

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÖZENEKLİ TİTANYUM OKSİTRÜR YAPILARIN  
ANODİK OKSİDASYON YOLU İLE ÜRETİLMESİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Met. ve Malz. Müh. Alper DEMİREL**

**Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Programı : MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**EYLÜL 2008**

**GÖZENEKLİ TİTANYUM OKSİTRÜR YAPILARIN  
ANODİK OKSİDASYON YOLU İLE ÜRETİLMESİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Alper DEMİREL  
(506051402)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Eylül 2008  
Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Eylül 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü)**

**Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Servet TİMUR (İ.T.Ü.)**

**Doç.Dr. Kürşat KAZMANLI (İ.T.Ü.)**

**EYLÜL 2008**

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince ilgi ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, olumlu eleştirileri, değerli fikir ve tecrübeleriyle ile bana yol gösterip beni sonuna kadar destekleyen danışmanım, sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim.

Çalışmamın belirli aşamalarında bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren Dr. Ebru Devrim ŞAM, araştırma görevlisi Dr. Behiye YÜKSEL ve Dr. Vefa EZİRMİK'e, katodik ark FBB kaplamalarında bana yardımcı olan Yük. Metalurji Mühendisi Zafer KAHRAMAN'a ve SEM analizlerinde yardımcı olan İTÜ Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı teknisyeni Sayın Hüseyin SEZER'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca beni her zaman destekleyen aileme, göstermiş oldukları sabırdan dolayı çok teşekkür ederim.

Eylül, 2008

Alper DEMİREL

## İÇİNDEKİLER

<b>KISALTMALAR</b>	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>v</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>vi</b>
<b>ÖZET</b>	<b>viii</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORİK İNCELEME</b>	<b>3</b>
2.1 Titanyum Dioksit Nanomalzemeler	3
2.1.1 TiO <sub>2</sub> Nanomalzemelerin Özellikleri	4
2.1.1.1 TiO <sub>2</sub> Nanomalzemelerin fiziksel özellikleri	4
2.2 TiO <sub>2</sub> Nanomalzeme Modifikasyonları	5
2.2.1 Ametal katkılı TiO <sub>2</sub>	7
2.2.2 N-katkılı TiO <sub>2</sub> için görünür ışık fotoaktivitesi	10
2.2.2.1 Görünür ışık bölgesindeki absorpsiyonun kökeni	10
2.2.2.2 Azot atomlarının katılanma durumları	13
2.2.3 N-katkılı TiO <sub>2</sub> fotokatalizstlerin aktivite ve stabiliteleri	15
2.3 Anodik Oksidasyon Yolu İle Nanotüp Oluşumu	18
2.3.1 Titanyum	19
2.3.2 Diğer geçiş metalleri	21
2.3.3 Titanyum alaşımları	21
2.3.4 Nanotüp oluşumu ve büyümesi	23
2.3.5 TiO <sub>2</sub> nanotüplerin özellikleri	27
2.3.5.1 Yapısal özellikler	27
2.3.5.2 Yarıiletken özellikleri	28
2.3.6 TiO <sub>2</sub> nanotüplerin uygulama alanları	29
2.3.6.1 Güneş pilleri	30
2.3.6.2 Fotokataliz	30
2.3.6.3 Elektrokromik etkileri	32
2.3.6.4 Ayarlanabilir süper-ıslanma özellikleri	33
2.3.6.5 Biyomedikal uygulamalar	33
2.3.6.6 Diğer yaklaşımlar	35
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>36</b>
3.1 Numune Hazırlama	36

3.1.1 Katodik ark FBB yöntemiyle TiN kaplama	36
3.1.2 Titanyumum nitrürün anodizasyonu	38
3.2 Karakterizasyon Çalışması	39
3.2.1 SEM analizi	39
3.2.2 Raman analizi	39
3.2.3 XRD faz analizi	40
3.2.4 GD-OES analizi	40
3.2.5 UV-Vis spektrofotometre	40
<b>4. DENEY SONUÇLARI</b>	<b>41</b>
4.1 SEM Analizi Sonuçları	41
4.2 Raman Analizi Sonuçları	44
4.3 XRD Faz Analizi Sonuçları	45
4.4 GD-OES Analizi Sonuçları	48
4.5 UV-Vis Spektrofotometre Analizi Sonuçları	50
4.6 Karakterizasyon Sonuçlarının Birlikte Değerlendirilmesi	51
<b>5. GENEL SONUÇLAR</b>	<b>52</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>54</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>67</b>

## KISALTMALAR

<b>FBB</b>	: Fiziksel Buhar Biriktirme
<b>FE-SEM</b>	: Field Emission Scanning Electron Microscope
<b>XRD</b>	: X-Ray Diffraction
<b>GD-OES</b>	: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
<b>XPS</b>	: X-ray Photoelectron Spectroscopy
<b>DFT</b>	: Density Functional Theory
<b>LDA</b>	: Local Density Approximation
<b>FLAPW</b>	: Full- potential Linearized Augmented Plane-Wave
<b>UPS</b>	: UV Photoelectron Spectroscopy
<b>EPR</b>	: Electron Paramagnetic Resonance
<b>NMR</b>	: Nuclear Magnetic Resonance
<b>ESR</b>	: Electron Spin Resonance
<b>STM</b>	: Scanning Tunneling Microscope
<b>AFM</b>	: Atomic Force Microscope
<b>IPCE</b>	: Incident Photon to Current Efficiency
<b>HOMO</b>	: Highest Occupied Molecular Orbital
<b>LUMO</b>	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>SAM</b>	: Self-Assembled Monolayer

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 2.1</b> : TiO <sub>2</sub> fazlarına ait kristalografik veriler.....	4
<b>Tablo 2.2</b> : N-Katkılı TiO <sub>2</sub> filmlerin hazırlanması ve karakteristikleri.....	15
<b>Tablo 3.1</b> : Katodik ark yöntemiyle yapılan kaplama parametreleri.....	38
<b>Tablo 3.2</b> : Anodizasyon parametreleri.....	39

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Şekil 2.1</b>	: TiO <sub>2</sub> kristal yapıları. (a) anataz, (b) rutil, (c) brokit ..... 4
<b>Şekil 2.2</b>	: (a) TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> ve TiO <sub>2</sub> filmlerine ait optik absorpsiyon spektrası, (b) TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> ve TiO <sub>2</sub> filmlerine ait N 1s XPS spektrası, (c) UV ve görünür ışık altında asetaldehit gazının fotoparçalanması boyunca ışıklandırma süresinin fonksiyonu olarak CO <sub>2</sub> oluşumu (aydınlatma başlangıcı 0 noktası)..... 8
<b>Şekil 2.3</b>	: Görünür ışığa duyarlı TiO <sub>2</sub> malzemelerin muhtemel bant aralığı enerji yapılarını ve uyarılma adımlarının şematik gösterimleri. (a) saf TiO <sub>2</sub> , (b) ametal katkılı TiO <sub>2</sub> için bant aralığı daraltma modeli, (c) oksijence yetersiz TiO <sub>2</sub> , (d) ametal katkılı TiO <sub>2</sub> için sınırlandırılmış midgap seviyesi modeli, e) oksijen boşluk seviyeleri ve ametal katkının sebep olduğu midgap seviyelerinin birlikte değerlendirilmesi..... 11
<b>Şekil 2.4</b>	: (a) Farklı azot konsantrasyonlarındaki polikristalin TiO <sub>2</sub> 'ye ait hesaplanmış optik absorpsiyon spektrası: (I) katkısız TiO <sub>2</sub> , (II) % 12.5 azot katkılı, (III) % 6.2 azot katkılı ve (IV) % 3.1 azot katkılı, (b) farklı miktarda oksijen boşlukları içeren polikristalin TiO <sub>2</sub> 'ye ait hesaplanmış optik absorpsiyon spektrası: (I) katkısız TiO <sub>2</sub> , (II) % 12.5 oksijen boşluklu, (III) % 6.2 oksijen boşluklu, (IV) % 3.1 oksijen boşluklu..... 13
<b>Şekil 2.5</b>	: Azotun; (a) yeralan, (b) arayer konumunda bulunması durumlarında N-Katkılı anataz TiO <sub>2</sub> 'nin elektronik bant yapısının şematik çizimi..... 14
<b>Şekil 2.6</b>	: (a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi, (b) Anodizasyon koşullarına bağlı olarak (özellikle potansiyel, elektrolit ve sıcaklık) elde edilen oksit tabakası..... 20
<b>Şekil 2.7</b>	: Farklı anodizasyon parametreleriyle elde edilmiş TiO <sub>2</sub> nanotüp tabakalarının SEM görüntüsü. (a) asidik florür veya HF elektrolitleri, (b) gliserol/florür elektrolitleri ve (c) etilen glikol/florür elektrolitleri içinde elde edilen tipik morfolojilerin yandan, üstten (sağ üst), tabandan (sağ alt) görünüşleri. (d) klorür veya perklorat elektrolitleri içinde, nispeten yüksek anodik potansiyellerde ve saniyeler içerisinde elde edilen düzensiz nanotüp yığınlarının üstten (sağ alta düşük büyütmede) ve yandan (sağ üst) görünüşleri..... 21
<b>Şekil 2.8</b>	: (a) Ti6Al7Nb alaşımı, (b) TiAl intermetalik bileşiği, (c) TiNb alaşımı ve (d) TiZr alaşımının (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitleri içerisinde anodizasyonuyla elde edilen nanotüp oksit tabakalarının yandan ve üstten (sağ üst) alınmış SEM görüntüleri ..... 22

<b>Şekil 2.9</b>	: Titanyumun anodizasyonunun şematik gösterimi. (a) florür iyonlarının bulunmadığı durumda (ve nihai düz tabaka oluşumu), (b) florür iyonlarının bulunması durumunda (ve nihai nanotüp yapısının oluşumu).....	24
<b>Şekil 2.10</b>	: (a) Elektrolit içerisinde florürlerin bulunduğu ve bulunmadığı durumlar için titanyumun anodizasyona ait karakteristik akım-zaman eğrileri, (b) buna ilişkin TiO <sub>2</sub> morfolojisinin gelişimi, (c) eşit hızlarda TiO <sub>2</sub> çözünmesi (v <sub>1</sub> ) ve oluşumuyla (v <sub>2</sub> ) karakterize edilen kararlı büyüme durumu.....	25
<b>Şekil 2.11</b>	: (a) Isıl işlem görmüş (450 °C'de) ve görmemiş TiO <sub>2</sub> nanotüp tabakalarına ait fotoakım spektrumları. Bant aralığı enerjisi (E <sub>g</sub> ) değerlendirmesine ait bir örnek iç grafik olarak verilmiştir; (b) 350 nm dalgaboyu değerinde ölçülen fotoakımın TiO <sub>2</sub> nanotüp tabaka kalınlığına bağımlılığı.....	28
<b>Şekil 2.12</b>	: (a) TiO <sub>2</sub> nanopartikül yüzeyindeki fotokatalitik parçalanma prensibi, (b) Acid Orange 7 boyar maddesinin UV-ışık altında farklı TiO <sub>2</sub> yüzeyleri üzerindeki parçalanma hızları.....	31
<b>Şekil 2.13</b>	: Kompakt ve nanotüp tabakalarının biaslanmış konumlardaki elektrokromik kontrastını gösteren optik görüntüsü.....	32
<b>Şekil 3.1</b>	: Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi.....	37
<b>Şekil 4.1</b>	: 10 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüsü .....	41
<b>Şekil 4.2</b>	: 20 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüsü .....	41
<b>Şekil 4.3</b>	: 30 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüsü .....	42
<b>Şekil 4.4</b>	: 40 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri .....	42
<b>Şekil 4.5</b>	: 50 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri .....	42
<b>Şekil 4.6</b>	: 60 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri .....	43
<b>Şekil 4.7</b>	: 70 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri .....	43
<b>Şekil 4.8</b>	: 80 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri .....	43
<b>Şekil 4.9</b>	: (a) Saf TiN ve artan potansiyel değerlerinde (b) 10 V, (c) 20 V, (d) 30 V, (e) 40 V, (f) 50 V, (g) 60 V, (h) 70 V, (i) 80 V anodizasyon sonucu elde edilmiş TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> filmlerine ait Raman spektrumları.....	44
<b>Şekil 4.10</b>	: TiN ve 10 – 80 V aralığında anodize edilmiş TiN numunelere ait XRD spektrumları.....	46
<b>Şekil 4.11</b>	: TiN ve 10 – 80 V aralığında anodize edilmiş TiN numunelere ait üst üste çizilmiş detaylı XRD spektrumları.....	47
<b>Şekil 4.12</b>	: Farklı potansiyellerde anodize edilmiş TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> filmlerine ait GD-OES elementel derinlik profili. (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V, (d) 40 V, (e) 50 V, (f) 60 V, (g) 70V, (h) 80 V.....	48
<b>Şekil 4.13</b>	: (a) Ti, TiN ve TiO <sub>2</sub> (nanotüp) kontrol numuneleri ve (b) farklı potansiyellerinde anodizasyon işlemiyle elde edilmiş TiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> filmlerine ait UV-Vis spektrofotometresiyle elde edilmiş spektrumlar.....	50

## **GÖZENEKLİ TİTANYUM OKSİNİTRÜR YAPILARIN ANODİK OKSİDASYON YOLU İLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

### **ÖZET**

TiO<sub>2</sub> (anataz) filmi UV ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir. TiO<sub>2</sub> filmlerinin C, N, S, F, B gibi bazı elementlerle katkılandırılmaları ile gün ışığında da fotokatalitik özellik göstermeleri sağlanabilmektedir. Azotun bu katkıları içerisinde en etkili element olduğu bilinmektedir. N-katkılandırılmış TiO<sub>2</sub> (titanyum oksinitrür) filmler gün ışığı altında yüksek fotokatalitik aktivite gösterir.

Ayrıca son yıllarda TiO<sub>2</sub> filmleri anodik oksidasyon yöntemi ile nanogözenekli olarak üretilmektedir. Böylece TiO<sub>2</sub>'nin yüzey alanı önemli ölçüde artırılarak performans artışı sağlandığı gibi biyomalzemelerden güneş pillerine kadar oldukça geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Yapılan literatür çalışmasında anodik oksidasyon yöntemiyle nanogözenekli Ti-O-N yapılarının üretilmesi konusunda daha önce yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, Katodik Ark FBB yöntemi ile TiN kaplanan numunelerin anodik oksidasyonu ile geniş yüzey alanına sahip, nanotüp yapısında ve gün ışığında yüksek fotoaktivite gösteren titanyum oksinitürlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla TiN kaplı numuneler, 10 – 80 V aralığında değişen potansiyel değerlerinde, etilen glikol (ağ. % 0,3 NH<sub>4</sub>F, % 2 H<sub>2</sub>O) çözeltisi içerisinde anodize edilmiştir. Anodize edilmiş numunelerin karakterizasyonu FE-SEM, XRD ve mikro-Raman spektroskopisi ile yapılmıştır. Numune yüzeyindeki oksijen ve azota ait derinlik profilini görmek için GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca filmlerin optik absorbans özellikleri UV-Vis. spektroskopisiyle belirlenmiştir.

40 – 80 V arasında anodize edilen numunelerde oldukça düzgün nanotüp yapıları elde edilmiştir. XRD ve Raman analizleri ile oluşan TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> filmlerinin amorf oldukları saptanmıştır. UV-Vis spektroskopisi yardımı ile filmlerin görünür ışık altındaki absorpsiyon değerlerinin uygulanan anodizasyon voltajıyla arttığı saptanmış ve 80 V'da anodize edilen numunenin en iyi absorpsiyon özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir.

## **ANODIC OXIDATION AND CHARACTERIZATION OF POROUS TITANIUM OXYNITRIDE STRUCTURES**

### **SUMMARY**

TiO<sub>2</sub> (anatase) films have high photocatalytic activity under UV light. Incorporation of some elements such as C, N, S, F, B into TiO<sub>2</sub> extends the absorption edge of TiO<sub>2</sub> from UV to visible region. Nitrogen is known as the most effective dopant in these elements. Nitrogen-doped (titanium oxynitride) films exhibit high photocatalytic activity in the visible region.

Recently found that it is possible to produce nanotubular TiO<sub>2</sub> films by simple anodic oxidation method. These films have very large surface area and their applications range from biomaterials to solar cells.

No study has been found in the literature on nanoporous Ti-O-N structures prepared by anodic oxidation method.

The aim of this study is to obtain titanium oxynitride nanotube films having high surface area and good photoactivity properties in the visible region. For this purpose, samples were coated with TiN by Cathodic Arc PVD method and then anodized in ethylene glycol (% 0,3 wt. NH<sub>4</sub>F, % 2 H<sub>2</sub>O) solution at different potential values between 10 – 80 V. The characterization of the anodized samples was performed by FE-SEM, XRD and micro-Raman spectroscopy. GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) was used to see the profile of depth belongs to oxygen and nitrogen on the surface of samples. Furthermore the absorption properties of the films were determined with UV-Vis spectroscopy.

Self-organized nanotube structures were formed at 40 – 80 V anodization potentials. XRD and Raman analysis showed that formed TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films are amorphous. The absorption of the films increase with the increasing anodization potential and the sample anodized at 80 V has the highest absorption properties in the visible region.

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Titanyum metali ve alaşımları, hafiflikleri yüksek mukavemet/ağırlık oranları, birçok ortamda korozyona karşı dayanıklı olmaları ve biyouyumlu olmaları nedeni ile günümüzdeki havacılıktan biyomalzemelere kadar uzanan geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Literatürde ve uygulamalarda titanyum kadar titanyumun oksitlerinin de değişik optik, elektronik, fotokatalitik ve biyolojik uyumluluk özellikleri ile geniş yer bulunduğu görülmektedir. Titanyum oksitler içerisinde anataz bileşiğinin özel bir önemi vardır. Bu bileşik UV ışınması ile uyarıldığında fotokatalitik özellik göstermeye başlamaktadır. Anataz bu niteliği ile güneş pilleri, antibakteriyel yüzeyler, suyun parçalanması ve değişik organik maddelerin parçalanması gibi birçok teknolojik konuda uygulama alanı bulmuştur. Titanyum oksitlerin uyarılma özelliklerini gün ışığı altında da gösterebilmeleri durumunda uygulama alanlarında ciddi bir gelişme olacağı aşikardır. Titanyum oksitlerin gün ışığı ışınması altında da fotokatalitik özellik göstermesini sağlamak amacı ile değişik yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bunlar temelde oksit yapısı içerisine değişik elementlerin katkılanması ile bant aralığı karakterini değiştirme prensibine dayanmaktadır. Bu amaçla kullanılan elementlerden bir tanesi de azottur. Titanyum oksit yapısı içerisine azot katkılanması için amonyak ortamında oksitin ısı etkiye maruz bırakılması, azot ve oksijeni bir arada kullanarak manyetik alanda sıçratma ile kaplama, sol-jel kaplama, iyon aşılama, titanyum nitrürün ısı oksitlenmesi gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır.

Titanyumun değişik elektrolitler içerisinde anot olarak davranandırılması (anodizasyonu) yolu ile yüzeylerinde kalın oksit katmanlarının oluşturulabildiği uzun yıllardır bilinen ve uygulanan bir yüzey işlemdir. Son 10 yılda titanyumun yüzeyinde oluşan bu oksit yapısının alüminyuma benzer şekilde gözenekli hale getirilmesi üzerinde çok çalışılan bir konu haline gelmiştir. Bu şekilde nano gözenekli bir anodik oksit yapısının titanyum üzerinde oluşturulması, bu malzemenin birçok nanoteknolojik alanda yeni uygulama alanı bulmasının sağlanması yanında,

halen kullanıldığı alanlarda da çığır açabilecek özellikler kazandırabilme potansiyeline sahiptir. Bugün organik ve inorganik esaslı farklı elektrolitler kullanılarak titanyumun gözenekli olarak anodize edilmesi mümkün olabilmektedir.

Bu çalışma kapsamında nanogözenekli azot katkılandırılmış Ti-O-N yapılarının literatürde bugüne kadar rastlanmayan bir yaklaşımla üretilmesi amaçlanmıştır. Bu yaklaşım, fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile çok kolay üretilen TiN yapıların, uygun elektrolitler içinde nanogözenekli anodizasyonunun sağlanmasıdır. Bu şekilde hem gün ışığında fotokatalitik özellik gösterme özelliğine sahip olan hem de çok yüksek yüzey alanlı nano gözenekli yapıların oluşturulmasının sağlanması mümkün olacaktır. Böylece bu yapıların mevcut kullanım alanlarındaki etkinliği arttırmasının yanı sıra yeni uygulama alanları açması beklenmektedir. Ayrıca bu şekilde oluşturulan yapıların solar soğurucu malzeme olarak da kullanılan Ti-O-N üretimine yönelik yeni bir yöntem olarak da kullanılabilme potansiyeli vardır.

## 2. TEORİK İNCELEME

### 2.1 Titanyum Dioksit Nanomalzemeler

Titanyum dioksit ( $TiO_2$ ), yirmini yüzyılın başlarında ticari olarak üretilmeye başlamasından beri güneş koruyucusu, boya, merhem, diş macunu içerisinde ve pigment olarak kullanılmaktadır. 1972’de Fujishima ve Honda, suyun  $TiO_2$  üzerinde morötesi ışık altında fotokatalitik parçalanması olayını keşfetmiştir [1]. O zamandan beri  $TiO_2$  malzemesinin araştırılmasına çok büyük çaba sarf edilmiş ve bu da fotovoltailer ve fotokatalizden foto-/elektrokromiklere ve sensörlere kadar pek çok önemli uygulamaya öncülük etmiştir [2-4]. Bunların pek çoğu sadece  $TiO_2$ ’nin kendi malzeme özelliklerine bağlı olmayıp, ayrıca  $TiO_2$ ’nin ev sahipliği yaptığı modifikasyonlara (örn. organik ve inorganik boyalar ile) ve  $TiO_2$ ’nin çevreyle etkileşimlerine de dayanmaktadır [5]. Nanoyapılı  $TiO_2$ ’nin kullanım alanlarına bölüm 2.3.6’da değinilmiştir.

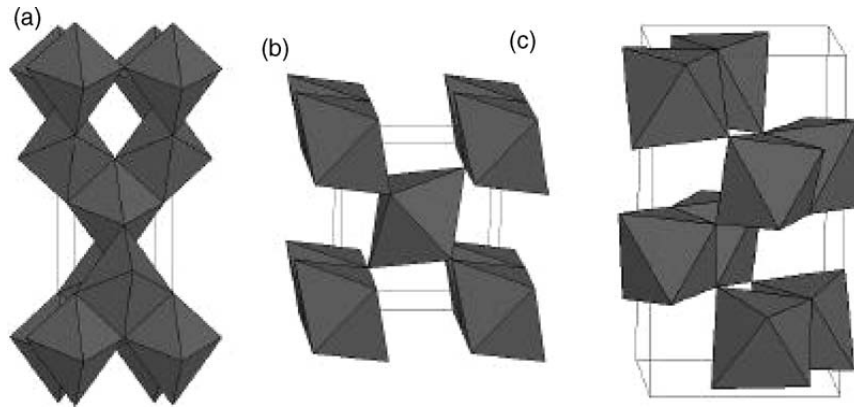
Geçtiğimiz on yıllarda nanobilim ve nanoteknolojide yoğun araştırma faaliyetleri çok büyük oranda artarak devam etmiştir. Malzemelerin boyutları çok küçülüp nano boyutlara inildikçe yeni fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkmaktadır. Yarıiletken nanomalzemelerde, elektron ve boşluk hareketleri kuantum hapsi ile kontrol edilir ve ayrıca foton ve fononlarla alakalı taşınım özellikleri, malzemenin boyut ve geometrisinden önemli ölçüde etkilenmektedir [6, 7]. Malzeme boyutu küçüldükçe spesifik yüzey alanı ve yüzey/hacim oranı ciddi biçimde artmaktadır. Küçük partikül boyutunun getirdiği yüksek yüzey alanı, pek çok  $TiO_2$  asıllı cihaz için faydalıdır, çünkü cihazlarla etkileşim ortamı arasındaki reaksiyon ve etkileşimi kolaylaştırır ve bu da esas olarak yüzeyde ya da arayüzeyde meydana gelir ve malzemenin yüzey alanına güçlü biçimde bağlıdır. Böylece  $TiO_2$  esaslı cihazların performansı, özellikle nanometre ölçeğinde,  $TiO_2$  inşa biriminin boyutlarından büyük oranda etkilenmektedir [5, 6].

En umut verici fotokatalist olan TiO<sub>2</sub> malzemelerinin pek çok ciddi çevresel ve kirlilik sorunlarının çözümünün yardımında önemli bir rol oynaması beklenmektedir. TiO<sub>2</sub> ayrıca fotovoltajik ve su parçalama cihazlarını esas alan güneş enerjisinin efektif kullanımı yoluyla enerji krizinin aşılmasına da yardımcı olacağı düşünülmektedir [5].

## 2.1.1 TiO<sub>2</sub> Nanomalzemelerin Özellikleri

### 2.1.1.1 TiO<sub>2</sub> Nanomalzemelerin fiziksel özellikleri

Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), doğada rutil, anataz ve brokit olmak üzere üç polimorfik yapıda bulunabilmektedir. Şekil 2.1, üç farklı TiO<sub>2</sub> fazına ait birim hücre yapılarını göstermektedir. Tablo 2.1’de TiO<sub>2</sub> fazlarına ait kristalografik veriler sunulmuştur [8, 9].



Şekil 2.1: TiO<sub>2</sub> kristal yapıları. (a) anataz, (b) rutil, (c) brokit [8]

Tablo 2.1: TiO<sub>2</sub> fazlarına ait kristalografik veriler [9]

Faz	Kristal sistemi	Kafes sabitleri, (nm)			Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Rutil	Tetragonal	0.4594		0.2958	4.21
Anataz	Tetragonal	0.3785		0.9514	4.06
Brokit	Rombik	0.9148	0.5447	0.5145	4.13

Anataz ve rutil yapısı her bir Ti<sup>4+</sup> iyonunun altı O<sup>2-</sup> iyon oktahedronuyla çevrenmesiyle oluşmuş TiO<sub>6</sub> oktahedra zincirleri şeklindedir. Bu iki kristal yapısı her bir oktahedronun distorsiyonuna ve oktahedra zincirlerinin yerleşim şekline göre farklılık göstermektedir. Rutil, yapısında oktahedron hafif ortorombik distorsiyon

gösterirken, anataz yapısında oktahedron önemli ölçüde distorsiyona uğramıştır ve ortorombik yapıdan daha düşük bir simetriye sahiptir. Anatazda rutile göre Ti-Ti mesafesi daha uzunken, Ti-O mesafesi daha kısadır. Rutil yapısında her oktahedron on komşu oktahedron ile temas halinde iken anataz yapısında her bir oktahedronun sekiz komşusu vardır. Kafes yapısındaki bu farklılıklar, bu iki tip  $TiO_2$  arasında farklı kütle yoğunluklarına ve elektronik bant yapılarına neden olur [4].

