitik Etkinlik Testleri..... | 12 |
| 3.2.3. Antibakteriyel Etkinlik Testleri..... | 13 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA..... | 17 |
| 4.1. İnce Film Karakterizasyonu..... | 17 |
| 4.2. Fotokatalitik Etkinlik Testleri..... | 25 |
| 4.3. Antibakteriyel Etkinlik Testleri..... | 27 |
| 5. SONUÇ..... | 30 |
| KAYNAKLAR..... | 31 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 36 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler | Açıklama |
|--------------------------------|----------------------------------|
| h | Elektron boşluğu |
| λ | Dalgaboyu |
| Al ₂ O ₃ | Alüminyum Oksit |
| CuO | Bakır Oksit |
| ZnO | Çinko Oksit |
| Fe ₂ O ₃ | Demir (III) Oksit |
| MgO | Magnezyum Oksit |
| TiO ₂ | Titanyumdioksit |
| AKB | Atomik Katman Biriktirme |
| DEZ | Dietil Çinko |
| N ₂ | Azot Gazı |
| TDMAT | Tetrakis (dimetilamido) titanyum |
| UV | Ultraviyole |
| W | Tungsten |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. İnce film kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması..... | 4 |
| Şekil 2.2. ALD mekanizması şematik gösterimi..... | 5 |
| Şekil 2.3. Genel fotokataliz mekanizması..... | 8 |
| Şekil 3.2. ALD reaktör şematik gösterimi ve reaktörün üstten görünümü..... | 12 |
| Şekil 3.3. Fotokatalitik aktivite testi deney düzeneği (Güneş simülatörü ile)..... | 13 |
| Şekil 3.4. Antibakteriyel etkinlik tayininde kantitatif test modeli..... | 15 |
| Şekil 3.5. ISO 20645:2004 Agar difüzyon plakası testi..... | 16 |
| Şekil 4.1. Elipsometre ölçüm sonuçları; Si wafer numuneler üzerinden film kalınlığı tespiti ve spektral aralık. A) TiO ₂ film B) ZnO film..... | 18 |
| Şekil 4.2. FTIR spektrumları. a) ALD TiO ₂ kaplı Poliamid 66 kumaş b) ALD ZnO kaplı Poliamid 66 kumaş..... | 19 |
| Şekil 4.3. ALD TiO ₂ kaplı Poliamid 66 kumaşların XPS analizleri. a) Survey spektrum b) C 1s c) O 1s d) Ti 2p..... | 21 |
| Şekil 4.4. ALD ZnO kaplı Poliamid 66 kumaşların XPS analizleri. a) Survey spektrum b) C 1s c) O 1s d) Zn 2p..... | 22 |
| Şekil 4.5. SEM görüntüleri; (a, b) Kaplanmamış Poliamid 66 kumaş (c, d) 50 nm TiO ₂ ALD ince film kaplı Poliamid 66 kumaş (e, f) 50 nm ZnO ALD ince film kaplı Poliamid 66 kumaş..... | 23 |
| Şekil 4.6. UV-Vis absorbands spektrumları. a) ALD TiO ₂ kaplı fused quartz numunesi b) ALD ZnO kaplı fused quartz numunesi..... | 25 |
| Şekil 4.7. ALD TiO ₂ kaplı kumaş numunelerinin fotokatalitik aktivite testi sonuçları. a) Karanlık ortamda b) Işık kaynağı altında (Güneş simülatörü)..... | 26 |
| Şekil 4.8. ALD ZnO kaplı kumaş numunelerinin fotokatalitik aktivite testi sonuçları. a) Karanlık ortamda b) Işık kaynağı altında (Güneş simülatörü)..... | 27 |
| Şekil 4.9. TiO ₂ ince film kaplı Poliamid 66 kumaşların ISO 20645 Agar Difüzyonu Plakası testi sonuçları..... | 28 |
| Şekil 4.10. ZnO ince film kaplı Poliamid 66 kumaşların ISO 20645 Agar Difüzyonu Plakası testi sonuçları..... | 29 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Çizelge 4.1. ALD işlem parametreleri..... | 17 |
| Çizelge 4.2. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) Analizi Sonuçları..... | 29 |

1. GİRİŞ

Nanoyapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki gelişmelerde ince filmlerin üretiminin etkisi göz ardı edilemez. Nanoteknolojinin; malzeme ve imalat sektörü, elektronik ve bilgisayar teknolojileri, sağlık sektörü, havacılık ve uzay araştırmaları, çevre ve enerji, biyoteknoloji ve tarım, savunma sektörü ve tekstil sektörü başta olmak üzere birçok uygulama alanı mevcuttur. Nano ölçekteki yapılarda boyutun küçülmesiyle malzemelere kazandırılan özellikler daha belirgin hale gelir. Bu da nano boyutlu malzemelerin modifikasyonunda ince filmlerin etkisini öne çıkarır. Bu konudaki çalışmalar nanoteknolojinin uygulama alanlarını da genişletmiştir. İnce filmler ilk olarak cam ve seramik üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmıştır fakat daha sonra yapılan bilimsel çalışmalarla farklı metotlarla ve çeşitli uygulamalarla denemeler yapılmıştır (Yakar 2018). Kaplanmak istenilen malzemeye göre kolayca biriktirme işleminin yapılabildiği pahalı olmayan bir yöntem olan ince film üretiminde, beklenen fonksiyonları elde edebilmek için uygun kalınlık, bilyim ve karakteristik özelliklerin sağlanması gerektiği de bilinmektedir. Bu nedenle de üretim metotlarının geliştirilmesi ve farklı numuneler üzerinde kaliteli ince filmlerin üretilmesi konusunda çalışmalar sürdürülmektedir (Sönmezoğlu ve ark. 2012).

Malzemeler üzerinde ince filmlerin oluşturulması çeşitli yöntemlerle sağlanmaktadır. Temelde, malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine imkân sağlayan biriktirme teknikleri, uygulanacak malzemenin fiziksel haline göre gruplara ayrılır. Katı, sıvı ve buhar fazda film oluşumu için çeşitli üretim yöntemleri mevcuttur.

Tekstil sektöründe yapılan araştırmalarda, yeni özellikli ürün arayışlarının yanında üretim yöntemleri üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. Günümüzde tekstil materyallerine; kaplama veya terbiye gibi konvansiyonel bitim işlemleri ile antimikrobiyalik, UV koruma, yanma direnci (FR), yüzey ıslanabilirliği, kendi kendini temizleme gibi çeşitli özellikler kazandırılmaktadır (Gulrajania ve Gupta 2011). Fakat bu tip bitim işlemleri ile kazandırılan özellikler yıkama ve kullanım sonrasında zamanla

işlevini kaybetmiştir (Kathirvelu ve ark. 2009). Bu nedenle endüstride, enerji kullanımını ve çevresel etkileri en aza indirmek adına mevcut işlevleri iyileştiren veya yeni işlevler kazandırabilen yeni yaklaşımlar araştırılmaktadır. Çalışmaların odağında düşük maliyet, yüksek verim ve uzun ömürlülük bulunmaktadır.

Tekstil malzemelerini oluşturan liflerin, belirli bir ağırlık veya kumaş hacminde geniş yüzey alanı sağlaması nanoteknolojinin tekstilde uygulanmasında avantajlar sunar (Schulte 2005). İnce film üretim yöntemlerinden düşük sıcaklıklarda kaplama imkânı sunan, hali hazırda geniş bir yelpazede kullanılan bir yöntem olan Atomik Katman Biriktirme yöntemi tekstilde multifonksiyonel ürünlerin elde edilmesinde oldukça elverişlidir. Örneğin tekstil materyallerine tıbbi ve hijyenik uygulamalar için nano gözenekli kaplama uygulamaları verilebilecek uygulama örneklerinden yalnızca bir tanesidir (Celep ve Koç 2008).

İnce film endüstrisinde kullanımı oldukça yaygın olan fotokatalitik malzemeler fonksiyonel ürünlerin elde edilmesinde önemli rol oynamıştır. Tekstilde ve özel birçok alanda kullanılan fotokatalitik malzemeler, ışığın etkisiyle malzeme üzerinde veya etrafında bulunan organik kirliliklerin, bir fotokimyasal reaksiyon meydana getirerek parçalanmasını sağlayan, toksik olmayan kimyasal bileşenlerdir. Bu malzemeler atık su, içme suyu ve hava gibi çevresel problemlere çözümler sunan uygulamalarda kullanıldığından zamanla daha yaygın hale gelmiştir (McCullagh ve ark. 2011). TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CuO ve MgO gibi yarı iletken metal oksitler potansiyel fotokatalitik malzemelere örnek olarak verilebilir (Hoffmann ve ark. 1995, Mills ve Hunte 1997).

Fotokatalitik malzemeleri kullanımı ile yeni malzemelerin sentezinde ve var olan bir materyalin özelliklerini iyileştirmede önemli bir adım olmuştur. Bu malzemelerin ince film formunda, tekstil materyalleri veya farklı malzemeler üzerinde oluşturulması, sıradan bir malzemeye düşük maliyetle fonksiyonellik kazandırmak için oldukça elverişlidir. Işık ile aktive olan bu kimyasalların kullanımı ile yeni tip malzemeler üzerinde yapılan bilimsel çalışmaların sayısı her geçen yıl artmaktadır.

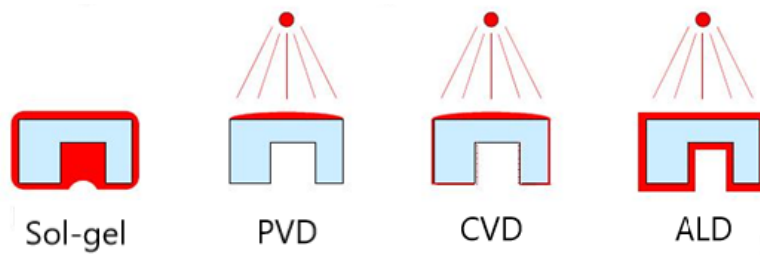
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Atomik Katman Biriktirme Yöntemi ile İnce Film Uygulamaları

Atomik katman biriktirme (Atomic layer deposition; ALD) yöntemi ile ilgili ilk çalışmalar 1960'lı yıllarda başlamıştır. 1965 yılında, Kuznetsova ve Aleskovskii yaptıkları bir yayında “Moleküler Katmanlama (Molecular Layering)” adıyla ilk kez ALD yönteminden bahsetmişlerdir (Aarik ve ark. 2013). Daha sonra 1970’lerde Dr. Tuomo Suntola ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve “Atomik Katman Epitaksisi (Atomic Layer Epitaxy)” ismiyle uygulanmaya başlanmıştır (Suntola ve Antson 1977). Günümüzde ise Atomik katman biriktirme (ALD) ismiyle kullanılmakta olan yöntem; gaz fazında gerçekleşen yüzey reaksiyonlarına dayanan bir ince film kaplama yöntemidir. Nispeten düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi, iyi bariyer özelliği sağlaması sebebiyle elektronikte; mikro elektronik aygıtlarda (Zhang ve ark. 2007), OLED (Ghosh ve ark. 2005) ve elektrolüminesans (TFEL) (Ritala ve Niinistö 2009) ekranlarda kullanımı yaygındır. Angström seviyesinde kalınlık kontrolü sağlaması ve yüksek yüzey alanlarında dahi düzgün ve eşit filmler kaplayabilmesi sebebiyle farklı uygulamalar için tercih edilmektedir (Knoops ve ark. 2014).

