

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiN KAPLAMALARIN ANODİK OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Semanur BAYLAN

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

Haziran 2011

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince değerli fikir ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, çalışmamı gerçekleştirebilmem için gerekli olanakların sağlanmasında her türlü desteği veren, gösterdiği sabır ve özveri ile her zaman yanımda olduğuna inandığım sayın hocam Prof. Dr. Mustafa Ürgen' e teşekkür ederim.

İhtiyaç duyduğum her türlü bilgi için çekinmeden başvurduğum görüş ve önerilerini benden esirgemeyen Doç Dr. Kürşat Kazmanlı' ya teşekkür ederim.

Aynı laboratuarda, beraber çalışmaktan keyif aldığım sevgili çalışma arkadaşlarım Erdem Arpat, Alper Demirel, Fatma Bayata, Semih Otman, Işihan Paşaoğlu, Sinem Eraslan, Nagihan Sezgin, Sinan Akkaya, Dilek Demiroğlu, Beril Akıncı, Senem Donatan ve Seyhan Atik'e göstermiş oldukları her türlü yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Şişecam Araştırma Merkezi Ar-Ge Mühendisi Dr. Seniz Türküz' e ve tüm Şişecam ailesine, Yeditepe Üniversitesi öğretim görevlisi Prof. Dr. Mustafa Çulha' ya, Sevgin Türkeli, Talat Tamer Alpak ve Berk Alkan' a teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan aileme, verdiğim her kararda beni yürekten destekledikleri ve attığım her adımda sorgulamadan bana güvendikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Haziran 2011

Semanur BAYLAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK İNCELEME.....	5
2.1. Yarıiletkenler ve Elektronik Özellikleri	5
2.2. TiO ₂ ' nin Kristal Yapısı.....	8
2.3. TiO ₂ ' nin Elektronik ve Fotokatalitik Özellikleri.....	9
2.4. TiO ₂ ' nin Uygulama Alanları	11
2.4.1. Fotokataliz.....	11
2.4.2. Güneş pili	14
2.4.3. Ayarlanabilir süper ıslanma	16
2.5. Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi.....	17
2.6. Anodik Oksidasyon Yöntemi	18
2.6.1. Titanyumun anodizasyonu	19
2.7. TiO ₂ Nanomalzeme Modifikasyonları	24
2.7.1. N-katkılı TiO ₂	25
2.7.2. C-katkılı TiO ₂	27
2.7.3. S-katkılı TiO ₂	27
2.8. Görünür Işık Fotoaktivitesinin Kökeni.....	28
2.8.1. Azot atomlarının katılanma durumları.....	31
2.8.2. N katkılı TiO ₂ fotokatalistlerin aktivite ve stabiliteleeri.....	33
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
3.1. Numune Hazırlama.....	39
3.2. Katodik Ark FBB Yöntemi ile TiN Kaplama.....	39
3.3. Titanyum Nitrürün Anodizasyonu.....	40
3.4. Isıl İşlem ile Karbon Katkısı	41
4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI VE SONUÇLARI.....	43
4.1. Karakterizasyon Çalışmaları	43
4.1.1. XRD analizi.....	43
4.1.2. SEM analizi.....	43
4.1.3. Raman analizi.....	43
4.1.4. UV-Vis. spektrofotometre analizi	43
4.1.5. AES analizi	44
4.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	44
4.2.1. XRD analizi sonuçları.....	44

4.2.2. SEM analizi sonuçları	47
4.2.3. AES analizi sonuçları	49
4.2.4. Raman analizi sonuçları	50
4.2.5. UV-Vis. spektrofotometre analizi sonuçları.....	51
5. DEĞERLENDİRME.....	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	: Scanning Electron Microscope
XRD	: X-Ray Diffraction
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy
AES	: Auger Elektron Spektroskopisi
DFT	: Density Functional Theory
UPS	: UV Photoelectron Spectroscopy
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
SAM	: Self-Assembled Monolayer
ERP	: Electron Paramagnetic Resonance
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
nm	: nanometre

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.4.1: TiO ₂ fotokatalistlerinin uygulama alanlarından bazıları [28].....	14
Çizelge 2.6.1: Nanotüp uzunluklarının H ₂ O ve NH ₄ F konsantrasyonlarına bağlılığı [42].	23
Çizelge 2.6.2: Nanotüp boyutlarının anodizasyon voltajına bağlılığı[42].....	23
Çizelge 2.8.1: N-Katkılı TiO ₂ filmlerin hazırlanması ve karakteristikleri[19].....	34
Çizelge 3.2.1 : Katodik ark FBB yöntemi ile yapılan kaplamaya ait parametreler ...	40

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.1: Elektron düzeylerinin yarılmaları.....	5
Şekil 2.1.2 : Denge konumundaki bant yapılarının gösterimi[15].	6
Şekil 2.1.3: 0 K'de mümkün olan bant yapıları.(a) ve (b) metal (c) yalıtkan (d) yarıiletken[15].	7
Şekil 2.1.4 : Elektron boşluk çifti oluşumu[15].	7
Şekil 2.1.5 : n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin bant yapıları[25].	8
Şekil 2.2.1 : Anataz (a), rutil (b) ve brokit(c) fazlarına ait kristal yapıları.....	9
Şekil 2.3.1 : Anataz ve rutil fazlarına ait elektronik bant yapıları.....	11
Şekil 2.4.1 : TiO ₂ 'nin enerji diyagramı ve redoks potansiyelleri[22].	12
Şekil 2.4.2 : Fotokatalitik reaksiyon [23]	13
Şekil 2.4.3 : Boyar maddeli güneş pillerinin çalışma prensibi.	16
Şekil 2.5.1: Katodik Ark FBB Sisteminin Şematik Görünümü [38]	18
Şekil 2.6.1: (a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi, (b) Anodizasyon koşullarına bağlı olarak elde edilen oksit tabakası[23].	20
Şekil 2.6.2: Ti'nin anodizasyonu ile oluşan yapının morfolojisi.....	22
Şekil 2.6.3: ağı. % 0,3 NH ₄ F ve % 2 H ₂ O içeren etilen glikol içerisinde anodize edilen titanyuma ait SEM görüntüleri a-c) 60V d) 65 V[42].	24
Şekil 2.7.1: (a) TiO _{2-x} N _x ve TiO ₂ filmlerine ait optik absorpsiyon spektrumu, (b) TiO _{2-x} N _x ve TiO ₂ filmlerine ait N 1s XPS spektrumu, (c) asetaldehit gazının UV ve görünür ışık altında fotoparçalanması boyunca, ışıklandırma süresinin fonksiyonu olarak CO ₂ oluşumu (aydınlatma başlangıcı 0 noktası).	26
Şekil 2.8.1: Görünür ışığa duyarlı TiO ₂ malzemelerin muhtemel bant aralığı enerji yapılarını ve uyarılma adımlarının şematik gösterimleri. (a) saf TiO ₂ , (b) ametal katkılı TiO ₂ için bant aralığı daraltma modeli, (c) oksijen boşluğu varlığında TiO ₂ bant yapısı , (d) ametal katkılı TiO ₂ için sınırlandırılmış midgap seviyesi modeli, e) oksijen boşluk seviyeleri ve ametal katkının sebep olduğu midgap seviyelerinin birlikte değerlendirilmesi[23].	29
Şekil 2.8.2: (a) Farklı azot konsantrasyonlarındaki polikristalin TiO ₂ 'ye ait hesaplanmış optik absorpsiyon spektrası: (I) katkısız TiO ₂ , (II) % 12.5 azot katkılı, (III) % 6.2 azot katkılı ve (IV) % 3.1 azot katkılı, (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[23].	31
Şekil 2.8.3: Azotun; (a) yeralan, (b) arayer konumunda bulunması durumlarında N-Katkılı anataz TiO ₂ 'nin elektronik bant yapısının şematik çizimi[23].	32
Şekil 4.2.1 : TiN' e ait XRD spektrumu.	44

Şekil 4.2.2: 450 °C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulan Ti-O-N filmine ait XRD spektrumu.	45
Şekil 4.2.3: Karbon katkıli Ti-O-N filmine ait XRD spektrumu.	46
Şekil 4.2.4: Karbon katkıli Ti-O-N filminin 33-45° aralığında çekilmiş XRD spektrumu.	46
Şekil 4.2.5: TiN filmine ait SEM görüntüsü.	47
Şekil 4.2.6 : 60 voltta anodize edilen numuneye ait SEM görüntüsü.	48
Şekil 4.2.7 : 70 voltta anodize edilen numuneye ait SEM görüntüsü.	48
Şekil 4.2.8 : Ti-O-N filmine ait AES spektrumu.	49
Şekil 4.2.9 : Ti-O-N filmine ait Auger derinlik profili.	50
Şekil 4.2.10: C katkıli Ti-O-N filmine ait Raman Spektrumu.	50
Şekil 4.2.11: Farklı voltajlarda anodize edilen numunelere ait absorbanz spektrumu.	51
Şekil 4.2.12 : Karbon filminin absorbanz üzerine etkisi.	52
Şekil 4.2.13: TiO ₂ , TiN, Ti-O-N ve karbon katkıli Ti-O-N filmlerine ait absorbanz spektrumu.	52

TiN KAPLAMALARIN ANODİK OKSİDASYONU

ÖZET

Titanyum dioksit yarıiletken bir malzemedir ve anataz fazı UV ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir. Fotokatalizm, ışık ile uyarılan bir katalist varlığında organik moleküllerin parçalanarak su, karbondioksit ve mineral tuzlar gibi zararsız ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. UV ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite gösteren titanyum dioksit malzemelerinin çevresel arıtma konusundaki çalışmalara alternatif en etkili yöntem olduğu görülmüştür. Ancak geniş bant aralığı sebebiyle aktive olması için UV ışığa ihtiyaç duymaktadır. Aktivite aralığının güneş spektrumunun küçük bir kısmını (~%5) oluşturan UV bölgede yer alması titanyum dioksitin etkin olarak kullanımının önüne geçmektedir. Pratikte kullanımının sağlanması için tepki başlangıcının UV bölgeden görünür bölgeye (~%45) kaydırılması gerekmektedir. Literatürde, yapılan azot katkısı ile titanyum dioksitin bant aralığında ek seviyeler oluşturulduğu ve böylece görünür ışık ile aktive edilebildiği görülmüştür.

Fotokatalistin verimliliği reaksiyonlar ortam ile malzeme arasındaki etkileşim yüzeyinde gerçekleştiğinden malzemenin yüzey alanına doğrudan bağlıdır. Son yıllarda anodik oksidasyon yolu ile nanogözenekli titanyum dioksit nanomalzemeler üretilmektedir. Söz konusu malzemeler, artan yüzey alanları nedeniyle ihtiyaç duyulan performans artışını karşılamaktadırlar.

Bu çalışmada, katodik ark FBB yöntemi ile TiN kaplanan numunelere anodik oksidasyon uygulanarak, geniş yüzey alanına sahip, nanotüp yapısında ve gün ışığını absorplayabilen titanyum oksinitrür filmler başarıyla üretilmiştir. Hazırlanan numuneler SEM, XRD ve Raman spektroskopisi yöntemleriyle analiz edilmiştir. Anodizasyon sonucunda oluşan oksit tabakasının derinliğe bağlı profili de Auger Elektron Spektroskopisiyle incelenmiştir. Filmlerin absorbands özellikleri ise UV-visible spektrofotometre ile belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan yöntem araştırma grubumuz içinde geliştirilmiş olan özgün bir yöntemdir. Anodizasyon parametreleri ise ilk kez bu çalışmada optimize edilmiştir. Söz konusu yöntemle elde edilen Ti-O-N yapılar yüksek absorbands değerleri göstermektedir. Absorbans özelliklerini daha fazla arttırmak amacıyla Ti-O-N yapılar etilen glikolle ıslatılmış yüzeylere vakumlu fırında ısı ile işlemle karbon katkılanmıştır. UV-visible spektrofotometre analizi sonucunda Ti-O-N'nin %65-70 civarlarında olan görünür bölgedeki absorpsiyonu karbon katkısı ile % 85 civarlarına çıkmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, TiO₂ katalistlerinin uygulama alanlarında ihtiyaç duyulan absorbands özelliklerinin geliştirilmesinde alternatif bir yol olarak kullanılabilir.

ANODIC OXIDATION of TiN COATINGS

SUMMARY

Titanium dioxide is a semiconductor material and its anatase phase shows photocatalytic activity under UV light. Photocatalysis is the process, where organic molecules are broken down and converted into harmless products such as water, carbon dioxide and mineral salts in the presence of a light induced catalyst. Titanium dioxide (TiO_2) materials showing high photocatalytic activity under UV light are the most effective method for environmental treatment. However, due to its wide band gap TiO_2 needs UV light to be activated. Since the amount of UV light in the solar spectrum is limited, for practical applications the photocatalytic activity of TiO_2 needs further improvement. Photocatalytic activity of TiO_2 in the visible region has been achieved in the literature by addition of nitrogen to anatase structure.

As the interaction between environment and materials occurs on the surface, efficiency of the catalyst directly depends on the surface area. Recently, fabrication of nanotubular TiO_2 films has been achieved by simple anodic oxidation method which have very large surface area.

In this study, nanotubular Ti-O-N ve Ti-O-C-N films were successfully fabricated. First, Ti-N films were coated on Ti via cathodic arc PVD technique. Thereafter, coated samples were anodically oxidized in ethylene glycol solution (% 0,3 wt. NH_4F , % 2 H_2O). Then, carbon was introduced in titanium oxynitride structure via annealing the ethylene glycol contaminated surfaces in vacuum. Sample surfaces were characterized by SEM, AES, XRD and Raman Spectroscopy. Furthermore, the absorption properties of the produced films were determined with UV-visible spectroscopy.

C addition into Ti-O-N structures enhanced the adsorption properties of produced films in the visible region from % 65-70 up to %85. Hence our approach presents an alternative way for improvement of TiO_2 catalyst in practical applications.