Yüksek sıcaklıklarda kararlı faz rutildir, fakat anataz ve brokit genellikle ince taneli (nano ölçekte) doğal veya sentetik halde bulunur. Isıtma sırasında kabalaşmayla beraber, takip eden dönüşümler görülür: anataz-brokit-rutil, brokit-anataz-rutil, anataz-rutil, brokit-rutil [10].

$TiO_2$  nanopartiküllerin kristal yapısı hazırlanma metoduna büyük ölçüde bağlıdır. Küçük nanopartiküller için (<50 nm) anataz fazı daha kararlı olup 700 °C üzerinde rutil fazına dönüşüm meydana gelmektedir [11]. Anataz ve/veya brokit yapısına sahip nanopartiküller belirli bir partikül boyutuna ulaştıktan sonra rutil fazına dönüşürler. Rutil dönüşümü bir kez başladığında anataz fazına göre çok daha hızlı biçimde büyür. Zhang ve Banfield, faz dönüşüm dizilimi ve termodinamik kararlılığının anataz ve brokit başlangıç partikül boyutuna bağlı olduğunu ve en kararlı fazın 11 nm'den küçük partiküller için anataz, 11 ile 35 nm arası partikül boyutu için brokit ve 35 nm'den büyük partiküller için rutil olduğunu belirtmişlerdir [10].

Lie ve diğ., anatazdan rutil fazına dönüşümün sadece 700 – 800 °C aralığında meydana geldiğini bulmuştur. Artan sıcaklıkla beraber anataz ve rutil partikül boyutları artmaktadır, fakat rutilin büyüme hızı anataza göre oldukça yüksektir. Rutil partikülleri çekirdeklenmeden sonra hızla büyürken, anataz partikül boyutu pratik olarak değişmemektedir. Başlangıç partikül boyutunun küçülmesiyle dönüşüm sıcaklığı başlangıcı düşmektedir [12].

## 2.2 $TiO_2$ Nanomalzeme Modifikasyonları

$TiO_2$  nanomalzemelerin uygulama alanlarını pek çoğu optik özellikleriyle yakından ilgilidir. Fakat geniş bant aralığı  $TiO_2$  nanomalzemelerinin etkin olarak kullanımının önüne geçebilmektedir.  $TiO_2$ 'nin bant aralığı, güneş enerjisinin sadece küçük bir

kısmını oluşturan (<%10) UV bölgede yer almaktadır (rutil fazı için 3.0 eV ve anataz fazı için 3.2 eV) [5].

TiO<sub>2</sub> nanomalzemelerin performansını artırmanın bir yolu, tepki başlangıcını UV bölgeden görünür bölgeye kaydırarak optik aktiviteyi artırmaktır. Bu amaca ulaşmanın birkaç değişik yolu vardır. Bunlardan ilki, TiO<sub>2</sub> nanomalzemeleri bant aralığını daraltarak optik özellikleri değiştirebilecek diğer elementlerle katkılıdır. İkincisi, TiO<sub>2</sub>'yi renkli organik veya inorganik bileşiklerle duyarlı hale getirip görünür bölgedeki optik aktiviteyi artırmaktır. Performansı artırmak için üçüncü bir yol ise metal-TiO<sub>2</sub> nanokompoziti oluşturarak metal nanopartiküllerin yüzeyindeki iletim bandındaki elektronlarla TiO<sub>2</sub> nanomalzemesinin iletim bandındaki elektronların ortaklaşa salınımlarını birleştirmektir. Ayrıca TiO<sub>2</sub> nanomalzemelerin yüzeylerinin diğer yarıiletkenlerle modifikasyonu, TiO<sub>2</sub> ile çevreleyen ortam arasındaki yük-transfer özelliklerini değiştirebilir ve böylece TiO<sub>2</sub> nanomalzeme esaslı cihazların performansı artırılabilir [5, 13].

Bütün malzemelerin optik özellikleri büyük ölçüde elektronik yapılarına göre belirlenir. Bir malzemenin elektronik özellikleri, kimyasal kompozisyon (atom veya iyonlar arasındaki kimyasal bağ yapısı), atomik düzen ve nanometre boyutlu malzemeler için fiziksel boyut ile yakından ilişkilidir. TiO<sub>2</sub>'nin kimyasal kompozisyonu katkılıdır. Spesifik olarak, metal (titanyum) ve metal olmayan bileşen (oksijen) malzemenin optik özelliklerini değiştirmek üzere yer değiştirebilir. Fotokatalitik ev sahibi malzemenin kristal yapısının korunması ve elektronik yapıda olumlu değişikliklerin meydana gelmesi arzu edilir [13].

TiO<sub>2</sub>'yi; V, W, Cr, Co, Mo, Fe gibi metalleriyle katkılıdır suretiyle, TiO<sub>2</sub>'nin bant aralığında görünür ışık fotoaktivitesine izin veren enerji konumları yaratılabilmektedir. Fakat bu katkı malzemeleri ısı olarak kararsızdır. Ayrıca metal iyonları, elektron-boşluk çifti yeniden birleşme bölgeleri olarak davranabilmekte ve bu da fotokatalitik verimi olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca bu malzemeleri hazırlamak için iyon aşılama gibi pahalı yöntemlerin kullanılması gerekmektedir [14].

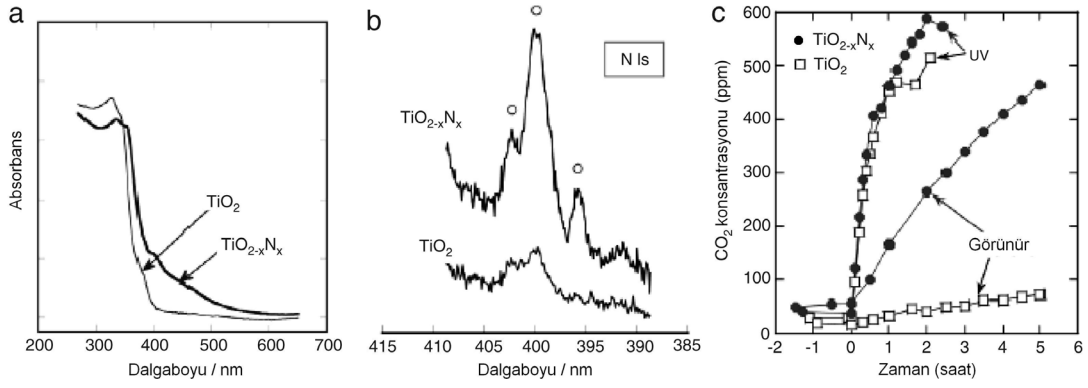
Özellikle son yıllarda ametallendirme en çekici yöntem haline gelmiştir. N, C, S, B, P ve F gibi çeşitli elementlerin TiO<sub>2</sub>'nin soğurma eşliğini görünür alana

kaydırarak görünür ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite sağladığı bildirilmiştir. Ametal katkılandırma ile ilgili detaylı bilgi bir sonraki bölümde verilecektir [15].

Yarıiletkenin, bant aralığından daha düşük ışık enerjisiyle fotoakım üretilmesi işlemi, hassaslaştırma olarak bilinir ve ışığı soğuran boyar maddeler hassaslaştırıcı olarak nitelendirilir. Daha dar bant aralığına sahip ya da görünür veya kızılötesi bölgede optik absorpsiyon gösteren herhangi bir malzeme  $TiO_2$  malzemeler için hassaslaştırıcı olarak kullanılabilir. Bu malzemeler; dar bant aralığına sahip organik yarıiletkenler, metaller ve organik boyalar olabilmektedir. Hassaslaştırılan  $TiO_2$ 'nin ne verimde ışık etkileşimi göstereceği, hassaslaştırıcının ışıkla etkileşim verimine büyük oranda bağlıdır.  $TiO_2$ 'nin foto-hassaslaştırılmasında ortak ve en önemli adım, uyarılmış hassaslaştırıcıdan  $TiO_2$ 'ye etkin yük transferidir ve elektrik yük farkına neden olur.  $TiO_2$ -hassaslaştırıcı arasındaki bağlanma ve tane sınırlarını içeren elektronik arayüzeyi oluşturduğu için hassaslaştırıcı ve  $TiO_2$ 'nin elektronik yapıları arasındaki uyum, bu işlemde büyük rol oynar. Hassaslaştırılmış  $TiO_2$ 'nin performansını olumsuz olarak etkileyen yük tuzaklaması ve yeniden birleşme kayıplarından kaçınmak için tasarımın özenle yapılması gerekmektedir [2, 3].

### 2.2.1 Ametal katkı $TiO_2$

**N-Katkılı  $TiO_2$ :** 1986 yılında Sato [16], kalsinasyon sonucu empürite amonyum klorürün ( $NH_4Cl$ )  $TiO_2$ 'nin soğurma eşiğini görünür bölgeye kaydırıldığını tanımlamıştır. Kalsine edilmiş malzeme,  $NO_x$  katkı  $TiO_2$ , saf  $TiO_2$ 'ye göre oksijen izotop dengesi ve etan ve karbon dioksitin oksitlenmesi için daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir. Fakat bu çalışma, uzunca bir süre dikkate alınmamıştır. Sato'nun bu yazısından 15 sene sonra Asahi ve diğ. [17], N-katkılı  $TiO_2$  ile görünür ışık fotokatalistini duyurmuşlardır. Fotokatalisti,  $TiO_2$  hedef malzemesinin  $N_2/Ar$  gaz karışımı içinde sıçratılması ve  $TiO_2$  tozunun  $NH_3/Ar$  atmosferinde kalsinasyonu şeklinde iki farklı yöntemle hazırlamışlardır. Her iki yöntem sonucunda da 500 nm altındaki ışığı soğurabilen, görünür ışık altında metilen mavisi çözültisi renksizleştirilmesi ve asetaldehit parçalanmasında aktivite gösteren, sarımsı renkte  $TiO_2$  fotokatalisti elde edilmiştir (Şekil 2.2). N 1s XPS spektrasında 396 eV'deki pike bağlı olarak, azot atomlarının kafesteki oksijen atomları için yer alan olduğu düşünülmüştür.



**Şekil 2.2:** (a) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> ve TiO<sub>2</sub> filmlerine ait optik absorpsiyon spektrası, (b) TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> ve TiO<sub>2</sub> filmlerine ait N 1s XPS spektrası, (c) UV ve görünür ışık altında asetaldehit gazının fotoparçalanması boyunca ışıklandırma süresinin fonksiyonu olarak CO<sub>2</sub> oluşumu (aydınlatma başlangıcı 0 noktası) [17]

Asahi'nin çalışması görünür ışık fotokatalizi için büyük bir buluş olarak değerlendirilmektedir. Bu buluş araştırmacıları görünür ışık fotoaktivitesi elde etmek amacıyla TiO<sub>2</sub>'yi ametal atomlarıyla katkılama üzerinde çalışmaya sevk etmiş ve azot katkılı TiO<sub>2</sub> en çok çalışılan sistem haline gelmiştir [15]. Azot katkılı TiO<sub>2</sub>'nin sol-jel [18-24], sıçratma [25, 26], iyon aşılama [27, 28] ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme [29] gibi fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle hazırlanmasını ele alan pek çok yayın yapılmıştır. Görünür ışık altında gözlenen fotokatalitik aktivite, yeralan ya da arayer durumundaki azot ile ilişkilidir. Azot katkılı TiO<sub>2</sub>'nin görünür ışık fotoaktivitesinin kökenini açıklamak ve görünür ışık altında daha yüksek aktiviteye sahip bir fotokataliz geliştirmek için teorik hesaplamalar kadar çeşitli spektroskopik ve yüzey analiz teknikleri de uygulanmıştır [15].

**C-Katkılı TiO<sub>2</sub>:** Khan ve diğ. [30], 2002 yılında titanyum metalinin doğal gaz akışı altında kontrollü tutuşmasıyla, soğurma eşiği görünür spektral aralığa genişletilmiş C-katkılı TiO<sub>2</sub> elde edilebileceğini bildirmişlerdir. Hazırlama yöntemi, ilk kez 1970'lerde Fujishima ve Honda tarafından suyun fotoelektrokimyasal olarak parçalanması için kullanılan yöntemle benzerdir [31]. Khan ve diğ., karbonun kafesteki bazı oksijen atomlarının yerini aldığını iddia etmişlerdir. Ayrıca absorpsiyon spektrumu kullanılarak, C-katkılı TiO<sub>2</sub>'nin rutilden daha düşük bant aralığı enerjisine sahip olduğu tahmin edilmiş (2.32'ye karşı 3.00 eV) ve bu malzemenin Xe lamba ile aydınlatması altında, suyun fotoelektrokimyasal olarak parçalanmasında % 8.35 ile inanılmaz şekilde yüksek foto-dönüştürme verimine sahip olduğu belirtilmiştir [30]. Bu çalışma sonucunda elde edilen yüksek foto-

dönüştürme verimi diğer bazı gruplarca ciddi biçimde eleştirilmiştir [32-35]. Khan ve diğ., çalışmalarında karbonun katkılılandırılmasıyla ya da görünür ışık altındaki fotoaktiviteyle ilgili herhangi bir kanıt sunmamışlardır. Daha sonra Bard ve diğ. [36] tarafından yapılan bir çalışmada, kontrollü CO gaz akışı altında ısıl işleme tabi tutulan TiO<sub>2</sub> nanotüplerin görünür ışık altında suyu parçalayabileceği gösterilmiş, fakat fotodönüştürme verimini tahmin etmeye yönelik bir çalışma yapılmamıştır. Son zamanlarda, Grimes ve diğ. [37] suyun fotoelektrokimyasal parçalanması için karbon katkılı TiO<sub>2</sub> nanotüpler üzerinde aktif olarak çalışmışlar ve % 6.8' kadar verime ulaşmışlardır.

Irie ve diğ. [38], TiC tozunun oksitleyici ısıl işlemi sonucu karbon katkılı TiO<sub>2</sub>'nin elde edilmesine yönelik çalışmada bulunmuşlar ve sıcaklık kontrolü ile anataz ya da rutil tipinde C-katkılı TiO<sub>2</sub> hazırlanabileceğini bildirmişlerdir. Elde edilen malzemeler sarımsı renkte olup, soğurma eşiğinde görünür spektral bölgeye fark edilir bir kayma meydana gelmektedir. Karbon katkı C 1s XPS spektrasında 281.8 eV'de bir pik göstermekte ve bu da yeralan karbon atomlarıyla ilişkilendirilmektedir. Benzer bir pik, reaktif sıçratma [39] ve iyon destekli elektron demeti biriktirme yöntemleriyle [40] elde edilen C-katkılı TiO<sub>2</sub> örneklerde de gözlemlenmiştir. C-katkılı TiO<sub>2</sub>'nin görünür ışık altında, gaz halindeki izopropanolün parçalanmasıyla ilişkili fotokatalitik aktivitesi oldukça düşük bulunmuştur [38].

**S-Katkılı TiO<sub>2</sub>:** Umabayashi ve diğ. [41-43], TiS<sub>2</sub> tozunun oksitleyici ısıl işlemi [41, 42] ve kükürt iyonu aşılamaıyla [43] S-katkılı TiO<sub>2</sub> elde etmiş ve kükürt katkılamanın TiO<sub>2</sub> absorpsiyonunu görünür bölgeye kaydırabildiğini bildirmişlerdir. Her iki durumda da saf TiO<sub>2</sub>'ye göre absorpsiyon eşiğinde kırmızıya kayma meydana gelmiş ve hazırlanan malzemeler görünür ışık altında metilen mavisi çözeltisini renksizleştirebilmiş ve fotoakım üretebilmiştir. Umabayashi ve diğ. gözlemlenen görünür spektrum fotoaktivitesini, kükürtün oksijen atomları için yeralan olması ve bunun da bant aralığını daraltması şeklinde açıklamışlardır [43].

Ohno ve diğ. [44], S-katkılı TiO<sub>2</sub>'nin kimyasal olarak modifiye edilmiş sol-jel işlemiyle kolayca hazırlanabileceğini bulmuşlardır. Titanyum izopropoksiti tiyoüre ile karıştırarak hazırladıkları prekürsör tozu ısıtarak sarı renkli S-katkılı TiO<sub>2</sub> elde etmişlerdir. Fakat Ohno'nun örneklerindeki kükürtün yükseltgenme sayıları Umabayashi ve diğ.'nin sonuçlarıyla uyumsuz biçimde S<sup>4+</sup> ve /veya S<sup>6+</sup> olarak

bulunmuştur. Sakthivel ve Kisch [19], Ohno ve diğ.'nin deneylerini takip ettiklerinde kükürt katkıyla ilgili herhangi bir kanıtı ulaşılamamışlar ve bunun yerine N-katkılı TiO<sub>2</sub>'nin oluştuğunu iddia etmişlerdir. Bu anlaşmazlık, hazırlık aşamalarındaki kimyanın karmaşıklığını ve karakterizasyon sonuçlarının yanlış okunma ihtimalini göstermektedir.

**Diğerleri:** TiO<sub>2</sub>'yi sol-jel yöntemiyle bor [45], fosfor [46] ve flor [47-49] atomlarıyla katkılandırma ile ilgili çeşitli yayınlar bulunmaktadır. B katkılı TiO<sub>2</sub> malzemeler azot, karbon ve kükürt katkılı TiO<sub>2</sub>'ye benzer şekilde sarımsı renkte olup, organik maddelerin parçalanması konusunda aktivite göstermektedirler.

TiO<sub>2-x</sub>, oksijence yetersiz TiO<sub>2</sub>, görünür ışık fotokatalizi için yoğun olarak çalışılan malzemelerden biridir [50, 51]. Nakamura ve diğ. [50], TiO<sub>2-x</sub> malzemesini, TiO<sub>2</sub> tozlarının H<sub>2</sub> plazma işlemiyle hazırlamışlardır. TiO<sub>2-x</sub> fotokatalizi 400–500 nm arasındaki bölgede zayıf absorpsiyon davranışı göstermiş ve görünür ışık altında azot oksitleri yükseltgeyebilmiştir. Ayrıca Justicia ve diğ. de [51] metal-organik kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle titanyum prekürsörü olarak titanyum tetraizopropoksit ve taşıyıcı gaz olarak da N<sub>2</sub> kullanarak TiO<sub>2-x</sub> filmleri elde etmişlerdir.

### 2.2.2 N-katkılı TiO<sub>2</sub> için görünür ışık fotoaktivitesi

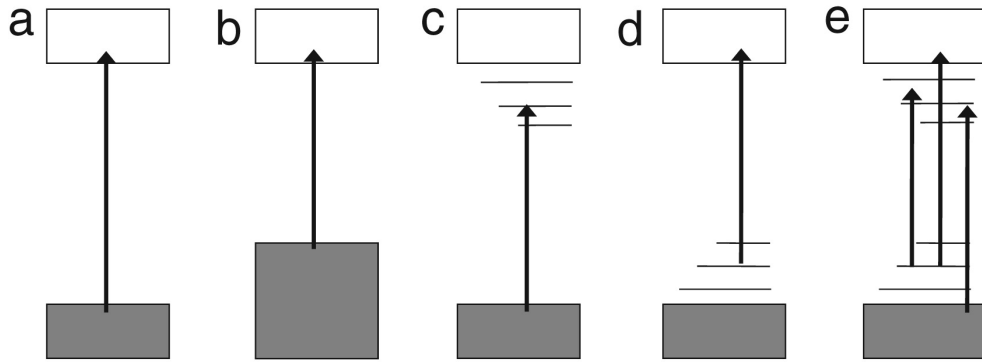
Ametal katkılı TiO<sub>2</sub> malzemeler üzerine yapılmış oldukça fazla miktarda yayın bulunmasına rağmen, bu malzemelerin fotoaktivitesinin kökeni hala tartışmalıdır. Anlaşmazlık iki konu üzereinde yoğunlaşmaktadır: 1) görünür ışık bölgesindeki absorpsiyonun kökeni ve 2) katkılanan ametal atomlarının TiO<sub>2</sub> kafesinde hangi konumda buldukları [15]. Örnek olarak N-katkılı TiO<sub>2</sub>, pek çok deneysel ve teorik yöntemlerle yoğun olarak araştırılmıştır. Özellikle, son zamanlarda, yoğunluk fonksiyonel teorisiyle (DFT) yüzey analizi tekniklerini ve spektroskopik karakterizasyonu birleştiren çalışmalar, N-katkılı TiO<sub>2</sub>'nin görünür ışık aktivitesinin kökenine ışık tutabilmiştir [22, 23, 28]. Bunlar aynı zamanda diğer ametal katkılı TiO<sub>2</sub> malzemelerin anlaşılmasında da yardımcı olmaktadır.

#### 2.2.2.1 Görünür ışık bölgesindeki absorpsiyonun kökeni

Asahi ve diğ. [17], 2001 yılındaki yazılarında, N 2p seviyesinin, esas olarak O 2p'den oluşan TiO<sub>2</sub>'nin valans bandıyla karışabileceğini ve bunun da bant aralığının

daralması ve görünür bölgede fotokatalitik aktiviteyle sonuçlandığını ileri sürmüşlerdir (Şekil 2.2). Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) bünyesinde FLAPW (full potential linearized augmented planewave) yöntemini kullanarak, anataz  $\text{TiO}_2$  kristalinde C, N, F, P, S veya O'nun yer alan atomu olarak katkılanmasının yoğunluk durumunu hesaplayarak, azot katkılanmayla bant aralığını daraltma fikrini destekleyen sonuçlar elde etmişlerdir [17].

Çok geçmeden, N-katkılı  $\text{TiO}_2$  malzemeler üzerinde yapılan deneysel ve teorik çalışmalarla, bu bant aralığı daraltma modeline karşı çıkmıştır [18, 25, 52-56]. Serpone [56], düşük seviyede yapılan bu katkılanmanın (<2 atomik %), valans bandını geri dönüşümsüz biçimde yukarı doğru kaydırabileceğine inanmanın çok zor olduğunu belirtmiştir. Irie ve diğ. [52], N-katkılı  $\text{TiO}_2$  tozları üzerinde gaz halindeki izopropanolün görünür ışık altında parçalanmasına ait kuantum veriminin, UV aydınlatma altında yapılabildiği kıyasla birkaç kat daha düşük olduğunu vurgulamıştır. Bu gözlem, bant aralığı daraltma modeliyle açıklanamamış ve bunun yerine azot katkının valans-bant kenarı üzerinde sınırlandırılmış bir enerji seviyesi (midgap) oluşumuna neden olduğu ileri sürülmüştür (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3:** Görünür ışığa duyarlı  $\text{TiO}_2$  malzemelerin muhtemel bant aralığı enerji yapılarını ve uyarılma adımlarının şematik gösterimleri. (a) saf  $\text{TiO}_2$ , (b) ametal katkılı  $\text{TiO}_2$  için bant aralığı daraltma modeli, (c) oksijence yetersiz  $\text{TiO}_2$ , (d) ametal katkılı  $\text{TiO}_2$  için sınırlandırılmış midgap seviyesi modeli, e) oksijen boşluk seviyeleri ve ametal katkının sebep olduğu midgap seviyelerinin birlikte değerlendirilmesi [15]

Torres ve diğ. [25], suyun oksidasyonunun için N-katkılı  $\text{TiO}_2$ 'nin fotoelektrokimyasal davranışı üzerinde çalışmışlar ve Irie ve diğ.'nin [52] sonuçlarıyla uyumlu olarak, UV ışığın görünür ışığa göre elektron ve boşlukların elektrotu terk ederek fotoakıma ve suyun oksitlenmesine katkıda bulunması ihtimalini artırdığını gözlemlemişlerdir. Nakamura ve diğ. [53], N-katkılı bir  $\text{TiO}_2$  fotoelektrotun  $\text{SCN}^-$  ve  $\text{Br}^-$ 'yi yalnızca UV

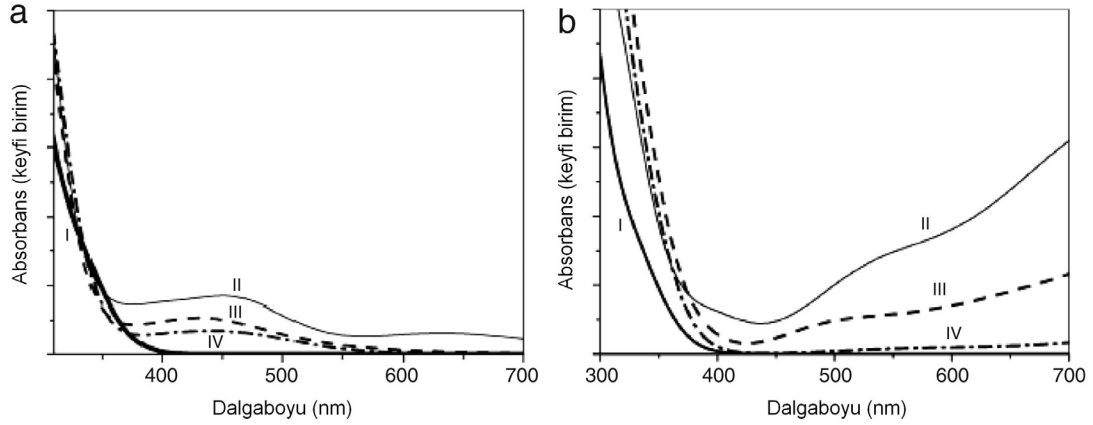
ışık altında oksitleyebildiğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışma ayrıca, katkılanan azotun oluşturduğu midgap seviyesinin valans bandının sadece birazcık üzerinde olabileceğine de dikkat çekmektedir. Benzer sonuçlar, Tachikawa ve diğ. [57, 58] tarafından da azot, karbon ve kükürt katkılı TiO<sub>2</sub> üzerinde geçiş spektroskopisi çalışmalarında gösterilmiştir.