ALD tekniği yaygın kullanılan sol-jel, Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical vapor deposition; PVD), Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical vapor deposition; CVD) gibi diğer ince film üretim yöntemlerine kıyasla birçok avantaj sunmaktadır. Bunlardan sol-jel yöntemi, reaktif kimyasalla hazırlanan çözelti (sol) içerisine daldırılan numunenin, etkileşime girerek kaplanması ile gerçekleşir. Kaplamanın kalınlığı ve düzgünlüğü; çözeltinin yoğunluğu, viskozitesi, daldırma hızı gibi faktörlere bağlı olarak değişir. PVD yöntemi ise, vakumlu ortamda, fiziksel (ısı, püskürtme, elektron demeti vb.) yollarla buharlaştırılan kaplama malzemesinin, kaplanmak istenen yüzeye ince bir film katmanı halinde yoğunlaştırılarak biriktirilmesi prensibine dayanır. CVD yönteminde, buhar fazındaki kaplama kimyasalları yüksek sıcaklık ve vakum ortamının olduğu reaktör içerisine beslenerek, malzeme yüzeyi ile meydana gelen reaksiyonlar sonucu numuneler üzerinde ince filmler oluşturulur. Bu nedenle filmin kimyasal bileşiminde, malzeme yüzeyinde dağılımı değişiklikler gösterebilir. Şekil 2.1.’de bu yöntemlerin

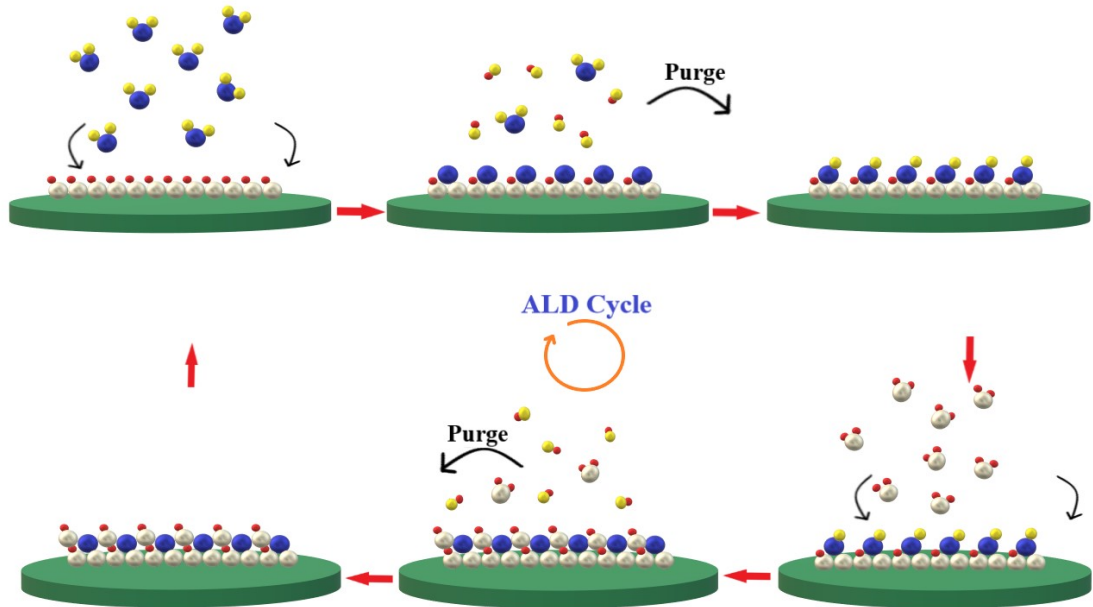
düzlemsel olmayan malzemelerin yüzeyinde oluşturacakları kaplamalar arasındaki farklılık şematik olarak gösterilmiştir. Sol-jel yönteminde malzeme üzeri tamamen kaplanmasına rağmen gerçekleşen işlemler kontrollü şekilde devam etmez. Bu nedenle kalınlık, düzgünlük gibi parametreleri kontrol etmek diğer kaplama yöntemlerine göre daha zordur. Kaplama malzeme kalınlığı her bölgede eşit olmayabilir. ALD yöntemine göre hem kalınlık hem düzgünlük hassasiyeti oldukça düşüktür. PVD yönteminde numune konumlandırıldığı şekliyle ortamda bulunan kaplama malzemesinin yoğunlaşarak yalnızca en üst tabakasında birikmesi ile meydana gelir. ALD ile kıyaslandığında yetersiz bir kaplama sağlar. Benzer prensiplere sahip ALD ve CVD yöntemleri arasındaki en önemli fark ise; ALD metodunda gaz fazındaki kimyasalların reaktör içerisine sırasıyla gönderilmesidir (Kim ve ark. 2008). CVD’de kimyasallar aynı anda reaktör içerisinde olduğundan yüzeyde veya ortamda oluşabilecek reaksiyonlar üzerindeki kontrol imkânı sınırlıdır. ALD yöntemi ise, Şekil 2.1.’de de görüldüğü gibi kontrollü büyütme mekanizmasına sahiptir. Yöntem, kaplama esnasında bütün reaksiyonların yalnızca yüzeyde gerçekleşmesini sağlamak amacıyla sıralı işlemler içermektedir (Ritala ve ark. 1999). Gözenekli ve düzgün olmayan malzemelerde dahi numunenin her yerinde eşit kalınlıkta oluşturulan ve aynı özellikleri taşıyan filmlerin elde edilebilmesi için oldukça elverişli bir metottur. Aynı zamanda kaplama yapabilmek için yüksek sıcaklıklara gereksinim yoktur. Bu da kaplanacak alt malzeme çeşitliliğini arttırmaktadır.



Şekil 2.1. İnce film kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması (Knoops ve ark. 2014).

ALD yönteminde reaktif kimyasallar kaplama yapılacak olan yüzeye sırayla gönderilmekte olup bu sıralamanın tekrar etmesi ile filmin kalınlığı kontrol edilmektedir. Bu esnada tekrar eden sıralama, bir ALD döngüsü olarak adlandırılmaktadır ve döngüde meydana gelen olaylar Şekil 2.2.’de şematik olarak

gösterilmiştir. Her bir ALD döngüsünde teorik olarak tek bir katman oluşumu gözlenmesi beklenmektedir. Reaktöre, gaz fazında beslenen her bir kimyasal, numune yüzeyi ile sırasıyla reaksiyona girer. Kendi aralarında gerçekleşebilecek diğer reaksiyonların önüne geçmek adına kimyasallar reaktör içerisine sırasıyla gönderilir. Aynı anda birden fazla kimyasal reaktör içerisinde bulunamaz. Beslenen ilk kimyasal madde ile gerçekleşen yüzey reaksiyonları tüm yüzey reaksiyona girene dek devam eder. Örneğin; ilk olarak beslenen gaz fazında H_2O molekülleri yüzeye tutunarak aktif hidroksil gruplar oluşturur. Yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar doyuma ulaştığı anda reaksiyon durur. Reaksiyonlar sonucu kalan fazla kimyasal madde ve oluşan reaksiyon ürünleri reaktör içerisine belirli bir süre beslenen azot (N_2) gazı ile ortamdan uzaklaştırılır ve reaktör yeni bir besleme adımı için temizlenmiş olur. Sonraki adımda ortama yüzeydeki aktif gruplara bağlanmak üzere diğer bir kimyasal madde beslenmektedir. Kaplama malzemesine ait özel prekürsor yüzeydeki hidroksil grupları ile reaksiyonunun ardından bir kısmı yüzeye tutunur, bir kısmı ise ortamda asılı kalır. Yüzey doyuma ulaştığında, oluşan yan ürünlerle beraber kalan fazla kimyasal madde N_2 gazı ile ortamdan uzaklaştırılır. Tam bir ALD döngüsü sırayla ve kontrollü bir şekilde gerçekleşen bu işlemlerle tamamlanmış olur. ALD döngüsünün tekrar sayısı ile de yüzeyde oluşturulacak kaplama malzemesinin kalınlığı ayarlanabilmektedir.



Şekil 2.2. ALD mekanizması şematik gösterimi.

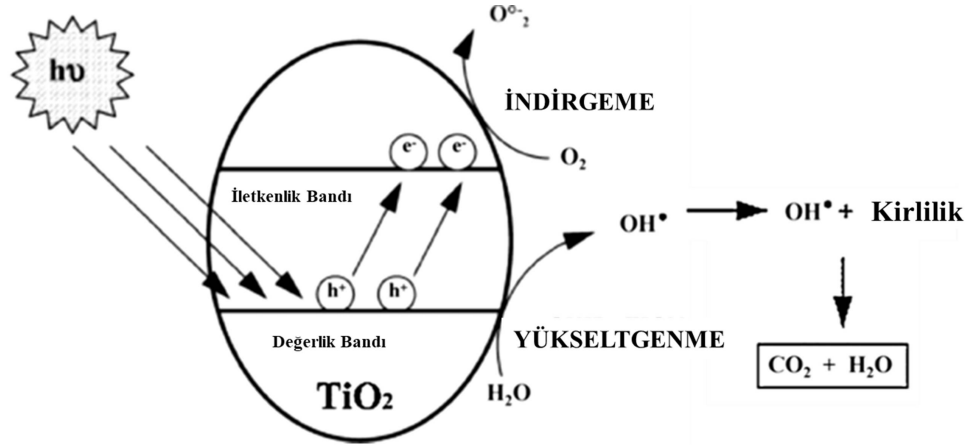
ALD daha çok elektronik alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektronik aygıtlar çeşitli amaçlar için ince film kaplanmaktadır. Kaplama sıcaklıklarının düşük olması hem elektronikte hem de tekstil uygulamalarında büyük avantaj sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda gözenekli ve katmanlı bir yapıya sahip olan tekstil materyallerinde ince film oluşumunun, kumaş yapısını oluşturan lif yüzeylerinde dahi gerçekleşmiş olduğu görülmektedir. Literatürde ALD'nin tekstil uygulamaları hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada (Chen ve ark. 2016), dokunmuş ipek kumaşlar üzerinde üç farklı kalınlıkta TiO_2 ince filmler biriktirilmiştir. Temel amacı kontrol edilebilir kumaş ıslanabilirliği sağlamak ve yıkama dayanımı tespit etmek olan çalışmada; film kalınlığının artmasının, kumaş ile yüzeye damlatılmış olan sıvı maddeler arasındaki temas açısının da artmasına sebep olduğu görülmüştür. 30 yıkamanın ardından bile su ile olan temas açısında çok az bir düşüş gözlenmiştir. Yine aynı amaçla gerçekleştirilen bir çalışmada (Xiao, Cao ve ark. 2015), yün kumaşlar üzerinde biriktirilen Al_2O_3 ince filmlerle, kumaşın uzun sürelerde bile su ve beraberinde çay, kahve, meyve suyu gibi sıvılar ile arasındaki temas açısının kaplanmamış kumaşa göre oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bir grup araştırmacı ise (Xiao ve ark. 2015); yine ipek lifleri üzerinde UV koruma sağlamak amacıyla, TiO_2 ince filmler oluşturmuştur. İnce film kaplı liflerde minimum sararma ile UV absorpsiyonu gözlenmiştir. Ayrıca kaplanmamış ipek liflerine göre mekanik özelliklerinde bir miktar iyileşme olduğu sonucuna varılmıştır. Tekstil materyallerinde iletken ince film kaplamalar için örnek verilebilecek önemli bir başka çalışma da (Kalanyan ve ark. 2013); Poliamid 6 kumaş üzerine Tungsten (W) elementi kaplanmış ve basit bir led devresine dâhil edilmiştir. Tungsten kaplı kumaş, iletken bir malzeme gibi davranarak devrenin tamamlanmasını ve ledin yanmasını sağlamıştır. Bu çalışma; giyilebilir elektronik tekstiller, enerjinin dönüştürülüp depolanması konusunda önemlidir. Tüm bu akademik çalışmalar göz önüne alındığında ALD yöntemi, çeşitli alanlarda farklı amaçlar doğrultusunda tekstiller üzerinde başarıyla uygulanmıştır.

2.2. Fotokataliz

Fotokatalitik malzemelere olan ilgi, 1967 yılında Akira Fujishima tarafından TiO_2 'in fotokatalitik aktivite özelliğinin farkedilmesi ile birlikte artmaya başlamıştır (Fujishima

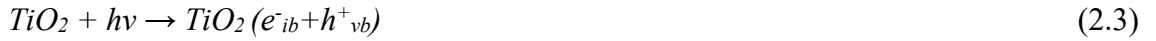
ve Honda 1971). Fotokataliz; fotokatalitik malzemenin ışık ile uyarılması sonucu meydana gelen fotokimyasal reaksiyon olarak tanımlanabilir. Malzeme yapısına göre belirli spektrumda gelen ışığı absorblaması ile bir takım elektronik geçişler meydana gelir ve yüzeyde başlayan indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonları ile güçlü reaktif türler açığa çıkar. Bu reaktif türler ortamda mevcut reaksiyonların hızlanmasına neden olarak katalizör görevi görmektedirler. Her biri aynı mekanizmayla reaksiyon göstermelerine rağmen farklı elektronik bant yapılarına sahip çeşitli fotokatalist malzemeler mevcuttur. Malzemenin elektronik bant yapısı ve bant boşluğu enerjisi, fotokatalizörün etkinliğinde önemli rol oynamaktadır. Şekil 2.3., en yaygın fotokatalitik malzeme olan TiO_2 'nin bant yapısını esas alarak fotokataliz mekanizmasını açıklamaktadır.

TiO_2 gibi yarı iletken fotokatalizör malzemelerin tümü, valans/değerlik bandına (VB) ve elektronların mobilite sahibi olması için gerekli enerji seviyesinden oluşan bir iletkenlik bandına (İB) sahiplerdir. Bu iki bant arasında elektronların sahip olamayacağı yasaklı bir enerji bandı vardır ki bu banda bant boşluğu denilmektedir. Malzemenin foton ile etkileşime girmesi için; malzeme üzerine uygulanan ışığın enerjisinin ($h\nu$), VB ile İB arasındaki enerji farkından (bant boşluğundan) büyük olması gerekmektedir. Her bir yarı iletkenin bant boşluğu enerjisi kendine özgüdür. Bant boşluğu enerjisi ise, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Malzeme bu enerji ile uyarıldığında iletkenlik bandına elektron geçişi gerçekleşir ve malzeme üzerinde birtakım reaksiyonlar meydana gelir. Bu reaksiyonlar organik parçalanmalar ile sonuçlanır.