1. GİRİŞ

Enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtlarının sınırlı olması ve çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle insanoğlu alternatif enerji kaynakları aramaktadır. Çağımızın en büyük sorunu haline gelen enerji ihtiyacımızı karşılayabilmek için yöneldiğimiz alternatif enerji kaynaklarının aynı zamanda temiz ve yenilenebilir olması, geleceğimiz açısından büyük önem taşımaktadır. Enerji ihtiyacımızın yanısıra, gün geçtikçe artan isteklerimiz nedeniyle endüstri kuruluşlarının (kâğıt, boya, kozmetik, tekstil vs) sebep olduğu endüstriyel kirlilikler ve atmosferin her geçen gün biraz daha kirlenmesi nedeniyle karşı karşıya olduğumuz çevresel kirlilikler ile mücadele etmek ve canlı ortamının sürekli temiz tutulmasını sağlamak içinde çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir. Bu nedenle bitmek tükenmek bilmeyen enerjisi ile ihtiyacımızı karşılamaya hazır ve çevre dostu Güneş' in enerjisinden yararlanmak üzere çalışmalar gerçekleştirilmektedir.

Titanyum dioksit optik, elektrik ve fotokatalitik özelliklerinden dolayı güneş pilleri, kendi kendini temizleyebilen boyalar, buğu tutmayan camlar ve çevresel arıtma gibi uygulama alanlarına sahiptir. Son yıllarda ise fotokataliz uygulamalarında en etkin malzeme olması nedeniyle ilgi görmektedir. TiO_2 biyolojik ve kimyasal olarak inert, kararlı, ucuz ve toksik etki göstermemektedir. [1-3]

TiO_2 doğada brokit, anataz ve rutil olmak üzere üç fazda bulunmaktadır. En sık rastlanan fazları anataz ve rutildir. Yüksek sıcaklıklarda TiO_2 malzemesinin rutil fazı kararlıdır, ancak ince taneli (nano boyutta) doğal ve sentetik örneklerde anataz ve brokit fazı yaygındır. Rutil ve anataz fazı tetragonal yapıdayken brokit ortorombiktir. Kafes yapısındaki farklılıklar bu fazlarda farklı elektronik bant yapılarına neden olmaktadır. [4,5]

Titanyum dioksit UV ışık altında yüksek fotokatalitik özellik göstermektedir [6] ve yapılan çalışmalar sonucunda da fotokataliz uygulamaları için en uygun yarıiletkenin titanyum dioksit olduğu görülmüştür. TiO_2 'nin anataz fazı, rutil göre daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterirken bu iki fazın aksine brokit hiç fotokatalitik aktivite

göstermemektedir. Anatazın rutile göre daha fazla aktivite göstermesi farklı kristal yapılarının neden olduğu elektronik bant yapılarından kaynaklanmaktadır. Titanyum dioksit yüksek bant aralığı (anataz fazı için 3.2 eV, rutil fazı için 3 eV) nedeniyle güneş spektrumunun küçük bir kısmını (~%5) içeren UV bölgede yer almaktadır. Bu da titanyum dioksitin etkin olarak kullanımının önüne geçmektedir. Bu problem TiO₂ kafesi içerisine yapılan katkı ile tepki başlangıcını UV bölgeden görünür bölgeye (~%45) kaydırarak bu bölgede sağlanan yüksek absorplama ile çözümlenmektedir. Titanyum dioksite metal ve ametal olmak üzere iki türlü katkı yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda bu katkılar içerisinde azotun en etkili element olduğu belirtilmiştir. Azot katkısı sonucunda valans bandı üzerinde ek seviyeler oluştuğu ve bu ek seviyeler sebebiyle bant aralığının daraldığı gözlenmiştir. Azot katkılı TiO₂'nin sol-jel, sıçratma, iyon aşılama ve plazma destekli kimyasal buhar biriktirme gibi fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle hazırlanmasını ele alan pek çok yayın yapılmıştır. Bu çalışmada titanyum oksinitrür filminin üretiminde, laboratuvar grubumuzda çalışılan ve daha önce literatürde karşılaşılmayan bir yöntem kullanılmıştır. [7,8-11]

Titanyum dioksitin performansını arttırmanın bir yolu da yüzey alanının arttırılmasıdır. Artan yüzey alanı ile fotokataliz, güneş pili gibi uygulamalarda ciddi oranda verim artışı gözlenmiştir. Son yıllarda düzgün nanoyapılar elde edebilmek için kullanılan en basit ve en ucuz yöntem olan anodizasyon ile flor iyonu içeren organik ve inorganik esaslı farklı elektrolitler kullanılarak gözenekli yapıda titanyum dioksit üretilmektedir. Titanyum dioksitin nanogözenekli olarak üretilmesi ile istenilen yüzey alanı artışı sağlanabilmektedir. [12,13]

Bu çalışmada da nanogözenekli titanyum oksinitrür yapılarının üretilmesi ve üretilen filmlerin absorbanlarını daha da arttırmak amacıyla yapı içerisine karbon katkılanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile kolaylıkla üretilbildiği bilinen TiN kaplamaların, uygun elektrolitler içerisinde anot olarak davranırılması ile gerçekleştirilen anodik oksidasyonu sonucunda nanogözenekli Ti-O-N yapılar elde edilmiş [7] ve bu yapılara ısı işlem yardımı ile karbon katkısı yapılmıştır. Böylece hem gün ışığında yüksek absorplama özelliği gösterebilen hem de geniş yüzey alanına sahip nanogözenekli yapılar oluşturulmuştur. TiO₂ nanomalzemelerinin bu özellikleri ile mevcut uygulama

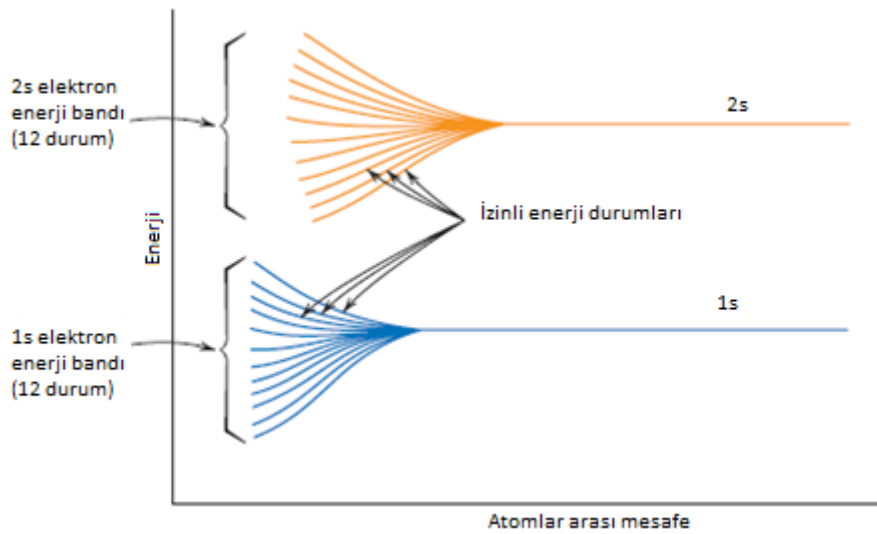
alanlarındaki performans artışının yanısıra kendilerine yeni uygulama alanları bulacak olmaları kaçınılmazdır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1. Yarıiletkenler ve Elektronik Özellikleri

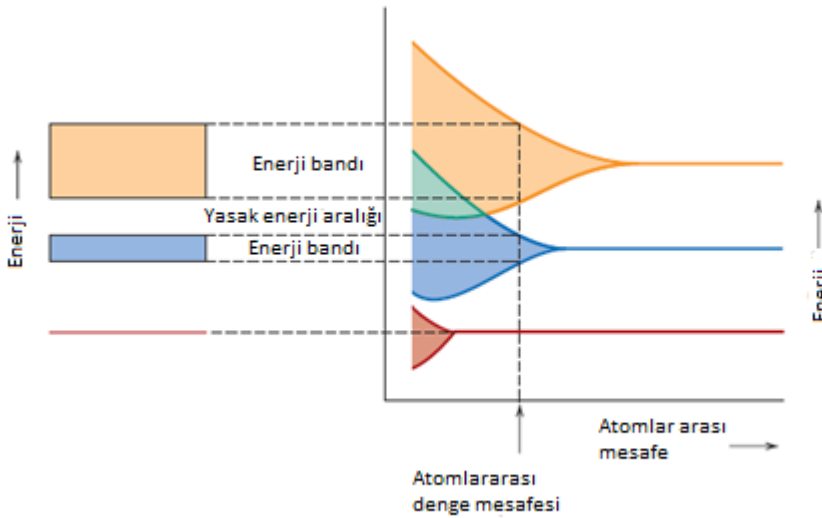
Bütün iletken ve yarı iletken, ve birçok yalıtkan malzemelerde elektriksel iletkenliğin büyüklüğü doğrudan ilettime katkıda bulunan elektronların sayısına bağlıdır. Ancak elektrik alan varlığında her atomun tüm elektronları ilettime katkıda bulunmaz. Bir malzemede elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan elektron sayısı elektron durumlarına ya da bu durumlara karşılık gelen enerji değerlerine ve aynı zamanda bu durumları işgal edebilen elektronların davranışına bağlıdır. [14]

Bir atom içerisinde elektronlar belirli enerji seviyelerinde bulunurlar ve atom içerisinde en düşük enerjili durumu doldurma eğilimindedirler. Ancak Pauli dışarılama ilkesi gereğince iki elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. Bir katının çok sayıda birbirinden ayrık atomun birleşmesi ile oluştuğu düşünülebilir. Bu atomların aralarındaki mesafe görece olarak fazla olduğunda tüm atomlar birbirlerinden bağımsız olarak izole bir elektron dizilişine sahiptir. Ancak atomlar birbirlerine yaklaşırken, komşu atomlarda aynı enerji seviyesinde bulunan elektronların enerji seviyeleri yarılmaktadır. [15]



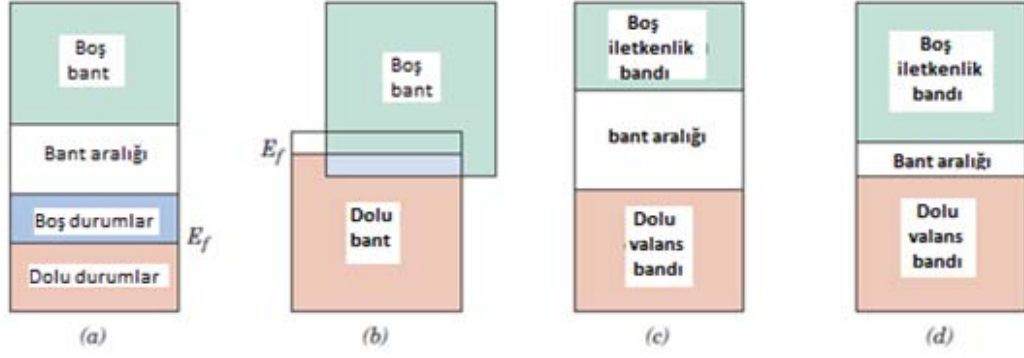
Şekil 2.1.1: Elektron düzeylerinin yarılması [15].

Bir katıyı gözönüne aldığımız zaman, elektron enerji düzeyleri artık enerji bantları olarak karşımıza çıkmaktadır. Bantların genişliği ve iki bant arasındaki uzaklık o katının atomları arasındaki uzaklığa bağlı olarak değişmektedir. Bant aralıklarının genişliği, bantların doluluk oranları katıların iletkenlik özelliklerini belirleyici faktörlerdendir. Atomların birbirlerinden uzaklıklarına bağlı olarak oluşan bu enerji bantları arasında, elektronların bulunamayacağı enerji durumları oluşur. İki enerji bandı arasında oluşan bu enerji aralığı yasak bant aralığı olarak tanımlanır. [15]



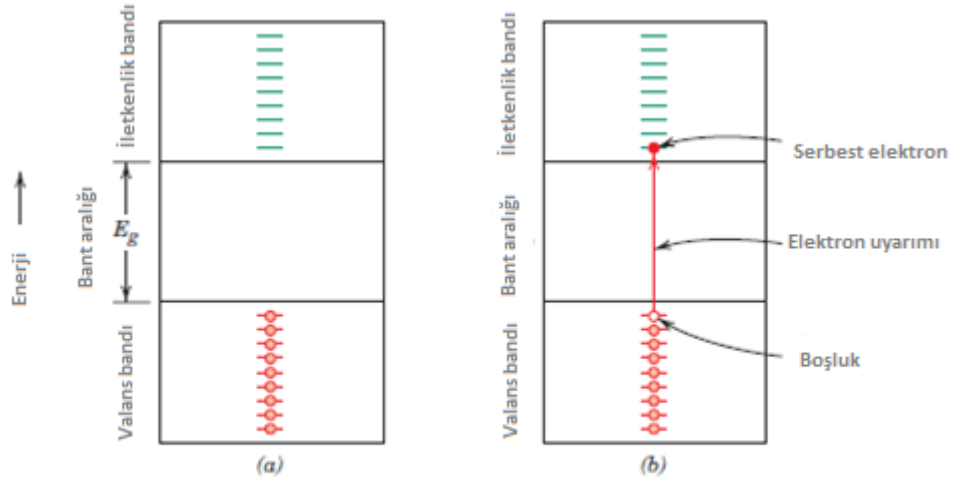
Şekil 2.1.2 : Denge konumundaki bant yapılarının gösterimi [15]

Malzemelerin elektriksel özellikleri de bu elektronik bant yapılarına bağlı olarak değişiklik gösterir. 0 K’de dört farklı bant yapısı mevcuttur. Birincisinde en dıştaki bant elektronlar tarafından tam olarak doldurulmamıştır. 0 K’de elektronlarla dolu en üst enerji seviyesi Fermi enerji seviyesi olarak adlandırılır. Bu bant yapısı metallerde görülmektedir. Yine metallerde görülen ikinci bant yapısı şu şekildedir; elektronlarla dolu bant ile boş olan diğer bant çakışmaktadır. Diğer iki bant yapısında birbirine benzerdir. Valans bandı olarak adlandırılan elektronlarla dolu olan bant ile elektron bulunmayan iletkenlik bandı arasında yasak enerji aralığı vardır. Bu iki bant yapısı arasındaki fark ise yasak bant aralığının büyüklüğüne bağlıdır. Yalıtkanlarda bu yasak enerji aralığı geniş iken yarıiletkenlerde dardır. [15]



Şekil 2.1.3: 0 K'de mümkün olan bant yapıları.(a) ve (b) metal (c) yalıtkan (d) yarıiletken [15]