Lin ve diğ. [59] yoğunluk fonksiyonel teorisini dayanan farklı bir yöntemle N-katkılı TiO<sub>2</sub>'nin elektronik-bant yapısını ve optik absorpsiyon spektrasını hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, yeralan atom durumundaki azot, valans bandının üzerinde sınırlandırılmış N 2p alıcı enerji konumları oluşturabileceği ve hesaplanan spektrumda 400 ve 500 nm arasında soğurmaya neden olabileceği söylenmiştir. Ayrıca bu hesaplama, yüksek azot konsantrasyonlarında bile (% 12.5 katkılama), N 2p enerji konumlarının hala sınırlandırılmış olduğunu ve O 2p valans bandının birazcık üzerinde yer aldığını göstermiştir. Yine bu çalışmada, N 2p enerji seviyesini O 2p valans bandıyla birleştirmek için en azından % 20 azot katkısına ihtiyaç olduğu bulunmuştur. Fakat pratikte bu seviyede yüksek bir katkılamanın TiN oluşumuyla sonuçlanabileceği belirtilmiştir [21].

Sınırlandırılmış midgap enerji konumlarının oluşumu, son zamanlarda azot aşılansız TiO<sub>2</sub> tek kristalleri üzerinde yapılan UV fotoelektron spektroskopisi (UPS) çalışmalarıyla daha da iyi ispat edilmiştir [27, 28].

Azot katkılama, TiO<sub>2</sub> malzemesindeki oksijen boşluklarının oluşumunu kolaylaştırmakta ve iletim bandının altında midgap enerji konumları olarak gözlemlenmektedir [22, 23, 25, 27, 28, 60]. Bu da azot katkının n-tipi yarıiletken TiO<sub>2</sub>'yi neden p-tipine dönüştürmediğini açıklamaktadır [27]. EPR (elektron paramanyetik rezonans) ve UPS çalışmaları ve DFT hesaplamaları katkılar ile oksijen boşlukları arasında bir etkileşimin varlığına işaret etmektedir [22, 23, 28]. Azot katkılarının bulunması durumunda oksijen boşluklarının oluşum enerjisinin düştüğü bulunmuştur [23, 60]. Aynı zamanda, oksijen boşluklarının varlığı da azot empüriteleri kararlı hale getirmektedir. Oksijen boşlukları ve azot empüriteleri bir arada bulduklarında, azot empüritelerin Ti<sup>3+</sup> yüksek enerji bandından (3d), daha düşük enerji bandına (2p) bir elektron transferi gerçekleşir [22, 23, 28].

Oksijen boşlukları görünür ışık bölgesindeki absorpsiyona da katkıda bulunmaktadır [59]. (Şekil 2.34). Bu nokta ametal katkıli  $TiO_2$  üzerine yapılan çalışmalarda genellikle ihmal edilmiştir [56]. Lin ve diğ., oksijen bakımından yetersiz  $TiO_2$ 'nin absorpsiyon spektrasını hesaplamışlar ve tüm absorpsiyon kenarında yaklaşık 20 nm kırmızıya kayma meydana geldiğini ve baskın görünür ışık absorpsiyonunun 500 nm üzerinde olduğunu göstermişlerdir (Şekil 4.36) [59].



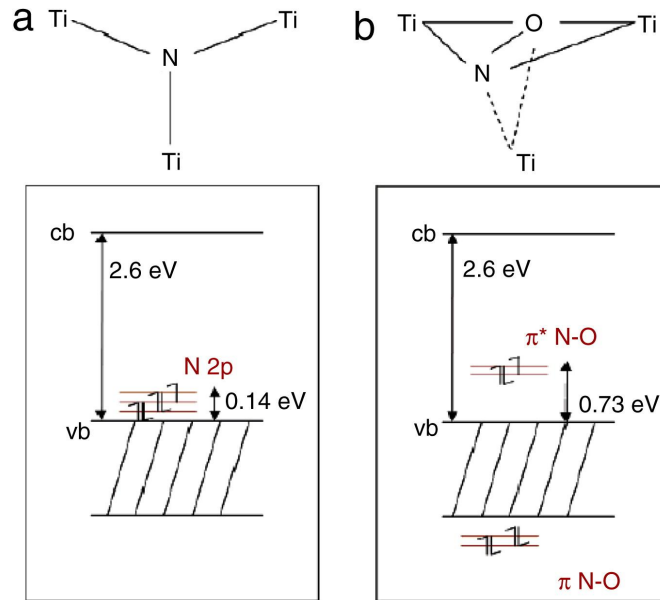
**Şekil 2.4:** (a) Farklı azot konsantrasyonlarındaki polikristalin  $TiO_2$ 'ye ait hesaplanmış optik absorpsiyon spektrası: (I) katkısız  $TiO_2$ , (II) % 12.5 azot katkıli, (III) % 6.2 azot katkıli ve (IV) % 3.1 azot katkıli, (b) farklı miktarda oksijen boşlukları içeren polikristalin  $TiO_2$ 'ye ait hesaplanmış optik absorpsiyon spektrası: (I) katkısız  $TiO_2$ , (II) % 12.5 oksijen boşluklu, (III) % 6.2 oksijen boşluklu, (IV) % 3.1 oksijen boşluklu [59]

#### 2.2.2.2 Azot atomlarının katılanma durumları

Azotun katılandığına dair kesin kanıt olarak, N-katıli  $TiO_2$  mazlemeler üzerinde yapılan XPS çalışmaları sıklıkla, biri 396 eV ve diğeri 400 eV olmak üzere iki çeşit N 1s piki verir [23]. Sato [16], amonyum klorürle bulunan ortamda ısıttığı  $TiO_2$  tozları için 400 eV değerinde bir pik elde etmiş ve bunu  $NO_x$  türevleriyle ilişkilendirmiştir. Fakat Asahi ve diğ. [17], sıçratma yöntemiyle hazırlanan  $TiO_2$  filmler için 396 eV'deki pikin yanı sıra 400 eV'de ilave bir pik daha gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda, 396 eV'deki piki yeralan konumundaki azot katkıyla ilişkilendirmişler ve 400 eV'deki pikin katkısız  $TiO_2$  tozlarında da gözlemlenebilmesinden dolayı, görünür ışık altındaki fotoaktiviteden yalnızca yeralan konumundaki azot atomlarının sorumlu olduğunu savunmuşlardır. Daha sonraki çalışmalarda, özellikle kimyasal yöntemlerle hazırlanan örneklerde 400 eV civarındaki pik sıklıkla gözlemlenmiştir [19, 23, 24, 52, 61]. Bazı durumlarda,

görünür ışık altında fotoaktivite gösteren N-katkılı TiO<sub>2</sub> malzemelerde yalnızca 400 eV'deki pik gözlemlenebilmiştir [19, 23, 24]. Bunun sonucunda, görünür ışık fotoaktivitesinden sorumlu en az iki türde azot katkının varlığına inanılmıştır. 396 eV'deki pik genellikle yeralan konumundaki azot katkısıyla ilişkilendirilirken, 400 eV'deki pikin arayer konumundaki azot katkısıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Di Valentin ve diğ. [22], sol-jel yöntemiyle hazırlanmış azot katkılı TiO<sub>2</sub> tozlar üzerinde çalışarak EPR ile kombine edilmiş DFT hesaplamaları yapmışlar ve EPR spektrasında birbirinden hafifçe farklı iki azot türünün var olduğunu saptamışlardır. DFT hesaplamalarının karşılaştırılmasına dayanarak, bu türlerden biri yeralan konumundaki azot atomlarıyla, diğeri ise NO formunda arayer azot atomlarıyla ilişkilendirilmiştir (Şekil 2.5). Başka bir çalışmada, Reyes-Garcia ve diğ. [24], N-katkılı TiO<sub>2</sub> fotokatalistleri <sup>15</sup>N katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR) ve EPR karakterizasyonları ile incelemişlerdir. Bu çalışmada numuneler, TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin üreyle yüksek sıcaklık ısı işlemleri ya da azot içeren çeşitli kimyasallarla sol-jel işlemiyle hazırlanmıştır. Çalışmalarında arayer azot atomları gözlemlemişler ve bunu da nitratlarla (NO<sub>x</sub>) ilişkilendirmişlerdir.



**Şekil 2.5:** Azotun; (a) yeralan, (b) arayer konumunda bulunması durumlarında N-Katkılı anataz TiO<sub>2</sub>'nin elektronik bant yapısının şematik çizimi [22]

Di Valentin ve diğ. [22], yeralan ve arayer konumundaki azot katkılı anataz TiO<sub>2</sub> için elektronik bant yapısını hesaplamışlar ve her iki N katkılı sistem için de sınırlandırılmış bant aralığı oluşumu tahmin etmişlerdir (Şekil 2.5). Yeralan azot,

bant aralığında valans bandının hemen üzerinde, arayer azot ise aralıkta biraz daha yukarıda yer almaktadır. Azotun sebep olduğu sınırlandırılmış doğanın sonucu olarak, görünür ışık altında üretilen boşluklar, UV ışıklandırma altında üretilene göre daha az hareketlidir. Özellikle arayer azot empüriteleri, fotokatalitik işlemde örneğin doğrudan oksitleme gücünü indirgeyerek daha güçlü boşluk tuzaklama bölgeleri olarak davranabilir. Di Valentin ve diğ. ayrıca, arayer kumundaki azotu yeralan azot konumuna uyarmanın maliyetli olduğuna dikkat çekmişlerdir. Oksijen ve azot fazlalığı içersinde arayer azot katkılama kesinlikle tercih edilmektedir. Fakat indirgeyiciliği yüksek koşullar altında (yüksek sıcaklıkta ısıl işlem sonrası durum gibi), oksijen boşluklarına paralel olarak yeralan konumunda azot türleri tercih edilebilir [22].

### 2.2.3 N-katkılı TiO<sub>2</sub> fotokataliztlerin aktivite ve stabiliteleri

Asahi [17], azot ile katkılandırmanın, metilen mavisi çözeltisinin renksizleştirilmesi ve gaz halindeki asetaldehitin parçalanması için UV aktivitesinde herhangi bir kayba sebep olmaksızın, TiO<sub>2</sub>'nin görünür ışık aktivitesini artırdığını belirtmiştir. Fakat Asahi'nin çalışmasından sonra yapılan pek çok çalışma, azot katkının görünür ışık aktivitesini az miktarda artırırken, aynı zamanda UV ışık aktivitesini azalttığını göstermiştir (Tablo 2.2) [19, 52, 55, 62, 63]. Hatta bazı çalışmalarda N-katkılı TiO<sub>2</sub> için hiçbir görünür ışık aktivitesi görülmemiştir [54, 64]. Bu da, azot katkı tipi ve seviyesini ve oksijen boşluk konsantrasyonunu belirleyen hazırlama yönteminin, fotokatalitik aktiviteyi büyük ölçüde etkilediğini göstermektedir.

**Tablo 2.2:** N-Katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin hazırlanması ve karakteristikleri

Yazar	Hazırlama Yöntemi	Tanımlama	Fotokatalitik Aktivite
Asahi ve diğ. [17]	N <sub>2</sub> /Ar içinde sıçratma ya da TiO <sub>2</sub> tozlarının 600 °C'de NH <sub>3</sub> içinde ısıl işlemi	Soğurma başlangıcı: 500 nm; 396 eV ve 400 eV'de N1s pikleri; azot konsantrasyonu: 1–1.4 atomik %	Metilen mavisi ve asetaldehitin görünür ışık altında parçalanması, UV ışık altında katkısız TiO <sub>2</sub> ile benzer aktivite
Burda ve diğ. [13]	TiO <sub>2</sub> nanopartiküllerin trietil amin ile nitrülenmesi	Soğurma başlangıcı: 600 nm; 401.3 eV'de N1s piki	Çözelti içindeki metilen mavisinin görünür lazerle parçalanması

**Tablo 2.2 (devam):** N-Katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin hazırlanması ve karakteristikleri

Sakthivel ve diğ. [55]	Amonyak eklenmiş sulu TiCl <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde hidroliz işlemi ve 400 °C'de ısıl işlem	Soğurma başlangıcı: 520 nm; 404 eV'de zayıf bir N1s piki	4-klorofenol, benzen ve asetaldehitin görünür ışıkta ( $\lambda > 450$ nm) parçalanması
Irie ve diğ. [52]	TiO <sub>2</sub> tozlarının NH <sub>3</sub> ortamında ısıl işlemi	Oksijen için yeralan konumunda azot: 0.5–1.9 %	Görünür ışık altında izopropanol gazının parçalanması; katkısız TiO <sub>2</sub> 'ye göre daha zayıf UV ışık aktivitesi. Görünür ışık aktivitesi UV ışık aktivitesinden birkaç kat daha düşük
Mrowetz ve diğ. [54]	Örneklerden biri (A) Burda'nın yöntemiyle, diğer numune (H) Asahi ve Irie'nin çalışmalarındaki benzer yöntemlerle hazırlanmıştır	Her iki numunede de görünür ışık bölgesinde absorpsiyon artışı	İki numune de HCOO <sup>-</sup> ve NH <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O'nun parçalanmasında görünür ışıkta kayda değer bir aktivite göstermemiş ve A numunesi UV ışık altında beyazlamıştır
Diwald ve diğ. [61]	Rutilin (110) 600 °C'de NH <sub>3</sub> içinde ısıl işlemi	399.6 ve 396.7 eV'de N1s pikleri; 2.4-3.0 eV arasındaki soğurmada artış	Görünür ışıkta AgNO <sub>3</sub> çözeltisinden gümüşün foto-kaplanması
Maeda ve diğ. [29]	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> prekürsörü kullanarak NH <sub>3</sub> /Ar içinde plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) ve 400° C'nin üzerinde ısıl işlem	396 ve 399.3 eV'de N1s pikleri, iki pikin alanlarının oranı 4:1	Görünür ışık altında srearik asit moleküllerinin parçalanması
Kitano ve diğ. [26]	N <sub>2</sub> /Ar ortamında RF manyetik alanda sıçratma	Oksijen için yeralan konumunda azot: 2–16.5 %; 550 nm'ye kadar foto-tepki	Görünür ışık altında izopropanol çözeltisinin parçalanması; en uygun yeralan N oranı % 6
Yates ve diğ. [64]	TiCl <sub>4</sub> ve etil asetat prekürsörü kullanarak NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> içinde kimyasal buhar biriktirme	Azot atomik konsantrasyonu: % 1.5 – 5	Stearik asit moleküllerinin parçalanmasında görünür ışık aktivitesi yok; zayıf UV aktivitesi

Mrowetz [54], araştırmalarda sıklıkla kullanılan metilen mavisinin fotokatalitik aktivite için iyi bir gösterge olmadığını savunmuştur. Metilen mavisi çözeltisi çeşitli yollarla renksizleştirilebilmektedir (boşluklar veya hidroksil radikalleriyle yükseltgenme, iletim bandı elektronlarıyla indirgenme, hassaslaştırılmış fotoparçalanma ve katalist yüzeyinde adsorplanma) [15]. Bu yüzden, N-katkılı TiO<sub>2</sub>'nin görünür ışık aktivitesini su içindeki HCOO<sup>-</sup> anyonlarının oksidasyonu üzerinden çalışmışlardır [54]. A ve H olmak üzere iki farklı numune kullanarak, bunlardan ilkini (A) Burda'nın yöntemine göre [13, 20] (TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin trietil aminle nitrülenmesi), ikincisini (H) ise TiO<sub>2</sub> tozlarının NH<sub>3</sub> içinde ısıl işlemi ve bunu takip eden hava içinde ısıl işleme hazırlamışlardır. A numunesinin UV ışık altında beyazladığını görmüşler ve yeralan N-katkılı TiO<sub>2</sub>'den ziyade oda sıcaklığındaki TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerle trietil amin arasındaki reaksiyon sonucu organotitanyum komplekslerinin olduğu sonucuna varmışlardır. Oluşan bu yapı da UV ışık altında kolayca ayrışabilmektedir. H numunesi ise azot atomlarıyla katkılanabilmiş olmasına rağmen, HCCO<sup>-</sup> ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonlarının ayrıştırılmasında fark edilir bir görünür ışık aktivitesi göstermemiştir. Ayrıca, H numunesi için görünür ışık altında ESR (elektron spin rezonans) ile kayda değer miktarda hidroksil radikallerin tespit edilmemiştir [54]. Elde edilen sonuçlar, benzer yöntemlerle hazırlanmış N-katkılı TiO<sub>2</sub> için Asahi [17] ve Irie'nin [52] ulaştığı sonuçlarla tezat teşkil etmektedir. Bunun sebebi olarak, Mrowetz'in çalışmasında yapılan son ısıl işlemin H numunesi yüzeyini yeniden oksitleyerek görünür ışık aktivitesini olumsuz yönde etkilemiş olabileceği düşünölmektedir.

Maeda ve Watanabe [29], N-katkılı TiO<sub>2</sub> elde etmek için plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntem, ağırlıklı olarak arayer konumunda azot katkılama sağlayan sol-jel veya NH<sub>3</sub> içinde ısıl işlem yöntemlerinin aksine yeralan konumunda azot katkılamaı garanti altına almaktadır. Hazırlamış oldukları fotokatalist filmler, görünür ışık altında stearik asit moleküllerini parçalayarak, görünür ışık altında kendi kendini temizleyebilen malzeme uygulamaları için umut vermiştir.

Kitano ve diğ. [26], N-katkılı TiO<sub>2</sub> filmler elde etmek üzere radyo frekans manyetik alanda sıçratma tekniğini kullanmışlardır. Bu yöntemle oksijen yeralanı olarak % 2 – 16.5 aralığında azot katkılanabilmiştir. O güne kadar yapılan en yüksek azot katkılama seviyesine ulaşılmış ve absorpsiyon kenarı görünür ışık bölgesine

kaydırılmıştır. Görünür ışık altında ( $\lambda > 450$  nm) su içindeki izopropanolün fotokatalitik oksidasyonu için en yüksek reaktiviteyi % 6 azot konsantrasyonuna sahip fotokatalist film göstermiştir (500 nm'ye kadar güçlü soğurma).

Gerçek uygulamalarda, N-katkılı TiO<sub>2</sub> malzemelerin kararlılığı da önemli bir konudur. N-katkılı TiO<sub>2</sub>'nin, azot katkı ve oksijen boşlukları arasındaki etkileşimlerin sonucu olarak, oksijence yetersiz TiO<sub>2</sub>'ye göre daha iyi ısıl kararlılık gösterdiği bildirilmiştir [18]. Oksijence yetersiz TiO<sub>2</sub>, 200 °C'de oksidasyonla görünür ışık aktivitesini kaybetmektedir. Buna rağmen, Kitano ve diğ. [26] , N-katkılı TiO<sub>2</sub>'nin 300 °C'de azot konsantrasyonundaki azalmayla ilişkili olarak, görünür ışık aktivitesinin kademeli olarak azaldığını gözlemlemişlerdir. Kitano ve diğ. ayrıca, N-katkılı TiO<sub>2</sub> filminin ışık altındaki kararlılığı üzerinde de çalışmışlar ve görünür ışık altında suyun fotoelektrolizi sonrası film yüzey tabakasındaki azot konsantrasyonunun azaldığını bulmuşlardır. Bu da, fotoelektroliz boyunca film yüzeyinin oksitlendiğine işaret etmektedir.

### **2.3 Anodik Oksidasyon Yolu İle Nanotüp Oluşumu**

1991 yılında Iijima [65] tarafından karbon nanotüplerin başarılı bir şekilde sentezlenmesiyle birlikte, bu eşsiz malzeme kombinasyonundan kuantum boyutu etkisi gibi üstün özellikler beklentisi neticesinde, dünya genelinde yoğun bir ilgiyle araştırmalar yapılmıştır. Sonraki yıllarda, farklı nanotüplerin (özellikle geçiş metali oksitlerinin) kimyasal (hidrotermal) olarak sentezlenmesiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır [66-68]. Çoğu uygulamada nanotüplerden faydalanabilmek için nanotüplerin altlık üzerinde düzenli yapıda elde edilmesi önem taşımaktadır. Genel olarak litografiye dayanan (elektron demeti, x-ışını, iyon elektron demeti, STM, AFM gibi araçlar kullanarak) ya da daha hassas olarak kendiliğinden sıralanma işlemlerini esas alan farklı pek çok yaklaşım geliştirilmiştir [69].

Düzenli nanoyapılar elde etmek için en basit ve en ucuz yöntem anodizasyondur ve doğru koşullar altında son derece düzgün yapıda boşluklu sistemler elde edilebilmektedir (Şekil 2.6a) [69]. Bu konuda en çok çalışma alüminyum metali üzerinde gözenekli alumina tabakalarının oluşturulması üzerine yapılmıştır [70-74]. Alüminyum metali için anodizasyon tekniği kullanılarak asidik elektrolitlerle

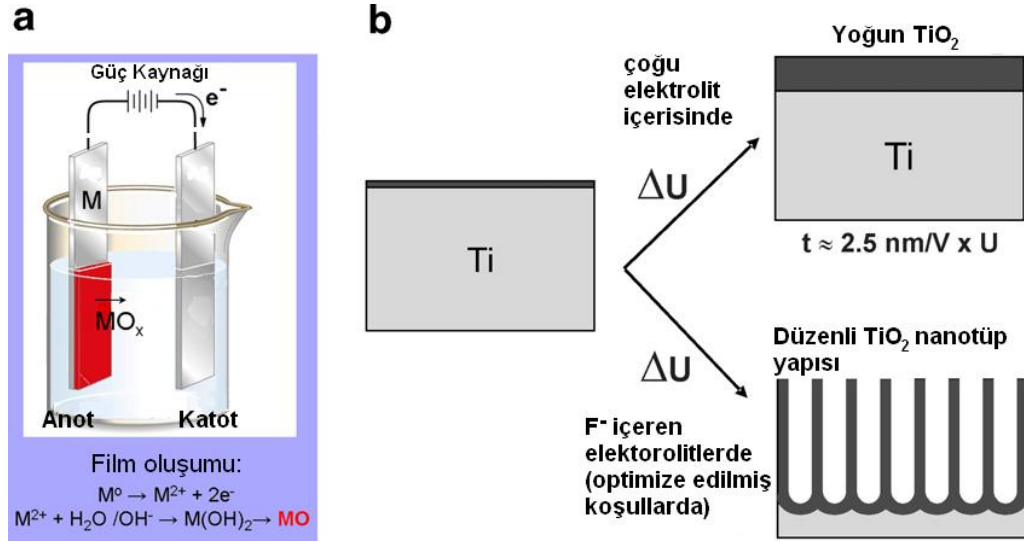
gözenekli, nötr elektrolitlerle ise yoğun oksit tabakalarının elde edilebileceği uzun zamandır bilinmektedir [70]. Fakat bu gözenekli yapıların oldukça düzgün geometrilerde elde edilebileceği Masuda ve diğ. [71] tarafından 1995 yılında gösterilmiştir.

Daha yakın zamanlarda Ti [75-84], Zr [85], Nb [86], W [87], Ta [88], Hf [89] gibi diğer bazı metallerle de uygun elektrokimyasal işlemler altında düzgün gözenekli yapıların elde edilebileceği bulunmuştur.

### 2.3.1 Titanyum

TiO<sub>2</sub>, farklı birçok uygulamada (fotokataliz, kendikendini temizleyebilme, ıslanma, güneş pilleri, kataliz, gaz ölçümü, aşılama, biyomedikal, seramikler, girişim kaplamaları ve optik cihazlar) kullanılan bazı eşsiz özellikleri nedeniyle yıllardır yoğun olarak çalışılan bir malzemedir. Titanyum ve bahsi geçen diğer metallerin üzerinde sulu çözeltilerle yapılan anodizasyon işlemi sonucu yoğun oksit tabakalarının geliştirilebileceği 50 yılı aşkın süredir bilinmektedir. Tipik olarak oksit filminin büyümesi uygulanan potansiyelle doğru orantılıdır ve oksit filminin dielektrik bozulmasının meydana geldiği voltaj değerine kadar büyüme faktörü ( $f_g$ ) ~1–5 nm/V'dur. Uygulanan potansiyel, anodizasyon zamanı, zamanla potansiyel artış oranı gibi elektrokimyasala parametrelere bağlı olarak, oluşan oksit filmi amorf ya da kristalin yapıda olabilmektedir. Örnek olarak titanyum yüzeyinde oluşan oksit filmlerinin yapısının tipik olarak düşük voltajlarda (20V'un altında) amorf olduğu ve daha yüksek voltajlarda kristalizasyonun meydana geldiği bildirilmiştir. Anodizasyon koşullarına bağlı olarak kristal yapısı anataz, anataz ve rutil karışımı veya rutil olabilmektedir [69].

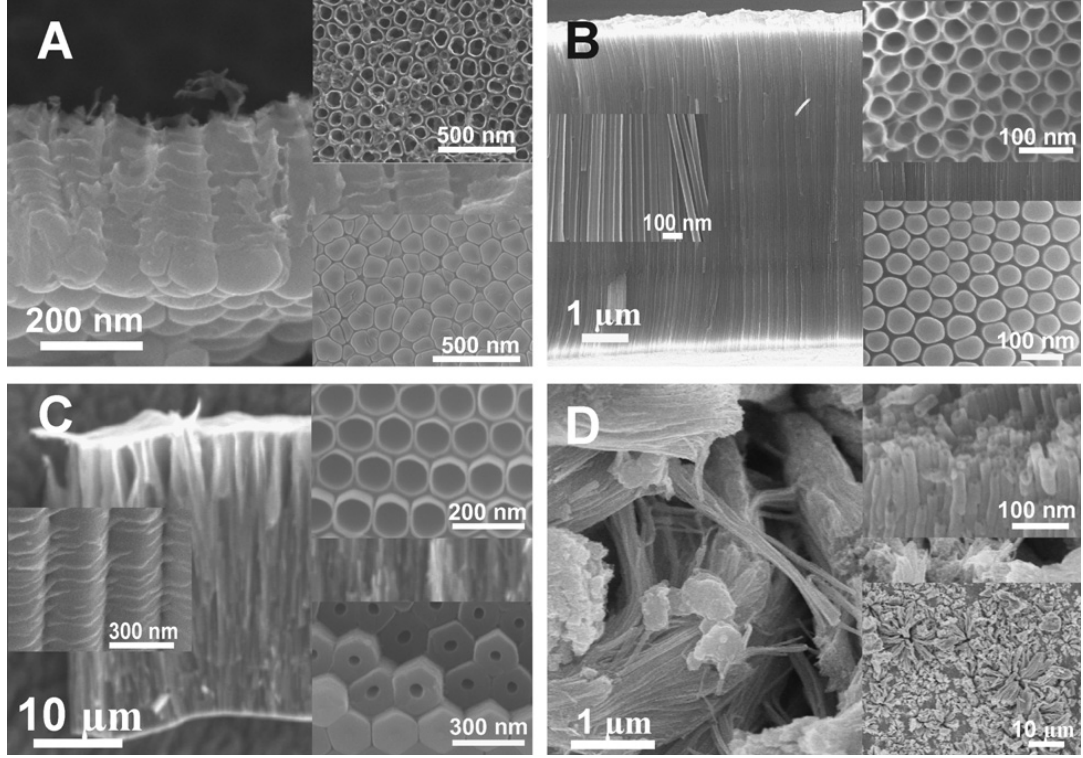
Elektrolit içerisinde florür iyonları yer aldığı ve uygun anodizasyon koşulları sağlandığında tamamen farklı bir büyüme mekanizması ile titanyum veya diğer geçiş metalleri üzerinde düzgün nanotüp/nanogözenekli yapıları elde edilebilmektedir. (Şekil 2.6b). Genel olarak gözenekli yapıların morfoloji ve yapıları, elektrokimyasal koşullar (özellikle anodizasyon voltajı) ve çözelti parametrelerine (özellikle florür iyonu konsantrasyonu, pH ve elektrolit içerisindeki su miktarı) bağlı olarak değişmektedir [69].