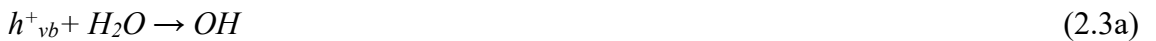


Şekil 2.3. Genel fotokataliz mekanizması (Ghaly ve ark. 2011).

Fotokatalitik sistemlerde meydana gelen reaksiyonların ilk aşaması, değerlik bandında bulunan bir elektronun uyarılarak iletkenlik bandına geçmesidir. 2.3 numaralı denklemde, enerji kazanan elektron değerlik bandında, boşluk (h^+) adı verilen pozitif yüklü bir yük taşıyıcının oluşumu gösterilmektedir.



Oluşan yük taşıyıcı türlerin tekrar birleşmeden (recombination) kalabilmesi durumunda yarı iletken yüzeyinde elektron/boşluk (e^-/h^+) çiftleri redoks reaksiyonlarının başlamasını sağlamaktadır. İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif türlere dönüştürülür. Oluşan boşluklar (h^+) H_2O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH^- iyonları ile reaksiyona girerek 2.3a ve 2.3b numaralı denklemlerde verildiği gibi aktif hidroksil radikalini oluşturur. Bu esnada yüzeye adsorblanmış oksijen, iletim bandı elektronlarıyla tepkimeye girer ve 2.3c numaralı denklemdeki süperoksit iyonu ($O_2^{\bullet-}$) meydana gelir. Parçalanma reaksiyonları ise $\bullet OH$ ve $O_2^{\bullet-}$ gibi reaktif oksijen türlerinin oluşması ile başlar.



Gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları ile fotokatalitik bozunma olayı meydana gelir. Böylece malzeme, çevresinde bulunan organik/inorganik kirlilikler üzerinde yapılarında indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile deformasyona uğrur ve parçalanarak ortamdaki uzaklaşmalarını sağlar.

Geçmişte kullanılan fotokatalitik malzemeler parçacık formunda olduğundan reaksiyon sonrasında ortamdaki uzaklaştırılmaları filtrasyon ile mümkün olmuştur. Malzeme miktarında meydana gelen azalmadan dolayı, günümüzde ince film formunda fotokatalitik malzeme sentezi daha yaygın olarak kullanılmaktadır. ALD tekniğinin fotokatalitik ince film uygulamalarında kullanımı ile ilgili literatürde birçok örnek çalışma mevcuttur. Bir çalışmada polimerik bir malzeme üzerinde, farklı sıcaklıklarda oluşturulan ZnO ince filmin fotokatalitik aktivitesi, UV ışık altında gerçekleşen metilen mavisi degradasyonu ile incelenmiştir. Sıcaklığın artışı ile filmin kristal yapısında değişiklikler meydana gelmesine bağlı olarak boya degradasyonunda da artış görülmüştür (Di Mauro ve ark. 2016). Nanoliflerle yapılan başka bir çalışmada ise; Poliamid 66 nanolifleri ile elde edilen yüzey ALD yöntemi ile ZnO ince film kaplanmıştır. Araştırmacılar UV ışık ile boya degradasyonunu incelediklerinde, ZnO ince film kaplı numunenin 365 nm dalga boyundaki UV ışık altında boyar madde moleküllerini parçaladığı görülmektedir (Kayaci ve ark. 2012). Lee ve arkadaşları ALD (Plazma destekli ALD) tekniği ile polimerik bir malzeme olan poliimid film üzerinde farklı sıcaklıklarda TiO₂ ince filmler oluşturmuşlardır. Farklı olarak, numunelerin fotokatalitik aktivite testlerini organik bir çözelti olan klorofenol kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek sıcaklıkta sentezlenen TiO₂ filmi en yüksek fotokatalitik etkiyi göstererek 5 saat ışımaya maruz kalarak çözeltide en büyük dekompozisyonu sağlamıştır. Bunun sebebi olarak anataz formdaki TiO₂ fotokatalistinin 250°C'de numune yüzeyinde yüksek yüzey alanı oluşturulması olarak belirtilmektedir (Lee ve ark. 2009).

ALD yöntemi ile fotokatalitik malzemelere ek olarak antibakteriyel malzemeler de üretilmektedir. Popescu ve arkadaşları, selüloz esaslı lifler ile organik-inorganik kompozit malzemeler üretmişlerdir. Pamuk ve viskoz lifleri üzerinde ALD ZnO ve Al₂O₃ ince filmler sentezleyerek esnek kompozit malzemeler elde etmişlerdir. Numunelere yapılan bakteriyel testlerde, viskoz-metal oksit kompozitler pamuk olanlara

göre daha iyi antibakteriyel etkinlik göstermiştir. ZnO kaplı viskoz kumaşlar sitotoksik etki göstererek hücre canlılığını azaltmıştır. Aynı şekilde ZnO kaplı kumaşların antibakteriyel etkisinin Al₂O₃ kaplı olanlara göre daha üstün olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Popescu ve ark. 2019). Yapılan başka bir çalışmada dokunmuş pamuklu kumaşlar ZnO ALD ince film kaplanmışlardır. Film kalınlığına bağlı olarak bakteri artışı kaplı olmayan kumaşlar ile karşılaştırmışlardır. Yapılan antibakteriyel testlerde 10 nm kalınlığa kadar bakteri koloni sayılarında artış görülmektedir. 10 nm kalınlığın üzerine çıkıldığında ZnO filminden salınan Zn²⁺ iyonlarının, bakteri oluşumunu baskıladığı ve ortamda bulunan bakterilerin canlılığını sürdürmedikleri görülmüştür (Puvvada ve ark. 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

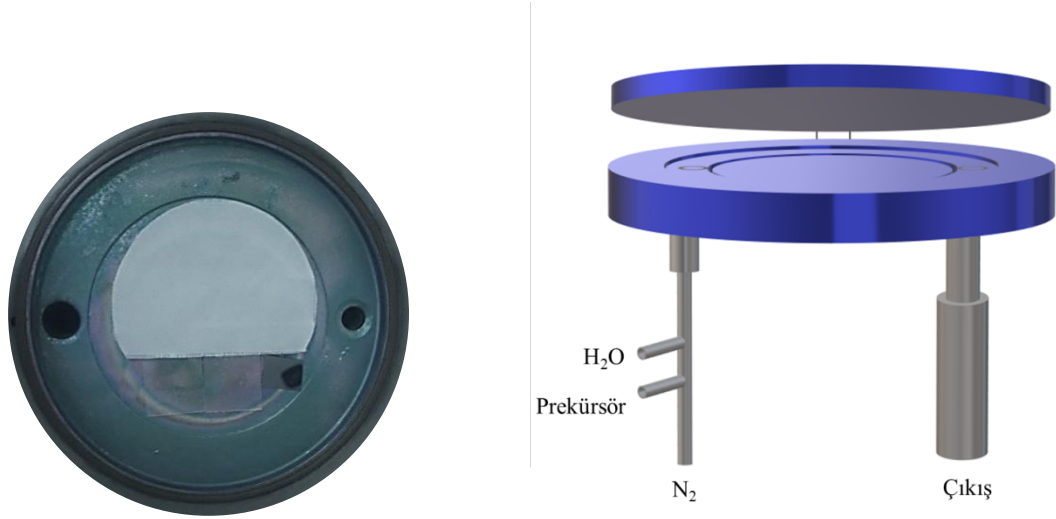
3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan poliamid 66 kumaşlar Batı Dokumacılık San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Bu kumaş piyasada Cordura® markasıyla bilinen, bezayağı örgü yapısına sahip, multifilaman iplikten elde edilmiş boyanmamış teknik bir dokuma kumaştır. Kaplama ön hazırlık olarak kumaşlar reaktör boyutlarına göre yaklaşık 70 cm² olacak şekilde ve beraberinde cam lamel (2,5x2,5 cm), fused quartz (2,5x2,5 cm) ve silisyum wafer (2x2 cm) boyutlarında kesilmiştir. Kumaş numuneleri kaplama öncesinde herhangi bir işlem görmemiş olup diğer numuneler etanol ve deiyonize (DI) su ile temizlenmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. ALD (Atomik Katman Biriktirme) İnce Film Kaplamaları

ALD ile filmlerin hazırlanma işlemi, ALD Savannah S100 (Cambridge Nanotech) marka cihaz ile 150°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. TiO₂ film eldesinde Tetrakis(dimetilamido)titanyum (TDMAT) (Sigma Aldrich, CAS NO: 3275-24-9) Ti prekürsörü (Öncül maddesi) olarak, saf su ise O prekürsörü olarak kullanılmıştır. ZnO film eldesinde Dietil Çinko (DEZ) (Sigma Aldrich, CAS NO: 557-20-0) Zn prekürsörü olarak, saf su yine O prekürsörü olarak kullanılmıştır. Sistemde taşıyıcı gaz olarak Azot (N₂) kullanılmıştır. Reaktörde gaz giriş çıkışlarının yerleri ve reaktör yapısı Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. TiO₂ için ALD döngüsü TDMAT (0,1 s)/ N₂ (20 s)/ H₂O (0,015 s)/ N₂ (20 s) şeklinde gerçekleştirilmiştir. ZnO için ALD döngüsü TDMAT (0,1 s)/ N₂ (20 s)/ H₂O (0,015 s)/ N₂ (20 s) şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu şartlar altında TiO₂ film biriktirme hızı ~0,4 Å/ALD devri, ZnO biriktirme hızı ise ~1,5 Å/ALD devri olarak daha önce tespit edilmiştir. İstenilen kalınlığa göre devir sayısı ayarlanarak reaksiyon döngüsü devam etmiştir.



Şekil 3.2. ALD reaktör şematik gösterimi ve reaktörün üstten görünümü (sol).

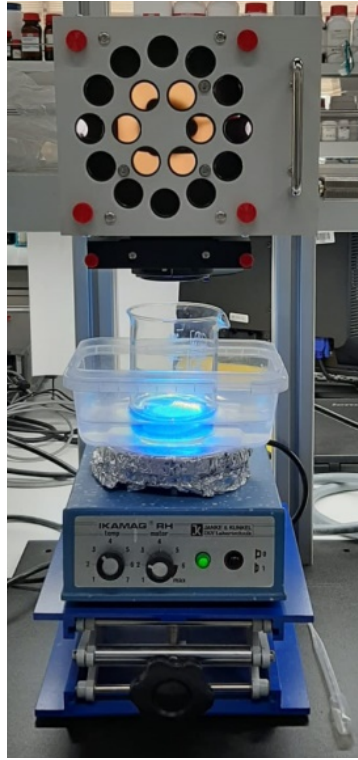
3.2.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Numunelerin film kalınlıkları ve optik özellikleri silisyum wafer numuneler üzerinden, değişken açılı spektroskopik elipsometre (V-VASE, J.A. Woollam Co., Lincoln, NE, ABD) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kumaş ve lif yüzeylerinde oluşan ince filmlerin morfolojik analizleri SEM (FEI, Quanta 200F) cihazı kullanılarak vakum ortamda 5 ila 10 kV gerilim ile yapılmıştır. Analiz öncesinde numuneler Altın/Paladyum (Au/Pd) ile kaplanmıştır. Metal oksit ince film kaplanmış olan kumaş ve fused quartz numunelerin UV-Vis absorpsiyon karakterizasyonu Shimadzu UV3800 marka, UV-Vis-NIR spektrofotometre cihazı ile integrating sphere eklentisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filmlerin elemental kompozisyon analizleri Thermo Scientific Al K-Alpha XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) cihazı ile yapılmıştır. Kumaş numunelerinde FT-IR analizleri, Thermo Scientific Nicolet iS50 marka cihazda elmas kristale sahip ATR eklentisi ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Fotokatalitik Etkinlik Testleri

Kaplanmış kumaş numunelerinin fotokatalitik aktivitelerinin ölçümü için hazırlanmış deney düzeneği Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. 5×10^{-5} M konsantrasyonda hazırlanan 20 ml metilen mavisi (ISOLAB CAS NO: 61-73-4) çözeltisi içerisine yerleştirilen kaplanmış

ve kaplanmamış kumaş numunesi ile birlikte ışık kaynağına maruz bırakılmadan evvel 30 dk karanlıkta bekletilmiştir. Ardından çözeltiden alınan numunenin absorpsiyon değeri A_0 olarak kaydedilmiş ve numune ışık kaynağı altına yerleştirilmiştir. Işıma süresi boyunca belirli aralıklarla çözeltiden alınan numunelerin absorpsiyon değerleri A_t olarak kaydedilmiştir. A_t değerleri A_0 'a oranlanarak metilen mavisinin bağlı konsantrasyonundaki değişim zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Numuneler bu işlem boyunca bir manyetik karıştırıcı tarafından düşük bir hızda karıştırılmış ve ışımanın neden olabileceği buharlaşmayı engellemek için çözeltinin bulunduğu beher bir buz banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Fotokatalitik aktivite testleri Sciencetech SF-300B model güneş simülatörü (Xenon Ampül ile UVA) kullanılmıştır.