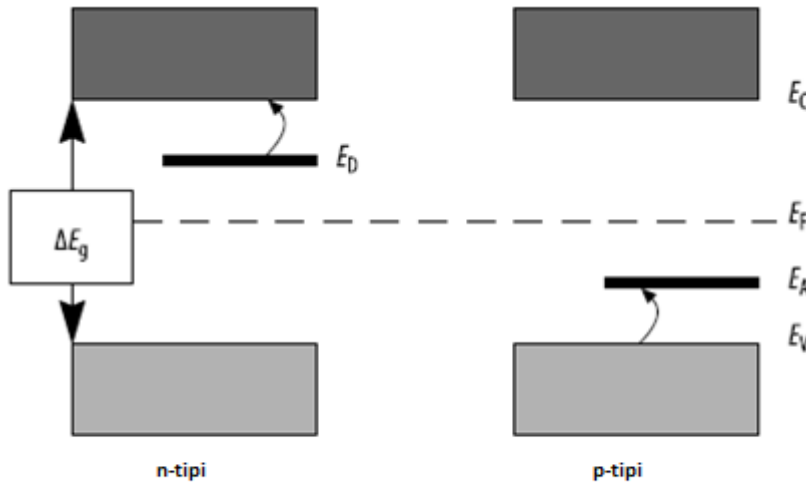
Mutlak sıfırda saf bir yarıiletkenin valans bandı tamamen dolu iken iletkenlik bandı boştur. Bu iki bant arasında elektronların işgal edemeyeceği yasak bant aralığı olarak adlandırılan enerji aralığı bulunmaktadır. Yarıiletkenlerde iletkenlik ısı, ışık gibi herhangi bir dış kaynak ile valans bandındaki elektronların uyarılarak iletkenlik bandına geçişi ile sağlanabilmektedir. İletkenlik bandına geçiş yapan elektron valans bandında boşluk bırakmaktadır. Yarıiletkenlerde elektronlarla beraber valans bandındaki boşluklarda iletme katkıda bulunmaktadırlar. [14,15]



Şekil 2.1.4 : Elektron boşluk çifti oluşumu [15]

Yarıiletkenlerin iletkenlikleri katkı atomları ile artırılabilir. Teknolojide kullanılan yarıiletkenlerin çoğu katkı yarıiletkenler olup bunlar katı içerisinde yabancı bir element atomlarının az miktarda katılması ile elde edilmektedirler. Katkı yarıiletkenler yapılan katkı atomunun cinsine göre n-tipi ve p-tipi olarak

ayrılmaktadır. Bu iki tip yarıiletkendeki çoğunluk yük taşıyıcıları farklıdır. n-tipi yarıiletkende çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar iken p-tipinde boşluklardır. Örneğin n-tipi yarıiletkenin mekanizmasına bakıldığında katkı atomunun valans elektron sayısının katkılanan atomun elektron sayısından fazla olduğu görülmektedir. Bu durumda katkı atomunun bir elektronu bağ yapamamışından serbest kalmaktadır. Katkı atomunun bu fazlalık serbest elektronları iletkenlik bandının hemen altında ek seviye oluşturmaktadır. TiO_2 'nin de bant yapısına bakıldığında n tipi bir yarıiletken olduğu görülmektedir. [15,16]

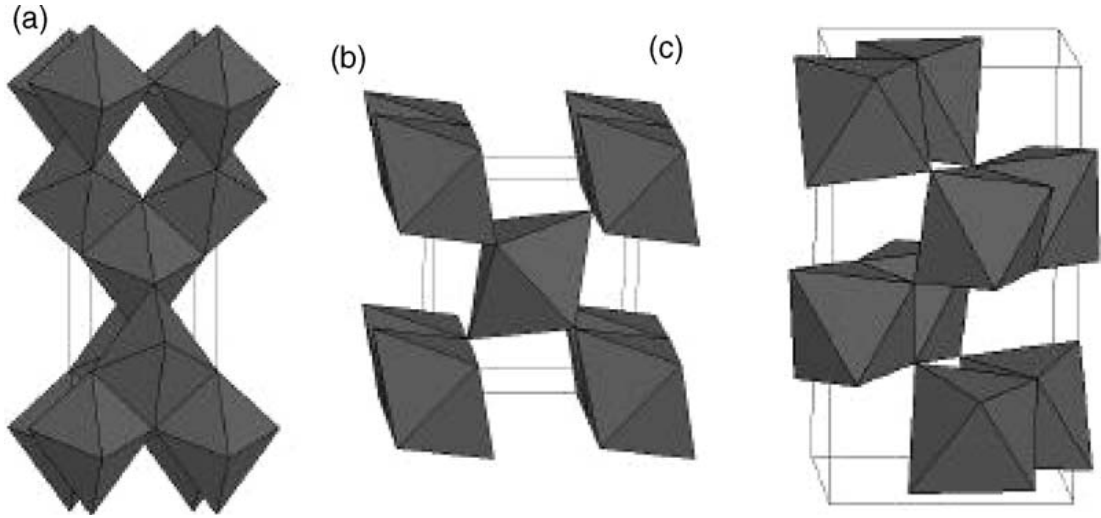


Şekil 2.1.5 : n-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin bant yapıları [25]

2.2. TiO_2 'nin Kristal Yapısı

TiO_2 anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç fazda bulunmaktadır. En sık rastlanan fazları anataz ve rutildir. Rutil ve anataz fazı tetragonal yapıdayken brokit ortorombiktir. TiO_2 'nin bu üç fazına ait birim hücre yapıları Şekil2.2.1 de gösterilmiştir. Anataz ve rutil yapıları, her bir Ti^{+4} iyonunun altı tane O^{2-} iyon oktahedronu ile çevrenmesiyle oluşmuş TiO_6 oktahedral zincirleri şeklinde tanımlanabilmektedir. Bu kristal yapılar her bir oktahedralin distorsiyonuna ve bu oktehadral zincirlerinin şekline bağlı olarak birbirlerinden farklı özellik sergilemektedirler. Anataz yapısında oktahedronlar, rutil yapısındakilere kıyasla önemli ölçüde distorsiyona uğramıştır. 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, anataz ve brokit arasında farklı elektronik bant yapılarına neden olmaktadır. [17]



Şekil 2.2.1 : Anataz (a), rutil (b) ve brokit(c) fazlarına ait kristal yapıları [17].

Yüksek sıcaklıklarda bulk TiO₂ malzemesinin rutil fazı karardır, ancak ince taneli (nano boyutta) doğal ve sentetik örneklerde anataz ve brokit fazı yaygındır. Isıtmanın beraberinde gelen irileşme ile anataz-brokit-rutil, brokit-anataz-rutil, anataz-rutil ve brokit-rutil dönüşümleri görülebilmektedir. Titanyum dioksit nanoparçacıklarının kristal yapısı hazırlama methoduna bağlıdır. Küçük nanopartiküller için anataz fazının daha kararlı olması ile beraber 973 K'den yüksek sıcaklıklarda rutile dönüştüğü gözlenmektedir. Anataz ve brokit yapısında hazırlanan nanoparçacıkların belirli bir partikül boyutuna ulaştıktan sonra rutile dönüştüğü gözlenmiştir. Rutil fazı bir kere oluştuğundan sonra anataza kıyasla çok daha hızlı bir şekilde büyümektedir. TiO₂'nin farklı fazlarının, partikül boyutuna bağlılığı ile ilgili çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Anataz 11 nm'den küçük partiküller için en kararlı faz iken, rutilin 35 nm'den büyük ve brokitin 11 ile 35 nm arasındaki partiküller için daha kararlı olduğundan bahsedilebilmektedir. [18,19]

2.3. TiO₂'nin Elektronik ve Fotokatalitik Özellikleri

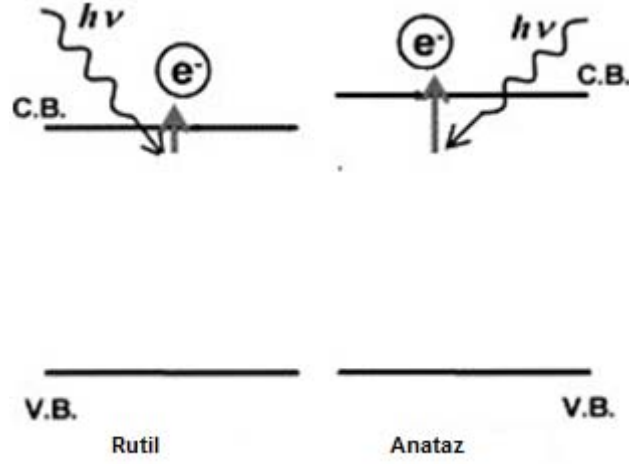
Farklı atomlar içeren yarıiletken bileşiklerde valans ve iletkenlik bantlarının oluşum prosesleri karmaşıktır ama ilgili prensipler aynıdır. Örneğin TiO₂'nin valans bandı oksijen 2p orbitalinden iletkenlik bandı ise Ti 3d orbitalinden oluşmaktadır. Geniş bant aralıklı yarıiletkenlerde, valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına

atlayamazlar. Ancak dışarıdan uygulanan bir enerji ile valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına uyarılabilmektedirler. Elektronların iletkenlik bandına geçişleri ile valans bandında boşluklar yaratılmaktadır. Uyarılmış haldeki yarıiletkenler kararsızdırlar ancak diğer yandan TiO_2 'nin uyarılmış durumda bile kararlı olduğu görülmektedir. Bu özelliği TiO_2 'yi mükemmel bir fotokatalist yapan nedenlerden biridir. Yarıiletkenlerin fotokatalitik reaksiyonlarda en büyük etkisi olduğu bilinen bant yapılarına ilişkin üç özellik ise şunlardır:

- 1) Bant aralığı enerjisi
- 2) İletkenlik bandının minimum noktasının enerjisi
- 3) Valans bandının maksimum noktasının enerjisi

Fotokatalitik reaksiyonlarda, bant aralığı enerjisi malzemenin uyarılması için etkili olan ışığın dalgaboyunu belirlerken, valans bandının maksimum noktası fotokatalistin oksitleme gücünü belirlemektedir. [20]

TiO_2 üç farklı kristal yapıya sahiptir; rutil, brokit ve anataz. Herbir fazı aynı kimyasal formüle sahiptir ancak kristal yapıları farklıdır. Bu nedenle de farklı elektronik özellik göstermektedirler. TiO_2 'nin yasak bant aralığı rutil fazı için 3 eV iken anataz için 3,2 eV'dir. TiO_2 bu yasak bant aralığına eşit ya da daha fazla enerjiye sahip foton soğurduğunda bir elektronu valans bandından iletkenlik bandına geçer. Bu enerji aralığı her iki faz içinde UV bölgeye tekabül etmektedir. Ancak rutil fazı görünür bölgeye daha yakın enerjide ışınları soğurur. Bu durumda rutilin fotokatalitik reaksiyonlar için daha uygun olduğu düşünülebilir. Ancak gerçekte anataz fazı daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Bunun nedeni elektronik bant yapılarındaki farklılığa dayanmaktadır. Her iki fazda valans bant konumları aynı olduğundan valans bandındaki boşluklar aynı oksitleme gücüne sahiptirler. Ancak iletkenlik bantlarının konumlarına bakıldığında her iki fazın iletkenlik bant enerjisinin standart hidrojen elektrodu ile kıyaslandığında düşük olduğu görülmektedir. Buna rağmen iletkenlik bant konumunun anataz fazında rutil fazına göre daha yüksek enerjide olması nedeniyle, anataz fazının iletkenlik bandında bulunan elektronlar daha yüksek redüksiyon gücüne sahiptirler. Bu nedenle TiO_2 'nin anataz fazı, rutile göre daha iyi bir fotokatalisttir. [20]



Şekil 2.3.1 : Anataz ve rutil fazlarına ait elektronik bant yapıları.

Fotokatalitik reaksiyonlar üzerinde önemli etkisi bulunan elektron boşluk çiftlerinin yeniden birleşme süreleri çok kısadır. Ancak TiO_2 fotokatalistinde bu süre daha uzundur. Yine rutil fazında elektron ve boşluklar için yeniden birleşme zamanının kısa olması fotokatalitik aktiviteyi negatif olarak etkilemektedir. Bu olay rutil fazının doğrudan geçişli bant yapısına sahip iken anataz fazının dolaylı geçişli bant aralığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. [21]

2.4. TiO_2 ' nin Uygulama Alanları

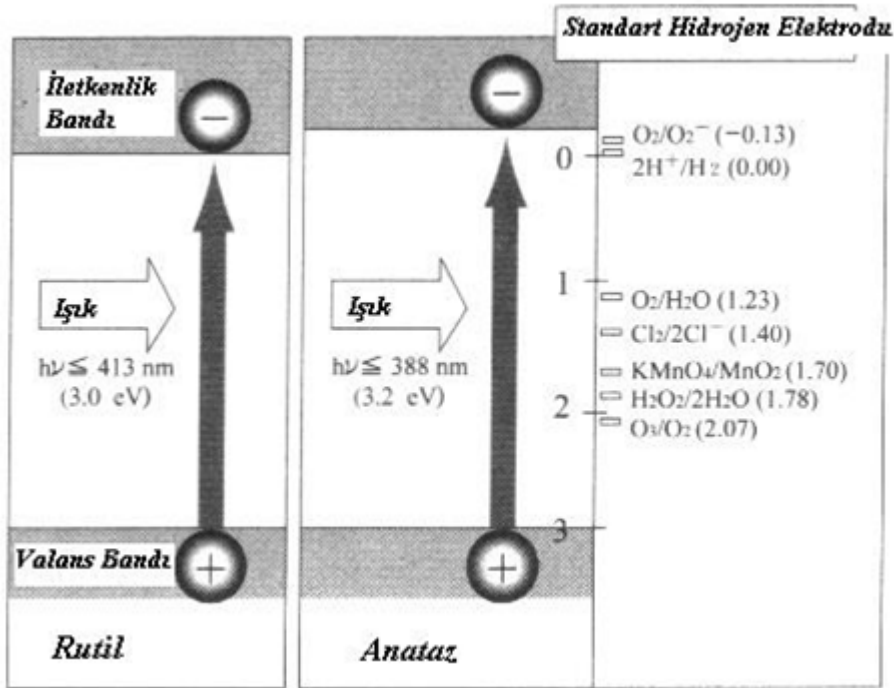
2.4.1. Fotokataliz

Fotokataliz, fotoreaksiyonun bir katalist varlığında hızlandırılması olarak tanımlanabilir. Fotokatalitik reaksiyonlar bir ışık kaynağından gelen fotonların enerjisini soğurarak gerçekleştirilirler. 1972 yılında Fujishima ve Honda suyun, TiO_2 üzerinde fotokatalitik parçalanması sonucunda oksijen ve hidrojene ayrıştığını gözlemlemişlerdir. [7] Bunun üzerine 1977'de Frank ve Bard'ın, su içerisindeki siyanürü parçalamak için TiO_2 tozlarını kullanmaları ile beraber TiO_2 ' nin çevresel arıtmada kullanılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Ancak TiO_2 tozlarının daha sonra su içerisinde ayrıştırılması zor olduğundan TiO_2 ' nin ince film olarak hazırlanması gerektiği düşünülmüştür. Ve bu konudaki ilk çalışma Matthews tarafından gerçekleştirilmiştir. [26,27]