**Şekil 2.6:** (a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi, (b) Anodizasyon koşullarına bağlı olarak (özellikle potansiyel, elektrolit ve sıcaklık) elde edilen oksit tabakası [69]

TiO<sub>2</sub> nanotüplerin elde edilmesinde ilk kez HF içeren sulu elektrolitler ve HF ile birlikte farklı asit karışımlarını içeren sulu çözeltiler kullanılmıştır [75-77]. Bu çözeltilerle elde edilen yapıya ait örnekler Şekil 2.7a'da verilmiştir. Bu tabakalar 500-600 nm'yi geçmeyen sınırlı kalınlıklara sahiptirler. HF yerine NaF veya NH<sub>4</sub>F içeren nötr elektrolitler kullanarak ve tüplerin içerisindeki pH dağılımını dikkate alarak, 2 µm'nin üzerinde TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakası kalınlığına ulaşmanın mümkün olduğu görülmüştür [78]. Üçüncü nesil nanotüpler neredeyse hiç su içermeyen elektrolitler içerisinde elde edilmiştir. Gliserol elektrolitleri içerisinde, son derece düzgün tüp duvarlarına sahip, 7 µm'yi aşan tüp uzunluklarına ulaşılmış (Şekil 2.7b) [79] ve CH<sub>3</sub>COOH elektrolitleri kullanıldığında daha küçük tüp çapları elde edilmiştir [83]. Yine aynı zamanlarda etilen glikol elektrolitleri kullanarak ve diğer parametreleri optimize ederek 260 µm nanotüp uzunluklarına ulaşılmış ve hemen hemen ideal altıgen şeklinde tüpler elde etmek mümkün olmuştur (Şekil 2.7c) [84].

Yakın zamanlarda anodik TiO<sub>2</sub> nanotüplerin elde edilmesinde farklı temele dayanan yeni bir yaklaşım daha bildirilmiştir. Bu yaklaşımda, perklorat ya da klorür içeren elektrolitler içerisinde daha yüksek potansiyellerde yapılan anodizasyonla, saniyeler içerisinde Şekil 2.7d'de görüldüğü gibi yığınlar şeklinde nanotüp demetleri oluşmaktadır. Ayrıca bu prensibin diğer metallere de uygulanabileceği belirtilmiştir [90, 91]. Fakat bu yaklaşımla düzenli nanotüplerin elde edilmesi pek mümkün görünmemektedir.



**Şekil 2.7:** Farklı anodizasyon parametreleriyle elde edilmiş  $\text{TiO}_2$  nanotüp tabakalarının SEM görüntüsü. (a) asidik florür veya HF elektrolitleri, (b) gliserol/florür elektrolitleri ve (c) etilen glikol/florür elektrolitleri içinde elde edilen tipik morfolojilerin yandan, üstten (sağ üst), tabandan (sağ alt) görünüşleri. (d) klorür veya perklorat elektrolitleri içinde, nispeten yüksek anodik potansiyellerde ve saniyeler içerisinde elde edilen düzensiz nanotüp yığınlarının üstten (sağ altta düşük büyütmede) ve yandan (sağ üst) görünüşleri [69]

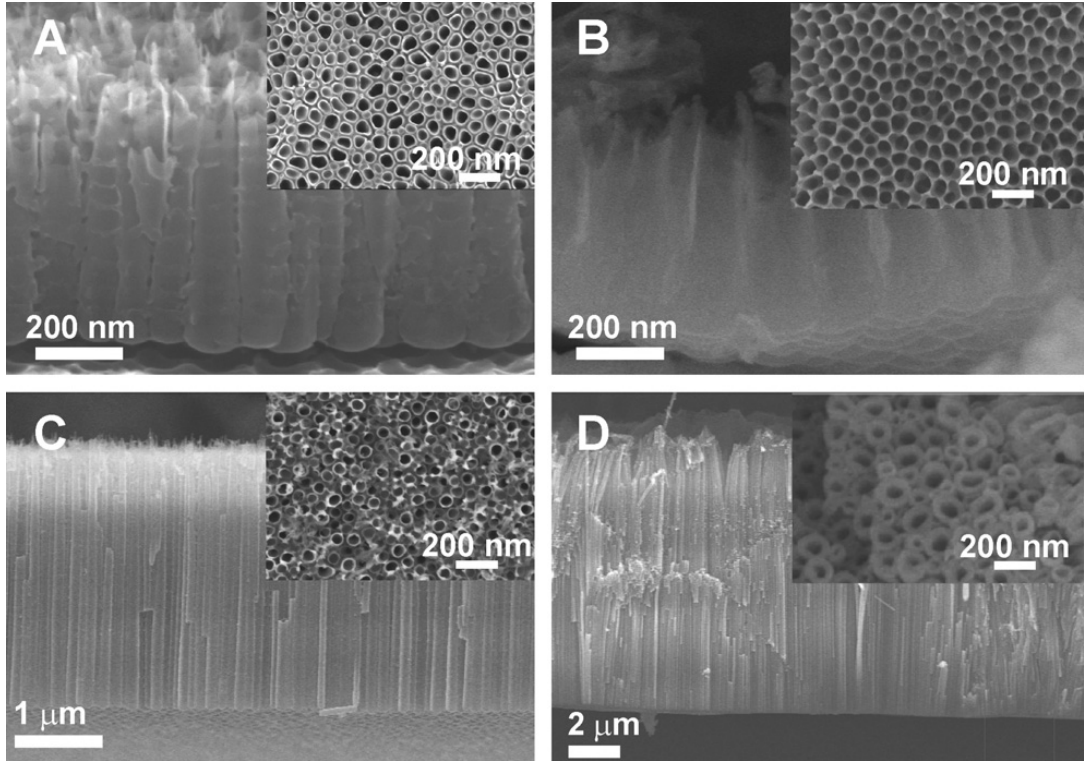
### 2.3.2 Diğer geçiş metalleri

$\text{TiO}_2$ 'dekine benzer şekilde bu basit nanoyapı elde etme işlemi, diğer bazı metallere de (Zr [85], Nb [86], W [87], Ta [88], Hf [89]) uygulanabilmektedir. Bütün bu çalışmalarda florür anyonu içeren çözeltiler içerisinde kontrollü anodizasyon işlemiyle metal üzerinde düzenli nanogözenekli yapılar elde etmek mümkün olmuştur. Aluminadan farklı biçimde Ti, Hf ve Zr'nin anodizasyonu sonucu oluşan metal oksit nanotüpler (içi boş silindirler) yüzeye dikey ve birbirlerinden boşluklarla ayrılmış biçimde oluşmaktadır. Diğerlerinin (W, Nb, Ta) anodizasyonu ile ise gözenekli oksit tabakaları elde edilmiştir.

### 2.3.3 Titanyum alaşımları

Titanyuma uygulanan benzer yaklaşımla, seyreltik florür çözeltileri içinde kontrollü anodizasyon işlemiyle intermetalik bileşikler ( $\text{TiAl}$  [92] gibi), ikili alaşımlar ( $\text{TiNb}$

[93] ve TiZr [94] gibi) ve kompleks biyomedikal alaşımlarda da (Ti6Al7Nb [95] ve Ti29Nb13Ta4.6Zr [96] gibi) başarıyla nanotüp tabakası elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür. Şekil 2.8’de Ti6Al7Nb (a), TiAl (b), TiNb (c) ve TiZr (d) ye ait örnek SEM görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 2.8:** (a) Ti6Al7Nb alaşımı, (b) TiAl intermetalik bileşiği, (c) TiNb alaşımı ve (d) TiZr alaşımının (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitleri içerisinde anodizasyonu ile elde edilen nanotüp oksit tabakalarının yandan ve üstten (sağ üst) alınmış SEM görüntüleri [69]

Taban malzeme olarak Ti yerine TiNb ikili alaşımı kullanıldığında, anodizasyon sonucu elde edilen nanotüp yapısının büyüme morfolojisindeki farklılıklar göze çarpmaktadır. Oluşan karışık metal oksit nanotüplerin uzunlukları 0.5–8 µm, çapları ise 30–120 nm arasında olacak şekilde ayarlanabilmektedir. Ayrıca oluşan nanotüp yapısının saf Ti veya saf Nb taban malzemelerin aynı koşullar altında anodizasyonu ile oluşan yapıdan oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bahsedilen koşullar altında titanyum metali üzerinde oldukça küçük tüpler elde edilirken, niyobyum metali üzerinde düzensiz gözenekli bir yapı oluşmaktadır [93].

TiZr alaşımları üzerinde elde edilen nanotüplerin morfolojik karakteri titanyum oksit ve zirkonyum oksit nanotüpleri arasında yer almaktadır. Elde edilen nanotüpler oldukça düz ve pürüzsüz olup uygulanan anodizasyon potansiyeline bağlı olarak

çapları 15 ile 470 nm arasında değişirken, 21 µm'ye kadar olan uzunluklara sahip olabilmektedirler [81, 94].

Biyomedikal uygulamalar için geliştirilen Ti<sub>29</sub>Nb<sub>13</sub>Ta<sub>4.6</sub>Zr alaşımı üzerinde ise nanotüpler iki farklı boyut ve geometriye sahip bir düzende oluşmaktadır [96]. Bu yapı TiZrNb ve TiNb alaşımlarında da gözlemlenmektedir [69].

Anodik oksidasyonla nanotüp oluşturma işlemi Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V ve Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb gibi ilişkili diğer bazı malzemeler üzerinde de denenmiştir [75, 95]. Fakat bu durumda, kararlılığı az elementin seçici olarak çözülmesi ve alaşım üzerindeki farklı fazların reaksiyon oranlarının farklı olmasından kaynaklanan iki temel sorunla karşılaşmıştır. Bu yüzden nanotüp oluşum işlemi için ideal alaşımların tek fazlı mikroyapıya ve sadece nanogözenekli yapılar oluşturulabilen metallere oluşan bir kompozisyona sahip olan alaşımlar olduğu söylenebilir. Yapılan son çalışmalarda Al [97] metali için de florür içeren nötr çözeltilerin kullanılabilmesi ve böylece hızlı ve son derece düzenli oksit yapıların oluşabileceği gösterilmiştir.

TiO<sub>2</sub> nanotüpler sayesinde, titanyum dioksitin kendine has özellikleri ve düzenli yapının sağladığı geometrik avantajlar bir araya gelmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi TiO<sub>2</sub> pek çok fonksiyonel uygulamada kullanılabilir. Bu özelliklerin çoğu, TiO<sub>2</sub>'nin (özellikle anatazın) spesifik yarıiletken özelliklerinden kaynaklanmaktadır. TiO<sub>2</sub>, foto-uyarımla yüksek oranda reaktif OH• radikallerinin oluşumuna izin verebilen, yeterince düşük (anodik) valans bandı sınırına sahip, geniş bant aralığında n-tipi bir yarıiletkendir. TiO<sub>2</sub>'nin kendine has bu özellikleriyle tüp geometrisinin birleştirilmesiyle ilgili detaylara ilerleyen bölümlerde değinilecektir.

### 2.3.4 Nanotüp oluşumu ve büyümesi

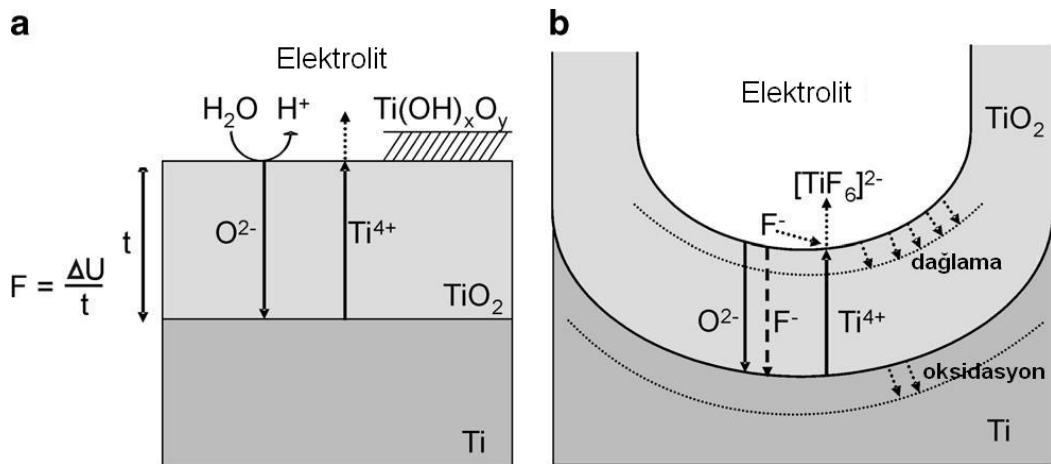
Metal yüzeyinde yoğun (kompakt) oksit tabakalarının büyümesi ve tüplerin oluşumu, en basit yaklaşımla, anodik oksit oluşumu (reaksiyon 2.1) ve oluşan oksitin florür kompleksleri halinde kimyasal olarak çözünmesi (reaksiyon 2.2) arasındaki eş zamanlı rekabete dayanır [69].



Oksit elektrolit arayüzeyinde ise aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir:



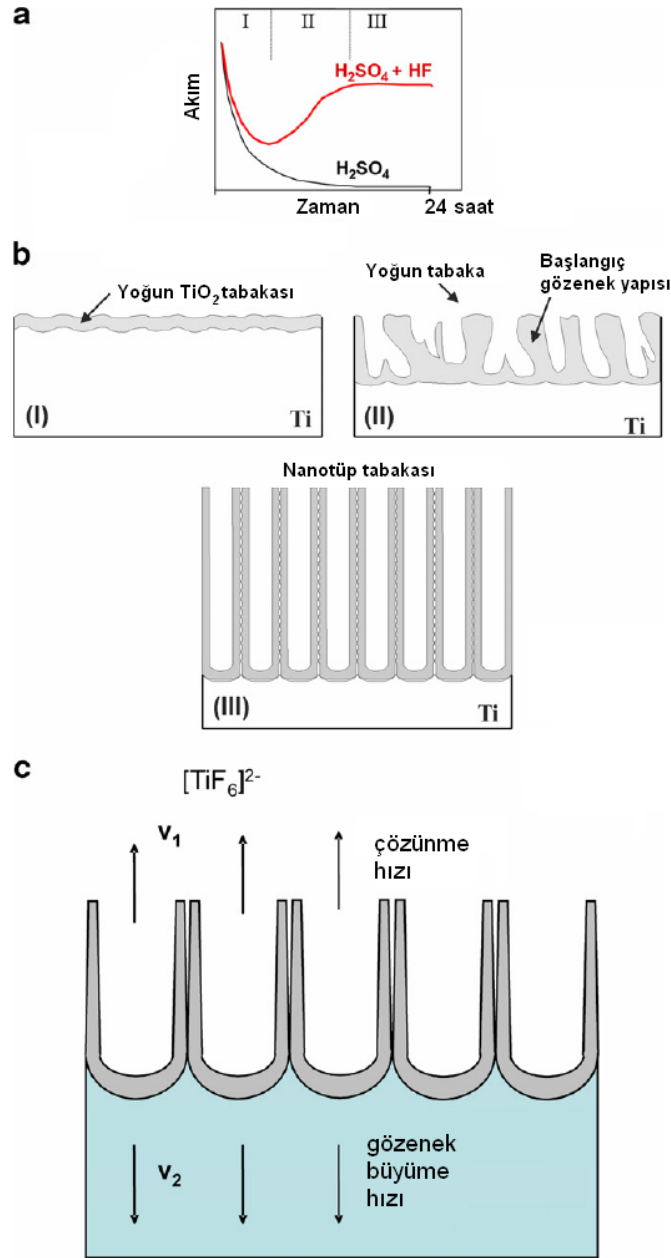
Anodize edilmiş metal yüzeyindeki oksit büyümesi reaksiyon (2.1)'deki gibi olmaktadır ve Şekil 2.9a'da florür içermeyen elektrolitler içerisindeki durum için şematik olarak gösterilmiştir. Burada metal (Me), sudaki  $\text{O}^{2-}$  iyonlarıyla reaksiyona girerek oksit tabakası oluşturmaktadır. İlave oksit büyümesi, büyüyen oksit filmi boyunca  $\text{O}^{2-}$  ve  $\text{Ti}^{4+}$  iyonlarının alan destekli taşınımıyla kontrol edilmektedir. Sisteme uygulanan potansiyelin sabit olması durumunda, oksit filminin kalınlaşmasıyla oksit içindeki elektrik alan azalmaktadır. Şekil 2.10a titanyumun florür içermeyen elektrolit (örn.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) içindeki anodizasyonu için akım-zaman eğrisini şematik olarak göstermektedir. Azalan alan şiddeti akımın eksponansiyel olarak düşmesine ve yoğun oksit tabakasının büyümesinin sınırlı bir kalınlıkta kalmasına neden olur. Eğer oksit/elektrolit arayüzeyine ulaşan  $\text{Ti}^{4+}$  iyonları kompleks oluşturarak çözülmemişse çoğu elektrolit içerisinde bir hidroksit tabakası çökelmektedir [78]. Bu tabaka tipik olarak gevşek ve gözenekli olduğundan alan etkisine bir katkısı yoktur fakat bir miktar difüzyon geciktirici etkisi bulunmaktadır.



**Şekil 2.9:** Titanyumun anodizasyonunun şematik gösterimi. (a) florür iyonlarının bulunmadığı durumda (ve nihai düz tabaka oluşumu), (b) florür iyonlarının bulunması durumunda (ve nihai nanotüp yapısının oluşumu) [69]

Çözelti içerisinde florür iyonlarının bulunması halinde durum biraz daha karışıktır (Şekil 2.9b) Bu durum florür iyonlarının iki temel etkisinden kaynaklanmaktadır: (i) reaksiyon (2.2) sonucu suda çözülebilir  $\text{TiF}_6^{2-}$  komplekslerinin oluşumu ve (ii) küçük iyon yarıçapları sayesinde, büyüyen  $\text{TiO}_2$  kafesine girebilmeleri ve böylece

uygulanan alanla beraber oksit boyunca taşınabilmeleri. Kompleks oluşturma yeteneği, oluşan  $TiO_2$ 'nin kalıcı olarak çözünmesine neden olur ve oksit/çözelti arayüzeyine ulaşan  $Ti^{4+}$ , reaksiyonla  $Ti(OH)_xO_y$  çökeltisi oluşturmadan  $TiF_6^{2-}$  solvatize iyonu oluşturduğu için (reaksiyon (2.3))  $Ti(OH)_xO_y$  çökelti tabakası oluşmaz. Bu yüzden florür içeren elektrolitlerde akım-zaman eğrisi, klasik yüksek alan büyümesindeki durumdan farklıdır (Şekil 2.10a).



**Şekil 2.10:** (a) Elektrolit içerisinde florürlerin bulunduğu ve bulunmadığı durumlar için titanyumun anodizasyona ait karakteristik akım-zaman eğrileri, (b) buna ilişkin  $TiO_2$  morfolojisinin gelişimi, (c) eşit hızlarda  $TiO_2$  çözünmesi ( $v_1$ ) ve oluşumuyla ( $v_2$ ) karakterize edilen kararlı büyüme durumu [69]

Bu eğride başlangıçta eksponansiyel bir düşüşten (1. bölge) sonra akım tekrar yükselmekte (2. bölge) ve daha sonra kararlı duruma (3. bölge) ulaşmaktadır. Florür konsantrasyonunun artmasıyla kararlı durumda ulaşılan bu akım değeri de yükselmektedir [69, 77].

Bu akım davranışı, gözenek oluşumunda meydana gelen farklı aşamalarla ilişkilendirilebilir (Şekil 2.10b). İlk aşamada, akım düşüşüne neden olan bir bariyer oksit tabakası oluşmaktadır (I). Sonraki aşamada yüzey lokal olarak aktifleşmeye ve rastgele gözenekler oluşmaya başlamaktadır (II). Gözenek büyümesiyle birlikte aktif alan artmakta ve akım yükselmektedir. Bir süre sonra çok sayıda gözenek oluşumunun başlamasıyla, ağaç benzeri bir büyüme gerçekleşmektedir. Böylece bireysel gözenekler birbirini engellemeye ve mevcut akım için rekabet etmeye başlarlar. Bu da optimize edilmiş koşullarda gözeneklerin mevcut akımı eşit olarak paylaştığı bir duruma sebep olur ve kararlı durum (III) altında düzenli yapı meydana gelir. Gözenek başlangıç fazı SEM görüntüsü ile doğrulandığında, gerçekten de Şekil 2.10b'de gösterilen düzen görülebilmektedir [78].

Belli bir polarizasyon zamanından sonra Şekil 2.10c'de tarif edilen kararlı halin oluşmasıyla tabaka kalınlığı ve akım yoğunluğu bir sınır değere ulaşır. Anodizasyon boyunca arayüzeyde oksit büyümesi sürekli olarak devam ederken, eş zamanlı olarak oksit tabakası kimyasal olarak çözünmektedir. Metal/oksit arayüzeyindeki gözenek büyüme hızı, kalınlık azalışına sebep olan dış arayüzeydeki oksit çözünme hızına eşit olduğunda kararlı durum oluşur. Bu durumda nanotüp oksit tabakası, taban titanyumu sürekli olarak yemeye devam ederken, oksit tabakasında herhangi bir kalınlık artışı meydana gelmez [69].

TiO<sub>2</sub>'nin kimyasal olarak çözünmesi tüm tüp uzunluğu boyunca her yerde meydana geldiğinden, süre uzadıkça tüplerin üst kısımlarının duvar kalınlıkları taban kısımlara göre daha fazla incelerek tüpler v-şeklili almaya başlamaktadır [81, 94]. Nanogözenekli yapının aksine tüpleri birbirinden ayıran boşlukların oluşum nedeni henüz net olarak bilinmemekle birlikte, bu durumun florürlerin tüp tabanında birikmesi ve böylece komşu boşluk/tüp arasında anyon içeren, zayıf ve daha kolay çözülebilen bir TiO<sub>2</sub> yapısının meydana gelmesiyle ilişkilendirilebileceği düşünülmektedir.

Tüp çapını kontrol etmede anahtar faktör anodizasyon voltajıdır [80]. Özellikle  $TiO_2$  için geniş aralıkta nanotüp çaplarına ulaşmak mümkündür. Nihai nanotüp çapı, kullanılan çözeltiliye de bağlı olmak üzere, uygulanan potansiyel değeriyle ilişkili olup, potansiyel değeriyle doğru orantılı olarak artmaktadır. Örneğin, 1M  $H_3PO_4$  + ağırlıkça % 0,3 HF çözeltisi içerisinde 1–25 V potansiyel arasında anodizasyonla 15–120 nm arasında değişen nanotüp çapları elde edilebilmektedir [80]. 1 V gibi düşük bir potansiyelde de nanogözenek oluşumu gözlenirse de elde edilen morfoloji düzgün bir nanotüp yapısından ziyade ağ benzeri bir yapıdır. 0.27M  $NH_4F$  içeren gliserol-su karışımında 2–40 V potansiyel değerleri arasında, 20–300 nm arasında değişen nanotüp çaplarına ulaşılmıştır. 40 V'un üzerinde nanotüp yapısı oluşmamıştır. Tüp çapının kontrol edilebilmesi, belirli bir boyutta biyolojik ürünün nanotüpler içerisine yerleştirilmek istenmesi gibi bazı uygulamalar için önem taşıyabilmektedir [69].

Susuz elektrolitlerde aynı tüp çaplarına ulaşmak için gereken potansiyel değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür [84].

Yakın zaman önce tüplerin etilen glikol elektrolitleri içerisinde altıgen sıkı-paket yapıda elde edilebileceği görülmüştür [84]. Böyle bir düzen Şekil 2.7c'de tüp tabanlarına ait SEM görüntüsünde verilmiştir. Düzen derecesini önemli ölçüde etkileyen önemli faktörler, anodizasyon voltajı ve malzemenin saflık derecesidir. Potansiyel olarak en uygun değer, dielektrik kırılmadan önceki mümkün en yüksek voltaj değeri olduğu belirtilmiştir. Yüksek saflıkta titanyum kullanmak suretiyle de bazı düzen hataları engellenebilir. Ayrıca, alüminyuma benzer şekilde, tekrarlı yapılan anodizasyon işlemiyle daha düzenli bir yapı elde edilmektedir. Bu yaklaşımda, ilk tüp tabakasının taban izleri, sonraki anodik tüp başlangıcı ve büyümesi için rehber görevi üstlenmektedir [69].