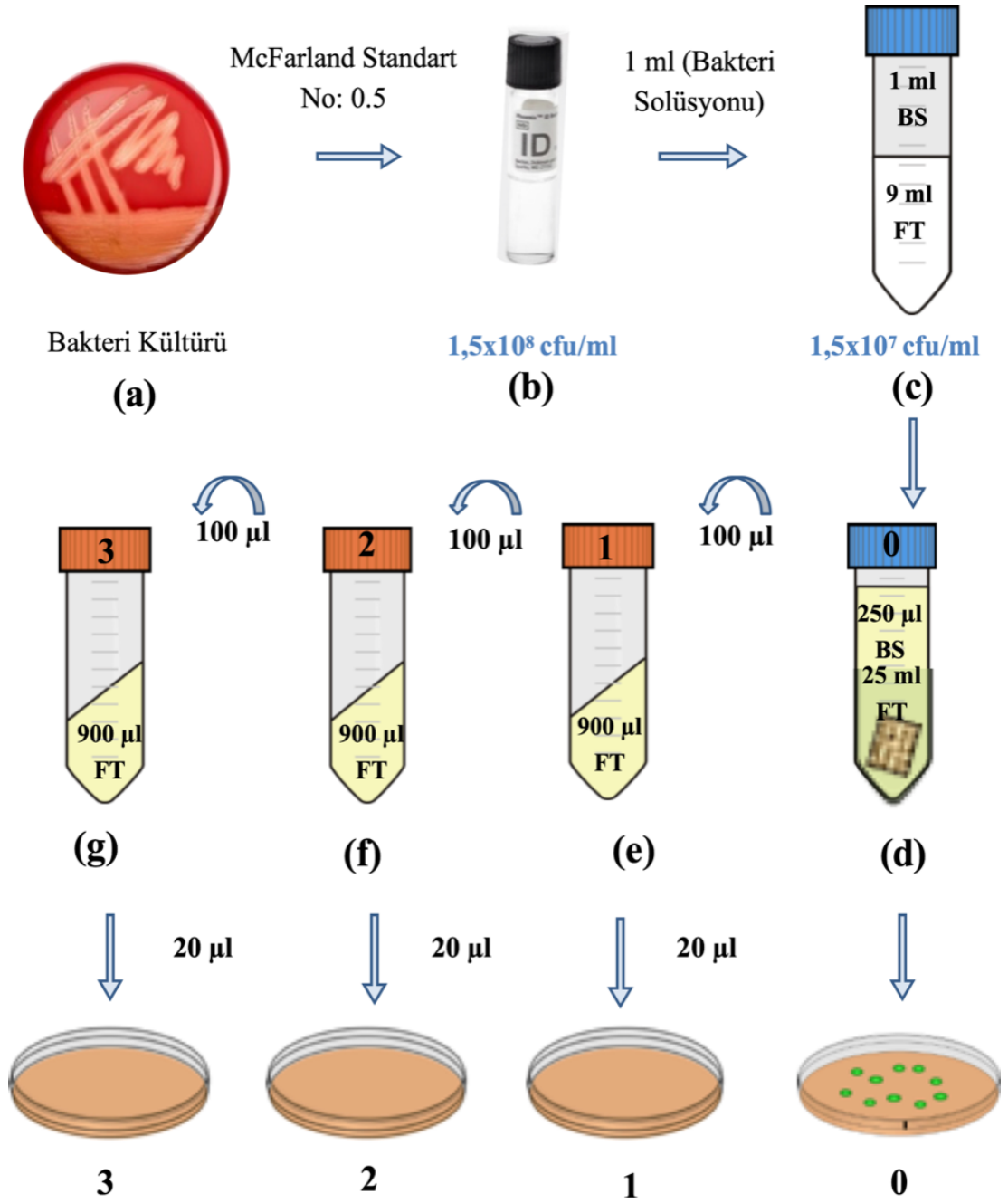


Şekil 3.3. Fotokatalitik aktivite testi deney düzeneği (Güneş simülatörü ile).

3.2.4. Antibakteriyel Etkinlik Testleri

Antibakteriyel etkinlik çalışmalarında gram negatif *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) test bakterileri kullanılmıştır. Bu iki

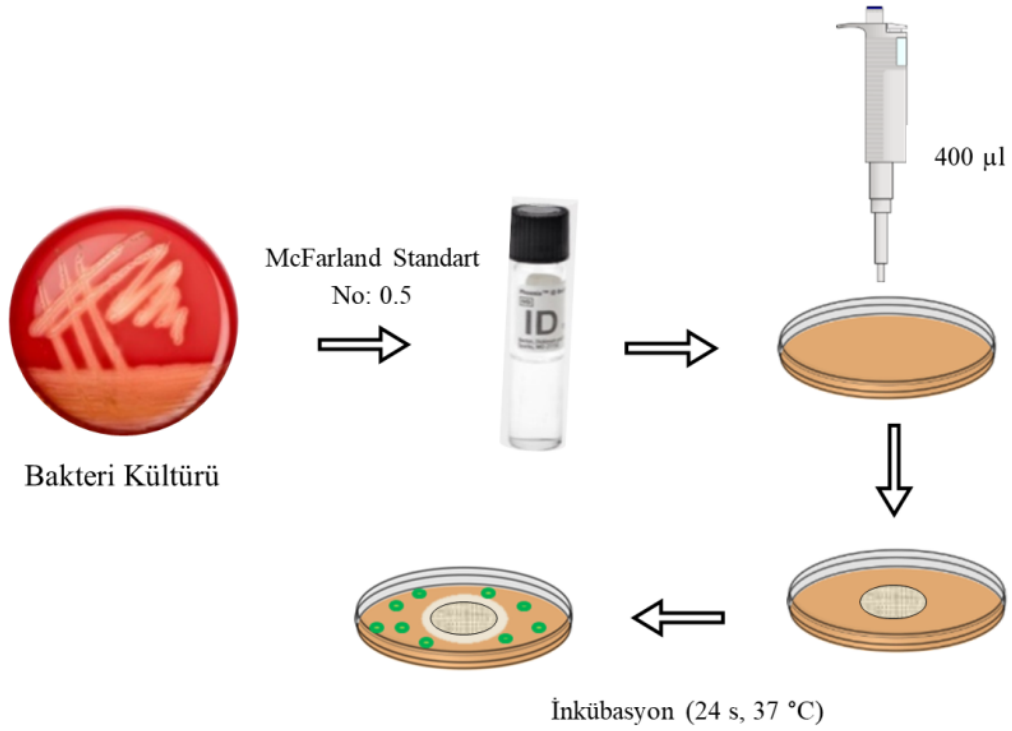
bakteri Bursa Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Enfeksiyon Hastalıkları ve Klinik Mikrobiyoloji Bölümü'nden temin edilmiştir. -20°C derin dondurucularda saklanan mikroorganizma kültürleri, kanlı agar besiyerlerine aktarılmış ve yaklaşık 24 saat inkübe edilerek canlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4a). Phoenix ID Broth içerisine, yoğunluğu 0.5 McFarland (Standart No: 0,5) olacak şekilde, $1,5 \times 10^8$ CFU (Bakteri kolonisi oluşum birimi) değerinde bakteri kültürü eklenmiştir (Şekil 3.4b). Bakteri yoğunluğu PhoenixSpec Nephelometre ile ölçülmüştür. Toplam numune sayısına göre, 0,5 McFarland bakteri çözeltisinden 1 ml bakteri çözeltisi, 9 ml Fosfat tampon çözeltisi ile birlikte 10 mL olacak şekilde ilk sulandırma yapılmıştır (Şekil 3.4c). Antibakteriyel etkinlik testlerinin tamamı, Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Enfeksiyon Hastalıkları ve Klinik Mikrobiyoloji Bölümü Bakteriyoloji Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel çalışmalarda iki farklı standart yöntem kullanılmıştır. Tekstil materyallerine uygulanan antibakteriyel aktivite testlerinden AATCC 100 test standardı ve uygulaması Şekil 3.4.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Antibakteriyel etkinlik tayininde kantitatif test modeli.

Diğer bir antibakteriyel etkinlik testi yöntemi olarak ISO 20645 Agar difüzyon plakası testi uygulamasının şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmiştir. ALD film kaplı Poliamid 66 kumaşların, ışık altında ve karanlık ortamda antibakteriyel aktivitesi “ISO 20645:2004” Agar difüzyon plakası testine göre değerlendirilmiştir. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Sodyum dihidrojenfosfat) ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sodyum hidrojenfosfat) tuzlarının belirli oranda DI su karıştırılması ile elde edilen 25 ml Fosfat Tampon (pH 7) çözeltisi ile karıştırılan bakteri kültürü ile bir çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan çözeltiden, Mueller-Hinton agar besiyerine 400 μl yayılmıştır ve 3 farklı kumaş numunesi bakteri kaplı ortamın yüzeyine yerleştirilmiştir. Besiyerleri, 24 saat boyunca 37°C'de inkübe edilmiştir. İnkübasyondan sonra, bakteri inhibisyon bölgesinin büyüklüğüne göre etkinliğin varlığına karar verilmiştir. Tüm işlemler 10 nm, 20 nm ve 50 nm TiO_2 ve ZnO ince film kaplı kumaşlar için tekrar edilmiştir. Işığın etkisini görebilmek adına hem karanlık ortamda hem de gün ışığında testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. ISO 20645:2004 Agar difüzyon plakası testi.

ZnO kaplı kumaş numuneleri için sıvı ortama Zn salınımı miktarı, Perkinelmer marka Nexion 300X İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Antibakteriyel testlerde kullanılan fosfat tampon çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilen kumaş numunesinin olduğu sıvıdan alınan örnek numune üzerinden ağır metal analizi gerçekleştirilmiştir.

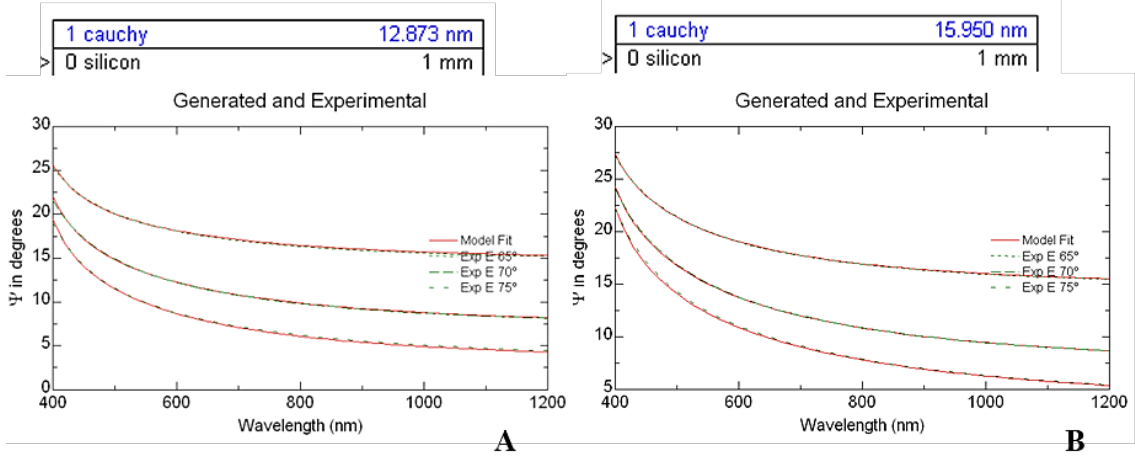
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. İnce Film Karakterizasyonu

Çeşitli malzemeler üzerinde oluşturulan ince film kalınlıkları spektroskopik elipsometre cihazı ile tespit edilmiştir. Bu yöntem, cihaz tarafından yapılan matematiksel hesaplamalarla, geniş dalgaboyu aralığında numune üzerine gönderilen ışığın belirli bir yüzeyden yansdıktan sonra polarize olması sonucu ortaya çıkan polarizasyon açısı ile materyalin kırıcılık indisindeki bağlantıyı kurmaktadır. Elipsometre analizinde tahmini olarak belirlenmiş olan 65°, 70°, 75° polarizasyon açısı değerlerinde numunelerden ölçümler alınmıştır. Bu analiz ince filmlerin kalınlıkları ve spektroskopik kırılma indisleri hakkında bilgiler verir. Silisyum wafer üzerinde Çizelge 4.1.'de gösterildiği gibi farklı parametrelerde gerçekleştirilen işlemler sonucunda çeşitli kalınlıklarda metal ince filmler oluşturulmuştur. Ayrıca bu çalışmada, çizelgede yer almayan 20 nm kalınlığa sahip numuneler de üretilmiştir. Kalınlık kontrolü sağlayabilmek amacıyla büyütme oranı ~0,4 Å/ALD devri olarak bilinen işlem için tekrar sayısı 250 olarak belirlenmiş ve 12,8 nm kalınlık elde edilmiştir. Kaplama işlemi yaklaşık 150 dakikada tamamlanmıştır. ZnO için büyütme oranı ~1,5 Å/ALD devri olduğundan tekrar sayısı 66 olacak şekilde gerçekleşen işlem sonucunda 15,9 nm kalınlığında ince film elde edilmiştir. Bu da yaklaşık 70 dakikalık bir zaman dilimine denk gelmiştir. Diğer numuneler için hesaplamalarla tahmini kalınlıklar elde edilmiş ve kaplamalar gerçekleştirilmiştir. İşlem parametreleri ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir. Metal oksit ince filmler; sıcaklık, basınç ve döngü sayısı gibi parametrelere bağlı olarak istenilen kalınlıklarda farklı alt malzemeler üzerinde düzgün bir şekilde elde edilmiştir.