Daha öncede belirtildiği gibi TiO_2 yarıiletkeni, yasak bant aralığı enerjisine eşit ya da daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar ve valans bandında pozitif yüklü bir boşluk bırakır. Valans bandında oluşan bu

boşluklar fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini (OH^\cdot) oluşturur. Oluşan bu hidroksil radikalleri yüksek oksitleme gücüne sahiptir ve birçok organik malzemeyi oksitleyerek su ve karbondioksite dönüştürebilir. İletkenlik bandındaki elektronlar ise O_2 'yi süper oksit anyonuna ya da hidrojen peroksit'e dönüştürürler. Bu nedenle iletkenlik bant minimumu elektronların redüksiyon gücünü belirlerken, valans bant maksimumu da boşlukların oksitleme gücünü belirlemektedir. [28]

Anataz ve rutilin elektronik bant yapılarının gösterildiği aşağıdaki şekilde, enerji diyagramına bakıldığında, her ikisinde valans bant enerjilerinin aynı konumda ve düşük bir seviyede olduğu görülmektedir. Bu durum, hem anatazın hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşlukların yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu anlamına gelmektedir. Anatazın iletkenlik bandı enerjisi ise enerji diyagramında daha yüksektir ve bu da anatazın rutile göre daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. [27]



Şekil 2.4.1 : TiO₂'nin enerji diyagramı ve redoks potansiyelleri [22].

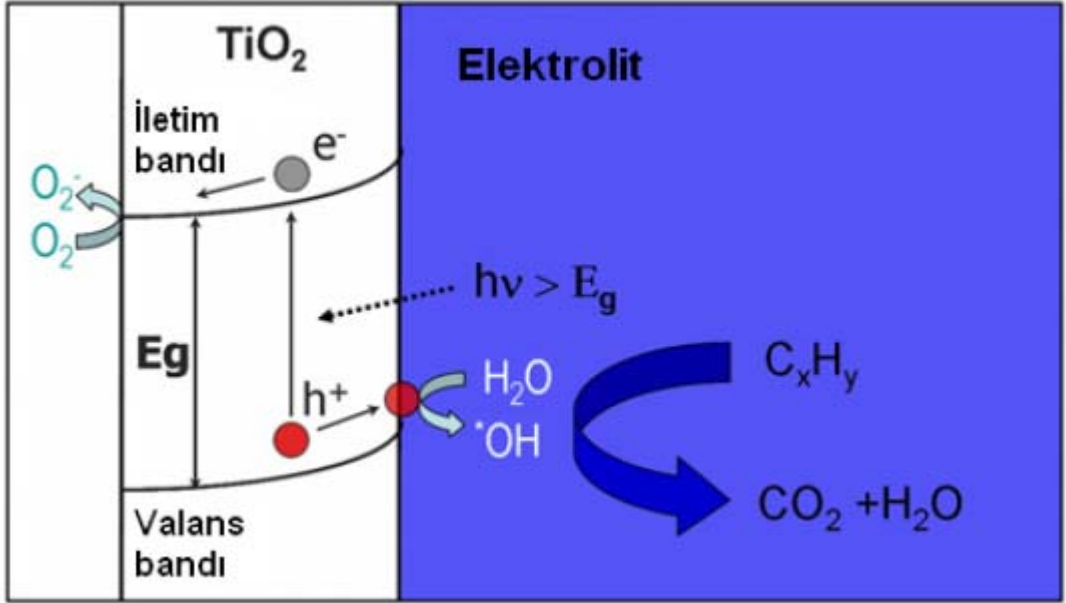
Fotokatalitik reaksiyonlar TiO₂ fotokatalistin yüzeyinde gerçekleşir. Yukarıda anlatıldığı üzere TiO₂ dışarıdan bir enerji ile uyarıldığında reaksiyon başlar ve iki tür taşıyıcı oluşur.



Sulu çözeltilerde, katalistin yüzeyine adsorbe olan su molekülleri valans bandındaki boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksil radikalleri oluşur. [23]



İletim bandındaki elektronlar ise moleküler oksijeni redükleyerek süper oksit anyonunu ya da hidrojen peroksite indirir.



Şekil 2.4.2 : Fotokatalitik reaksiyon [23]

Bu zincir reaksiyonlar devam eder ve kısa bir süre içerisinde organik bileşikleri tamamen parçalayarak karbondioksit ve suya dönüştürürler. Bu özelliğiyle TiO_2 bir çok uygulama alanına sahiptir. TiO_2 'nin fotokatalitik özelliğine dayalı bazı uygulama alanları aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 2.4.1).

Çizelge 2.4.1: TiO₂ fotokatalistlerinin uygulama alanlarından bazıları [28].

Özellik	Kategori	Uygulama alanları
Kendi kendini temizleyebilme	Bina uygulamaları	Fayanslar, banyo ve mutfak ürünleri, iç döşemeler, plastik yüzeyler, alüminyum cephe giydirme, pencere panjurları, boyalar
	İç ve dış aydınlatma sistemleri	Yarı saydam lamba örtüleri, florasen ve yol aydınlatma lambalarının kaplanması
	Yol malzemeleri	Tünel duvarları, trafik işaretleri ve reflektörler
	Diğer uygulamalar	Çadır malzemesi, arabalar için spreylendirme
Hava temizleme	İç mekan hava temizleyicileri	Oda içi temizleyiciler, klimalar, fabrika içi temizleme sistemleri
	Açık hava temizleyicileri	Karayolu malzemeleri, tünel duvarları, bina duvarları
Su arıtma	İçme suyu	Akarsu, yeraltı suları, göl ve depo suları
	Diğer uygulamalar	Endüstriyel atık ve tarımsal atık suları, kaplıca suları, havuz suyu, balık havuzları
Sterilizasyon	Hastane	Ameliyathanelerin duvar, tavan ve zeminleri için fayans ve kaplamalar, hastane giysisi ve üniformaları
	Diğer uygulamalar	Dinlenme odaları, banyo ve tuvaletler

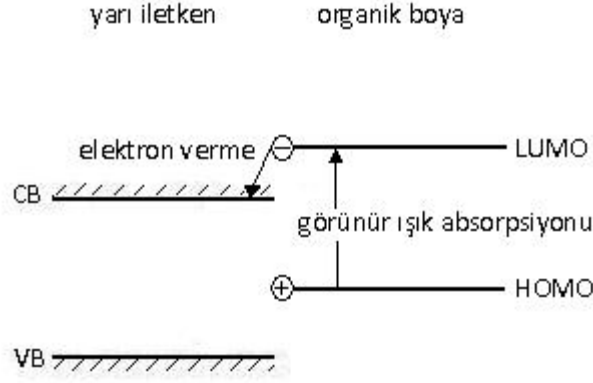
2.4.2. Güneş pili

Güneş pilleri, yarıiletken bir malzemenin, güneş ışığı ile aydınlatıldığı zaman elektrik üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Güneş pillerinin tarihi 1839 yılında Edmond Becquerel'in bir sıvı içerisine daldırılmış iki pirinç plakanın güneş ışınları ile aydınlatıldığında akım ürettiğini keşfine kadar uzanmaktadır. Güneş pillerinin

üretimi pahalı ve aşırı enerji gerektiren işlemlerdir. Bu nedenle geleneksel güneş pillerine alternatif, düşük maliyetli sistemler araştırılmıştır. Bir fotoelektrot, redoks elektroliti ve karşıt elektrot içeren fotoelektrokimyasal güneş pilleri üzerine bir çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu hücrelerde bir çok yarıiletken malzeme (tek ve poli kristal n ve p tipi Si, GaAS, InP ve CdS) fotoelektrot olarak kullanılmıştır. Bu malzemelerin uygun redoks elektrolitleri kullanıldığında, güneş enerjisini %10 dan fazla verimle elektrik enerjisine dönüştürdükleri görülmüştür. Ancak bu yarıiletken malzemelerin, elektrolit içerisinde radyasyona maruz kaldıkları süre içerisinde kararlı olmadıkları ve fotokorozyona uğradıkları gözlenmiştir. [29]

Geniş bant aralıklı metal oksitlerin, çözelti içerisinde güneş ışığı ile aydınlatılmaları sırasında kararlı oldukları bilinmektedir. Ancak bu yarıiletkenler geniş bant aralıkları dolayısıyla görünür ışığı absorblayamazlar. Güneş spektrumunun küçük bir kısmını oluşturan UV ışığa duyarlıdırlar. Bu nedenle TiO_2 , ZnO ve SnO_2 gibi yarıiletkenler, uygun boyar maddelerle hassaslaştırılırlar. Bu prensibe dayalı güneş pilleri Gratzel ve arkadaşları tarafından geliştirilen boyar maddeli güneş pilleridir. Bu tip güneş pilleri TiO_2 'nin gelecek vaat eden en gözde uygulama alanlarından biridir. [29,30]

Boyar maddeli güneş pillerinde TiO_2 elektrotlar uygun organik boyar maddelerle (çoğunlukla Ru-kompleksleri) hassaslaştırılabilir. Şekil 2.4.3'de şematik olarak DSSC'nin fotoaktif parçasının temel çalışma prensibini gösterir. Boyar maddelerin HOMO-LUMO enerji farkı, görünür ışık absorpsiyonunu sağlamak için yeterince küçük olmalıdır. Görünür bölgede aydınlanmayla boya, fotonları absorplar ve HOMO'dan LUMO'ya elektron geçişi ile sağlanır. TiO_2 yüzeyine bağlanan bu organik boyar maddeler elektronları boş olan en düşük enerjili moleküler orbitalden (LUMO), TiO_2 'nin iletim bandına enjekte ederler. TiO_2 'ye elektron enjekte ederek yükseltgenen boyar madde, redoks reaksiyonu ile indirgenerek yüzey üzerinde yeniden aktif durumuna dönebilir. [31]



Şekil 2.4.3 : Boyar maddeli güneş pillerinin çalışma prensibi [31].

Boyar maddeli güneş pillerinin performansını artırmak için yarıiletken nanogözenekli olarak üretilir. Geniş yüzey alanına sahip yarıiletken malzeme daha fazla boya absorplayarak hassaslaşır ve verimi büyük ölçüde artırır. Nanotüp tabakaları, ticari Ru-boyalı kullanarak başarılı biçimde hassaslaştırılmış ve çeşitli güneş pili prototipleri keşfedilmiştir. Boyar maddeli güneş pilleri için optimum nanotüp uzunluğunun 20 – 30 μm olduğu belirtilmiştir. [32, 33]

2.4.3. Ayarlanabilir süper ıslanma

Titanyumun bir çok uygulaması için yüzey topografyası ve ıslanabilirlik davranışı üzerindeki değişiklikler büyük bir öneme sahiptir. TiO_2 yapılarının ve nanopartiküllerinin yüzey ıslanabilirlik özelliklerinin, UV ışık ya da organik tekkatmanlar gibi çeşitli yaklaşımlar kullanılarak kontrol edilebildiği üzerine bazı çalışmalar gerçekleştirilmiştir[23,34].

TiO_2 nanotüp yapılar genellikle süper hidrofilik davranış sergilemektedir, yani su tüm yüzeye ve tüp içlerine yayılmaktadır. TiO_2 tüp yüzeyleri oktadesilsilan veya oktadesilfosfonik gibi asit molekülleri ile bağlanarak, yüzey özelliklerinin değiştirilmesi sağlanabilir. Aslında 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_2 tabakası ise organik modifikasyonla $107 \pm 2^\circ$ temas açısına sahip olabilmektedir [23].

SAM kaplı nanotüp yüzeylerinin ıslanabilirlik davranışı, UV ışık kullanılarak değiştirilebilir. Silan-SAM için yaklaşık 12 dakika fosfonik asit için yaklaşık 5 dakika sonra, nanotüp yüzeyi süper-hidrofobikten ($\sim 165^\circ$) tamamen süper hidrofiliğe

($\sim 0^0$) dönüşebilir. Aslında, temas açısı UV ışığın uygulanma süresine bağlı olarak istenilen değere ayarlanabilir[23].