### **2.3.5 $TiO_2$ nanotüplerin özellikleri**

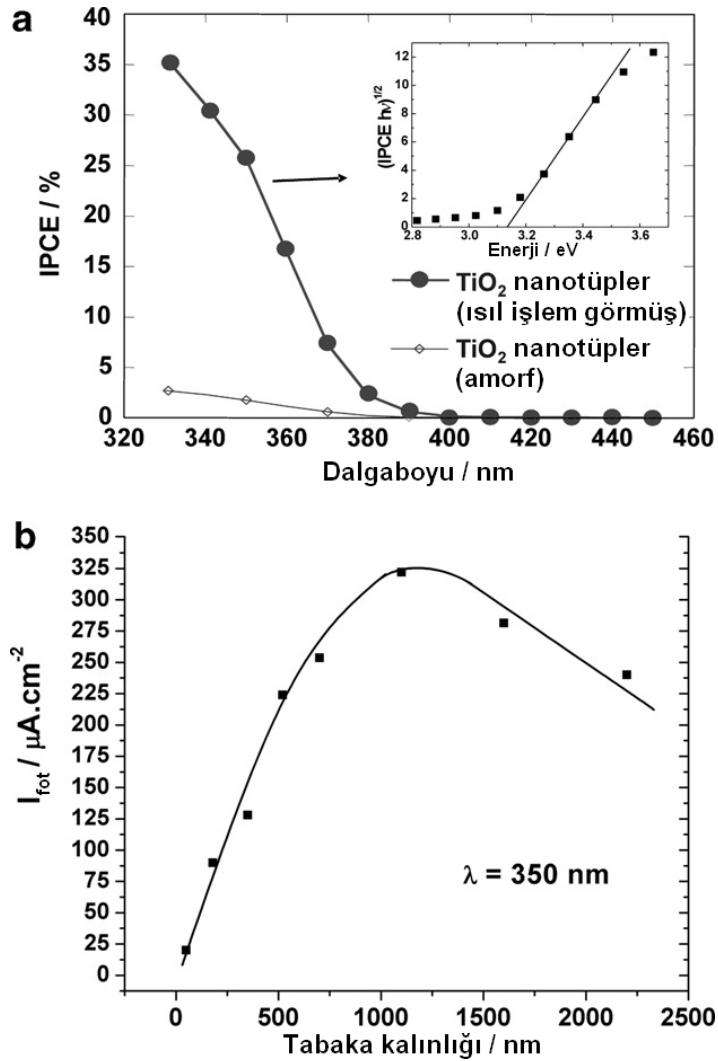
#### **2.3.5.1 Yapısal özellikler**

Anodizasyon sonucu elde edilen nanotüpler genel olarak amorf yapıdadır. Hava ortamında yapılan ısıtma işlemiyle elde edilen yapı yaklaşık 280 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda anataz, 450 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise anataz ve rutil

karışımına dönüştürülebilmektedir [98]. Çok daha yakın zamanlarda anodizasyon ile nanotüp yapısının belli koşullar altında doğrudan nano-kristalin fazda elde edilebileceği bildirilmiştir. Ayrıca yaklaşık 300 °C'nin üzerindeki ısı işlem sıcaklıklarında florürler neredeyse tamamen kaybolmakta ve yüzeydeki hidroksitlerin miktarında azalma meydana gelmektedir [69].

### 2.3.5.2 Yarıiletken özellikleri

Isıl işlem görmüş (450 °C'de) ve görmemiş TiO<sub>2</sub> nanotüp numuneler için tipik fotoakım karakteristikleri IPCE (foton-akım dönüşüm verimliliği) eğrileri Şekil 2.11'de sunulmuştur.



**Şekil 2.11:** (a) Isıl işlem görmüş (450 °C'de) ve görmemiş TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakalarına ait fotoakım spektrumları. Bant aralığı enerjisi ( $E_g$ ) değerlendirmesine ait bir örnek iç grafik olarak verilmiştir; (b) 350 nm dalgaboyu değerinde ölçülen fotoakımın TiO<sub>2</sub> nanotüp tabaka kalınlığına bağımlılığı [69]

İç grafikte malzemenin dolaylı bant aralığını saptamak üzere ilgili (IPCE  $hv$ )<sup>1/2</sup> –  $hv$  eğrileri verilmiştir. Isıl işlem görmüş numune için bu değer  $3.15 \pm 0.05$  eV ile anataz için belirtilen tipik değerle uyum içerisindedir. IPCE'nin ısıl işlemle birlikte önemli ölçüde arttığı açıkça görülmektedir. Buradan, ısıl işlem görmemiş tüplerde, fotoakımın büyük kısmının tüp diplerinde elde edildiği ve tüp duvarlarının katkısının ihmal edilebileceği sonucu çıkmaktadır (amorflar yapının çok fazla hata içermesi ve yüksek yeniden birleşme kayıplarına sebep olması dolayısıyla). Isıl işlem sonrası fotoakımdaki bu büyük artış, tüp duvarlarının anataz yapısına dönüşerek aktive olduklarını ve fotoakıma katkıda bulduklarını göstermektedir [98]. Şekil 2.11b'deki eğri tüp uzunluğunun toplam fototepki üzerindeki güçlü etkisini de göstermektedir. Açık olarak fototepki, çekişmeli iki faktör tarafından kontrol edilmektedir. Buna göre; tüplerin uzamasıyla toplam ışık absorpsiyonu artarken yeniden birleşme kayıpları da artmaktadır (nanotüp yapısının en dış kısmında üretilen elektronlar için). UV dönüşümü için deneysel olarak optimum tüp uzunluğu 1 µm civarındadır (dalga boyuna bağlı olarak). Fakat fotoelektrokimyasal tepki açısından tüp geometrisi (uzunluk, çap, duvar kalınlığı) ve yapısı (anataz, anataz/rutil) üzerine daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir [69].

### 2.3.6 TiO<sub>2</sub> nanotüplerin uygulama alanları

Nanotüp düzeninin en önemli avantajı yüksek yüzey alanı ve belirli bir geometriye sahip olmasıdır. Nanotüp geometrisi sayesinde, difüzyon yolları yakın bir dağılıma sahiptir ve reaktanlar tüp tabanına sadece tüp uzunluğu boyunca değil tüp duvarları boyunca da taşınabilmektedir (elektronlar, boşluklar, iyonlar gibi). Bu yüzden sensör ya da fotokataliz gibi uygulamalarda düzgün tüp yapısının sistem yanıtı, klasik yüksek yüzey alanlı tabakalarının (açık gözenek ağı şeklinde sıkıştırılmış ya da sinterlenmiş nanopartiküller gibi) kullanıldığı duruma göre çok daha belirgindir [69].

Bazı TiO<sub>2</sub> uygulamalarında, optimum performans için spesifik kristalografik yapılar gerekmektedir. Örneğin anataz, en yüksek solar enerji dönüştürme verimliliğine [2] ve en yüksek katalitik aktiviteye sahip TiO<sub>2</sub> formudur [4]. TiO<sub>2</sub>'nin fotokimyasal uygulamalarda kullanımının önündeki en büyük engel yüksek bant aralığıdır. Bu yüzden günümüzdeki araştırmaların esas amacı malzemenin gün ışığı altında da aktif hale getirilmesidir (bkz. bölüm 2.2). Bu konudaki iki yaklaşım boyar maddeler

kullanarak hassaslaştırma [2] ve katkılandırmayla malzemenin bant aralığının daraltılmasıdır [17].

### 2.3.6.1 Güneş pilleri

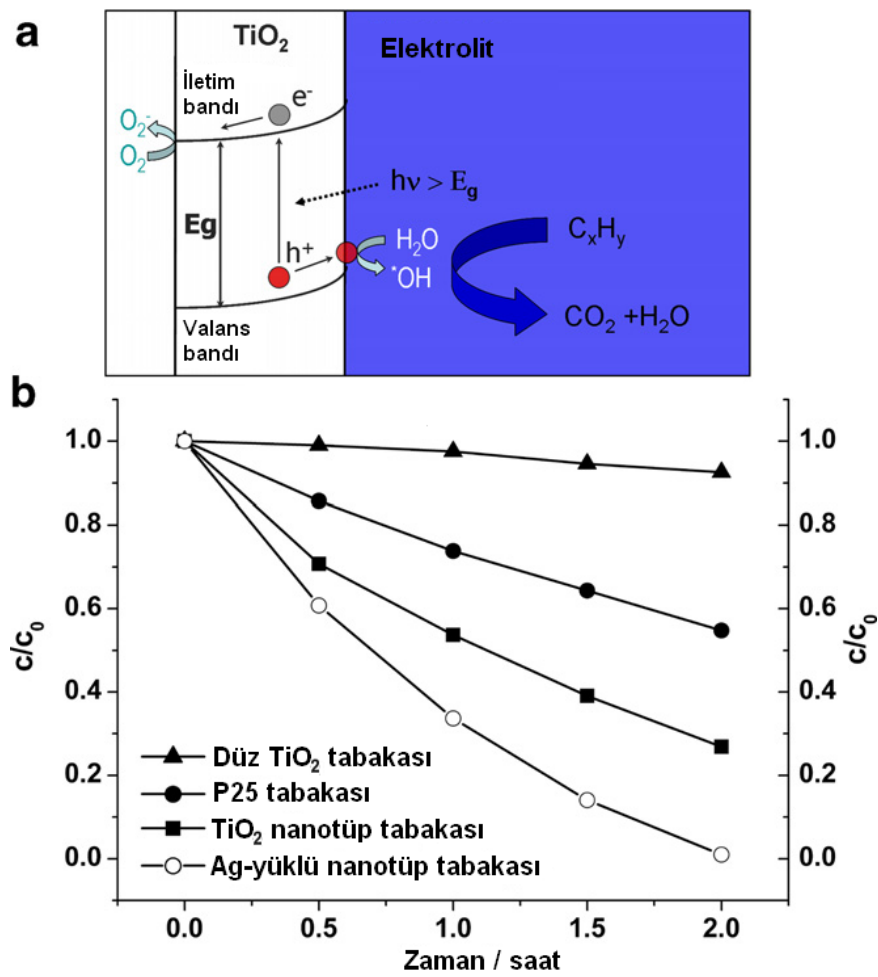
Günümüzün en gözde  $TiO_2$  uygulamalarından biri Grätzel ve diğ. [2] tarafından geliştirilen boyar maddeli güneş pilleridir. Klasik Grätzel hücrelerinde elektron toplayıcı malzeme olarak sinterlenmiş veya sıkıştırılmış nanopartiküllü  $TiO_2$  tabakaları kullanılır. Bu durumda birkaç mikron kalınlığındaki yığılım tabakası, yeniden birleşme bölgesi olabilecek çok sayıda tane sınırı içermektedir. Optimize edilmiş nanotüp tabakaları solar enerji dönüştürme verimini ciddi oranda artırabilir.  $TiO_2$  elektrotlar uygun organik boyar maddelerle (çoğunlukla Ru-kompleksleri) hassaslaştırılabilir.  $TiO_2$  yüzeyine bağlanan bu organik boyar maddeler, ışık uyarımıyla birlikte, boş olan en düşük enerjili moleküler orbitalden (LUMO), elektronları  $TiO_2$ 'nin iletin bandına verebilmektedir (bu boyar maddeler için LUMO,  $TiO_2$ 'nin iletim bant-kenarı ile üst üste biner). Bu boyar maddelerin HOMO/LUMO mesafesi genel olarak sadece 1–2 eV olduğundan, reaksiyon görünür ışık ile başlatılabilmektedir.  $TiO_2$ 'ye elektron bağışlayarak yükseltgenen boyar madde, redoks reaksiyonu ile indirgenerek yüzey üzerinde yeniden aktif durumuna dönebilir [2]. Nanotüp tabakaları, ticari Ru-boyalari kullanarak başarılı biçimde hassaslaştırılmış ve çeşitli güneş pili prototipleri keşfedilmiştir [99, 100]. Boyar maddeli güneş pilleri için optimum nanotüp uzunluğunun 20 – 30  $\mu m$  olduğu belirtilmiştir [69].

### 2.3.6.2 Fotokataliz

Fujishima ve Honda'nın [1]  $TiO_2$  üzerinde UV ışık altında suyun parçalanması olayını keşfetmelerinden sonra heterojen kataliz uygulamalarına yönelik malzeme araştırmaları yoğun olarak sürmektedir.  $TiO_2$ , uzun dönem kararlılığı, düşük üretim maliyeti ve istenmeyen organik bileşikleri oksitleyerek parçalama gücünün yeterince yüksek olmasıyla mükemmel bir fotokatalist olarak bilinmektedir [4].

Fotokatalitik parçalanmanın prensibi Şekil 2.12a'da şematik olarak gösterilmiştir. Bir ışık kaynağından gelen fotonlar,  $TiO_2$ 'nin valans bandındaki elektronları uyararak iletim bandına geçirir ve böylece yük taşıyıcı çiftler (boşluk  $h^+$  ve elektron  $e^-$ )

meydana gelir. Bu yük taşıyıcıları yüzeye geçerek adsorbe edilen moleküllerle tepkimeye girebilirler. Sulu çözeltilerde  $\text{TiO}_2$ 'nin valans bandındaki boşluklar tipik olarak  $\cdot\text{OH}$  radikalleri oluştururken, iletim bandındaki elektronlar çözülmüş moleküler oksijeni süper-oksit anyonuna indirger. Oluşan bu türler (özellikle  $\cdot\text{OH}$  radikalleri) yüksek oksidasyon gücüne (redoks potansiyeline) sahiptirler ve çözelti içinde yer alan tüm organik molekülleri oksitleyerek karbon dioksit ve suya dönüştürürler. Azami parçalanma verimine ulaşmak için uygun bant kenarı pozisyonuna ilaveten, hızlı elektrik yük farkı oluşumu, yüksek kuantum verimi ve katalist alanının geniş olması arzulandır [4, 69].



**Şekil 2.12:** (a)  $\text{TiO}_2$  nanopartikül yüzeyindeki fotokatalitik parçalanma prensibi, (b) Acid Orange 7 boyar maddesinin UV-ışık altında farklı  $\text{TiO}_2$  yüzeyleri üzerindeki parçalanma hızları [69]

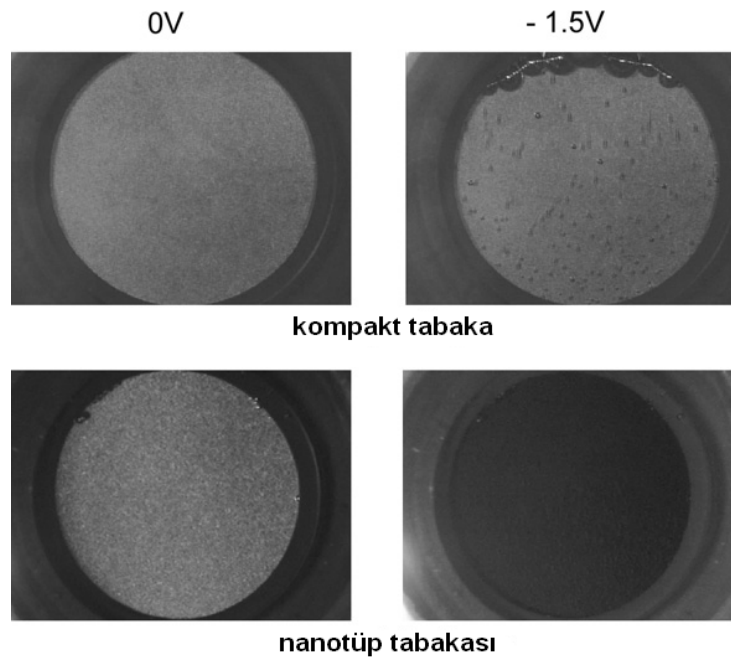
$\text{TiO}_2$  nanotüplerin fotokatalitik aktivitesi üzerine farklı gruplar tarafından çalışılmıştır [101-103]. Yakın zaman önce, ısıtılmış  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin, sıkıştırılmış Degussa P25 tabakasına göre (20 – 30 nm çapındaki anataz ve rutil

nanotozları) benzer koşullarda oldukça yüksek parçalama verimine sahip olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.12b) [101] .

Yüzey uygun metalik nanopartiküllerle bezendiğinde bu verimi daha da arttırmak mümkündür [103]. İki tarafı da açık, serbest duran verimli akış sağlayan fotokatalitik membranların üretilmesi durumunda TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakalarının uygulama alanları daha da genişletilebilmektedir [104].

### 2.3.6.3 Elektrokromik etkileri

TiO<sub>2</sub> ve bazı diğer metaller spesifik bir özellik olarak hidrojen veya lityum iyonları için ev sahipliği yapabilirler. İyon depolama ve elektrokromik rekasiyon (kontrast) kinetiği ve büyüklüğü iyon difüzyon uzunluğu ve elektrot yüzeyinin geometrisine önemli ölçüde bağlıdır. TiO<sub>2</sub> nanotüplerin spesifik geometrileri sayesinde çok yüksek kontrast elde edilebilmektedir [105]. Şekil 2.13’da kompakt ve nanotüp TiO<sub>2</sub> tabakalarının ileri ve geri anahtarlama sırasındaki elektrokromik davranışları kıyaslanmıştır.



**Şekil 2.13:** Kompakt ve nanotüp tabakalarının biaslanmış konumlardaki elektrokromik kontrastını gösteren optik görüntüsü [69]

-1.5 V indirgenmiş Ti<sup>III+</sup>, 0 V ise oksitlenmiş Ti<sup>IV+</sup> enerji konumuna karşılık gelmektedir. Nanotüp tabakasının -1.5 voltta karartılması, ışık absorbans davranışındaki değişikliklere neden olan Ti<sup>III+</sup> oluşumu neticesinde ilave (dar bant

aralığı) enerji konumları sayesinde meydana gelmektedir. Nanotüp tabakası için çok açık griden opak siyaha kadar güçlü bir renk değişimi çıplak gözle gözlemlenebilirken, kompakt TiO<sub>2</sub> üzerinde gözle görülebilir bir renk değişimi hemen hemen yoktur. Benzer bulgular Li depolama reaksiyonları için de gözlemlenmiştir [82]. TiNb üzerinde büyütülen nanotüp tabakalarıyla, iyon ekleme kabiliyeti önemli ölçüde arttırılabilmektedir [106].

#### **2.3.6.4 Ayarlanabilir süper-ıslanma özellikleri**

Titanyumun pek çok uygulaması için, yüzey topografyası ve ıslanma davranışı büyük önem taşımaktadır (örn. biyomedikal uygulamalar için). TiO<sub>2</sub> yapıların ve nanopartiküllerin yüzey ıslanabilirliğinin kontrolü için UV ışık [107] veya organik tekkatmanlar (monolayer) [108] kullanan pek çok yaklaşım bildirilmiştir.

TiO<sub>2</sub> nanotüp yapıları tipik olarak süper-hidrofilik davranış sergileyerek tüm yüzey üzerindeki ve nanotüplerin içerisindeki suyu tamamen dağıtırlar. Yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla TiO<sub>2</sub> nanotüp yüzeyine oktadesilsilan veya oktadesilfosfonik asit molekülleri bağlanabilir. Orijinal olarak tamamen hidrofilik olan yüzey organik modifikasyonla silan-SAM için yaklaşık  $165 \pm 2^\circ$  ve fosfonik asit-SAM için  $167 \pm 2^\circ$  su temas açısıyla süper-hidrofobik hale gelmektedir. Kompakt TiO<sub>2</sub> tabakası ise organik modifikasyonla  $107 \pm 2^\circ$  temas açısına sahip olabilmektedir [109].

UV ışık kullanarak SAM kaplı nanotüp yüzeyin ıslanma davranışı değiştirilebilir. Silan-SAM için yaklaşık 12 dakika ve fosfonik asit için yaklaşık 5 dakika sonra, nanotüp yüzeyi süper-hidrofobikten ( $\sim 165^\circ$ ) tamamen hidrofilik ( $\sim 0^\circ$ ) hale dönüştürülebilir. Aslında, UV uygulama zamanıyla temas açısını hemen hemen istenilen herhangi bir değere ayarlamak mümkündür [69].

#### **2.3.6.5 Biyomedikal uygulamalar**

Titanyum ve alaşımları (Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb gibi) mekanik özellikleri ve biyokimyasal uyumları sayesinde ortopedik ve diş implantları gibi biyomedikal uygulamalarda önemli ölçüde kullanım alanı bulmaktadırlar. Bu yüzden nanotüp malzemenin biyolojik ortamla etkileşimi üzerine yapılan çalışmalar oldukça önem taşımaktadır. TiO<sub>2</sub> nanotüp yüzeyler için şu ana kadar temel olarak iki farklı yönde araştırmalar yapılmıştır: (a) hidroksilapatit büyümesi ve (b) hücre etkileşimleri.

### **(a) Hidroksilapatit büyümesi**

Apatit oluşumu, biyomalzemelerin kemiğe bağlanma yeteneği için gereklidir. Titanyumun biyoaktivitesini ve biyouyumluluğunu arttırmak için hidroksilapatit kaplama ya da kimyasal işlemler gibi yüzey işlemleri kullanılmaktadır. Kimyasal işlemler özellikle NaOH içerisinde yapılmaktadır. Titanyum yüzeylerin biyouyumluluğunu arttırmak için kullanılan elektrokimyasal yöntem, tipik olarak gelişigüzel gözenekli bir yapı oluşturan spark anodizasyon yöntemidir [69].

Yakın zaman önce, farklı tüp uzunluklarındaki TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakaları üzerinde hidroksilapatit oluşumu incelenmiştir [110, 111]. Yoğun TiO<sub>2</sub> tabakalarıyla kıyaslandığında, nanotüp tabakaları apatit oluşumunu ciddi biçimde arttırmaktadır. Şaşırtıcı biçimde, nanotüp tabakaları üzerindeki apatit örtüsü nanotüp uzunluğuna bağlıdır. Bu durum, farklı nanotüp uzunluklarına sahip yüzeylerin farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip olması ile hidroksilapatit çökeltisi çekirdeklenmesini etkilemesiyle ilişkilendirilmektedir. Amorf nanotüp tabakalarının, anataz ya da anataz ve rutil karışımı oluşturacak şekilde ısıl işleme tabi tutulması apatit oluşumunda ilave bir artış sağlamaktadır. TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakaları üzerinde apatit oluşum induksiyon zamanı, titanyum yüzeyine yapılan en iyi yöntemlerle karşılaştırılabilecek düzeydedir. Ayrıca, daha önce de belirtildiği gibi, Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb gibi ticari biyomedikal alaşımlar ya da Ti<sub>29</sub>Nb<sub>13</sub>Ta<sub>4.6</sub>Zr (niomi alaşımı) gibi deneysel biyomedikal alaşımlar üzerinde de düzenli ve sağlam nanotüp tabakaları oluşturmak mümkündür [95, 96].

### **(b) Nanotüp tabakaları için hücre yanıtı**

TiO<sub>2</sub> nanotüp-hücre etkileşimleri üzerine yapılan çalışmalar, hücre yapışması, üremesi ve göçünün nanotüp boyutlarından ciddi biçimde etkilendiklerini göstermektedir. Hücre büyümesi ve farklılaşması için en uygun tüp aralığı yaklaşık 15 nm iken, 100 nm civarı tüp çapı hücre apoptozisinde (programlanmış hücre ölümü) önemli artışa neden olmaktadır. Nanoölçekteki mikroortamın hücre kaderi üzerindeki bu güçlü etkisi, spesifik nanotüp boyutlarının fokal adezyon kompleksleriyle spesifik etkileşimlerine bağlıdır [112].

### 2.3.6.6 Diğer yaklaşımlar

TiO<sub>2</sub> nanotüplerin diğer uygulamalarından birinin amacı da hidrojen ölçümüdür. Grimes ve diğ. [113], TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakasının H<sub>2</sub> ortamına maruz bırakılması durumunda, elektrik iletkenliğinin katlanarak arttığını göstermişlerdir. Örneğin, 1000 ppm H<sub>2</sub> içeren azot atmosferinde iletkenliğinin birkaç kat arttığı saptanmıştır.

Diğer bir nanotüp uygulaması da temel olarak geniş yüzey alanı esasına dayanan fotokromik anahtarlama [114]. TiO<sub>2</sub> nanotüpler üzerine Ag nanopartiküllerin biriktirilmesiyle oldukça yüksek fotokromik kontrast gösterebilen bir malzeme elde edilebilir [115]. Genel olarak, TiO<sub>2</sub> üzerine çeşitli metalik nanopartiküllerin biriktirilmesiyle temeline dayanan sistemler, katalizdeki güçlü destek etkileşiminden faydalanabilir ya da malzeme bir taban üzerine daha homojen olarak dağıtılabilir. Pt/Ru yüklenmiş TiO<sub>2</sub> nanotüp sistemler ya da güçlü oksijen ölçüm yeteneği gösteren Au yüklenmiş nanotüplerde bu etkilerden faydalanılabilir [116].

Pek çok uygulama için, ince TiO<sub>2</sub> nanotüp filmlerinin, silikon plaka ya da iletken cam (ITO) gibi yabancı bir altlık üzerine elde edilmesi istenir. Çeşitli gruplar, sıçratmayla biriktirilmiş ince titanyum filmlerinden oksit nanotüp tabakalarının başarılı biçimde üretilbildiğini bildirmişlerdir [117-119]. Anahtar faktör, çözünme hızını mümkün olduğunca değiştirmek yani yüksek akım verimine ulaşmaktır (örneğin elektrolit sıcaklığını düşürerek).

İkinci bir malzemenin tüplerin içerisine başarı biçimde yerleştirilmesi durumunda, TiO<sub>2</sub> nanotüplerin uygulama alanları büyük ölçüde genişletilebilir. Yakın zaman önce seçici elektrokaplama ile bakırın nanotüp tabasını doldurmasına yönelik bir yaklaşım bildirilmiştir [120]. Bu da manyetik nanotüp malzemeler, katı p-n eklem güneş pilleri ve biyomedikal salım sistemleri ile ilgili önemli bir adımdır.

Ayrıca TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakaları, oluşumlarını takiben yapılan uygun bir hidrotermal işlemden sonra Ba- ve Sr-titanatlar gibi diğer fonksiyonel malzemelere de dönüştürülebilirler [121, 122].

### **3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Deneysel çalışmalarda, ticari saflıktaki titanyum (Ti), Katodik Ark FBB yöntemi titanyum nitrür (TiN) kaplanmış ve etilen glikol, ağı. % 0,3 NH<sub>4</sub>F, % 2 H<sub>2</sub>O çözeltisinde farklı potansiyel değerlerinde anodize edilmiştir.

Titanyum nitrürün farklı potansiyellerde oksitlenmesi sonucu elde edilen oksinitrür nanotüp yapılarının karakterizasyonunda SEM, Raman, XRD, GDOES ve UV-Vis. Spektroskopisi yöntemlerinden faydalanılmıştır.