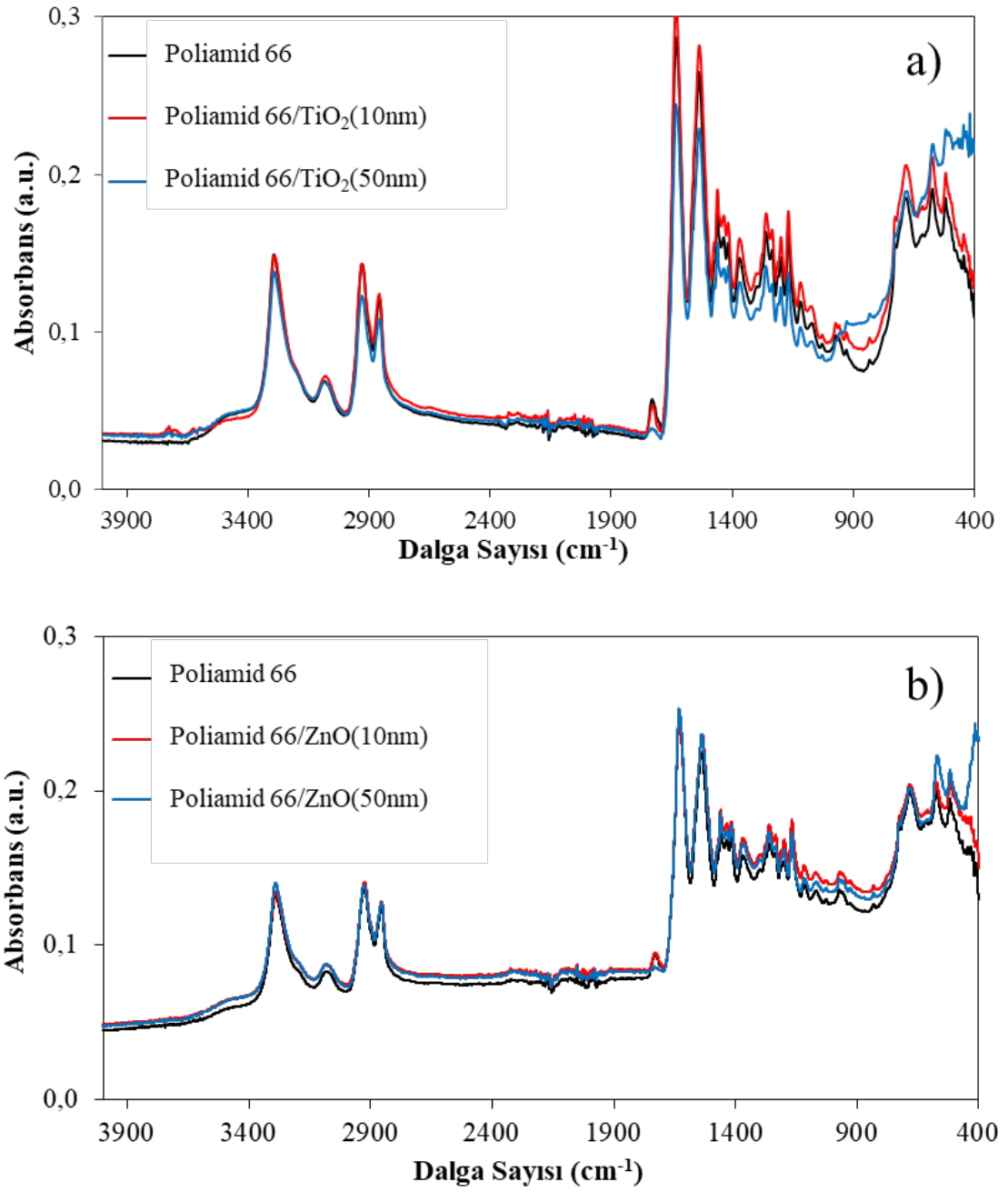
Çizelge 4.1. ALD işlem parametreleri.

| ALD Film malzemesi | Prekürsör | Ortam Sıcaklığı (°C) | Biriktirme Oranı (Å/ALD devri) | Devir sayısı | Film kalınlığı (nm) |
|--------------------|-----------|----------------------|--------------------------------|--------------|---------------------|
| TiO ₂ | TDMAT | 150 | ~0,4 | 250 | 12,8 |
| | TDMAT | 150 | ~0,4 | 1250 | 58,1 |
| ZnO | DEZ | 150 | ~1,5 | 66 | 15,9 |
| | DEZ | 150 | ~1,5 | 333 | 49,3 |



Şekil 4.1. Elipsometre ölçüm sonuçları; Si wafer numuneler üzerinden film kalınlığı tespiti ve spektral aralık. **A)** TiO₂ film **B)** ZnO film

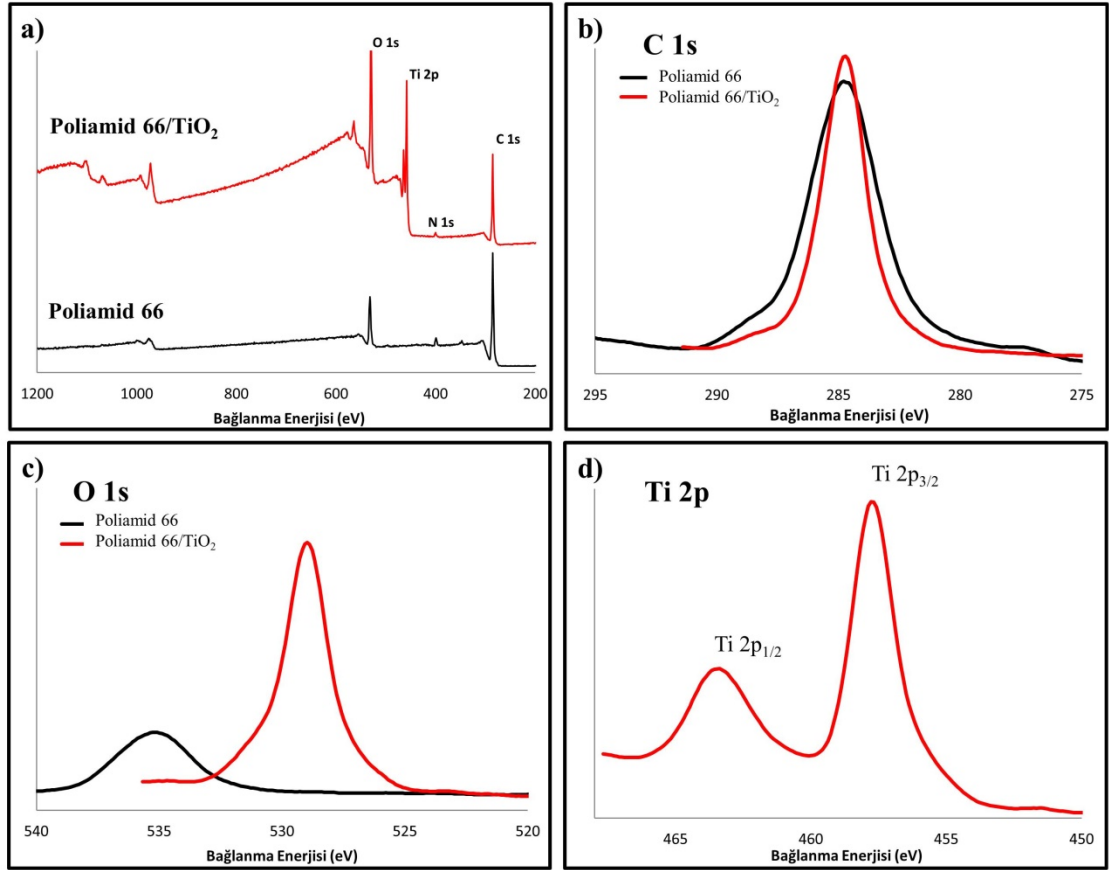
Elementel analiz yöntemlerinden FTIR analizinde numunelerden 400-4000 cm⁻¹ dalga boyları arasında spektrumlar elde edilmiştir. Kaplanmamış kumaşların ve farklı kalınlıklarda TiO₂ ve ZnO ince film kaplı kumaş numunelerinden alınan spektrumlar Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Şekilde spektrumda görülen piklere göre, 3293 cm⁻¹'de yer alan pik amin gruplarındaki NH₂'lere ait N-H bağlarının gerilme pikidir. 1622 cm⁻¹'de görülen değer, C=O gerilme pikleri ile ilişkilendirilir. 1523 cm⁻¹'de, N-H bükülme ve C-N gerilme pikleri ortaya çıkmaktadır. Diğer pikler polimer zincirinin alifatik bölümü ile ilgilidir. 2863 ve 2838 cm⁻¹'de görülen pikler C-H gerilme pikleridir. 1415, 1407 ve 1364 cm⁻¹ pikleri ise -CH₂'nin moleküler titreşimi ile meydana gelen pikleri temsil eder. Buraya kadar bahsedilen pikler polimer yapıya ait bilgiler vermektedir. Bu piklerde oluşan konsantrasyon farkları polimer kimyasal yapı içerisinde kaplama malzemesinin yeni kimyasal bağlar kurduğunu göstermektedir. Oluşan yeni kovalent bağlarla fonksiyonel gruplardan elde edilen sinyallerin şiddetlerinde farklılıklar meydana gelmiştir. Literatür ile uyumlu olarak 920-845 cm⁻¹'de Ti pikine rastlanmıştır (Uribe-Vargas ve dig. 2018). 409-435 cm⁻¹'de Zn-O bağlarından kaynaklı olarak Zn absorpsiyon piki tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. FTIR spektrumları. a) ALD TiO₂ kaplı Poliamid 66 kumaş b) ALD ZnO kaplı Poliamid 66 kumaş

Poliamid 66 kumaşlar üzerinde biriktirilen TiO₂ ve ZnO ALD ince filmlerin ayrıntılı elementel analizlerinde X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'de gösterilmiştir. TiO₂ ince film kaplanmış kumaşların; C1s, O1s, Ti2p spektrumları Şekil 4.3.'da verilmiştir. Şekil 4.3.(a)'da