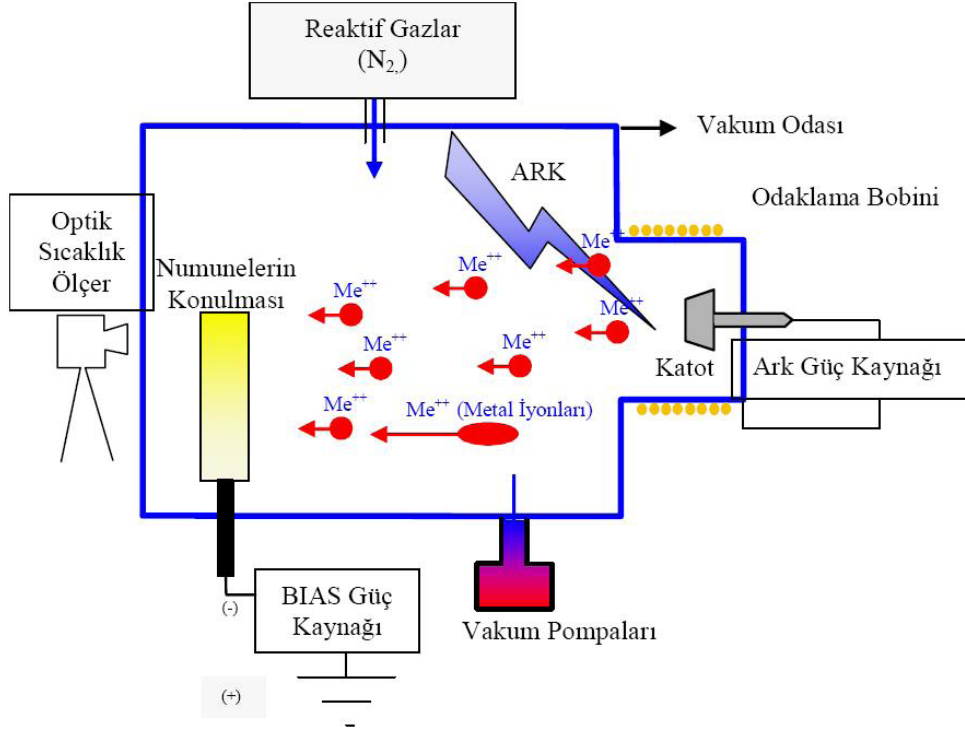
2.5. Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemi vakum ortamında katı ya da sıvı halde bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak plazma atomlar ya da moleküller halinde altlık malzemesi üzerine biriktirilmesi işlemidir. Faraday'ın 1850 yılında metalleri vakum altında buharlaştırarak ürettiği kaplamalar, FBB yönteminin ilk uygulaması olarak kabul edilir. Bu yöntemde kaplanan altlık malzemesi olarak çeşitli boyularda farklı malzemeler kullanılabilir. FBB yöntemiyle elementler ya da alaşımlar hatta reaktif biriktirme prosesleriyle bileşikler dahi kaplanabilir. Reaktif biriktirme prosesinde buharlaştırılan malzeme gaz atmosferinde çeşitli gazlarla reaksiyona girerek altlık malzemesi üzerinde biriktirilir. Altlık malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanan FBB kaplama yöntemi “Buharlaştırma” ve “Sıçratma” olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Buharlaştırma yönteminde, belli bir sıcaklığa ısıtılan hedef malzemedan buharlaştırılan atomlar, kaplanacak altlık malzemesi üzerine biriktirilir. Sıçratma yönteminde ise hedef malzeme yüzeyi, genellikle plazma veya iyon tabancası aracılığı ile hızlandırılmış yüksek enerjili gaz iyonlarıyla bombardıman edilerek, atomlar yüzeyden sıçratılıp altlık malzemesi üzerine biriktirilir [35,36].

Bu çalışmada ise aşınmaya dayanıklı ve yüksek sertlikte nitrür, karbür, karbonitrür vb. kaplamaların üretilebildiği bilinen katodik ark FBB yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle elde edilen kaplamalarda yüksek oranda yapışma ve daha yoğun film yapısı elde edilebilmektedir. İyonların ortalama kinetik enerjilerinin yüksek olması (20-100 eV) nedeniyle yüksek iyonizasyon ve biriktirme hızlarında kaplama yapılabilir. En önemli avantajlarından biri ise kaplama öncesinde, yüzey temizleme işleminin ek iyon ihtiyacı duyulmadan, katot iyonları ile yapılabilmesidir [37].

Katodik ark FBB yönteminde, vakum odası içerisinde buharlaştırılacak olan malzeme katot, kaplanacak olan altlık malzeme ise anot olarak yerleştirilir (Şekil 2.5.1). Uygulanan yüksek akım ve düşük voltaj ile katot üzerinde ark meydana getirilir. Bu işlem sırasında katodun ve gazların iyonizasyon potansiyeline yakın olması amacıyla düşük voltaj (10-40 V) ve yüksek akım (30-300 A) uygulanır. Katot yüzeyinde arkın meydana geldiği noktalarda, sıcaklık çok yüksek (yaklaşık 2500°C)

değerlere ulaşır ve katodun bu noktaları hemen buharlaştırır. Ark, katot yüzeyinde sürekli yer değiştirirerek katodun homojen olarak buharlaşmasını sağlar. Buharlaşan metal atomları katodun önündeki yüksek elektron akışı sayesinde aynı anda iyonize olur. Altlık malzemeye uygulanan bias voltajı ile iyonize olan metal atomları hızlanarak altlık üzerinde biriktirilir [38,39].



Şekil 2.5.1: Katodik Ark FBB Sisteminin Şematik Görünümü [38].

2.6. Anodik Oksidasyon Yöntemi

Titanyum dioksit filmleri fotokatalitik etki, biyouyumluluk, yüksek özdirenç ve dielektrik sabiti, yüksek kırılma oranı, optik saydamlık gibi üstün optik özellikleri sayesinde birçok uygulama alanına sahiptir. Bu nedenle TiO_2 filmlerinin sentezinde bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler anodizasyon, aktif – reaktif buharlaştırma, reaktif doğru akım manyetron sıçratma, vurumlu lazer reaktif buharlaştırma, iyon demeti sıçratma yöntemi, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (CVD), spreyliz atomsal tabaka biriktirme, metal – organik buhar biriktirme, sol – jel tekniği, termal buharlaştırma ve termal oksidasyon olarak sıralanabilir [40,41].

Anodik oksidasyon yöntemi ise düzenli nanoyapılar elde etmek için en basit ve en ucuz yöntemdir ve doğru koşullar altında son derece düzgün yapıda gözenekli

sistemler elde edilebilmektedir. Aluminyum metali için anodizasyon yöntemi kullanılarak asidik elektrolitlerle gözenekli, nötr elektrolitlerle ise yoğun oksit tabakalarının elde edilebileceği uzun zamandır bilinmektedir. Alüminyum metalinin anodizasyonu ile elde edilen düzenli alümin yapıları, fotonik kristal olarak yada diğer metallerin biriktirilmesi için şablon olarak kullanılması amacıyla önerilmektedir. Son zamanlarda ise Ti, Zr, Nb, W, Ta, Hf gibi diğer bazı metallerle de uygun elektrokimyasal işlemler altında düzgün gözenekli yapıların elde edilebileceği bulunmuştur [23].

2.6.1. Titanyumun anodizasyonu

Titanyumun anodizasyonu ile son derece düzgün, yüksek yüzey alanına sahip TiO_2 nanotüp dizilerinin, herhangi bir yapısal bozulma olmadan elde edilmesi mümkündür. Titanyum ve bahsi geçen diğer metallerin üzerinde sulu çözeltilerle yapılan anodizasyon işlemi sonucu yoğun oksit tabakalarının geliştirilebileceği 50 yılı aşkın süredir bilinmektedir. 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 yapılar elde edilebilmektedir [42].

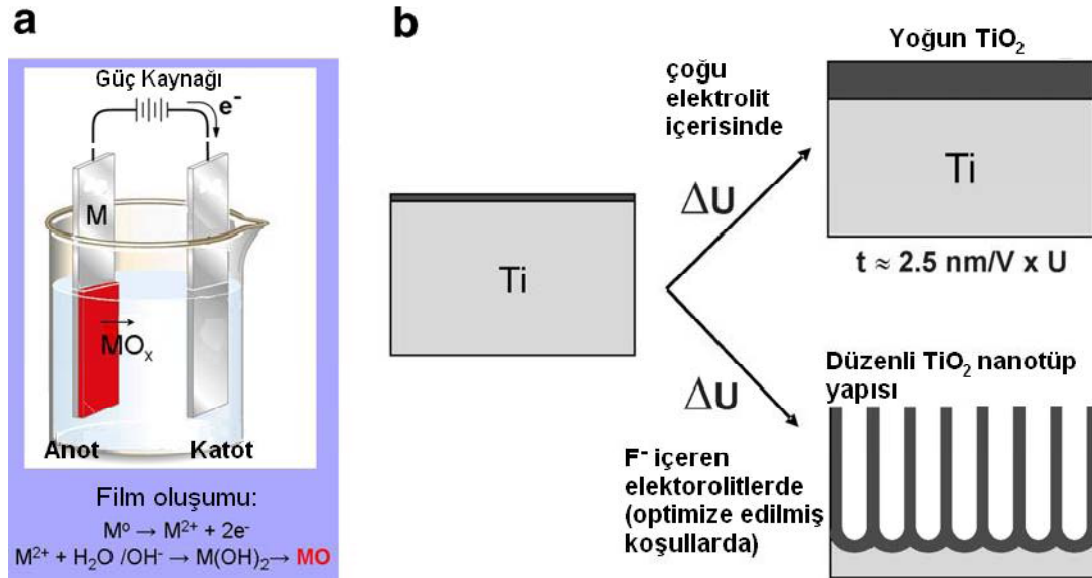
TiO_2 nanotüp yapıları, yük transfer hızı ve yük taşıyıcı ömürleri dolayısıyla boyar maddeli güneş pilleri, fotokataliz uygulamaları, hidrojen sensörleri gibi mevcut uygulama alanlarında önemli derecede performans artışı sağlamaktadır. TiO_2 nanotüp yapılarının özellikleri, tüp uzunluğu, duvar kalınlığı ve pürüzlülüğü, por çapları ve porların aralıkları gibi kendi özel mimarisine büyük ölçüde bağlıdır. Bu nanotüp dizilerinin geometrik özellikleri, anodizasyon potansiyeli, elektrolit, anodizasyon süresi ve anodizasyon sıcaklığı gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Aynı özellikteki tüp dizilerinin, farklı elektrolitlerde anodizasyon parametrelerinin kontrolü ile üretilebilmesi mümkündür [42,43].

1999 yılında Zwilling ve arkadaşları, flor iyonu içeren asidik elektrolitler içerisinde titanyumun anodizasyonu ile poroz TiO_2 yapıları elde etmişlerdir. TiO_2 nanoporoz yapısının oluşturulmasından sonra 2001 yılında, Gong ve arkadaşları, titanyumun seyreltik HF elektroliti içerisinde anodizasyonu ile yüksek yoğunluklu TiO_2 nanotüp dizileri elde etmişlerdir. Bu ilk nesil nanotüp senteziyle yaklaşık 500 nm uzunluğunda tüpler oluşturulmuştur. Daha sonra yapılan ikinci nesil nanotüp uzunlukları, elektrolit pH'nın kontrolü ile anodizasyon sırasında TiO_2 'nin kimyasal

çözünmesi azaltılarak 7 mm'ye çıkarılmıştır. Elektrolit olarak kullanılan çözeltinin pH'ı yüksek ama asidik olmalıdır. Daha sonraki çalışmalarda susuz formamid, dimetilsülfoksit, etilen glikol ve dietilen glikol gibi organik elektrolitlerin kullanılması ile 1000 mm'lik tüp uzunlukları elde edilebilmiştir. Literatürde anodizasyon parametrelerinin, oluşan oksit tabakasının kristal yapı özelliklerini etkilediği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda düşük gerilim (20 V altı) için oluşan oksit tabakasının amorf yapıda olduğu, kristalleşmenin yüksek gerilim değerlerinde gerçekleştiği görülmüştür. Yine anodizasyon koşullarına bağlı olarak titanyum dioksit kristal yapısının anataz, rutil ya da anataz ve rutil fazlarının her ikisinin arada olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmektedir [42].

2.6.1.1. Nanotüplerin oluşum mekanizması

Anodizasyon metal yüzeyinde koruyucu ya da dekoratif oksit filmi oluşturan elektrolitik bir prosestir. Anodizasyon, genel olarak dünya atmosferine maruz kalan metal yüzeyinde oluşturulan oksit tabakasının hem kalınlığını hem de yoğunluğunu artırır. Bu prosesin gerçekleştirilebilmesi için gerekli anodizasyon hücresi şekilde görülmektedir. Anodizasyon yapılacak iletken parça, elektrolit içerisine yerleştirilir. Ve de dc güç kaynağının pozitif ucuna bağlanarak anot olarak davrandırılır. Katot olarak ise genellikle platin plaka ya da çubukları kullanılır [23,42].

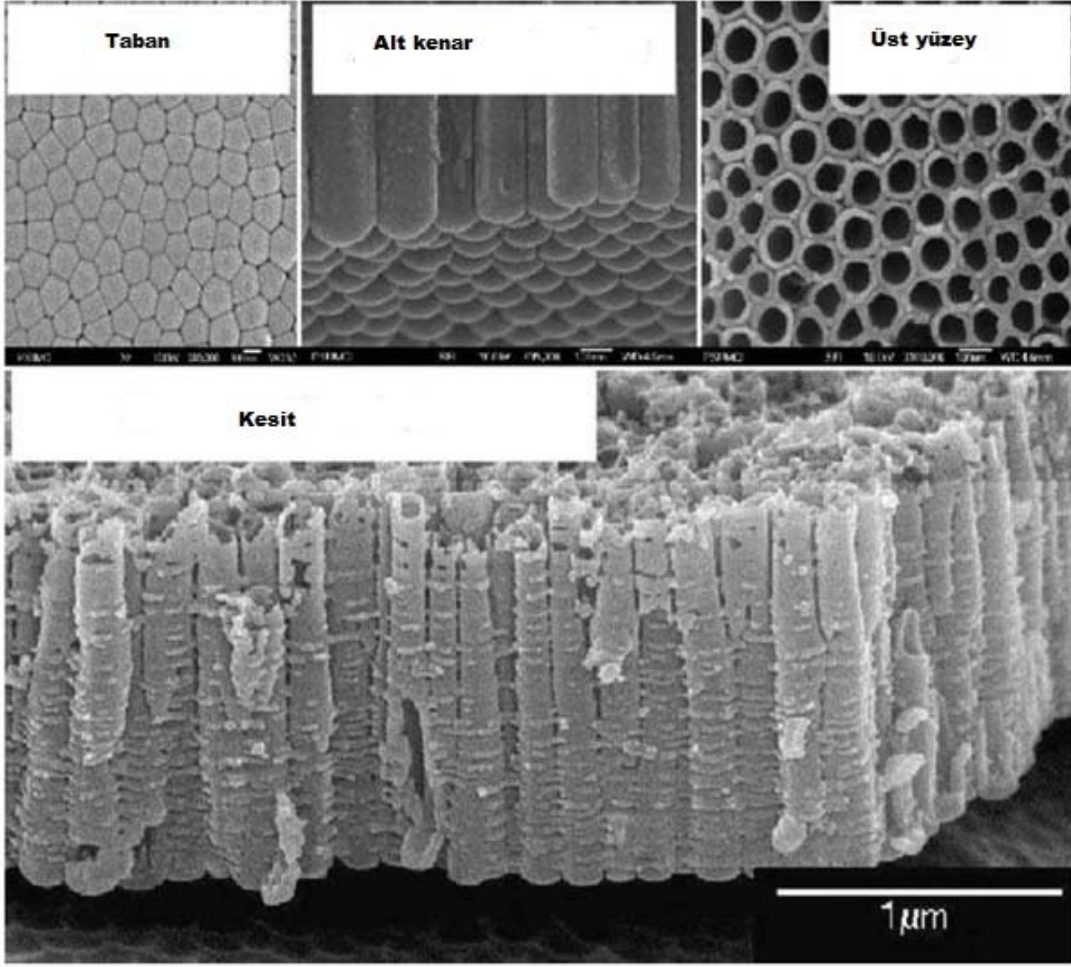


Şekil 2.6.1: (a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi, (b) Anodizasyon koşullarına bağlı olarak elde edilen oksit tabakası [23].