#### **3.1 Numune Hazırlama**

1 mm kalınlığındaki saf titanyum levha 2x5.5 cm<sup>2</sup> boyutlarında kesilerek sırasıyla aseton, izopropil alkol ve saf suyla temizlenip etüv içerisinde kurutulduktan sonra aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir.

##### **3.1.1 Katodik ark FBB yöntemiyle TiN kaplama**

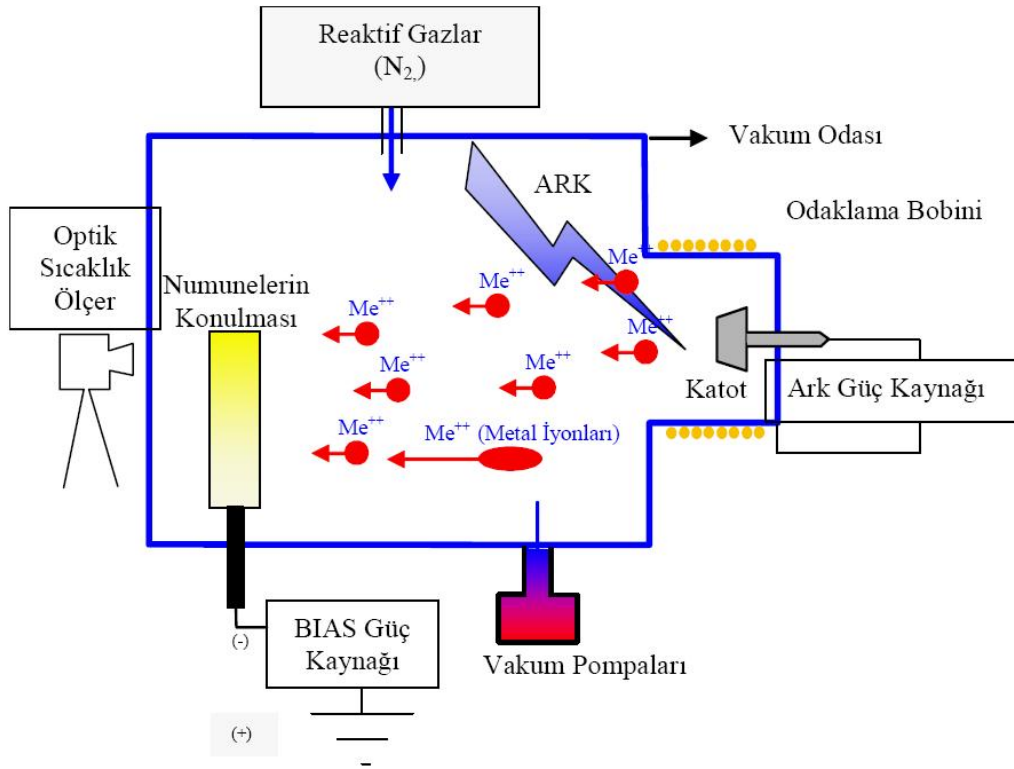
Titanyum metali üzerine titanyum nitrür (TiN), katodik ark fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemi ile biriktirilmiştir. Bu yöntemle elde edilen kaplamalarda yüksek oranda yapışma ve daha yoğun film yapısı elde edilebilmesi tercih unsuru olmuştur. Katodik ark FBB yönteminin en yaygın kullanım alanı aşınmaya dayanıklı ve yüksek sertlikte nitrür, karbür, karbonitrür vb. kaplamaların üretimidir.

Aşağıda katodik ark FBB yöntemine kısaca değinilmiştir.

Katodik ark FBB tekniğinde vakum odası anot, kaplama malzemesi ise katot olarak düşük gerilim, yüksek akım sağlayan (20–50V, 20-200A) bir DA güç kaynağına bağlanır. Başlangıç tetiklemesi (kısa devre) sonrasında anot-katot arasındaki akım geçişi katot yüzeyinde çok küçük alanlarda ark izinin oluşmasına yol açar. Oluşan ark izinin sıcaklığı 2500°C civarındadır. Ark izinin oluşumuyla bu bölgelerde metal buharlaştırılır ve katodun önündeki yüksek elektron akışı sayesinde aynı anda

iyonize olur. Taban malzemeye hızlandırma voltajı uygulanması durumunda taban üzerinde uniform kaplama yapmak mümkündür. Ayrıca sisteme reaktif gazlar verilerek bileşik kaplamalar yapılabilir. İletken olmak şartıyla alaşım katot malzemeleri kullanılarak çok bileşenli kaplamalar yapılabilir [123, 124].

Tipik bir katodik ark FBB sisteminin şematik görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir.



**Şekil 3.1:** Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi [124]

Katodik ark yönteminde en büyük sorun, buharlaştırma esnasında bir kısım katot malzemenin sıvı faza geçmesi ve taban malzeme üzerine taşınarak yüzey kalitesini bozmasıdır. 1 – 15  $\mu\text{m}$  çapındaki bu makropartiküller droplet olarak adlandırılır. Buharlaştırma sırasında katot malzemesinin iyi soğutulmaması veya ark izinin etrafının fazla ısınması neticesinde meydana gelir. Makropartikülleri önlemek için çeşitli manyetik filtre ve perde uygulamaları yapılabilmekte ancak bu yöntemler film biriktirme hızını önemli ölçüde düşürmektedir [123].

Katodik ark yönteminin en önemli avantajı ise, kaplama öncesi katot iyonlarıyla yapılan dağlama ve yüzey temizleme işlemidir. Diğer proseslerde yüzey temizleme işlemi için argon gibi ek iyon ihtiyacı duyulmaktadır. Katodik ark yönteminde ise yaklaşık 1000 V’luk bias voltajı ile hızlandırılan metal iyonları, ya yüzeyi

temizleyerek geri saçılır ya da yüzeye gömülür. Bu işlem sayesinde, taban malzemesinde 200 – 300 Å seviyesinde karışık bir bölge oluşur. Bu bölge kaplamanın taban malzemesine yapışmasını iyileştirir. Bu nedenle katodik ark yönteminde diğer yöntemlere kıyasla kaplamaların taban malzemesine daha iyi yapışma özelliği vardır [123].

Kaplamalar Ti-Gold, Model:80 Katodik Ark FBB cihazında yapılmıştır. Kaplama öncesinde numuneler Ti iyonları ile birer dakika 600, 800, 1000V bias voltajı uygulanarak ön ısıtma ve temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. TiN kaplam işlemine ait parametreler aşağıdaki Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** Katodik ark yöntemiyle yapılan kaplama parametreleri

Numune	Süre	BIAS Voltajı	Azot Basıncı	Katot Akımı
10–80 V arasında 15 dak. anodize edilecek numuneler	30 dak	-150 V	1 Pa	100
80 V’de 45 dak. anodize edilecek numune ve TiN	60 dak.	-150 V	1Pa	100

### 3.1.2 Titanyumum nitrürün anodizasyonu

Anodizasyon hücrelerinde anot olarak TiN levhalar, karşıt elektrot olarak platinize titanyum, elektrolit olarak ise etilen glikol, ağı. % 0,3 NH<sub>4</sub>F, % 2 H<sub>2</sub>O çözeltisi ve ~85 V–12A çıkışlı doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır.

Anodizasyon işlemi 500 ml’lik su ceketli soğutmalı banyo içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü ise ± 0.5 derece duyarlı termostat ile sağlanmıştır. Anodizasyon sırasında çözelti sıcaklık dağılımının eşit olması ve nanotüp yapısının daha hızlı ve düzgün oluşumunu sağlamak için ultrasonik cihaz kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi sabit potansiyel altında gerçekleştirilmiştir.

TiN anodizasyona ait diğer parametreler Tablo 3.2’de verilmiştir.

**Tablo 3.2:** Anodizasyon parametreleri

<b>Voltaj</b>	<b>TiN Kaplama (FBB) Süresi</b>	<b>Anot-Katot Arası Mesafe</b>	<b>Anodizasyon Süresi</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>
10 V	30 dak.	~2.5 cm	15 dak.	~23 °C ort.
20 V	30 dak.	~2.5 cm	15 dak.	~22 °C ort.
30 V	30 dak.	~2.5 cm	15 dak.	~22 °C ort.
40 V	30 dak.	~2.5 cm	15 dak.	~25 °C ort.
50 V	30 dak.	~2.5 cm	15 dak.	~24 °C ort.
60 V	30 dak.	~2.5 cm	15 dak.	~22 °C ort.
70 V	30 dak.	~2.5 cm	15 dak.	~23 °C ort.
80 V	30 dak.	~2.5 cm	15 dak.	~22 °C ort.
80 V	60 dak.	~2.5 cm	45 dak.	~35 °C ort.

### **3.2 Karakterizasyon Çalışması**

#### **3.2.1 SEM analizi**

Numunelerin yüzey ve kesitlerinin incelenmesinde JEOL JSM 7000F Alan Emisyonlu Tarama Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır.

#### **3.2.2 Raman analizi**

Anodizasyon sonrası filmlerin Raman analizleri Horiba Jobin Yvon HR 800 mikro-Raman cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda HeNe (632.8 nm) lazeri kullanılmaktadır. Lazerin çıkış gücü 17 mW'tır. Lazer gücü, numune yüzeyinde ~10mW olarak ölçülmüştür. Raman analizleri, standart 50x mikroskop objektifi ile numune üzerinde spot çapı 0,86 µm olan bir bölgeden alınmıştır. Tarama açıklığı (grating) 1800, confocal hole ise 100 µm olarak seçilmiştir. Tarama aralığı 100–1200 cm<sup>-1</sup> dir. Ölçümler 5×30 saniye süreyle alınmıştır.

### **3.2.3 XRD faz analizi**

Anodize edilmiş  $TiN_xO_y$  filmlerin x-ışınları ile faz analizleri Philips PW3710 model x-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. Analizlerde 40 kV ile 40 mA' de üretilen Cu-K $\alpha$  radyasyonu kullanılmıştır. Faz analizlerinde tarama hızı 0.02 derece/sn olacak şekilde belirlenmiştir. Filmlerin kalınlıklarının nanometre mertebelerinde olmasından dolayı ince film geometrisi kullanılmıştır.  $2\theta$  giriş açısı  $1^\circ$  seçilmiş ve taramalar  $20 - 80^\circ$  arasında yapılmıştır.

### **3.2.4 GD-OES analizi**

Farklı potansiyel değerlerinde elde edilen  $TiN_xO_y$  filmlerinin elementel derinlik profil analizleri yardımıyla, uygulanan potansiyele göre kalınlık artışları ve yapıda yer alan oksijen ve azot miktarları arasında kıyaslama yapılmıştır. Bu amaçla, Horiba Jobin Yvon marka GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) cihazı kullanılmıştır. Film analizinde 2 mm'lik anot kullanılırken 750 Pa sabit argon basıncı ve 30 W'lık güç uygulanmıştır.

### **3.2.5 UV-Vis spektrofotometre**

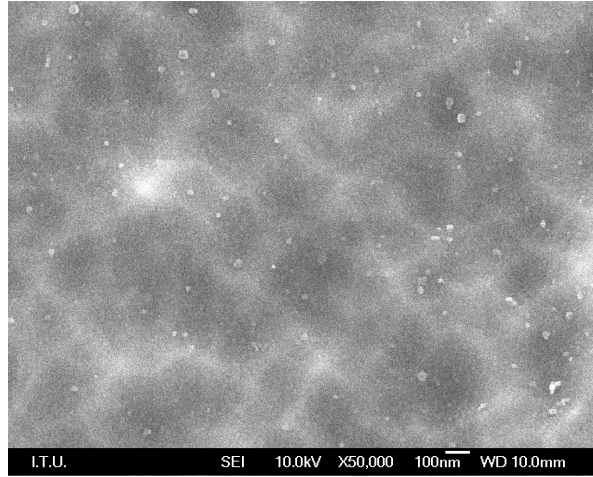
Hazırlanan numunelerin reflektans (yansıtıcılık) ölçümleri,  $0.2 - 1.1 \mu m$  dalgaboyu aralığında ölçüm yapabilen UV-Vis. Spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Morötesi-görünür bölgedeki bu ölçümler Scinco S3100 spektrofotometre cihazı ve entegrasyon küresi kullanılarak yapılmış ve dağınık reflektans spektrumu elde edilmiştir.

Bu ölçümle birlikte elde edilen filmlerinin gün ışığını soğurma kabiliyetlerindeki değişimin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

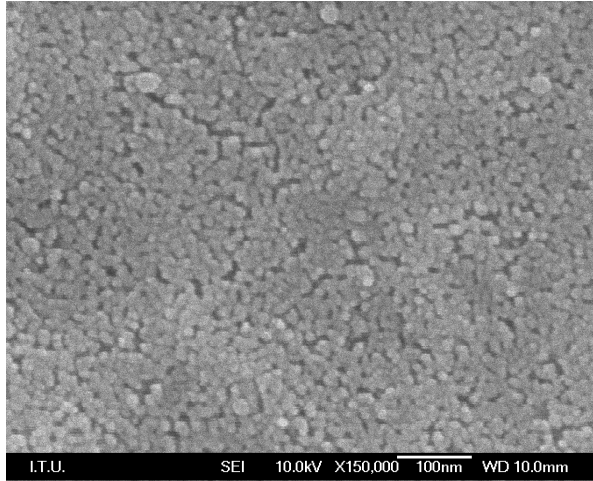
## 4. DENEY SONUÇLARI

### 4.1 SEM Analizi Sonuçları

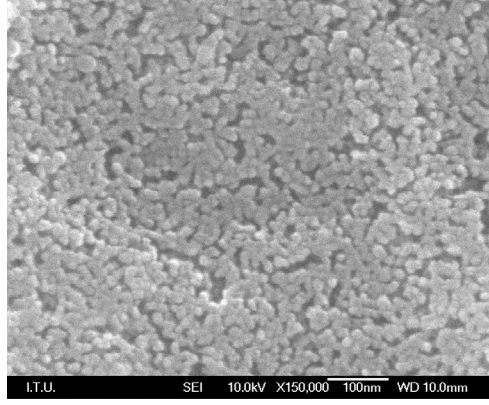
TiN kaplı numunelerin anodizasyon voltajına bağlı olarak yüzeylerine meydana gelen oksit yapısı FE-SEM kullanılarak incelenmiştir. 10–30 volt aralığında potansiyel kullanılarak yapılan anodizasyon işlemi sonucunda yüzeyde gözenekli bir yapının oluşmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3).



Şekil 4.1: 10 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüsü

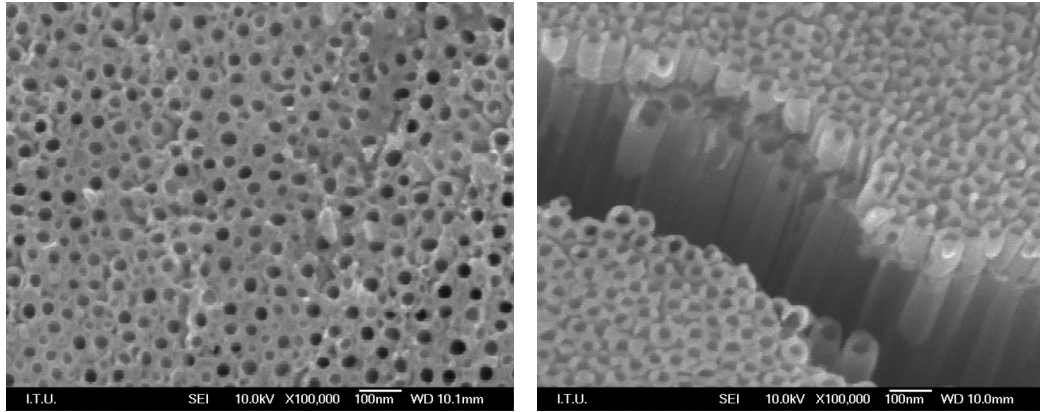


Şekil 4.2: 20 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüsü

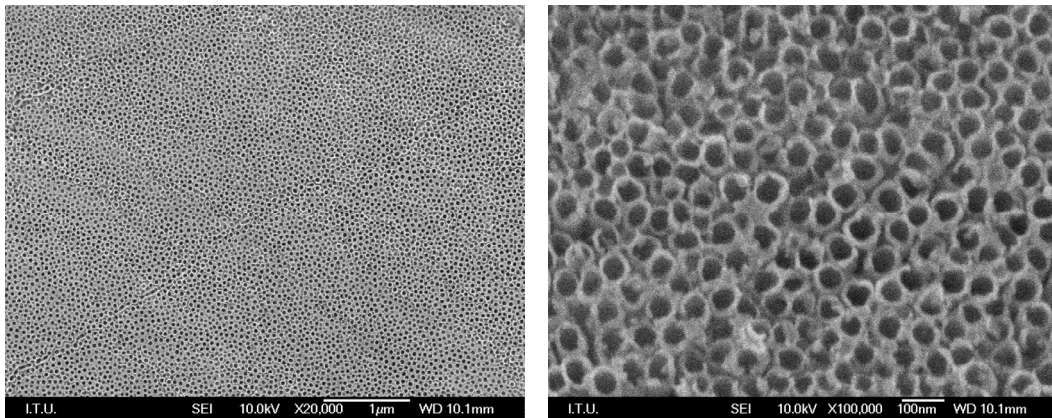


**Şekil 4.3:** 30 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüsü

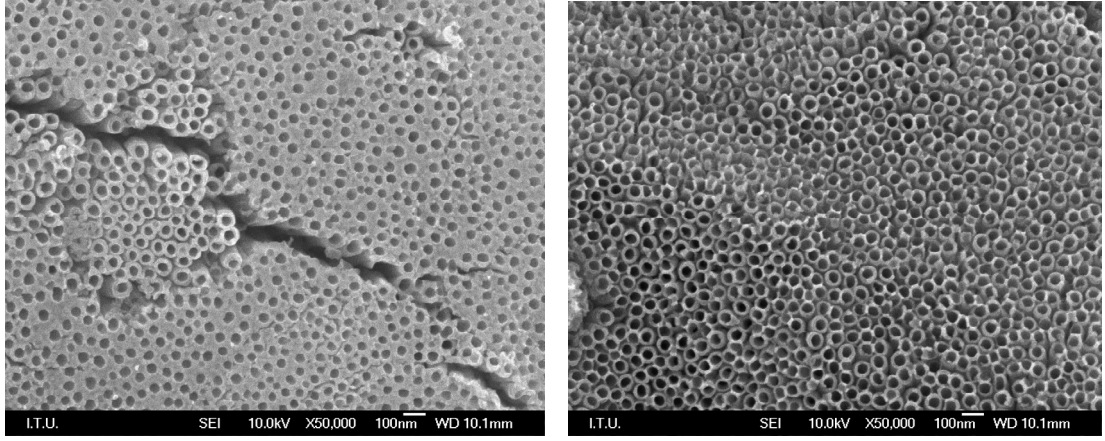
40 volttan itibaren oluşmaya başlayan nanotüp yapısı oldukça düzgündür ve artan potansiyel değeriyle birlikte nanotüp çaplarında da artış meydana gelmektedir. 40 V potansiyel değerinde anodize edilen numunede nanotüp çapı ortalama 30 nm iken bu değer 80 V için yaklaşık 100 nm civarına çıkmaktadır. Ayrıca yine potansiyel artışıyla birlikte duvar kalınlıklarının da azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.4 – 4.8).



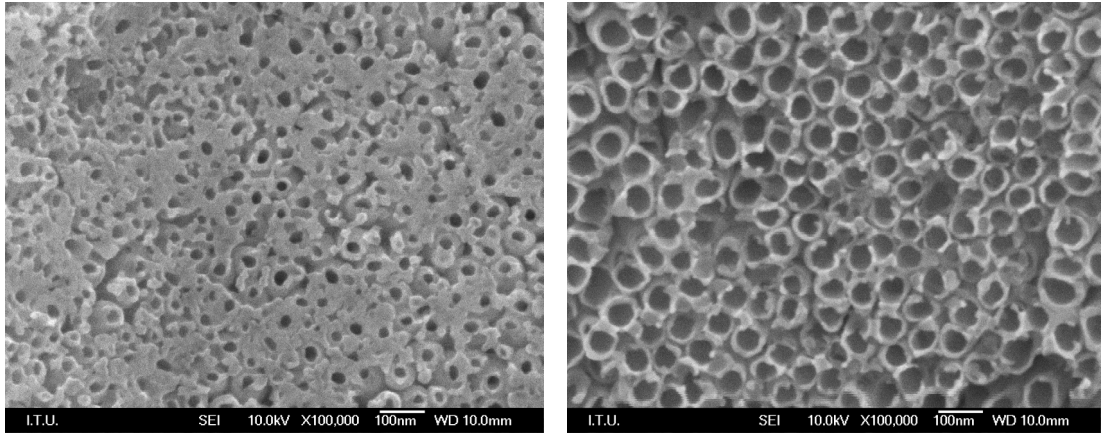
**Şekil 4.4:** 40 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri



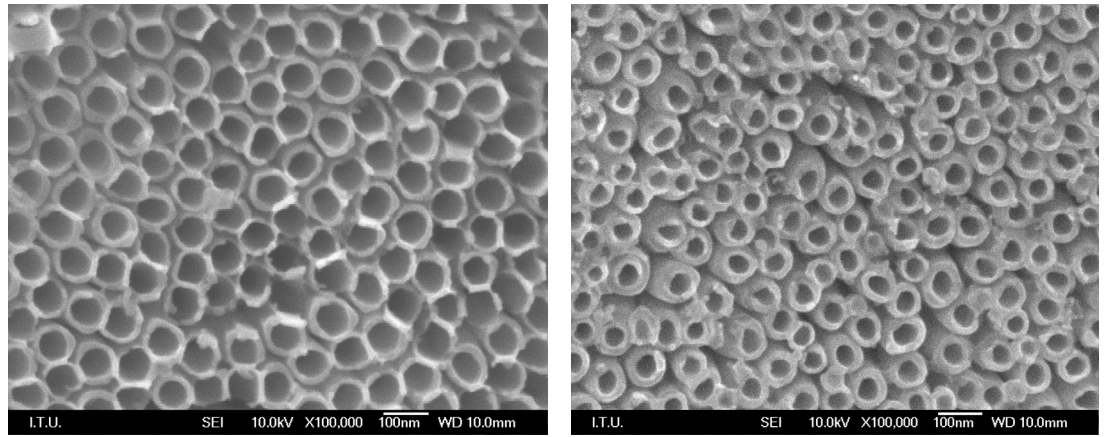
**Şekil 4.5:** 50 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri



**Şekil 4.6:** 60 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri



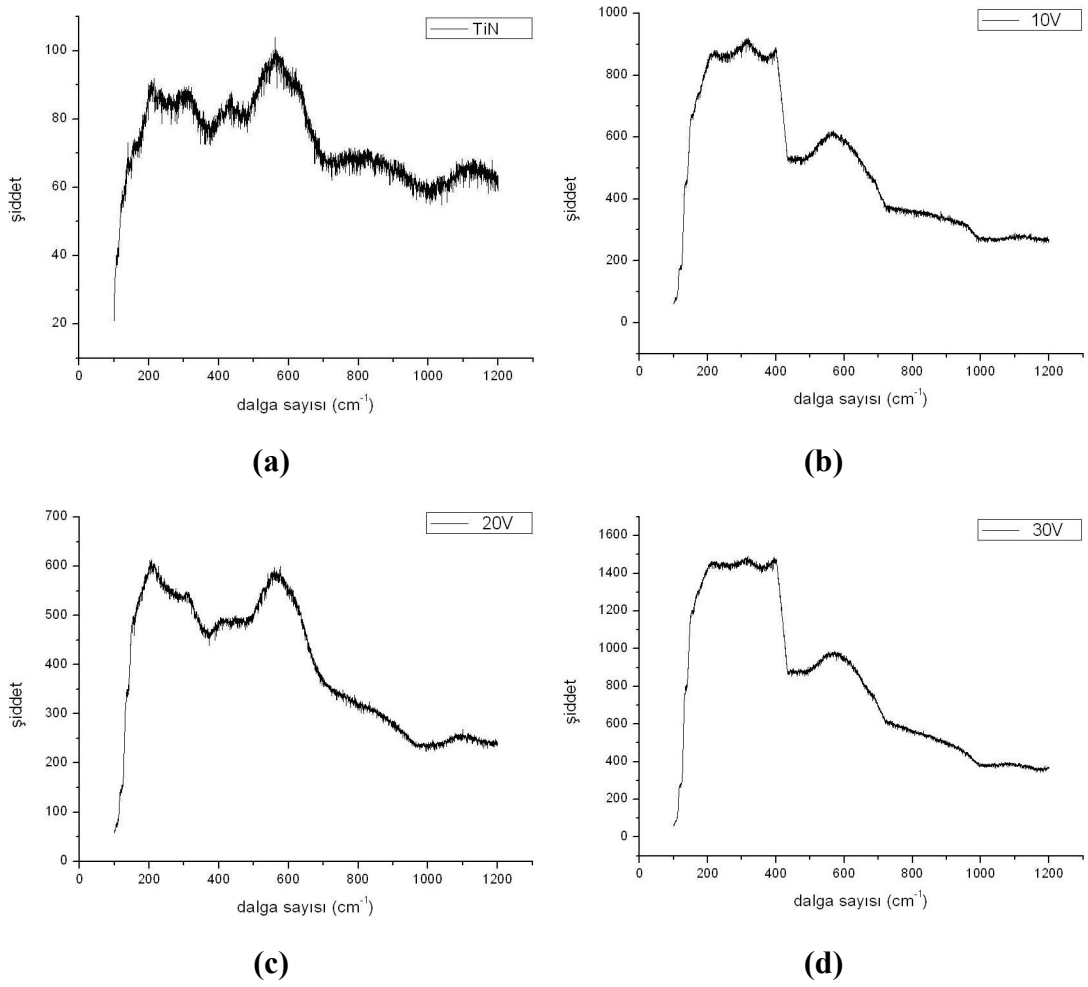
**Şekil 4.7:** 70 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri