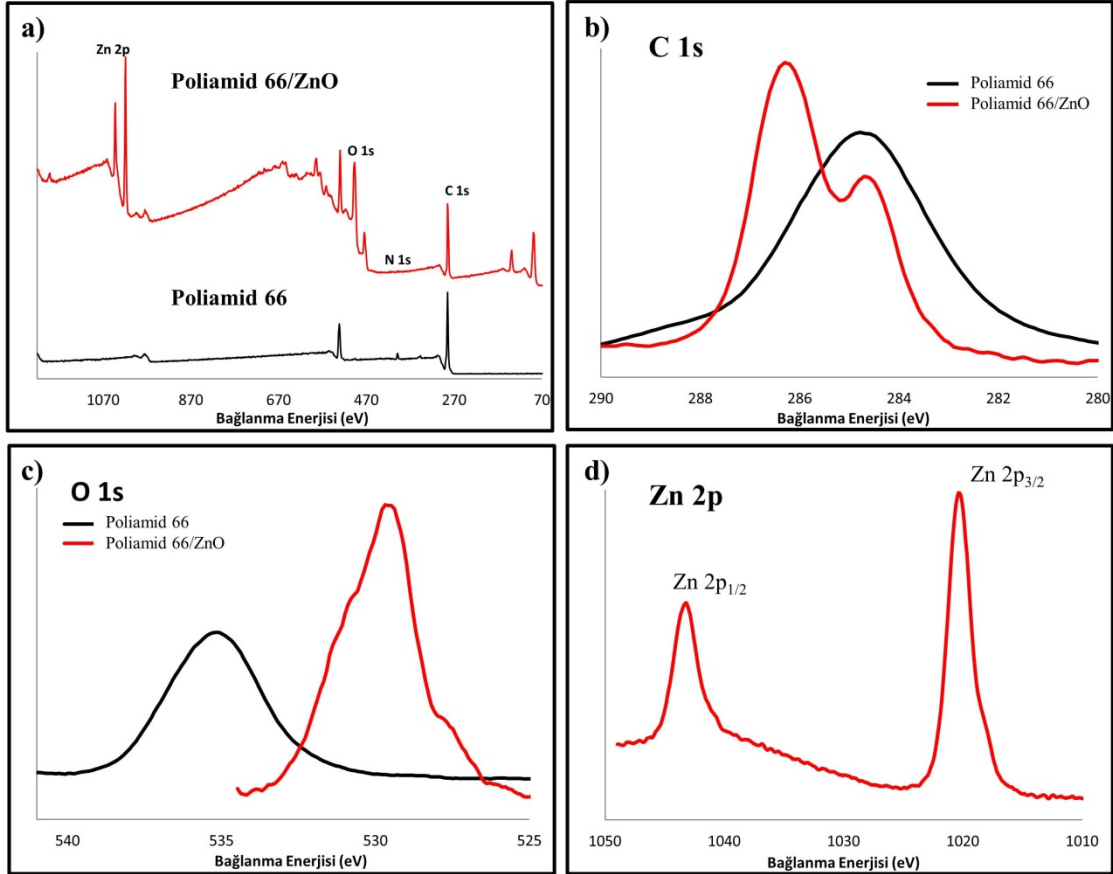
gösterilmiş olan spektrumda, 285 eV, 528 eV, 410 eV bağlanma enerjilerindeki fotoelektron pikleri sırasıyla; C1s, O1s, N1s, pikleri ile ilişkilendirilebilir. Elde edilen C, O, N elementleri polimerin kimyasal yapısını doğrulamaktadır. Kaplamanın etkisiyle oluşan yeni kimyasal bağların piklerin şiddetlerinde değişikliklere sebep olduğu görülmektedir. Şekil 4.3.(b)'de verilen grafikte yaklaşık 285 eV bağlanma enerjisinde oluşan pik, kimyasal yapı içerisinde bulunan C=O ve C-N bağlarına karşılık gelmektedir (Begum ve ark. 2016, Oliveira ve ark. 2014). Kaplamanın ardından bu bağlara karşılık gelen karbon daha keskin bir pik şeklinde oluşmuştur. Bunun nedeni olarak yüzeyde karbon içerikli bir kirliliğin olduğu söylenilebilir. Şekil 4.3.(c)'de verilmiş spektrumda, 528-530 eV'da oluşan pik titanyuma bağlı hidroksil oksijeni veya absorblanmış su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Kurulan yeni bağlar sebebiyle bağlanma enerjisinde bir miktar kayma meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.3.(d)'de gösterilmiş olan spektrum ise oksit Titanyum'a aittir. Ti2p piki, 458 eV ve 463 eV bağlanma enerjilerinde bulunan Ti2p_{3/2} ve Ti2p_{1/2} piklerinden oluşmaktadır. Oluşan Ti pikleri literatür ile uyumlu sonuç göstermektedir (Bêche ve ark. 2008, Gebhard ve ark. 2016).



Şekil 4.3. ALD TiO₂ kaplı Poliamid 66 kumaşların XPS analizleri. a) Survey spektrum b) C 1s c) O 1s d) Ti 2p

ZnO ALD ince film kaplı kumaşların XPS analiz sonuçları Şekil 4.4.'de verilmiştir. Şekil 4.4.(a)'da 286.4 eV, 531 eV, 410 eV bağlanma enerjilerindeki pikler sırasıyla C1s, O1s, N1s piklerine karşılık gelmektedir. C, O ve N elementleri yine polimerin kimyasal yapısı hakkında bilgi vermektedir. Yapılan elementel analizde kaplamanın etkisi ile kimyasal yapıda bulunan polimere ait N elementinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Şekil 4.4.(b)'de 286.4 eV bağlanma enerjisi ile oluşan şiddetli pik yine polimer yapının kimyasal yapı içerisinde bulunan C-N ve C=O bağlarına karşılık gelmektedir. ZnO kaplama ile birlikte numunelerde geniş oksijen pikinin oluştuğu görülmektedir. Yaklaşık olarak 530 eV bağlanma enerjisinde oluşan bu pik yapıda bulunan Zn-O ve Zn-OH bağları ile ilişkilendirilmektedir. Kaplanmamış numuneye göre bağlanma enerjisindeki farklılık oksijen ile kurulan yeni bağlardan kaynaklanmaktadır. Literatürde, nanopartikül yapısında sentezlenen bir malzemede benzer yapıda pikler

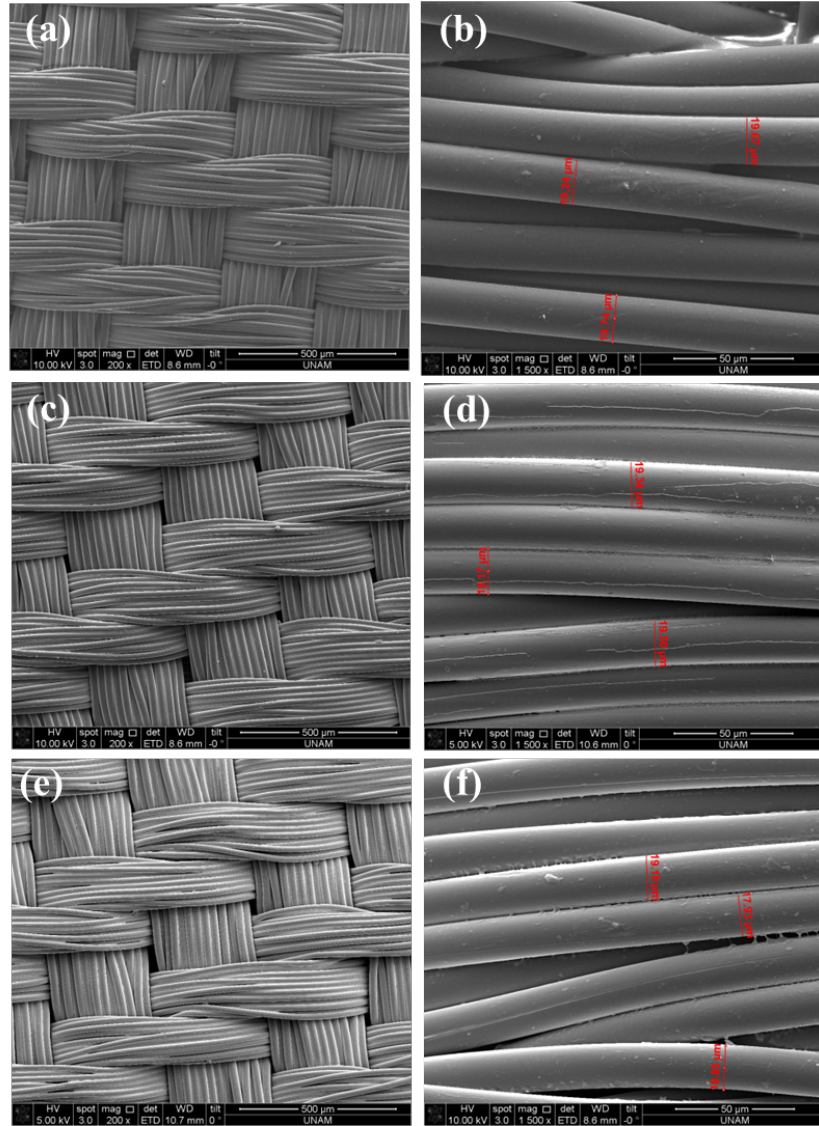
elde edilmiştir (Al-Gaashani ve ark. 2013). Zn kaplama malzemesine ait spektrum Şekil 4.4.(d)'de gösterildiği gibi 1020.48 eV ve 1043.68 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelen $Zn2p_{3/2}$ ve $Zn2p_{1/2}$ piklerini içermektedir. (Wei ve ark. 2007).



Şekil 4.4. ALD ZnO kaplı Poliamid 66 kumaşların XPS analizleri. a) Survey spektrum b) C 1s c) O 1s d) Zn 2p

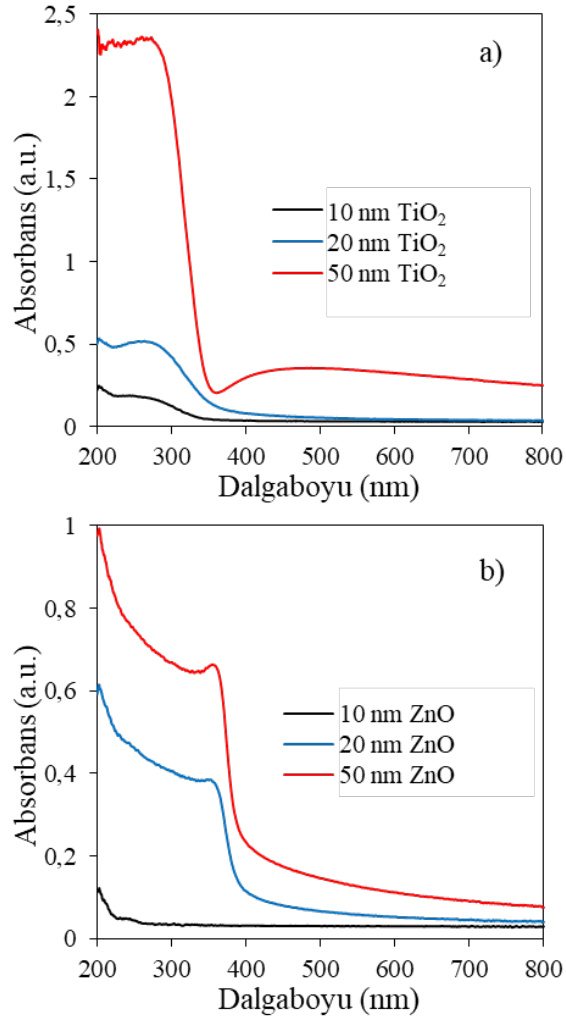
Numunelerin iki farklı büyütme oranında alınan SEM görüntüleri Şekil 4.5.'da verilmiştir. ALD tekniğinin gözenekli ve karmaşık yapılarda bile düzgün kaplamalar sağlayabildiği, oluşturulan ince filmlerin Şekil 4.5.'da da görüldüğü gibi yalnızca kumaş yüzeyinde değil, kumaş yapısını oluşturan tüm lifler üzerinde biriktirilmiş olması ile de net bir şekilde anlaşılmaktadır. Dokunmuş bir tekstil materyali üzerinde biriktirilmiş iki farklı malzeme, numunenin her yerinde eşit kalınlıkta ve aynı kimyasal içeriktedir. Materyal üzerinde oldukça düzgün bir formda film oluşumu gerçekleşmiştir. Elde edilen

görüntülerde kaplanmamış kumaşa göre parlaklığın arttığı görülmektedir. Bunun sebebi mikroskop altında ağır elementlerin daha parlak görüntüler vermesidir. Kaplama malzemesinin etkisiyle mikroskop altındaki görünüm bir miktar farklılık göstermektedir. Lif yüzeyi ile ince film malzemesinin ara yüzeylerindeki uyumsuzluk nedeniyle lif yüzeylerinde çatlaklıklar oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 4.5. SEM görüntüleri; (a, b) Kaplanmamış Poliamid 66 kumaş (c, d) 50 nm TiO₂ ALD ince film kaplı Poliamid 66 kumaş (e, f) 50 nm ZnO ALD ince film kaplı Poliamid 66 kumaş

Şekil 4.6.'de gösterilmiş olan spektrumlar, UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak elde edilen absorptans spektrumlarıdır. 10, 20 ve 50 nm kalınlığında ince film kaplı fused quartz numunelerinin 200-800 nm aralığında UV ışık absorptansları ölçülmüştür. 350-400 nm aralığında UV ışık absorpsiyon değerlerinin film kalınlığının artışına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Bu artış lineer olmamakla birlikte Beer-Lambert kanunu ile açıklanabilir ve anlamlı bir artıştır. Şekil 4.6.(a)'da görüldüğü gibi, 10 nm ve 20 nm TiO₂ film kaplı quartz numunenin absorpsiyon miktarı 50 nm kaplı numuneye göre oldukça düşüktür. 367 nm'ye kadar olan dalga boyu aralığında yani görünür bölgeye yakın dalgaboylarında ise tüm numunelerde absorptans değerleri azalma göstermiştir. 50 nm kalınlığa sahip numunede 800 nm'ye kadar olan dalga boylarında bile bir miktar absorpsiyon gerçekleşmektedir. Şekil 4.6.(b)'de verilen grafikte, ZnO kaplı numunede 363 nm ye kadar 10 nm kalınlığındaki numunede ciddi bir absorpsiyon görülmezken, 20 ve 50 nm numunelerinde absorpsiyon miktarı gözle görülür şekilde artış göstermektedir. Her iki spektrumdan anlaşıldığı gibi 20 nm ZnO kaplı quartz numunesinin UV ışık absorpsiyon değeri TiO₂'e göre bir miktar daha fazla artış göstermektedir. Yine görünür bölgeye yaklaştıkça absorptans değerlerinde azalmalar görülmektedir. Buradan da tüm ince filmlerimizin görünür bölgeye yakın dalga boylarındaki Uv ışınları absorbladıkları sonucuna ulaşılmıştır.