Kompakt bir oksidin metal yüzeyinde anodik olarak büyütülmesi ve tüp oluşumu en basit yaklaşımla, anodik oksit oluşumu ile oksidin kimyasal çözünmesi arasındaki rekabet olarak açıklanabilir. [23] Şekil 2.6.1’de gösterildiği üzere florür iyonu içermeyen elektrolit içerisinde anodize edilen bir metal yüzeyinde yoğun oksit tabakası meydana gelmektedir. Bu proses süresince metal, O^{2-} veya OH^- iyonları ile etkileşime girer ve bunun sonucunda metal yüzeyinde oksit filmi büyür. Flor içeren elektrolitler içerisinde ise oluşan metal oksit ile reaksiyona giren flor iyonları sonucunda TiF_6^{2-} kompleksleri oluşur. Oluşan bu kompleksler, küçük iyon yarıçapları sayesinde büyüyen TiO_2 kafeslerine girerek uygulanan alanla beraber oksit içerisinde taşınırlar ve oksit tabakasının çözünmesine neden olurlar. Başlangıçta metal yüzeyinde oluşan pasif bir oksit filmi metalin hızlıca çözünmesine engel olur. Oluşan metal oksit tabakası elektrolit içerisinde çözündüğünden, oksit tabakasının oluşum hızının çözünme hızından büyük olduğu elektrolitler kullanılmalıdır [23,42].



Titanyumun anodizasyonu yolu ile TiO_2 nanotüp yapılarını ilk olarak 2001 yılında üretilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda, nanotüp morfolojisi, uzunluğu, por boyutları ve duvar kalınlıkları gibi parametrelerin kontrolü üzerine yoğunlaşmıştır. Titanyumun anodizasyonu yolu ile elde edilen TiO_2 nanotüplerinin yapılarının morfolojileri şekil 2.6.2’de gösterilmiştir. Dikey duran bu tüpler sıkı bir şekilde taban malzemeye bağlıdır. Tüplerin üstleri açık, tabanları ise bariyer metal oksit tabakası ile kapalıdır. Genellikle nanotüplerin duvar kalınlıkları 5 ile 30 nm, por boyutları 20 ile 350 nm ve uzunlukları 0,2 ile 1000 nm aralıklarında elde edilebilmektedir [42].



Şekil 2.6.2: Ti'nin anodizasyonu ile oluşan yapının morfolojisi [42].

2.6.1.2. Etilen glikol elektrolit

Titanyumun %1-4 konsantrasyonlarında H_2O ve ağırlıkça % 0,1-0,5 NH_4F içeren etilen glikol çözeltisi içerisinde 20-65 volt aralığında uygulanan anodizasyon voltajlarında anodize edilmesi ile TiO_2 nanotüp dizinleri hazırlanmışlardır. Titanyumun 17 saat 60 voltta yeni hazırlanmış ve de daha önce aynı koşullar altında kullanılmış iki tip çözelti içerisinde anodizasyonu sonucunda oluşan nanotüp uzunluklarının NH_4F ve su konsantrasyonlarına bağlılığı tablo 2.6.1'de verilmiştir[42].

Çizelge 2.6.1: Nanotüp uzunluklarının H₂O ve NH₄F konsantrasyonlarına bağlılığı [42].

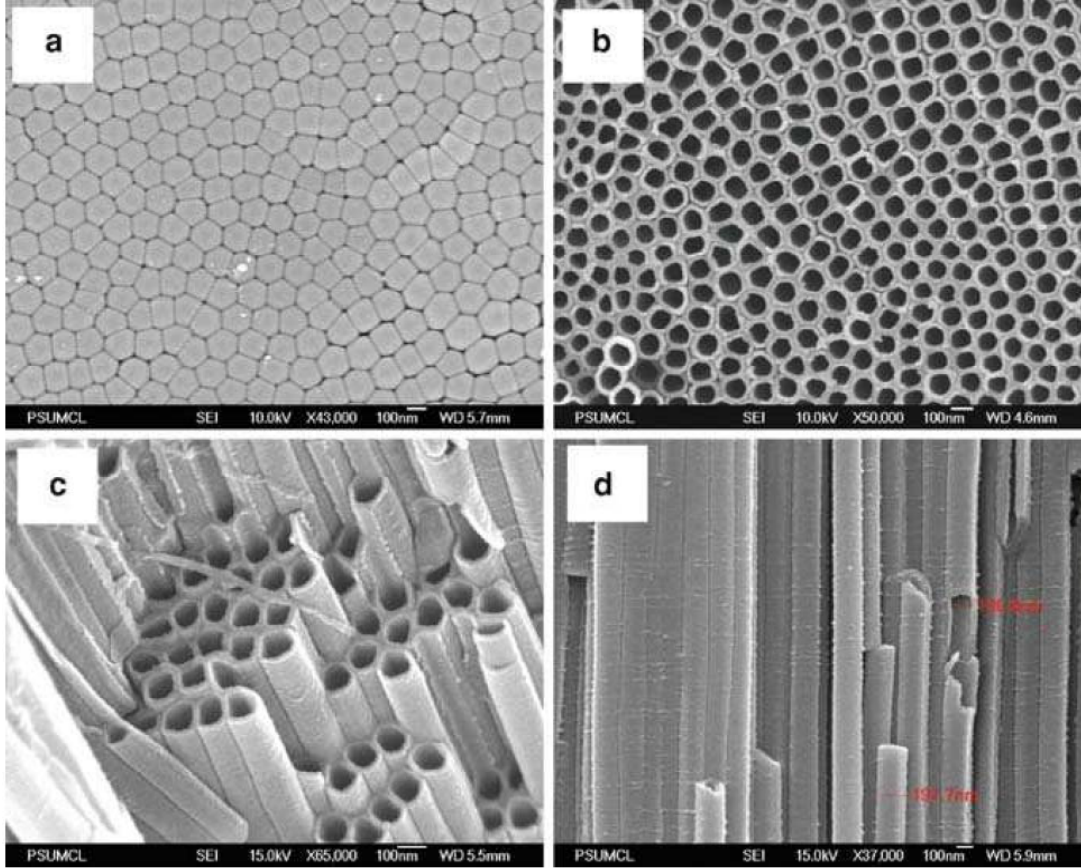
		ağ. % 0,1 NH ₄ F	ağ. % 0,3 NH ₄ F	ağ. % 0,5 NH ₄ F
% 1	Yeni	54 70	67	47
H ₂ O	Eski	70	156	115
% 2	Yeni	85 70	165	10
H ₂ O	Eski	70	220	45
% 3	Yeni	-	136	8
H ₂ O	Eski	-	100	66

Tüp uzunluklarının NH₄F konsantrasyonu ile arttığı ancak bu artışın % 0,3' lük çözülden sonra azaldığı gözlenmiştir. % 0,3 NH₄F konsantrasyonunda ise % 2 H₂O içeren yeni hazırlanmış çözeltinin en uzun tüp boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar ışığında hazırlanan ağırlıkça % 0,3 NH₄F ve %2 H₂O içeren etilen glikol çözeltisi içerisinde, titanyumun 17 saat anodize edilmesi ile elde edilen nanotüp boyutlarının anodizasyon voltajına bağlılığı araştırılmıştır (Tablo 2.6.2). Artan anodizasyon voltajı ile tüplerin uzunluk (60 volta kadar), iç ve dış çap boyutlarının arttığı gözlenmiştir [42].

Çizelge 2.6.2: Nanotüp boyutlarının anodizasyon voltajına bağlılığı[42].

Voltaj	İç çap (nm)	Dış çap (nm)	Uzunluk (µm)
2	45	65	5
40	70	115	30
50	90	140	45
60	105	155	165
65	135	185	105

60 ve 65 V voltaj değerleri ile anodize edilen nanotüp yapılarına ait SEM görüntüleri aşağıdaki şekilde görülmektedir. Titanyum örneklerin ağırlıkça % 0,3 NH₄F ve % 2 H₂O içeren etilen glikol elektroliti içerisinde sabit potansiyel altında anodize edilmesi sırasında göstermiş oldukları akım-zaman davranışları benzerdir [42].



Şekil 2.6.3: ağırlıkça % 0,3 NH₄F ve % 2 H₂O içeren etilen glikol içerisinde anodize edilen titanyuma ait SEM görüntüleri a-c) 60V d) 65 V[42].

2.7. TiO₂ Nanomalzeme Modifikasyonları

Titanyum dioksit 1916 yılından günümüze kadar pigment olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ise TiO₂'nin uygulama alanlarından çoğu optik özellikleriyle yakından ilgilidir. 1970'li yıllarda, UV ışık altında suyun titanyum dioksit üzerinde parçalanmasının keşfi ile birlikte, çevresel arıtma uygulamalarında umut vaat eden bir fotokatalist olarak görülmeye başlanmıştır. Ancak güneş ışığının % 5'lik kısmını oluşturan UV ışık altında aktive olması, titanyum dioksitin verimini kısıtlamaktadır. TiO₂'nin performansını arttırmak için gerekli çözüm, görünür bölgedeki absorpsiyonunu yatmaktadır. Aktive olması için gerekli enerji aralığını, UV bölgeden görünür bölgeye kaydırarak optik aktivite artırılmalı ve daha fazla foton soğurulması

sağlanmalıdır. TiO_2 'nin görünür bölgedeki aktivasyonu, latis içerisine katkılanan metal ve ametal elementler ile sağlanabilmektedir [44].

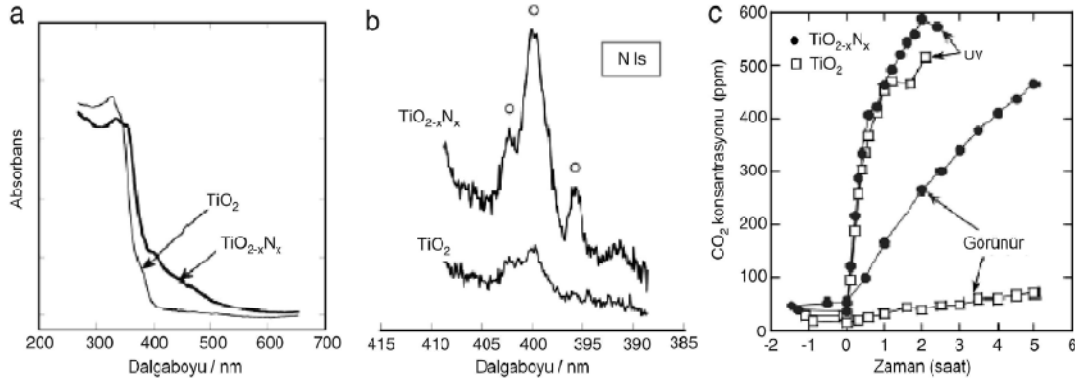
Malzemelerin optik özellikleri, elektronik bant yapılarının bir sonucudur. Saf ve mükemmel bir yarıiletken de, elektronlar valans bandından iletkenlik bandına geçiş yapar. Katkı ve kusurların varlığında ise metal oksitin yasak bant aralığında ek seviyeler oluşabilir. TiO_2 kafesi içerisine V, W, Cr, Co, Mo, Fe gibi metallerin katkılanması ile, TiO_2 'nin bant aralığında görünür ışık fotoaktivitesine izin veren enerji konumları yaratılabilmektedir. Fakat bu katkı malzemeleri ısıl olarak kararsızdır. Ayrıca bu metallerin katkılanması ile yasak bant aralığında oluşturulan ek seviyeler, elektron-boşluk çiftleri için yeniden birleşme merkezi olarak davranabilirler. Bu da TiO_2 'nin fotokatalitik verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda TiO_2 'nin bant aralığını daraltmanın ve en iyi yolunun N, F, S ve C gibi ametal elementler ile katkılanması olduğu ortaya konmuştur. Ametal katkısı ile daralan bant aralığı dolayısıyla, TiO_2 görünür ışık bölgesinde yüksek absorpsiyon özelliği göstermektedir. Aynı zamanda organik moleküllerin parçalanmasındaki verimi artmaktadır. 2009 yılında Abramovic tarafından gerçekleştirilen çalışmada, N katkılanmış TiO_2 'nin görünür ışık altında (400-800 nm) mekokrop ve asetik asit parçalanmasındaki fotokatalitik aktivitesinin, P25 ile kıyaslandığında 1,5 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Lee ise 2008 yılında, C katkılı TiO_2 'nin görünür ışık altında fenol parçalanması için etkili olduğunu göstermiştir [19,46].

TiO_2 'nin elektronik yapısına bakıldığında, valans bandının oksijen 2p, iletkenlik bandının ise titanyum 3d orbitallerinden oluştuğu görülür. TiO_2 'ye yapılan ametal katkısı ile değişen optik özellikler, katkılanan elementin 2p ya da 3p orbitalinden titanyum 3d orbitaline olan elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. Ancak yapılan katkılarının gerçek doğası, ne teorik olarak ne de deneysel olarak tam anlamı ile bilinmemektedir. TiO_2 fotokatalistine yapılan ametal katkılarıyla ilgili çalışmalar aşağıda verilmektedir [44].