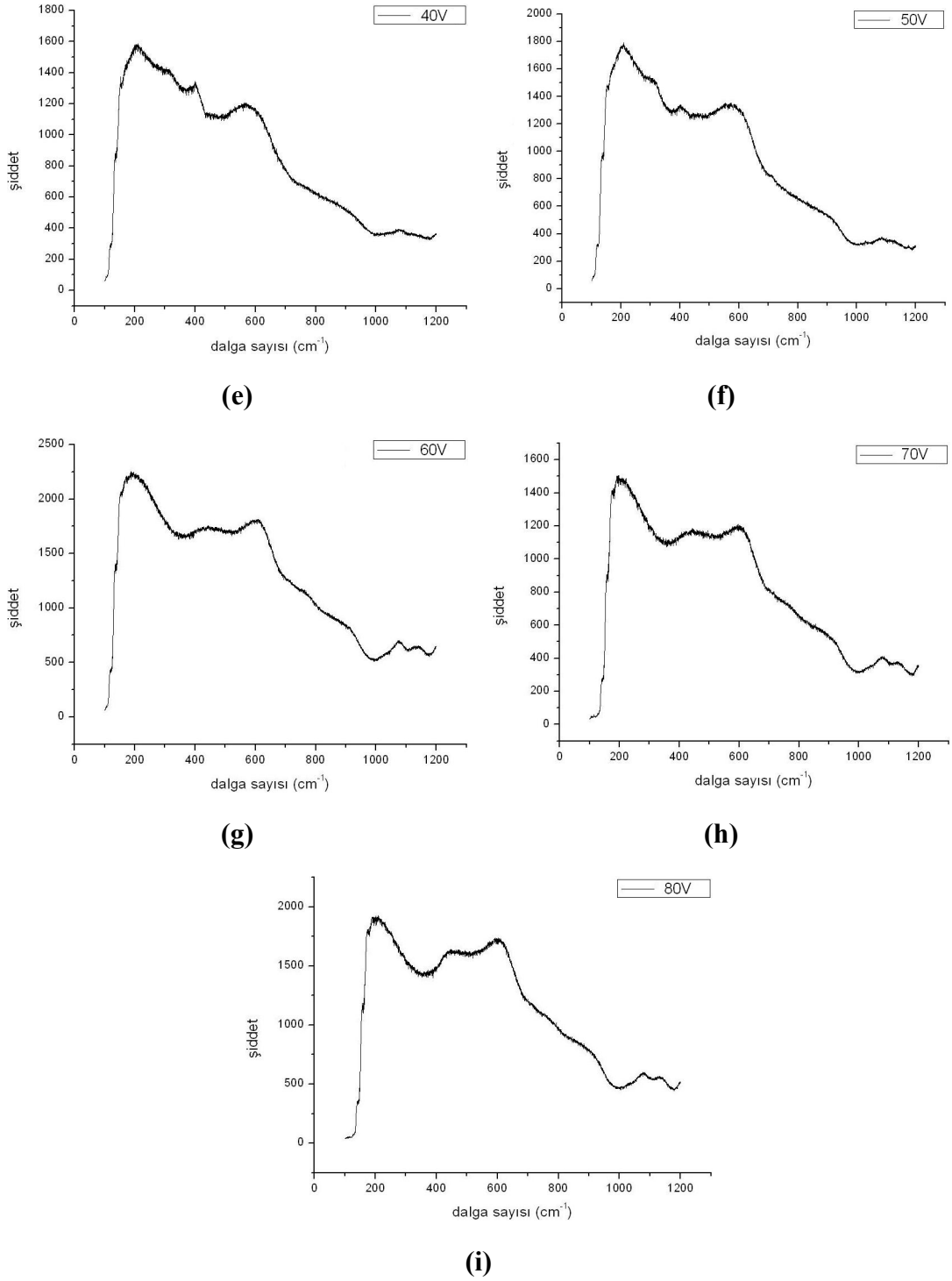
**Şekil 4.8:** 80 voltta anodize edilmiş numuneye ait FE-SEM görüntüleri

## 4.2 Raman Analizi Sonuçları

10 V – 30 V arasında anodize edilen numuneler ait Raman pikleri genel olarak TiN'e ait piklerle benzerlik göstermektedir. Uygulanan potansiyelin artmasıyla birlikte piklerde kayma ve genişlemeler meydana gelmiştir. Fakat bu pikler TiO<sub>2</sub>'ye ait anataz ve rutil pikleriyle de uyum sağlamamaktadır. Böylece oluşan yapının iyi kristallenmediği ve amorf karakterde olduğu söylenebilir. Ayrıca daha uzun süreyle yapılan anodizasyon işlemi sonucunda da Raman spektrumlarında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır.



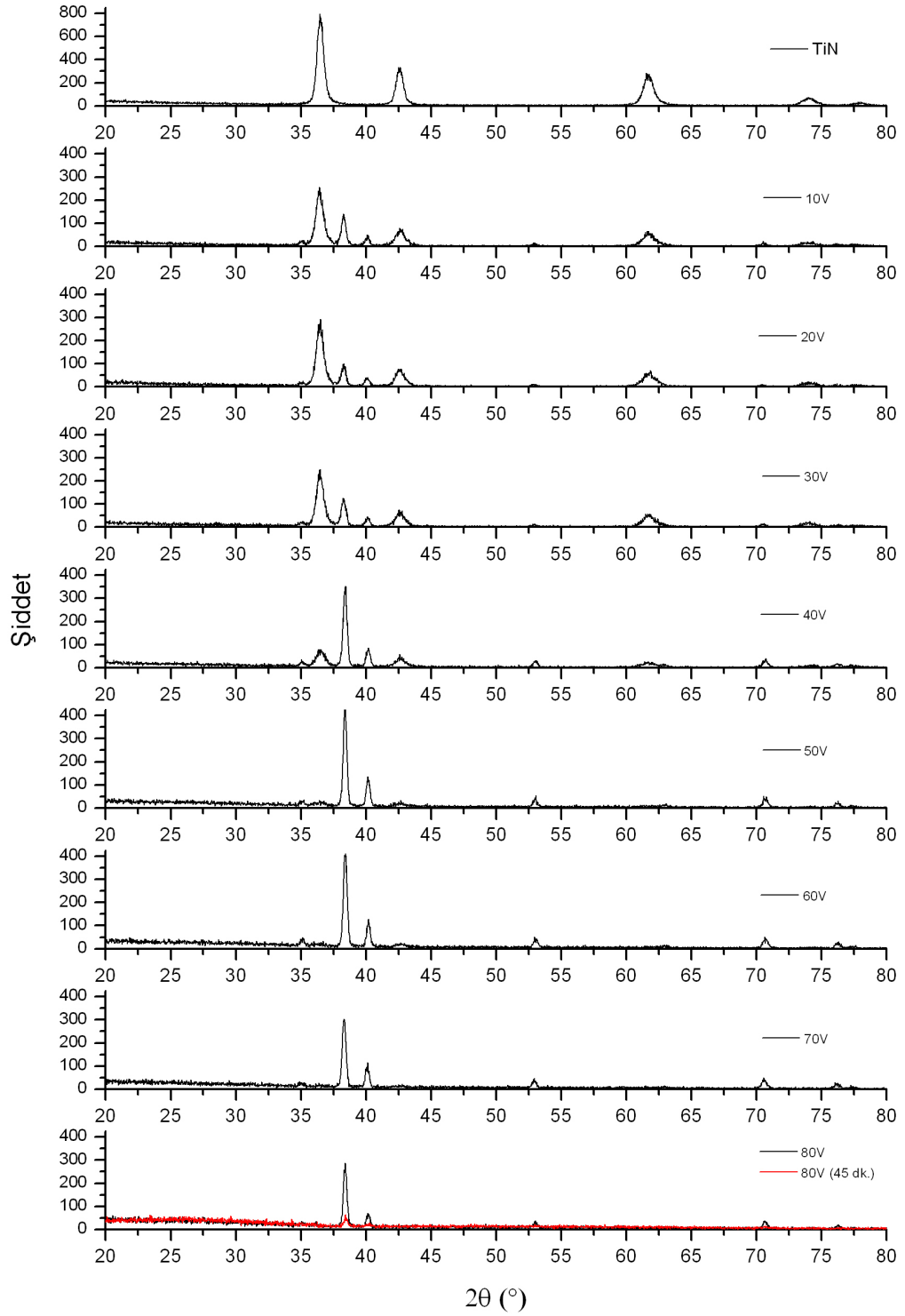
**Şekil 4.9:** (a) Saf TiN ve artan potansiyel değerlerinde, (b) 10 V, (c) 20 V, (d) 30 V anodizasyon sonucu elde edilmiş TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> filmlerine ait Raman spektrumları



**Şekil 4.9 (devam):** (e) 40 V, (f) 50 V, (g) 60 V, (h) 70 V, (i) 80 V anodizasyon sonucu elde edilmiş  $TiN_xO_y$  filmlerine ait Raman spektrumları

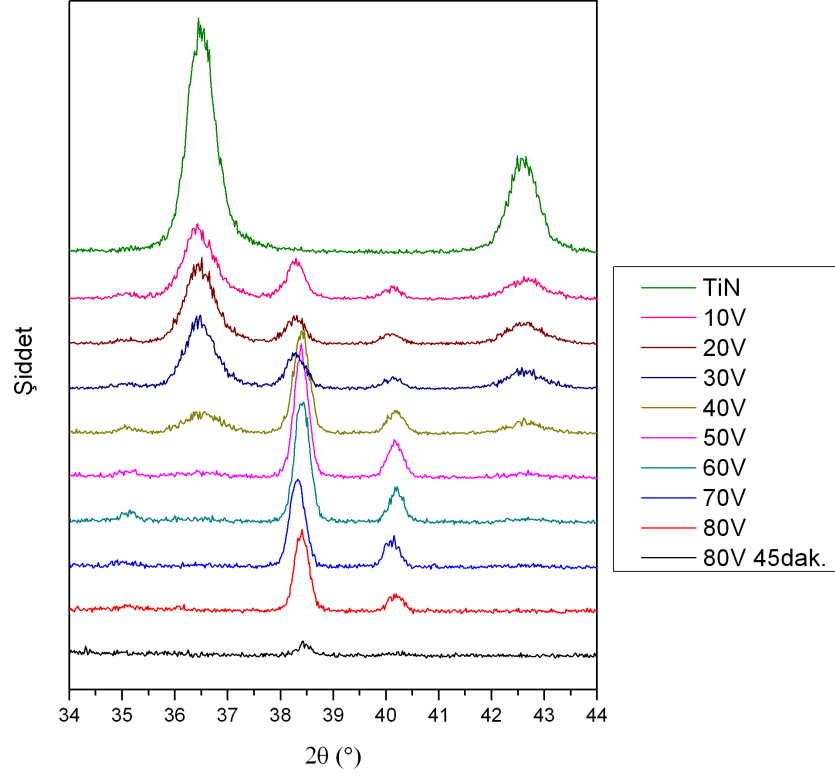
### 4.3 XRD Faz Analizi Sonuçları

TiN ve 10 – 80 V arasında anodize edilmiş numunelere ait XRD spektrumları üst üste çizilerek piklerdeki değişimler kıyaslanmıştır (Şekil 4.10).



**Şekil 4.10:** TiN ve 10 – 80 V aralığında anodize edilmiş TiN numunelere ait XRD spektrumları

Anodizasyon potansiyelinin artmasıyla XRD spektrumlarındaki esas değişimin meydana geldiği bölge Şekil 4.11’de detaylı halde verilmiştir.



**Şekil 4.11:** TiN ve 10 – 80 V aralığında anodize edilmiş TiN numunelere ait üst üste çizilmiş detaylı XRD spektrumları

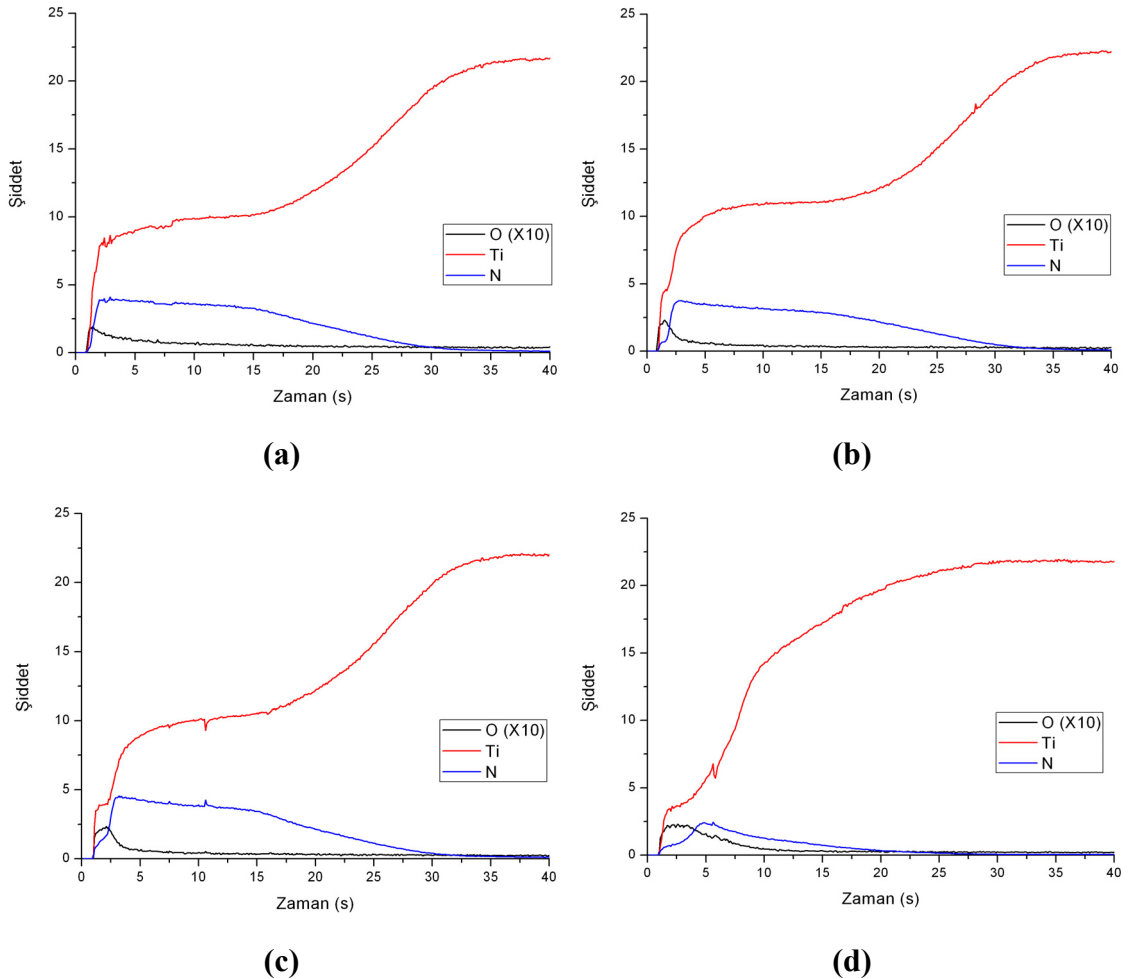
Şekil 4.11'deki XRD spektrumlarından, anodizasyon voltajı arttıkça yapıya oksijenin girmesiyle 36.5 ve 42.8 derecedeki titanyum nitrüre ait piklerin şiddetlerinin azalmaya başladığı görülmektedir. 50 volta gelindiğinde ise filmdeki Ti-O bağlarının artışıyla birlikte TiN yapısı tamamen kaybolarak amorf karakterde Ti-O-N yapısı meydana gelmiştir. Anodizasyon sonucu oluşmaya bağlayan ve uygulanan potansiyelle birlikte artan 38.5 ve 40.2 derecedeki yeni piklerin ise titanyuma ait olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin oluşan gözenekli yapı sonucu altlık titanyum metalinden gelen sinyaller olduğu düşünülmektedir. Titanyuma ait bu sinyaller özellikle 40 volttan itibaren artış göstermektedir. SEM sonuçlarından görüldüğü üzere 40 volttan itibaren nanogözenekli yapının oluşması bu piklerin taban titanyum malzemesinden geldiğini doğrulamaktadır. 50–80 volta anodize edilmiş numunelerde TiN'e ait piklerin tamamen kaybolmuş olması ise bu numunelerdeki TiN filminin tamamının oksitlenmesi ile titanyuma ulaşıldığını göstermektedir.

80 voltta 45 dakika süreyle anodize edilen numunedeki oksitlenerek Ti-O-N yapısına dönüşen film daha kalın olduğu için tabandaki titanyuma ait pik şiddeti de ciddi oranda düşmüştür. Bu yüzden bu numuneye ait XRD spektrumunun film yapısını

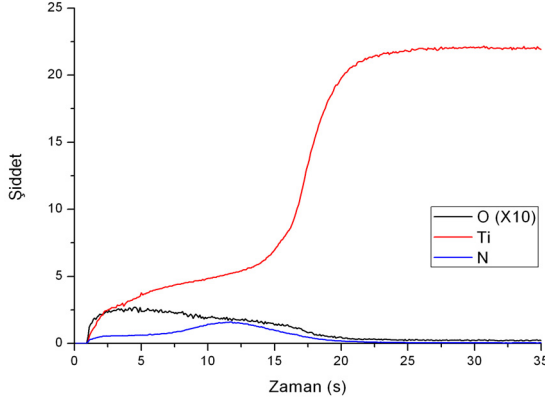
daha iyi karakterize ettiği söylenebilir. Böylece oluşan Ti-O-N yapısındaki filmin amorf olduğu açıkça görülmüştür. Bu da Raman sonuçlarını desteklemektedir.

#### 4.4 GD-OES Analizi Sonuçları

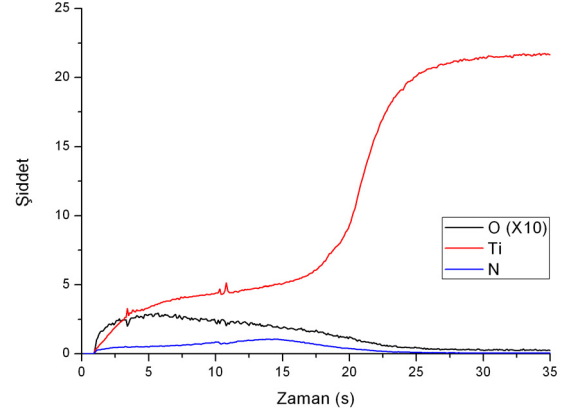
GD-OES analizi sonuçlarından yola çıkarak titanyum metali üzerine titanyum nitrür kaplanmış numunelerin anodizasyonu sonucu oluşan filmlerde, derinliğe bağlı azot ve oksijen miktarı değişimleri kıyaslanmıştır. Bu amaçla, numune yüzeyinde titanyum sinyalleri sabit hale gelene kadar sıçratma işlemi devam ettirilmiştir. Böylece titanyum metaline ulaşma süresi baz alınarak kalınlık karşılaştırılması da yapılmıştır. Oksijene ait şiddet verileri tüm numuneler için 10 ile çarpılmıştır.



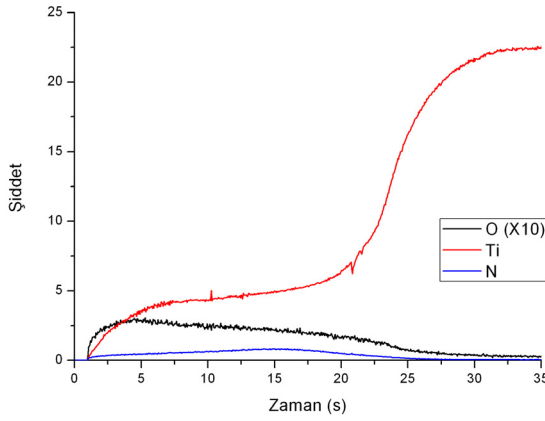
**Şekil 4.12:** Farklı potansiyellerde anodize edilmiş  $TiN_xO_y$  filmlerine ait GD-OES elementel derinlik profili. (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V, (d) 40 V



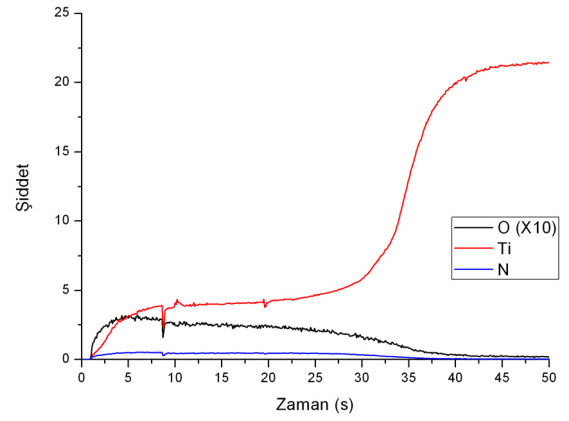
(e)



(f)



(g)



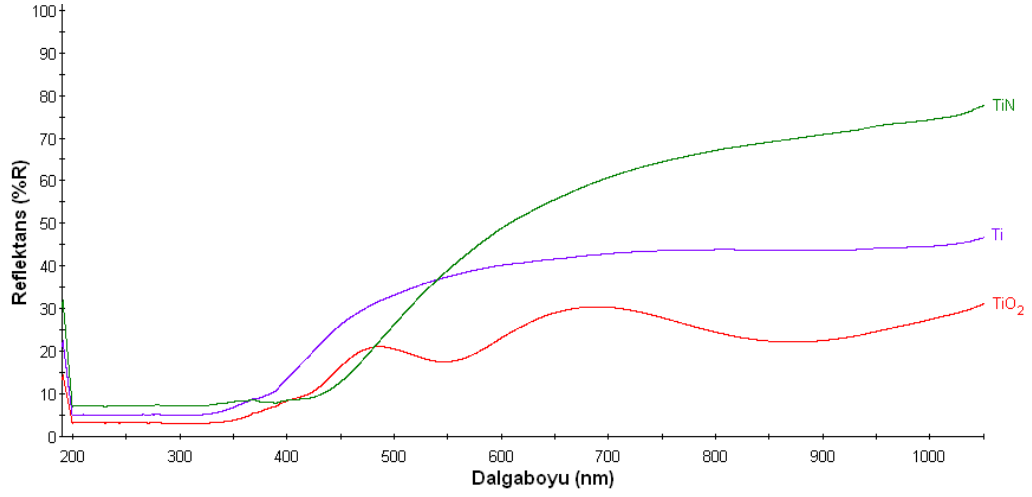
(h)

**Şekil 4.12 (devam):** Farklı potansiyelerde anodize edilmiş  $TiN_xO_y$  filmlerine ait GD-OES elementel derinlik profili. (e) 50 V, (f) 60 V, (g) 70 V, (h) 80 V

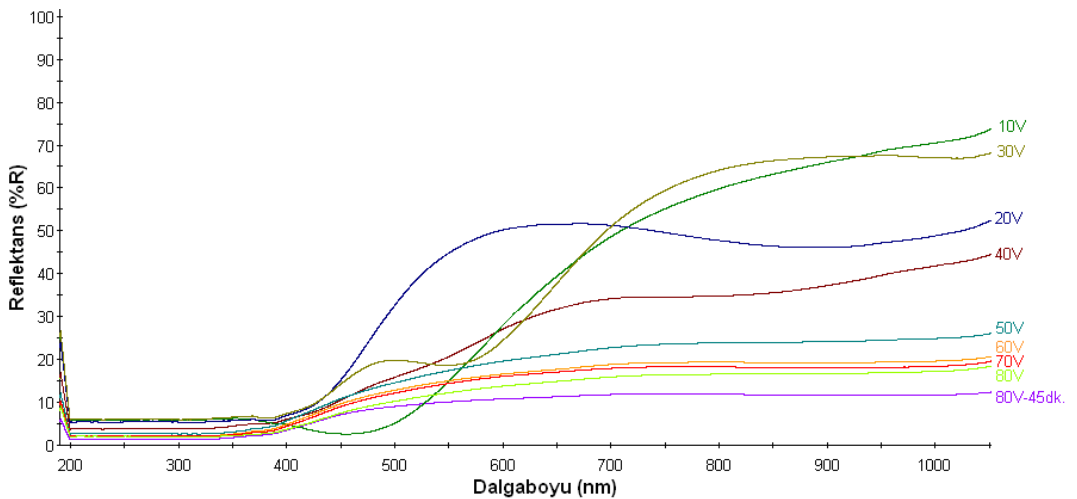
Tüm numunelerde yüzeye yakın bölgede oksijen konsantrasyonunun artmış olduğu görülmektedir. Bu da yüzeydeki TiN film yapısına oksijen girişi ve  $TiN_xO_y$  filmi oluşumunu göstermektedir. Ayrıca uygulanan potansiyel artışıyla birlikte oksijenin daha derine nüfuz etmesiyle bu filmin kalınlaştığı görülmektedir. 30 volta kadar  $TiN_xO_y$  filmi kalınlığında önemli bir artış meydana gelmezken, özellikle 50 volttan itibaren film kalındaki ciddi bir artış göze çarpmaktadır. Bunun yanında potansiyelin yükselmesiyle oksijen miktarındaki artışa paralel olarak azot miktarında da azalma meydana gelmektedir. Bu da TiN yapısındaki Ti-N bağlarının bozulmaya başlayarak yeni Ti-O bağlarının oluşması ve yapının  $TiN_xO_y$ 'e dönüştüğünü göstermektedir.

#### 4.5 UV-Vis Spektrofotometre Analizi Sonuçları

Şekil 4.13 (a) ve (b) incelendiğinde anodizasyon sonucu yapıya oksijen girmesiyle reflektans değerlerinde düşüş meydana geldiği görülmektedir. 40 volta kadar anodize edilmiş numunelerde yüksek dalga boyu kısımlarındaki yansıtıcılık değerleri TiN ve TiO<sub>2</sub> kontrol numunelerinin sahip olduğu değerler arasındayken, 50 V ve üzerinde anodize edilmiş numunelerde reflektans değerleri ciddi oranda düşüş göstermiştir. Potansiyel artışıyla birlikte TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> filmlerinin gün ışığını soğurma kabiliyetleri artarak 80 voltta anodize edilen numune için absorbands değeri yaklaşık %90 civarına ulaşmıştır.