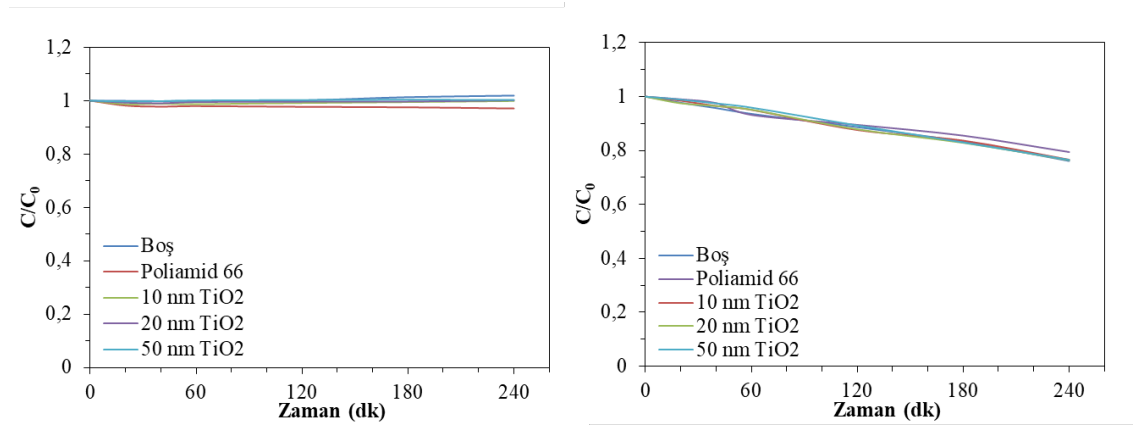


Şekil 4.6. UV-Vis absorbans spektrumları. a) ALD TiO₂ kaplı fused quartz numunesi b) ALD ZnO kaplı fused quartz numunesi

4.2. Fotokatalitik Etkinlik Testleri

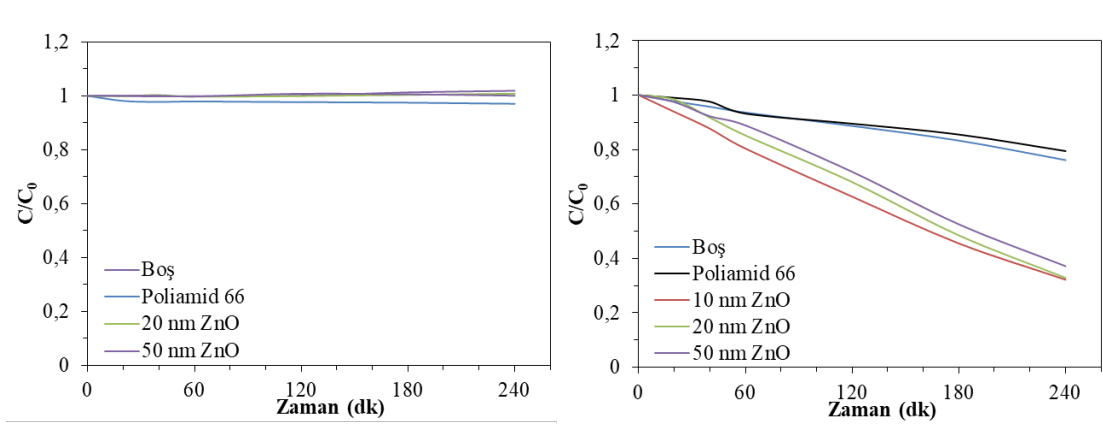
Fotokatalitik aktivite testinde, TiO₂ ve ZnO ince film kaplı Poliamid 66 kumaşlar metilen mavisi boya çözeltisi içerisinde Güneş simülatörü ışık kaynağı altında belirli süre ışımaya maruz bırakılarak, çözelti içerisindeki boya konsantrasyonundaki değişim zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de verilmiştir. Testler her bir numune için karanlık ve ışık ortamında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle karanlık ortamda gerçekleştirilen kontrol deneyinde numunelerimizin karanlık ortamda boya degradasyonuna sebep olmadıkları kontrol

edilmiştir. Karanlık ve ışık ortamında belirli zaman aralıklarında numunelerden alınan ölçümlerde TiO₂ kaplı kumaş numunelerinde ışık kaynağı altında fotokatalitik bir parçalanma gerçekleşmemiş ve boya konsantrasyonunda bir değişim olmamıştır. Elde edilen bu sonuç antibakteriyel aktivite testlerini de destekler niteliktedir. ALD tekniği ile oluşturulan TiO₂ ince filmi TiO₂'nin doğal amorf yapısından dolayı fotokatalitik bir etki göstermemektedir. Farklı kalınlıklardaki TiO₂ filmlerde de herhangi bir sonuç elde edilememiştir.



Şekil 4.7. ALD TiO₂ kaplı kumaş numunelerinin fotokatalitik aktivite testi sonuçları. a) Karanlık ortamda b) Işık kaynağı altında (Güneş simülatörü)

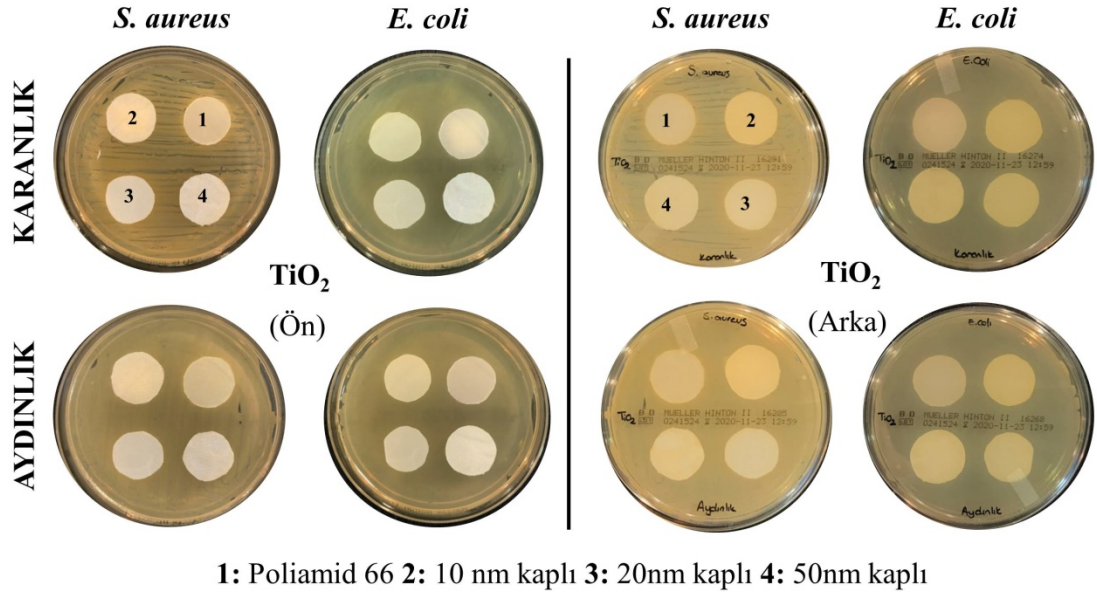
Şekil 4.7.(b)'de verilmiş olan grafikte, karanlık ortamda gerçekleştirilen kontrol deneyi sonuçları ve ZnO kaplı kumaş numunesinin güneş simülatörü ışık kaynağı altındaki boya konsantrasyonundaki azalma verilmektedir. Grafikten de anlaşılacağı gibi ZnO fotokatalisti ışığın etkisiyle boyar maddelerde parçalanmaya sebep olmaktadır. Azalan konsantrasyon değerleri, ZnO kaplı kumaş numunesinin fotokatalitik etki ile boyar maddeleri parçaladığını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.8. ALD ZnO kaplı kumaş numunelerinin fotokatalitik aktivite testi sonuçları. a) Karanlık ortamda b) Işık kaynağı altında (Güneş simülatörü)

4.3. Antibakteriyel Etkinlik Testleri

ALD ince film kaplı Poliamid 66 kumaşların antibakteriyel etkinlik testleri ISO 20645 Agar difüzyonu plakası testi metodu ile gerçekleştirilmiştir. Aydınlik ve karanlık olmak üzere iki ortamda çalışılmıştır. 10 nm, 20 nm ve 50 nm kalınlıklarında ince film kaplı Poliamid 66 kumaşlar ile yapılan testlerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.9. ve 4.10'de gösterilmiştir. Ortam koşullarına bakılmaksızın, farklı film kalınlıklarına sahip tüm numuneler için her iki bakteriyel ortamda TiO₂ kaplı kumaş numunelerinde herhangi bir inhibisyon bölgesi oluşmamıştır. Fotokatalist malzemelerin kristal yapısı malzemenin fotokatalitik aktivitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Düşük sıcaklıklarda sentezlenen TiO₂'in anataz formunda kristallenmesi ve amorf yapıda olması TiO₂ fotokatalistinden elde edilen 'negatif' sonucun sebebi olarak gösterilebilir (Chandiran ve ark. 2013, Park ve ark. 2009). Bu çalışmada alt materyalin polimerik esaslı bir tekstil malzemesi olması tavlama gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen ısıl işlem proseslerini sınırlandırmıştır. Kumaş üzerinde oluşturulan TiO₂ filmin kristal yapısında bir değişiklik sağlanamamıştır. Kumaşlara arka yüzeyden bakıldığında kaplı olmayan ham kumaş üzerinde yoğun bir bakteri çoğalması görülmüştür. Kaplanmış kumaşlarda ise, özellikle *S. aureus* bakterisi için, bakteri ile temas eden yüzeyde koloni oluşumunun önemli derecede engellenmiş olduğu görülmektedir. Bu da TiO₂ kaplı kumaşlarda antibakteriyel etkinin kumaş yüzeyi ile sınırlı kaldığını göstermektedir.



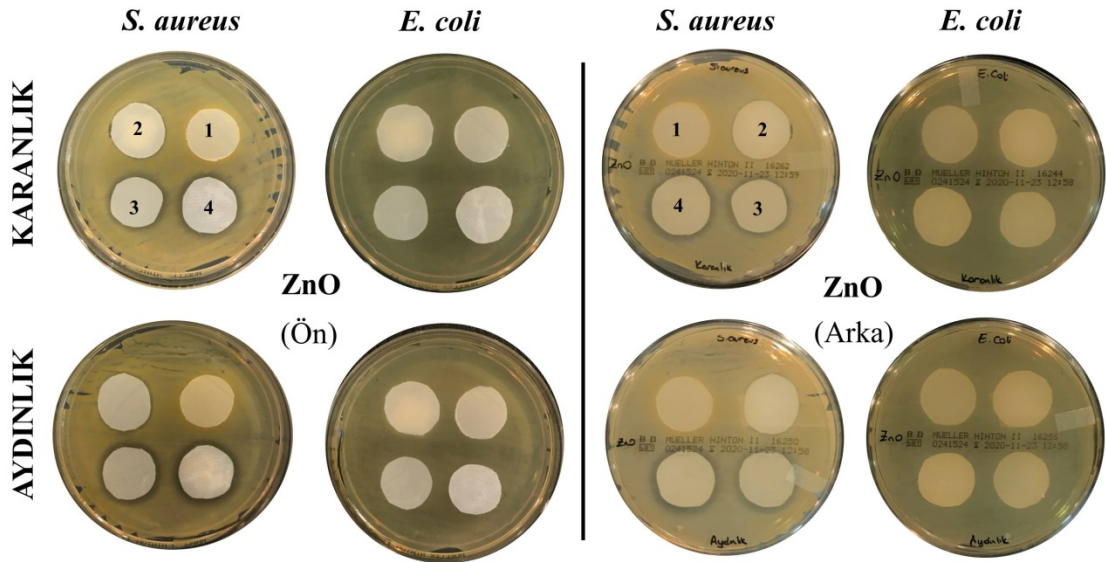
Şekil 4.9. TiO₂ ince film kaplı Poliamid 66 kumaşların ISO 20645 Agar Difüzyonu Plakası testi sonuçları.

ZnO kaplı kumaş numunesinde, karanlık koşullarda gram pozitif olan *S. aureus* bakterisi ile yapılan test sonuçlarında kaplama kalınlığı artışıyla birlikte inhibisyon bölgesinde meydana gelen artış Şekil 4.10.'de açıkça görülmektedir. Bu durumun ZnO fotokatalistin polikristalin yapısına bağlı bir sonuç olduğu söylenebilir. Aynı zamanda yapılan literatür araştırmalarına göre bakterilerde meydana gelen azalmanın sebebi olarak, kumaş yüzeyinden bakteri sıvısına geçiş yapan Zn²⁺ iyonları olduğu sonucuna varılmıştır (Puvvada ve dig. 2019). Antibakteriyel testlerde bakteri çözeltisi hazırlarken kullandığımız fosfat tampon çözelti içerisine 24 saatlik süre boyunca salınan Zn miktarını tespit etmek için kullandığımız ICP- MS (İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi) analizi sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Kumaş numunesinin olduğu sıvı içerisinde bulunan Zn miktarı kontrol numunesine göre yaklaşık 5 kat artmıştır. Bu da kumaş numunemizden ortama salınan Zn miktarının ciddi derecede olduğunu ve kumaş çevresindeki ve üzerindeki bakterilerin fotokatalitik mekanizma ile değil Zn iyonları tarafından zehirlendiğini göstermiştir. Yine TiO₂ kaplı kumaş numunelerinde olduğu gibi ZnO kaplı kumaşların arka yüzeylerinde bakteri oluşumu oldukça engellenmiştir.