2.7.1. N-katkılı TiO_2

1986 yılında Sato tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, kalsinasyon sonucu empürite amonyum klorürün, titanyum dioksitin absorbans eşiğini görünür bölgeye kaydırıldığı bildirilmiştir. Ayrıca kalsine edilmiş malzemenin, göre görünür bölgede TiO_2 'ye göre daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Ancak bu

çalışma uzun yıllar dikkate alınmamıştır. Sato'nun çalışmasından 15 yıl sonra Asahi ve diğ. N katkılı TiO_2 'nin görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesi üzerine bir çalışma yayınlamışlardır. Bu çalışmada N katkısı iki yöntem ile gerçekleştirilmiştir; birinde TiO_2 hedef malzemesi N_2/Ar gaz atmosferinde sıçratılmış, diğerinde ise TiO_2 tozları NH_3/Ar atmosferinde kalsine edilmiştir. Her iki yöntemde de elde edilen sarımsı renkte TiO_2 fotokatalistlerinin, 500 nm altındaki ışığı soğurabildiği, görünür ışık altında metilen mavisi çözeltisi renksizleştirilmesi ve asetaldehit parçalanmasında aktivite gösterdiği görülmüştür(Şekil 2.7.1). XPS spektrumunda, 396 eV görülen N 1s pikine bağlı olarak, azot atomlarının kafesteki oksijen atomlarının yerini aldığı düşünülmüştür [19].



Şekil 2.7.1: (a) $TiO_{2-x}N_x$ ve TiO_2 filmlerine ait optik absorpsiyon spektrumu, (b) $TiO_{2-x}N_x$ ve TiO_2 filmlerine ait N 1s XPS spektrumu, (c) asetaldehit gazının UV ve görünür ışık altında fotoparçalanması boyunca, ışıklandırma süresinin fonksiyonu olarak CO_2 oluşumu (aydınlatma başlangıcı 0 noktası) [19].

Asahi'nin çalışması, görünür ışığa duyarlı fotokatalistler için yapılan büyük bir atılım olarak görülmektedir. Bu çalışmadan sonra, araştırmacılar görünür bölgedeki aktivasyon için, TiO_2 'yi metal olmayan elementler ile katkılama üzerine yoğunlaşmışlardır. Azot bu katkılar içerisinde en çok çalışılan element olmuştur. N katkılı TiO_2 ; iyon implantasyonu, kimyasal buhar biriktirme, sol-gel, hidrotermal ve azot atmosferinde sinterleme gibi yöntemlerle TiO_2 latisi içerisine azot katkısı ya da TiN filminin oksidasyonu gibi bir çok yöntemle hazırlanabilmektedir. Bunlara alternatif bir yol olarak geliştirilen bir diğer yöntem ise katodik ark FBB yöntemi ile elde edilen TiN'nin anodik oksidasyonudur [6,19].

2.7.2. C-katkılı TiO₂

Khan ve diğ., 2002 yılında titanyum metalinin doğal gaz akışı altında kontrollü yanması ile, görünür bölgede aktive olabilen C-katkılı TiO₂ elde edilebileceğini göstermişlerdir. Hazırlama yöntemi, ilk kez 1970'lerde Fujishima ve Honda'nın suyun fotoelektrokimyasal olarak parçalanması için kullandıkları yönteme benzerdir. Khan ve diğ., karbonun kafesteki bazı oksijen atomlarının yerini aldığını iddia etmişlerdir. C katkılı TiO₂'nin, rutilden daha düşük bant aralığı enerjisine sahip olmasının yanısıra (2.32'ye karşı 3.00 eV), bu malzemenin Xe lamba ile aydınlatması sonucunda, suyun fotoelektrokimyasal olarak parçalanmasında % 8.35 ile inanılmaz şekilde yüksek foto-dönüştürme verimine sahip olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları elde edilen yüksek fotodönüştürme verimi sebebiyle bazı gruplarca ciddi biçimde eleştirilmiştir. Khan ve diğ., çalışmalarında karbonun katkısına ya da görünür ışık altındaki fotoaktivitesine dair herhangi bir kanıt sunmamışlardır. Daha sonra Bard ve diğ. tarafından yapılan bir çalışmada, kontrollü CO gaz akışı altında ısıl işleme tabi tutulan TiO₂ nanotüplerin görünür ışık altında suyu parçalayabileceği gösterilmiş, fakat fotodönüştürme verimini tahmin etmeye yönelik bir çalışma yapılmamıştır. Son zamanlarda, Grimes ve diğ. suyun fotoelektrokimyasal parçalanması için karbon katkılı TiO₂ nanotüpler üzerinde aktif olarak çalışmışlar ve verimi % 6.8'e kadar çıkarmışlardır [19].

Irie ve diğ., TiC tozunun oksitleyici ısıl işlemi ile karbon katkılı TiO₂'nin hazırlanmasına yönelik çalışma gerçekleştirmişlerdir. Anataz ya da rutil tipinde C-katkılı TiO₂, sıcaklığın kontrolü ile elde edilmiştir. 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 yer alan karbon atomu ile ilişkilendirilen bir pik göstermektedir. Benzer bir pik, reaktif sıçratma ve iyon destekli elektron demeti biriktirme yöntemleriyle elde edilen C-katkılı TiO₂ örneklerde de gözlemlenmiştir. C-katkılı TiO₂'nin görünür ışık altında, gaz halindeki izopropanolün parçalanmasındaki fotokatalitik aktivitesi oldukça düşüktür [19].

2.7.3. S-katkılı TiO₂

Umabayashi ve diğ., S-katkılı TiO₂'yi, TiS₂ tozunun oksitleyici ısıl işlemi ile ya da kükürt iyonu aşılama ile elde etmişlerdir. Her iki durumda da kükürt katkılamanın TiO₂'ye göre absorpsiyon eşiğinde kırmızıya kayma meydana gelmiş, hazırlanan

malzemeler fotoakım üretebilmişler ve görünür ışık altında metilen mavisi çözeltisini rensizleştirebilmişlerdir. Umabayashi ve diğ. gözlemlenen görünür spektrum fotoaktivitesini, bant aralığının daralmasına neden olan, kükürtün oksijen atomları için yeralan olması şeklinde açıklamışlardır [19].

Ohno ve diğ., S-katkılı TiO_2 'nin kimyasal olarak modifiye edilmiş sol-jel işlemiyle kolayca hazırlanabileceğini bulmuşlardır. Titanyum izopropoksiti tiyoüre ile karıştırarak prekürsör tozu hazırlamışlar ve bu tozu ısıtarak sarı renkli S-katkılı TiO_2 elde etmişlerdir. Fakat Ohno'nun örneklerindeki kükürtün yükseltgenme sayıları Umabayashi ve diğ.'nin sonuçlarıyla uyumsuz biçimde S^{4+} ve /veya S^{6+} olarak bulunmuştur. Sakthivel ve Kisch, Ohno ve diğ.'nin deneylerini takip ettiklerinde kükürt katkısıyla ilgili herhangi bir kanıtı ulaşamamışlardır. Bunun yerine N-katkılı TiO_2 'nin oluştuğunu iddia etmişlerdir [19].

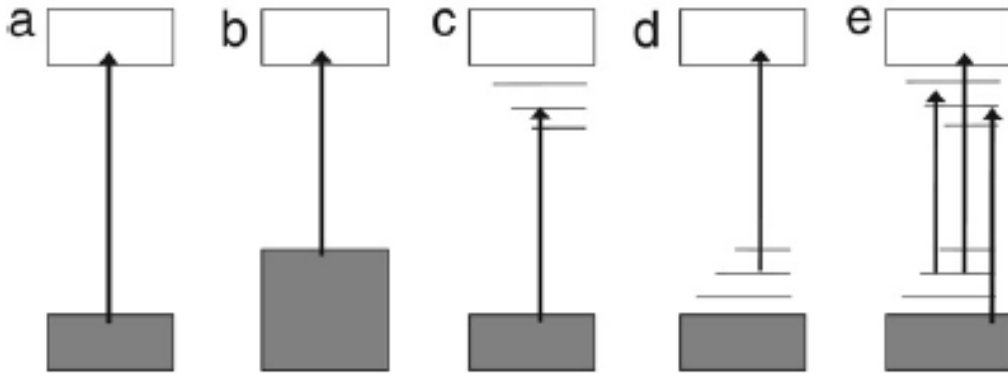
2.8. Görünür Işık Fotoaktivitesinin Kökeni

TiO_2 malzemesine yapılan ametal katkısı ile ilgili çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, bu malzemelerin görünür bölgedeki fotoaktivitesinin kökeni hala tam olarak bilinmemektedir. Araştırmacılar iki konu üzerine yoğunlaşmaktadır: 1) görünür bölgedeki absorpsiyonun kökeni ve 2) katkılanan ametal atomlarının TiO_2 kafesi içerisinde hangi seviye buldukları. Ametal katkıları temsilen, azot katkılı TiO_2 çeşitli deneysel ve teorik yöntemler ile yoğun olarak incelenmiştir. Özellikle son zamanlarda yapılan çalışmalar, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile yüzey analiz tekniklerini ve spektroskopik karakterizasyon yöntemlerini birleştirerek, azot katkılı TiO_2 'nin görünür bölgedeki aktivitesinin kökenine ışık tutmuştur. Bu aynı zamanda, titanyum dioksit'e yapılan diğer ametal katkılarının anlaşılmasında yardımcı olmaktadır [19].

2001 yılında Asahi ve diğ. gerçekleştirmiş oldukları çalışmada, N 2p seviyesinin TiO_2 'nin oksijen 2p seviyesinden oluşan valans bandı ile karışabileceğini ve bunda yasak bant aralığındaki daralma ve görünür ışık bölgesindeki fotokatalitik aktivite ile sonuçlanacağını öne sürmüşlerdir. TiO_2 (anataz) kristali içerisine yapılan yeralan C, N, F, P ve S katkısının yoğunluk durumlarını hesaplamışlar ve bant aralığını daraltmak için azot katkısını en etkili element olduğunu belirlemişlerdir [19].

N katkılı TiO_2 malzemeleri üzerine gerçekleştirilen deneysel ve teorik birkaç çalışma sonucunda, kısa bir zaman sonra bu bant aralığı daraltma modeline karşı çıkmıştır.

Serpone, çok düşük seviyede yapılan katkının (<2%), valans bandını yukarı çıkarmasının çok zor olduğunu belirtmiştir. Irie ve diğ. N katkılı TiO₂ tozları üzerinde gaz halindeki izopropanolün parçalanmasına ait kuantum veriminin, UV ışık altında görünür ışık altındaki ile kıyaslandığında birkaç kat daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu gözlem bant aralığı daraltma modeli ile açıklanamamaktadır. Bunun yerine azot katkısı ile valans bandı üzerinde oluşan ek enerji seviyelerin varlığı öne sürülmüştür (Şekil 2.8.1) [19].



Şekil 2.8.1: Görünür ışığa duyarlı TiO₂ malzemelerin muhtemel bant aralığı enerji yapılarını ve uyarılma adımlarının şematik gösterimleri. (a) saf TiO₂, (b) ametal katkılı TiO₂ için bant aralığı daraltma modeli, (c) oksijen boşluğu varlığında TiO₂ bant yapısı, (d) ametal katkılı TiO₂ için sınırlandırılmış midgap seviyesi modeli, e) oksijen boşluk seviyeleri ve ametal katkının sebep olduğu midgap seviyelerinin birlikte değerlendirilmesi [19]

Torres ve diğ.leri, suyun oksidasyonu için N katkılı TiO₂'nin fotoelektrokimyasal davranışı hakkında bir çalışmışlardır. Torres ve diğ., Irie ile uyumlu olarak UV ışığın görünür ışığa göre elektron ve boşlukların elektrodu terk ederek fotoakıma ve suyun oksitlenmesine daha yüksek olasılıkla katkıda bulduklarını bildirmişlerdir. Nakamura ve diğ., N katkılı titanyum dioksitin SCN⁻ ve Br⁻'yi UV ışık altında oksitlerken görünür ışık altında hiçbir oksidasyonun gerçekleşmediğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışma aynı zamanda azot katkısı ile oluşan ek seviyelerin, valans bandının çok az üzerinde olabileceğine dair bir sonuç olarakta görülebilir[19].

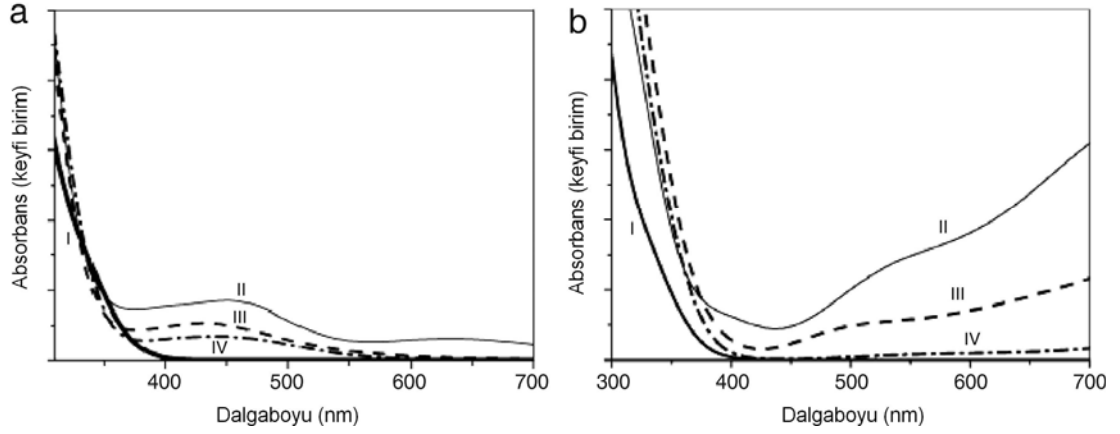
Lin ve diğ. yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan bir yöntem ile azot katkılı titanyum dioksitin elektronik bant yapısını ve optik absorpsiyon spektrasını hesaplamışlardır. Hesaplamalarının sonucunda, yeralan konumundaki azotun, valans bandının üzerinde sınırlandırılmış N 2p akseptör durumları oluşturabileceği ve

hesaplanan spektrumda 400 ve 500 nm arasında soğurmaya neden olabileceği bulunmuştur. Ayrıca, hesaplamalar yüksek azot konsantrasyonları (%12,5) için de, N 2p seviyelerinin valans bandının biraz üzerinde ve de sınırlandırılmış olduğunu ortaya koymaktadır. Azot 2p seviyeleri ile oksijen 2p seviyelerinin karışması için, en az % 20 N katkısının gerektiğini söylemişlerdir. Ancak pratikte böyle yüksek oranda katkı, TiN oluşumu ile sonuçlanabilir [19,23].