(a)



(b)

**Şekil 4.13:** (a) Ti, TiN ve TiO<sub>2</sub> (nanotüp) kontrol numuneleri ve (b) farklı potansiyellerinde anodizasyon işlemiyle elde edilmiş TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> filmlerine ait UV-Vis spektrofotometresiyle elde edilmiş spektrumlar

#### 4.6 Karakterizasyon Sonuçlarının Birlikte Değerlendirilmesi

GD-OES sonuçlarına göre bütün numunelere ait filmlerde oksitlenen film tabakası boyunca azot ve oksijenin bir arada bulunduğu görülmekte ve bu da Ti-O-N yapısının oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.12). 10 – 30 V arasında anodize edilen numunelerde TiN filminin tabana kadar oksitlenmediği anlaşılmaktadır. Ayrıca 40 voltta TiN filminin tabanına yaklaşıldığı, 50 volttan itibaren ise tüm TiN filminin oksitlendiği görülmektedir. Bu sonuç 50–80 V arasındaki numunelerin XRD spektrumlarında TiN'e ait piklere rastlanmamasının nedenini açıklamaktadır (Şekil 4.11).

XRD ve Raman faz analizi verileri birlikte değerlendirildiğinde oluşan bu Ti-O-N filminin yapısıyla ilgili daha net bir fikre ulaşmak mümkün olacaktır. XRD spektrumunda 80 voltta 45 dakika boyunca anodize edilen filmin oldukça kalın olduğunu düşünüldüğünde, tabandan gelecek titanyuma ait piklerin de minimize edilmesiyle, bu spektrumun tamamen filme ait olduğunu sonucuna varılabilir. Bu spektrum da elde edilen yapının amorf olduğunu göstermektedir. Ayrıca Raman analizinde, uygulanan anodizasyon potansiyelinin artmasıyla filmlere ait spektrumların TiN spektrumundan uzaklaştığı görülmekte ve oluşan yeni piklerin TiO<sub>2</sub>'ye ait anataz veya rutil piklerinden de farklı olduğu görülmektedir. Bu raman piklerinin de oldukça geniş ve yeterince şiddetli olmamaları, film yapısının amorf olduğuna işaret etmektedir.

## 5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada; titanyum metali üzerine katodik ark FBB yöntemi kullanılarak kaplanan TiN filmlerinden anodik oksidasyon ile oldukça geniş yüzey alanına sahip Ti-O-N yapısında nanotüp filmlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla TiN kaplı numuneler, 10 – 80V aralığında seçilen sabit potansiyel değerlerinde, etilen glikol (ağ. % 0,3 NH<sub>4</sub>F, % 2 H<sub>2</sub>O) elektroliti içerisinde anodik olarak oksitlenmiş ve elde edilen bu filmler SEM, Raman, XRD, GD-OES ve UV-Vis spektrofotometresi yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

- Yapılan SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi sonuçlarında, 10–30 V arasında anodize edilen numunelerin gözenekli yapıda olmadıkları görülmüş ve nanogözenekli bir yapı 40 V anodizasyon potansiyelinden itibaren elde edilebilmiştir. 40–80 V arasında elde edilen nanotüp yapısı oldukça düzgündür.
- Yine SEM sonuçlarına göre 40–80 V arasında uygulanan potansiyelin artmasıyla nanotüp çaplarının arttığı (30 nm'den 100 nm'ye kadar) görülmüştür. Ayrıca potansiyelin artmasıyla nanotüp duvar kalınları da azalmıştır.
- GD-OES analizinde, oluşan film yapısının TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (titanyum oksinitrür) olduğu belirlenmiş ve uygulanan anodizasyon potansiyeli artışıyla oksijenin daha derine nüfuz etmesiyle film kalınlığının arttığı saptanmıştır.
- Raman ve XRD analizi sonuçlarında oluşan bu TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> yapısındaki filmin iyi kristallenmediği ve amorf karakterde olduğu belirlenmiştir.
- UV-Vis spektrofotometre analizi ile reflektans (yansıtıcılık) değerleri hesaplanarak filmlerin soğurma (absorbans) kabiliyetleri belirlenmiştir. Buna göre anodizasyon potansiyeli artışı ile filmlerin absorbans değerlerinin

artarak, 80 voltta anodize edilen film için yaklaşık % 90 değerine ulaştığı belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Fujishima, A. and Honda, K.**, 1972. Electrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Electrode, *Nature*, **238**, 37-38.
- [2] **Grätzel, M.**, 2001. Photoelectrochemical cells, *Nature*, **414**, 338-344.
- [3] **Hagfeldt, A. and Grätzel, M.**, 1995. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem. Rev.*, **95**, 49-68.
- [4] **Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, J. T., Jr.**, 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, **95**, 735-758.
- [5] **Chen, X. and Mao, S. S.**, 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.*, **107**, 2891-2959.
- [6] **Alivisatos, A. P.**, 1996. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13226-13239.
- [7] **Burda, C., Chen, X., Narayanan, R. and El-Sayed, M. A.**, 2005. The Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, *Chem. Rev.*, **105**, 1025-1102.
- [8] **Carp, O., Huisman, C. L. and Reller, A.**, 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- [9] **Buxbaum, G., and Pfaff, G.**, 2005. Industrial Inorganic Pigments, Wiley-VCH, Weinheim.
- [10] **Zhang, H. and Banfield, J. F.**, 2000. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3481-3487.
- [11] **Hwu, Y., Yao, Y. D., Cheng, N. F., Tung, C. Y. and Lin, H. M.**, 1997. X-Ray absorption of nanocrystal TiO<sub>2</sub>, *Nanostruct. Mater.*, **9**, 355-358.

- [12] **Li, W., Ni, C., Lin, H., Huang, C. P. and Shah, S. I.**, 2004. Size dependence of thermal stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J Appl. Phys.*, **96**, 6663-6668.
- [13] **Burda, C., Lou, Y., Chen, X., Samia, A. C. S., Stout, J. and Gole, J. L.**, 2003. Enhanced Nitrogen Doping in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Nano Letters*, **3**, 1049-1051.
- [14] **Yang, X., Cao, C., Erickson, L., Hohn, K., Maghirang, R. and Klabunde, K.**, 2008. Synthesis of visible-light-active TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts by carbon and nitrogen doping, *Journal of Catalysis*, **260**, 128-133.
- [15] **Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A.**, 2008. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, **63**, 515-582.
- [16] **Sato, S.**, 1986. Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region, *Chemical Physics Letters*, **123**, 126-128.
- [17] **Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y.**, 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Science*, **293**, 269-271.
- [18] **Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. and Sugihara, S.**, 2003. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *Appl. Catal. B: Environ.*, **42**, 403-409.
- [19] **Sakthivel, S., Janczarek, M. and Kisch, H.**, 2004. Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19384-19387.
- [20] **Gole, J. L., Stout, J. D., Burda, C., Lou, Y. and Chen, X.**, 2004. Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1230-1240.
- [21] **Ozaki, H., Iwamoto, S. and Inoue, M.**, 2005. Enhanced Visible Light Sensitivity of Nitrogen-doped Nanocrystalline Si-modified Titania Prepared by the Glycothermal Method, *Chem. Lett.*, **34**, 1082-1083.
- [22] **Valentin, C. D., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S. and Giamello, E.**, 2005. Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO<sub>2</sub>

Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11414-11419.

- [23] **Livraghi, S., Paganini, M. C., Giamello, E., Selloni, A., Valentin, C. D. and Pacchioni, G.**, 2006. Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15666-15671.
- [24] **Reyes-Garcia, E. A., Sun, Y., Reyes-Gil, K. and Raftery, D.**, 2007. <sup>15</sup>N Solid State NMR and EPR Characterization of N-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2738-2748.
- [25] **Torres, G. R., Lindgren, T., Lu, J., Granqvist, C. G. and Lindquist, S. E.**, 2004. Photoelectrochemical Study of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Water Oxidation, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5995-6003.
- [26] **Kitano, M., Funatsu, K., Matsuoka, M., Ueshima, M. and Anpo, M.**, 2006. Preparation of Nitrogen-Substituted TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity under Visible Light Irradiation, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25266-25272.
- [27] **Batzill, M., Morales, E. H. and Diebold, U.**, 2006. Influence of N-Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO<sub>2</sub> Rutile and Anatase, *Physical Review Letters*, **96**, 026103-4.
- [28] **Nambu, A., Graciani, J., Rodriguez, J. A., Wu, Q., Fujita, E. and Sanz, J. F.**, 2006. N doping of TiO<sub>2</sub>(110): Photoemission and density-functional studies, *J. Chem. Phys.*, **125**, 094706-8.
- [29] **Maeda, M. and Watanabe, T.**, 2006. Visible Light Photocatalysis of Nitrogen-Doped Titanium Oxide Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C186-C189.
- [30] **Khan, S. U. M., Al-Shahry M. and Ingler, W. B. Jr.**, 2002. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub>, *Science*, **297**, 2243-2245.
- [31] **Fujishima, A., Kohayakawa, K. and Honda, K.**, 1975. Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1487-1489.

- [32] **Neumann, B., Bogdanoff, P., Tributsch, H., Sakthivel, S. and Kisch, H.,** 2005. Electrochemical Mass Spectroscopic and Surface Photovoltage Studies of Catalytic Water Photooxidation by Undoped and Carbon-Doped Titania, *J. Phys. Chem. B*, 16579-16586.
- [33] **Fujishima, A.,** 2003. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub> (I), *Science*, **301**, 1673a.
- [34] **Hägglund, C., Grätzel, M. and Kasemo, B.,** 2003. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub> (II), *Science* **301**, 1673b.
- [35] **Lackner, K. S.,** 2003. Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO<sub>2</sub> (III), *Science*, **301**, 1673c.
- [36] **Park, J. H., Kim, S. and Bard, A. J.,** 2006. Novel Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting, *Nano Lett.*, **6**, 24-28.
- [37] **Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. and Grimes, C. A.,** 2005. Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays, *Nano Lett.*, **5**, 191-195.
- [38] **Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K.,** 2003. Carbon-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst, *Chem. Lett.*, **32**, 772-773.
- [39] **Irie, H., Washizuka, S. and Hashimoto, K.,** 2006. Hydrophilicity on carbon-doped TiO<sub>2</sub> thin films under visible light, *Thin Solid Films*, **510**, 21-25.
- [40] **Hsu, S.-W., Yang, T.-S., Chen, T.-K. and Wong, M.-S.,** 2007. Ion-assisted electron-beam evaporation of carbon-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst, *Thin Solid Films*, **515**, 3521-3526.
- [41] **Umebayashi, T., Yamaki, T., Tanaka, S. and Asai, K.,** 2003. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO<sub>2</sub>, *Chem. Lett.*, **32**, 330-331.
- [42] **Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H. and Asai, K.** 2002. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 454-456.

- [43] **Umebayashi, T., Yamaki, T., Yamamoto, S., Miyashita, A., Tanaka, S., Sumita, T. and Asai, K.**, 2003. Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies, *J. Appl. Phys.*, **93**, 5156-5160.
- [44] **Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T. and Matsumura, M.**, 2004. Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A: Gen.*, **265**, 115-121.
- [45] **Zhao, W., Ma, W., Chen, C., Zhao, J. and Shuai, Z.**, 2004. Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub> under Visible Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4782-4783.
- [46] **Lin, L., Lin, W., Zhu, Y., Zhao, B. and Xie, Y.**, 2005. Phosphor-doped titania - A novel photocatalyst active in visible light, *Chem. Lett.*, **34**, 284-285.
- [47] **Yu, J. C., Yu, J. G., Ho, W. K., Jiang, Z. T. and Zhang, L. Z.**, 2002. Effects of F<sup>-</sup> doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders, *Chem. Mater.*, **14**, 3808-3816.
- [48] **Nukumizu, K., Nunoshige, J., Takata, T., Kondo, J. N., Hara, M., Kobayashi, H. and Domen, K.**, 2003. TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub> as a stable photocatalyst for water oxidation in visible light (<570 nm) *Chem. Lett.*, **32**, 196-197.
- [49] **Li, D., Haneda, H., Labhsetwar, N. K., Hishita, S. and Ohashi, N.**, 2005. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO<sub>2</sub> powders by the creation of surface oxygen vacancies, *Chem. Phys. Lett.*, **401** (2005), pp. 579-584.
- [50] **Nakamura, I., Negishi, N., Kutsuna, S., Ihara, T., Sugihara, S. and Takeuchi, K.**, 2000. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible light activity for NO removal, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **162**, 205-212.
- [51] **Justicia, I., Ordejón, P., Canto, G., Mozos, J. L., Fraxedas, J., Battiston, G. A., Gerbasi, R. and Figueras, A.**, 2002. Self-Doped Titanium Oxide Thin Films for Visible-Light Photocatalysis, *Adv. Mater.*, **14**, 1399-1402.

- [52] **Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K.,** 2003. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  powders, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5483-5486.
- [53] **Nakamura, R., Tanaka, T. and Nakato, Y.,** 2004. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped  $\text{TiO}_2$  film electrodes, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10617-10620.
- [54] **Mrowetz, M., Balcerski, W., Colussi, A. J., and Hoffmann, M. R.,** 2004. Oxidative Power of Nitrogen-Doped  $\text{TiO}_2$  Photocatalysts under Visible Illumination, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17269-17273.
- [55] **Sakthivel, S. and Kisch, H.,** 2003. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 487-490.
- [56] **Serpone, N.,** 2006. Is the band gap of pristine  $\text{TiO}_2$  narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 24287-24293.
- [57] **Tachikawa, T., Takai, Y., Tojo, S., Fujitsuka, M., Irie, H., Hashimoto, K. and Majima, T.,** 2006. Visible light-induced degradation of ethylene glycol on nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  Powders, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13158-13165.
- [58] **Tachikawa, T., Tojo, S., Kawai, K., Endo, M., Fujitsuka, M., Ohno, T., Nishijima, K., Miyamoto, Z. and Majima, T.,** 2004. Photocatalytic oxidation reactivity of holes in the sulfur- and carbon-doped  $\text{TiO}_2$  powders studied by time-resolved diffuse reflectance spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19299-19306.
- [59] **Lin, Z., Orlov, A., Lambert, R. M. and Payne, M. C.,** 2005. New insights into the origin of visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped and oxygen-deficient anatase  $\text{TiO}_2$ , *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20948-20952.
- [60] **Nakano, Y., Morikawa, T., Ohwaki, T. and Taga, Y.,** 2005. Deep-level optical spectroscopy investigation of N-doped  $\text{TiO}_2$  films, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 132104-3.

- [61] Diwald, O., Thompson, T. L., Zubkov, T., Goralski, E. G., Walck, S. D. and Yates, J. T., 2004. Photochemical activity of nitrogen-doped rutile TiO<sub>2</sub>(110) in visible light, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 6004-6008.
- [62] Belver, C., Bellod, R., Stewart, S. J., Requejo, F. G. and Fernández-García, M., 2006. Nitrogen-containing TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Part 2. Photocatalytic behavior under sunlight excitation, *Appl. Catal. B: Environ.*, **65**, 309-314.
- [63] Joung, S.-K., Amemiya, T., Murabayashi, M. and Itoh, K., 2006. Mechanistic studies of the photocatalytic oxidation of trichloroethylene with visible-light-driven N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Chem. Eur. J.*, **12**, 5526-5534.
- [64] Yates, H. M., Nolan, M. G., Sheel, D. W. and Pemble, M. E., 2006. The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO<sub>2</sub> films grown on glass by chemical vapour deposition, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **179**, 213-223.
- [65] Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**, 56-58.
- [66] Hoyer, P., 1996. Semiconductor nanotube formation by a two-step template process, *Adv Mater*, **8**, 857-859.
- [67] Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. and Niihara, K., 1998. Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, **14**, 3160-3163.
- [68] Krumeich, F., Muhr, H. J., Niedeberger, M., Brieri, F., Schnyder, B. and Nesper, R., 1999. Morphology and topochemical reactions of novel vanadium oxide nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8324.
- [69] Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S. and Schmuki, P., 2007. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **11**, 3-18.
- [70] Keller, F., Hunter, M. S. and Robinson, D. L., 1953. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum, *J. Electrochem Soc.*, **100**, 411-419.
- [71] Masuda, H. and Fukuda, K., 1995. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, *Science*, **268**, 1466-1468.

- [72] **Jessensky, O., Muller, F., and Gösele, U.**, 1998. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173-1175.
- [73] **Ono, S., Saito, M. and Asoh, H.**, 2005. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes, *Electrochim. Acta*, **51**, 827-833.
- [74] **Masuda, H., Yada, K. and Osaka, A.**, 1999. Photonic crystal using anodic porous alumina, *Jap J Appl Phys*, **38**, L1403-L1405.
- [75] **Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M. Y., and Aucouturier, M.**, 1999. Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 629-637.
- [76] **Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Chen, Z. and Dickey, E. C.**, 2001. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J. Mater. Res.* **16**, 3331-3334.
- [77] **Beranek, R., Hildebrand, H. and Schmuki, P.**, 2003. Self-organized porous titanium oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, B12-B14.
- [78] **Taveira, L. V., Macak, J. M., Tsuchiya, H., Dick, J. F. P. and Schmuki, P.**, 2005. Initiation and growth of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes anodically formed in NH<sub>4</sub>F/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, B405-B410.
- [79] **Macak, J. M., Tsuchiya, H., Taveira, L., Aldabergerova, S. and Schmuki, P.**, 2005. Smooth anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7463-7465.
- [80] **Bauer, S., Kleber, S. and Schmuki, P.**, 2006. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Tailoring the geometry in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF electrolytes, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1321-1325.
- [81] **Yasuda, K., Macak, J. M., Berger, S., Ghicov, A. and Schmuki, P.**, 2007. Mechanistic aspects of the self-organization process for oxide nanotube formation on valve metals, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, C472-C478.

- [82] **Lee, W.-J., Alhoshan, M. and Smyrl, W. H.**, 2006. Titanium Dioxide Nanotube Arrays Fabricated by Anodizing Processes, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B499-B505.
- [83] **Tsuchiya, H., Macak, J. M., Taveira, L., Balaur, E., Ghicov, A. and Sirotna, K.**, 2005. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes, *Electrochem. Commun.*, **7**, 576-580.
- [84] **Albu, S. P., Ghicov, A., Macak, J. M. and Schmuki, P.**, 2007. 250 μm long anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes with hexagonal self-ordering, *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, **1**, R65-R67.
- [85] **Tsuchiya, H., Macak, J. M., Taveira, L. V., Ghicov, A. and Schmuki, P.**, 2005. Self-organized porous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> produced by anodization *Corros. Sci.*, **43**, 3324-3335.
- [86] **Choi, J., Lim, J. H., Lee, J. and Kim, K. J.**, 2007. Porous niobium oxide films prepared by anodization-annealing-anodization, *Nanotechnology*, **18**, 055603.
- [87] **Berger, S., Tsuchiya, H., Ghicov, A. and Schmuki, P.**, 2006. High photocurrent conversion efficiency in self-organized porous WO<sub>3</sub>, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 203119.
- [88] **El-Sayed, H., Singh, S., Greiner, M. T. and Kruse, P.**, 2006. Formation of highly ordered arrays of dimples on tantalum at the nanoscale, *Nano Lett.*, **6**, 2995.
- [89] **Tsuchiya, H. and Schmuki, P.**, 2005. Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization, *Electrochem. Commun.*, **7**, 49-52.
- [90] **Hahn, R., Macak, J. M. and Schmuki, P.**, 2007. Rapid anodic growth of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanotubes in fluoride free electrolytes, *Electrochem. Commun.*, **9**, 947-952.
- [91] **Richter, Ch., Wu, Z., Panaitescu, E., Willey, R. J. and Menon, L.**, 2007. Ultrahigh-aspect-ratio titania nanotubes, *Adv. Mater.*, **19**, 946-948.

- [92] **Tsuchiya, H., Berger, S., Macak, J. M., Ghicov, A. and Schmuki, P.,** 2007. Self-organized porous and tubular oxide layers on TiAl alloys, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2397-2402.
- [93] **Ghicov, A., Aldabergerova, S., Tsuchiya, H. and Schmuki, P.,** 2006. TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotubes with electrochemically tunable morphologies, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6993-6996.
- [94] **Yasuda, K. and Schmuki, P.,** 2007. Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes, *Electrochim. Acta*, **52**, 4053-4061.
- [95] **Macak, J. M., Tsuchiya, H., Taveira, L., Ghicov, A. and Schmuki, P.,** 2005. Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH<sub>4</sub>F solutions, *J. Biomed. Mat. Res.*, **75A**, 928-933.
- [96] **Tsuchiya, H., Macak, J. M., Ghicov, A., Tang, Y. C., Fujimoto, S. and Niinomi M.,** 2006. Nanotube oxide coating on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy prepared by self-organizing anodization, *Electrochim. Acta*, **52**, 94-101.
- [97] **Tsuchiya, H., Berger, S., Macak, J. M., Munoz, A. G. and Schmuki, P.,** 2007. A new route for the formation of self-organized anodic porous alumina in neutral electrolytes, *Electrochem. Commun.*, **9**, 545-550.
- [98] **Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A. and Dickey, E. C.,** 2003. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays, *J. Mater. Res.*, **18**, 156-165.
- [99] **Wang, H., Yip, C. T., Cheng, K. Y., Djurisic, A. B., Xie, M. H. and Leung, Y. H.,** 2006. Titania-nanotube-array-based photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 023508.
- [100] **Zhu, K., Neale, N. R., Miedaner, A. and Frank, A. J.,** 2007. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays, *Nano Lett.*, **7**, 69-74.
- [101] **Macak, J. M., Zlamal, M., Krysa, J. and Schmuki, P.,** 2007. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube layers as highly efficient photocatalysts, *Small*, **3**, 300-304.

- [102] **Lai, Y., Sun, L., Chen, Y., Zhuang, H., Lin, Ch. and Chin, J. W.,** 2006. Effects of the structure of TiO<sub>2</sub> nanotube array on Ti substrate on its photocatalytic activity, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D123-D127.
- [103] **Paramasivam, I., Macak, J. M., Schmuki, P.,** 2008. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles, *Electrochem. Comm.*, **10**, 71-75.
- [104] **Albu, S. P., Ghicov, A., Macak, J. M., Hahn, R., Schmuki, P.** 2007. Self-Organized, Free-Standing TiO<sub>2</sub> Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications, *Nano Lett.*, **7**, 1286-1289.
- [105] **Ghicov, A., Tsuchiya, H., Hahn, R., Macak, J. M., Munoz, A. G. and Schmuki, P.,** 2006. TiO<sub>2</sub> nanotubes: H<sup>+</sup> insertion and strong electrochromic effects, *Electrochem. Commun.*, **8**, 528-532.
- [106] **Ghicov, A., Yamamoto, M., and Schmuki, P.,** 2008. Lattice widening in Nb-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes: Efficient ion intercalation and swift electrochromic contrast, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (in press).
- [107] **Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E. and Kitamura, A.,** 1997. Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature*, **388**, 431-432.
- [108] **Lee, J. P., Kim, H. K., Park, C. R., Park, G., Kwak, H. T., Koo, S. M. and Sung, M. M.,** 2003. Photocatalytic decomposition of alkylsiloxane self-assembled monolayers on titanium oxide surfaces, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8997-9002.
- [109] **Balaur, E., Macak, J. M., Tavier, L., Tsuchiya, H. and Schmuki, P.,** 2005. Tailoring the wettability of TiO<sub>2</sub> nanotube layers, *Electrochem. Commun.*, **7**, 1066-1070.
- [110] **Oh, S. H., Finones, R. R., Daraio, Ch., Chen, L. H. and Jin, S.,** 2005. Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes, *Biomaterials*, **26**, 4938-4943.
- [111] **Tsuchiya, H., Macak, J. M., Muller, L. Kunze, J., Muller, F. and Greil, S.P.,** 2006. Hydroxyapatite growth on anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes, *J. Biomed. Mat. Res.*, **77A**, 534-541.

- [112] **Park, J., Bauer, S., Von der Mark, K. and Schmuki, P.**, 2007. Nanosize and vitality: TiO<sub>2</sub> nanotube diameter directs cell fate, *Nano Lett.*, **7**, 1686-1691.
- [113] **Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Ong, K .G., Dickey, E. C. and Grimes, C. A.**, 2003. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure *Adv. Mater.*, **15**, 624-627.
- [114] **Ohko, Y., Tatsuma, T., Fuji, T., Naoi, K., Niwa, C. and Kubota, Y.**, 2003. Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles, *Nat. Mater.*, **2**, 29-31.
- [115] **Paramasivam, I., Macak, J. M., Ghicov, A., Schmuki, P.**, 2007. Enhanced photochromism of Ag loaded self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube layers, *Chemical Physics Letters*, **445**, 233-237.
- [116] **Macak, J. M., Schmidt-Stein, F. and Schmuki, P.**, 2007. Efficient oxygen reduction on layers of ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with Au nanoparticles, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1783-1787.
- [117] **Macak, J. M., Tsuchia, H., Berger, S., Bauer, S., Fujimoto, S. and Schmuki, P.**, 2006. On wafer TiO<sub>2</sub> nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si, *Chem. Phys. Lett.*, **428**, 421-425.
- [118] **Premchand, Y. D., Djenizian, T., Vacandio, F. and Knauth, P.**, 2006. Fabrication of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes from columnar titanium thin films sputtered on semiconductor surfaces, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1840-1844.
- [119] **Yu, X., Li, Y., Ge, W., Yang, Q., Zhu, N. and Zadeh, K. K.**, 2006. Formation of nanoporous titanium oxide films on silicon substrates using an anodization process, *Nanotechnology*, **17**, 808-814.
- [120] **Macak, J. M, Gong, B. G., Hueppe, M. and Schmuki, P.**, 2007. Filling of TiO<sub>2</sub> nanotubes by self-doping and electrodeposition, *Adv. Mater.*, **19**, 3027-3031.
- [121] **Wei, X., Vasiliev, A. L. and Padture, N. P.**, 2005. Nanotubes patterned thin films of barium-strontium titanate, *J. Mater. Res.*, **20**, 2140-2147.

- [122] **Zhao, J., Wang, X., Chen, R. and Li, L.**, 2005. Synthesis of thin films of barium titanate and barium strontium titanate nanotubes on titanium substrates, *Mater. Lett.*, **59**, 2329-2332.
- [123] **Özer, E.**, 2004. Ark fiziksel buhar biriktirme-magnetron sıçratma hibrid tekniği ile nanokompozit Cr-N-Cu kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [124] **Gündüz, O., Oktar, F., and Salman S.**, 2005. Effect of pulse bias voltage on ZrN coatings by cathodic vacuum arc, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, **3**, 49-57.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1982 Akşehir doğumludur. İlk ve orta öğrenimini burada tamamlamış ve 1999 yılında Akşehir Lisesi'nden mezun olmuştur. 2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başlamış ve 2004 yılında mezun olmuştur. 2005 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Mühendisliği Programı'nda yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.