Çizelge 4.2. İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) Analizi Sonuçları.

| | Tampon Çözelti | Tampon Çözelti / ALD ZnO kaplı kumaş |
|----------|----------------|--------------------------------------|
| Zn (Ppb) | 18.2 | 91.4 |

E. coli bakterisi, *S. aureus* bakterisine göre daha kalın hücre duvarına sahip bir mikroorganizma türüdür (Erdem ve Yurudu 2008). Bu nedenle fotokatalitik malzemenin, bu mikroorganizma türünün hücre duvarına zarar vermesi veya parçalaması *S. aureus*'a göre daha zordur. Zn^{2+} iyonu ise gram pozitif bakteriler üzerinde oldukça etkili olmasına rağmen gram negatif bakterileri üzerinde gözle görülür bir etki göstermemektedir (Lyte 2014). Gram negatif olan *E. coli* bakterisinde bu sebeplerden dolayı her iki fotokatalist kaplama malzemesi için de olumlu bir sonuç elde edilememiştir. Kumaşlara arka yüzeyden bakıldığında ise yine kaplı olmayan ham kumaş üzerinde görülen yoğun *S. aureus* bakteri çoğalmasının aksine ZnO kaplı kumaşların arka yüzeyinde her iki koşulda da bakteri üremesi görülmektedir.



1: Poliamid 66 2: 10 nm kaplı 3: 20nm kaplı 4: 50nm kaplı

Şekil 4.10. ZnO ince film kaplı Poliamid 66 kumaşların ISO 20645 Agar Difüzyonu Plakası testi sonuçları.

5. SONUÇ

Tekstil alanında gerçekleştirilen özel uygulamalarda fonksiyonel polimerlerin kullanımı mevcuttur. Bunun yanında, bir malzemeye istenilen özelliklerin kazandırılması tüm malzemede değişiklik yapılmasını gerektirmediği gibi birçok modifikasyon tekniği ile yeni özellikte malzemeler elde edilebilir. Günümüzde konvansiyonel ürünlerin farklı metotlarla fonksiyonelleştirilmesi büyük ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada konvansiyonel bir tekstil malzemesi olan Poliamid 66 dokunmuş kumaşlar kullanılmıştır. ALD tekniği ile kumaşlar üzerinde TiO_2 ve ZnO metal oksit ince filmleri oluşturulmuştur. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerde SEM analizi ile elde edilen sonuçlar, yapılan kaplama işleminin tekstil uygulamalarında, kumaş yapısını oluşturan lif yüzeylerinin tamamen kaplandığını göstermektedir. Bu da elde ettiğimiz metal oksit ince filmlerde yüzey alanını önemli derecede arttırmıştır. Kaplanmış kumaşlarla yapılan fotokatalitik aktivite testlerinde farklı kalınlıklarda ZnO kaplı numunelerin güneş simülatörü ışık kaynağı altında TiO_2 kaplı kumaş numunelerine göre daha iyi fotokatalitik etki gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Benzer bir şekilde antibakteriyel etkinlik testlerinde ZnO kaplı numunelerde kaplama kalınlığının da artışıyla kumaş yüzeyi ve çevresindeki mikroorganizma miktarında azalma meydana gelmiştir. Bu sonuç karanlık ve aydınlık olmak üzere her iki koşulda da aynıdır. Bakteriyel canlılığın sürdürülememesi, ortama salınan Zn iyonlarının bakterilerde zehirlenmeye sebep olmasına dayandırılmıştır. 24 saat sonunda kaplanmamış kumaş yüzeyinde artan bakteri miktarının aksine, kaplanmış her iki kumaşta bakteri ile direk temasta olunan yüzeylerde mikroorganizmalar canlılığını sürdürememişlerdir. Yapılan bu çalışmada poliamid 66 kumaşlar üzerinde oluşturulan farklı kalınlıklarda TiO_2 ve ZnO filmlerin antibakteriyel etkinlikleri gösterilmeye çalışılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar ve bulgular, ALD tekniğinin antibakteriyel tekstil uygulamalarında kullanımı konusunda umut verici olmuştur. Sıcaklık hassasiyeti bulunan, düzgün geometrilere sahip olmayan her türlü malzeme için uygulanabilir bir yöntem olan ALD, yeni nesil materyallerin üretilmesinde araştırmacılara imkân ve kolaylık sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

Aarik, J., Akbashev, A. R., Bechelany, M., Berdova, M., Cameron, D., Chekurov, N., Drozd, V. E., Elliott, S. D., Gottardi, G., Grigoras, K., Junige, M., Kallio, T., Kanervo, J. 2013. On the Early History of ALD : Molecular Layering. , ALD History, 2013.

Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A. R., Tabet, N., Al-Douri, Y. 2013. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, 39(3): 2283–2292.

Bêche, E., Charvin, P., Perarnau, D., Abanades, S., Flamant, G. 2008. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce xTiyOz). *Surface and Interface Analysis*, 40(3–4): 264–267.

Begum, S., Wu, J., Takawira, C. M., Wang, J. 2016. Surface modification of polyamide 6,6 fabrics with an alkaline protease – Subtilisin. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 11(1): 64–74.

Celep, Ş., Koç, E. 2008. Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları. *Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, 17–7: 153–164.

Chandiran, A. K., Yella, A., Stefik, M., Heiniger, L. P., Comte, P., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. 2013. Low-temperature crystalline titanium dioxide by atomic layer deposition for dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(8): 3487–3493.

Chen, F., Yang, H., Liu, X., Chen, D., Xiao, X., Liu, K., Li, J., Cheng, F., Dong, B., Zhou, Y., Guo, Z., Qin, Y., Wang, S., Xu, W. 2016. Facile Fabrication of Multifunctional Hybrid Silk Fabrics with Controllable Surface Wettability and Laundering Durability. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(8): 5653–5660.

Di Mauro, A., Cantarella, M., Nicotra, G., Privitera, V., Impellizzeri, G. 2016. Low temperature atomic layer deposition of ZnO: Applications in photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196: 68–76.

Erdem, K., Yurudu, S. 2008. The Evaluation of Antibacterial Activity of Fabrics Impregnated with Dimethyltetradecyl (3- (Trimethoxysilyl) Propyl) Ammonium Chloride. *Journal of Biology*, 67(2): 115–122.

Fujishima, A., Honda, K. 1971. Studies On Photosensitive Electrode Reactions .3. Electrochemical Evidence For Mechanism of Primary Stage of Photosynthesis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44(4): 1148–1150.

Gebhard, M., Mitschker, F., Wiesing, M., Giner, I., Torun, B., De Los Arcos, T., Awakowicz, P., Grundmeier, G., Devi, A. 2016. An efficient PE-ALD process for TiO₂ thin films employing a new Ti-precursor. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(5): 1057–1065.

Ghaly, M. Y., Jamil, T. S., El-Seesy, I. E., Souaya, E. R., Nasr, R. A. 2011. Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 168(1): 446–454.

Ghosh, A. P., Gerenser, L. J., Jarman, C. M., Fornalik, J. E. 2005. Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 86(22): 1–3.

Gulrajania, M. L., Gupta, D. 2011. Emerging techniques for functional finishing of textiles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 36(4): 388–397.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1): 69–96.

Kalanyan, B., Oldham, C. J., Sweet, W. J., Parsons, G. N. 2013. Highly conductive and flexible nylon-6 nonwoven fiber mats formed using tungsten atomic layer deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(11): 5253–5259.

Kathirvelu, S., D'Souza, L., Dhurai, B. 2009. UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 34(3): 267–273.

Kayaci, F., Ozgit-akgun, C., Donmez, I., Biyikli, N., Uyar, T. 2012. Polymer–Inorganic Core–Shell Nanofibers. *American Chemical Society*, 4: 6185–6194.

Kim, G. M., Lee, S. M., Michler, G. H., Roggendorf, H., Gösele, U., Knez, M. 2008. Nanostructured pure anatase titania tubes replicated from electrospun polymer fiber templates by atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 20(9):

3085–3091.

Knoops, H. C. M., Potts, S. E., Bol, A. A., Kessels, W. M. M. 2014. Atomic Layer Deposition: Handbook of Crystal Growth, Editörler: Nishinga T. , Kuech T. F. ; Elsevier, USA, s.365-367.

Lee, C. S., Kim, J., Son, J. Y., Choi, W., Kim, H. 2009. Photocatalytic functional coatings of TiO₂ thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(3–4): 628–633.

Lyte, M. 2014. The effect of stress on microbial growth. *Animal Health Research Reviews*, 15(2): 172–174.

McCullagh, C., Skillen, N., Adams, M., Robertson, P. K. J. 2011. Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(8): 1002–1017.

Mills, A., Hunte, S. Le 1997. International Commission on Atomic Weights. *Science*, 12(108): 1–35.

Oliveira, F. R., Zille, A., Souto, A. P. 2014. Dyeing mechanism and optimization of polyamide 6,6 functionalized with double barrier discharge (DBD) plasma in air. *Applied Surface Science*, 293: 177–186.

Park, J. Y., Choi, S. W., Lee, J. W., Lee, C., Kim, S. S. 2009. Synthesis and gas sensing properties of TiO₂-ZnO core-shell nanofibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11): 2551–2554.

Popescu, M. C., Ungureanu, C., Buse, E., Nastase, F., Tucureanu, V., Sucheana, M., Draga, S., Popescu, M. A. 2019. Antibacterial efficiency of cellulose-based fibers covered with ZnO and Al₂O₃ by Atomic Layer Deposition. *Applied Surface Science*, 481(March): 1287–1298.

Puvvada, R. U., Wooding, J. P., Bellavia, M. C., McGuinness, E. K., Sulchek, T. A., Losego, M. D. 2019. Bacterial Growth and Death on Cotton Fabrics Conformally Coated with ZnO Thin Films of Varying Thicknesses via Atomic Layer Deposition (ALD). *The Minerals, Metals & Materials Society*, 71(1): 178–184.

Ritala, M., Leskelä, M., Dekker, J., Mutsaers, C., Soininen, P. J., Skarp, J. 1999. Perfectly Conformal TiN and Al₂O₃ Films Deposited by Atomic Layer Deposition. *Chemical Vapor Deposition*, 5(1): 7–9.

Ritala, M., Niinistö, J. 2009. Industrial applications of atomic layer deposition. *ECS Transactions*, 25(8): 641–652.

Schulte, J. 2005. Nanotechnology Application in Textile Nanotechnology: Global Strategies, Industry Trends and Applications, Editörler: Soane D. , Offord D. , Ware W. , John Wiley & Sons, Ltd. , England. s. 149-150.

Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akin, S. 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5): 389–401.

Suntola, T., Antson, J. 1977. Method for producing compound thin films. US Patent 4,058,430.

Uribe-Vargas, H., Molina-Reyes, J., Romero-Morán, A., Ortega, E., Ponce, A. 2018. Gate modeling of metal–insulator–semiconductor devices based on ultra-thin atomic-layer deposited TiO₂. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18): 15761–15769.

Wei, X. Q., Man, B. Y., Liu, M., Xue, C. S., Zhuang, H. Z., Yang, C. 2007. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂. *Physica B: Condensed Matter*, 388(1–2): 145–152.

Xiao, X., Cao, G., Chen, F., Tang, Y., Liu, X., Xu, W. 2015. Durable superhydrophobic wool fabrics coating with nanoscale Al₂O₃ layer by atomic layer deposition. *Applied Surface Science*, 349: 876–879.

Xiao, X., Liu, X., Chen, F., Fang, D., Zhang, C., Xia, L., Xu, W. 2015. Highly Anti-UV Properties of Silk Fiber with Uniform and Conformal Nanoscale TiO₂ Coatings via Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(38): 21326–21333.

Yakar, Z. 2018. İnce Filmler: Nanoteknoloji, Editör: Onar V. , Denizli, s. 235.

Zhang, X. H., Domercq, B., Wang, X., Yoo, S., Kondo, T., Wang, Z. L.,

Kippelen, B. 2007. High-performance pentacene field-effect transistors using Al₂O₃ gate dielectrics prepared by atomic layer deposition (ALD). *Organic Electronics*, 8(6): 718–726.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sümeyye DİLER
Doğum Yeri ve Tarihi : Yıldırım/01.03.1994
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : M. Kemal Coşkunöz Anadolu Teknik Lisesi
Lisans : Uludağ Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :

İletişim (e-posta) : diler.sumeyye25@gmail.com

Yayımları :

Diler, S. , Akyıldız, H. A. 2019. Atomik Katman Biriktirme (ALD) ile Kaplanan Naylon Kumaşların Antibakteriyel Etkinliği. V. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu, 3 Mayıs 2019, İTÜ Gümüşsuyu Kampüsü, İstanbul.