Son zamanlarda N aşılansız TiO₂ tek kristallerinde oluşan sınırlandırılmış ek enerji seviyeleri UV fotoelektron spektroskopisi (UPS) ile çalışılarak daha iyi bir şekilde belirlenmiştir. Batzil ve diğ., düşük enerjili iyon aşılama (%3 N) ile rutil ve anataz tek kristal yüzeylerini katkılanmıştır. Daha sonra yaptığı karakterizasyon ile 396 eV bağlanma enerjisine sahip N 1s pikinin yer alan azot katkısı olduğunu öne sürmüştür. Ultraviyole fotoemisyon çalışması N katkının, valans bandının hemen üstünde ek seviyeler oluşturduğunu ancak bant aralığında herhangi bir daralmanın söz konusu olmadığını ortaya koymuştur [23].

Azot katkılansız ile TiO₂ malzemesinde oksijen boşluklarının oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Oluşan bu boşluk seviyeleri, iletkenlik bandının hemen altında beliren ek seviyeler olarak ortaya çıkmaktadır. Bu da azot katkısı sonucunda, n tipi yarıiletken olan TiO₂'nin neden p tipine dönüşmediğini açıklamaktadır. EPR (elektron paramanyetik rezonans), UPS çalışmaları ve DFT hesaplamaları yapılan katkılar ile oksijen boşlukları arasında bir etkileşim olduğuna işaret etmektedir. Azot katkılarının bulunması durumunda oksijen boşluklarının oluşum enerjisinin azaldığı görülmüştür. Aynı zamanda, oksijen boşluklarının varlığı da azot empüriteleri kararlı hale getirmektedir. Oksijen boşlukları ve azot empüriteleri bir arada bulduklarında, azot empüritelerin Ti³⁺ yüksek enerji bandından (3d), daha düşük enerji bandına (2p) bir elektron transferi gerçekleşir [19,42].

Oksijen boşlukları görünür ışık bölgesindeki absorpsiyona da katkıda bulunmaktadır. (Şekil 2.8.2). Bu nokta ametal katkılı TiO₂ üzerine yapılan çalışmalarda genellikle ihmal edilmiştir. Lin ve diğ., oksijen bakımından yetersiz TiO₂'nin absorpsiyon spektrasını hesaplamışlar ve oksijen bakımından yetersiz TiO₂'nin tüm absorpsiyon kenarında yaklaşık 20 nm kırmızıya kayma meydana geldiğini ve baskın görünür ışık absorpsiyonunun 500 nm üzerinde olduğunu göstermişlerdir [19].



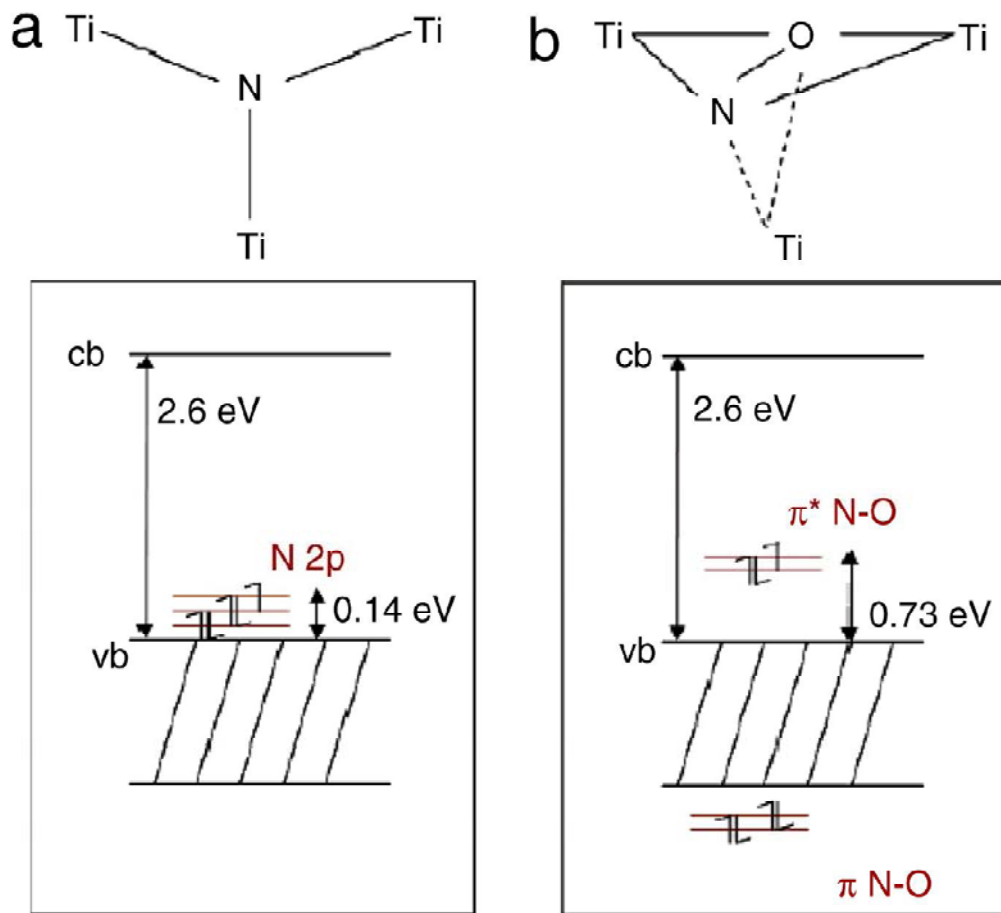
Şekil 2.8.2: (a) Farklı azot konsantrasyonlarındaki polikristalin TiO_2 'ye ait hesaplanmış optik absorpsiyon spektrası: (I) katkısız TiO_2 , (II) % 12.5 azot katkılı, (III) % 6.2 azot katkılı ve (IV) % 3.1 azot katkılı, (b) farklı miktarda oksijen boşlukları içeren polikristalin TiO_2 'ye ait hesaplanmış optik absorpsiyon spektrası: (I) katkısız TiO_2 , (II) % 12.5 oksijen boşluklu, (III) % 6.2 oksijen boşluklu, (IV) % 3.1 oksijen boşluklu[19].

2.8.1. Azot atomlarının katkılanma durumları

Azotun katkılına dair kesin kanıt olarak, N-katkılı TiO_2 malzemeler üzerinde yapılan XPS çalışmaları sıklıkla, biri 396 eV ve diğeri 400 eV olmak üzere iki çeşit N 1s piki vermektedir.. Sato, amonyum klorürle varlığında ısıtılan TiO_2 tozları için 400 eV değerinde bir pik elde etmiş ve bunu NO_x türevleriyle ilişkilendirmiştir. Fakat Asahi ve diğ., sıçratma yöntemiyle hazırlanan TiO_2 filmler için 400 eV'deki pikin yanı sıra 396 eV'de ilave bir pik daha gözlemlenmişlerdir. Aynı zamanda, 396 eV'deki piki yeralan konumundaki azot katkısıyla 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. Bazı durumlarda, görünür ışık altında fotoaktivite gösteren N-katkılı TiO_2 malzemelerde yalnızca 400 eV'deki pik gözlemlenebilmiştir. Bunun sonucunda, görünür ışık fotoaktivitesinden sorumlu en az iki türde azot katkının varlığına inanılmıştır. 396 eV'deki pik genellikle yeralan konumundaki azot katkının varlığına işaret ederken, 400 eV'deki pikin arayer konumundaki azot katkısıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir[19].

Di Valentin ve diğ., sol-jel yöntemiyle hazırlanan azot katkılı TiO_2 tozlar üzerinde çalışarak EPR ile DFT hesaplamalarını kombine etmişlerdir. EPR spektrasında

birbirinden farklı iki azot türünün var olduğunu gözlemlemişlerdir. DFT hesaplamalarının karşılaştırılmasına dayanarak, bu türlerden biri yeralan konumundaki azot atomlarıyla, diğeri ise NO formunda arayer azot atomlarıyla ilişkilendirilmiştir (Şekil 2.8.3). Başka bir çalışmada, Reyes-Garcia ve diğ., N-katkılı TiO₂ fotokatalistleri 15N katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR) ve EPR karakterizasyonları ile incelemişlerdir. Örnekleri, TiO₂ nanopartiküllerin üreyle yüksek sıcaklık ısı işleme ya da azot içeren çeşitli kimyasallarla sol-jel işlemeyle hazırlamışlardır. Çalışmalarında arayer azot atomları gözlemlemişler ve bunu da nitratlarla (NO_x) ilişkilendirmişlerdir[19].



Şekil 2.8.3: Azotun; (a) yeralan, (b) arayer konumunda bulunması durumlarında N-katkılı anataz TiO₂'nin elektronik bant yapısının şematik çizimi[19].

Di Valentin ve diğ., yeralan ve arayer konumundaki azot katkılı anataz TiO₂ için elektronik bant yapısını hesaplamışlardır. Her iki N katkılı sistem için de sınırlandırılmış bant aralığı oluşumu tahmin edilmiştir. (Şekil 2.8.3). Yeralan azot, 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 aralıkta daha yüksek enerji durumlarına sebep olan 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 olduğunu ileri sürmüşlerdir. Oksijen ve azot fazlalığında, kesinlikle arayer azot katkılama tercih edilmektedir. Fakat yüksek sıcaklıkta ısıtılma sonrası durum gibi yüksek indirgeme koşulları altında, oksijen boşluklarına paralel olarak yeralan konumunda azot türleri tercih edilebilir.

2.8.2. N katkı TiO₂ fotokatalistlerin aktivite ve stabiliteleri

Asahi, azot ile katkılandırmanın, metilen mavisi çözeltisinin renksizleştirilmesi ve gaz halindeki asetaldehitin parçalanması için UV aktivitesinde herhangi bir kayba sebep olmaksızın, TiO₂'nin görünür ışık fotokatalitik 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 2.8.1). Hatta bazı çalışmalarda N-katkılı TiO₂ için hiçbir görünür ışık aktivitesi görülmemiştir. Bu da, azot katkı tipi ve seviyesini ve oksijen boşluk konsantrasyonunu belirleyen hazırlama yönteminin, fotokatalitik aktiviteyi büyük ölçüde etkilediğini göstermektedir [19].

Çizelge 2.8.1: N-Katkılı TiO₂ filmlerin hazırlanması ve karakteristikleri[19].

Yazar	Hazırlama Yöntemi	Açıklama	Fotokatalitik Aktivite
Asahi ve diğ.	N ₂ /Ar atmosferinde sıçratma ya da TiO ₂ tozlarının NH ₃ varlığında 873 K' de ısıl işlemi	Soğurma başlangıcı: 500nm; 396 ve 400 eV değerlerinde N 1s pikleri; azot konsantrasyonu: %1-1,4 atomik	Metilen mavisi ve asetaldehitin görünür ışık altında parçalanması, UV ışık altında katkısız TiO ₂ ile benzer aktivite
Burda ve diğ.	Trietil amin ile TiO ₂ nanopartiküllerinin nitrürleşmesi	Soğurma başlangıcı: 600nm; 401,3 eV' de N 1s piki	Çözelti içerisindeki metilen mavisinin görünür ışık ile parçalanması
Sakthivel ve diğ.	Amonyak içeren su içerisinde TiCl ₄ 'ün hidrolizi ve 673 K' de ısıl işlemi	Soğurma başlangıcı: 520 nm; 404 eV' de zayıf N 1s piki	4-klorofenol, benzen ve asetaldehitin görünür ışık ile ($\lambda > 450$ nm) parçalanması
Irie ve diğ.	TiO ₂ tozlarının NH ₃ ortamında ısıl işlemi	Oksijen için yer alan konumunda N: % 0,5-1,9	Görünür ışık altında izopropanol gazının parçalanması; katkısız TiO ₂ 'ye göre daha düşük UV ışık aktivitesi; UV ışık aktivitesine göre birkaç kat daha düşük görünür ışık aktivitesi
Mrowetz ve diğ.	Örneklerinden biri (A) Burda'nın yöntemi ile diğeri (H) Asahi ve Irie'nin çalışmalarındaki ile benzer bir şekilde hazırlandı	Her iki örnek içinde görünür ışık bölgesinde absorpsiyon artışı	Her iki örnekte görünür ışıkta HCOO ⁻ ve NH ₃ .H ₂ O'nun parçalanmasına dair hiçbir aktivite göstermemiş;

Çizelge 2.8.1 (devam): N-Katkılı TiO₂ filmlerin hazırlanması ve karakteristikleri.

Diwald ve diğ.	Rutilin (110) NH ₃ ortamında 873 K'de ısıl işlemleri	399,6 ve 396,7 eV' de N 1s pikleri 2,4-3 eV arasındaki artış	Görünür ışık altında AgNO ₃ çözeltisinden Ag'nin fotokaplanması
Maeda ve diğ.	Ti(OPr) ₄ 'ün prekürsör olarak kullanılması ile NH ₃ /Ar ortamında PECVD; 673 K' üzerinde ısıl işlem. N ₂ /Ar atmosferinde 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
Kitano ve diğ.	N ₂ /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.	TiCl ₄ ve etil asetat prekürsörü kullanarak NH ₃ /N ₂ içinde kimyasal buhar biriktirme	Azot atomik konsantrasyonu: % 1.5 - 5	Stearik asit moleküllerinin parçalanmasında görünür ışık aktivitesi yok; zayıf UV aktivitesi

Mrowetz, 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. Bu yüzden, N-katkılı TiO₂'nin görünür ışık aktivitesini su içindeki HCOO⁻ anyonlarının oksidasyonu ile çalışmışlardır. A ve H olmak üzere iki farklı numune kullanmışlar, bunlardan ilkinin (A) Burda'nın yöntemine göre TiO₂ nanopartiküllerin trietil aminle nitrülenmesi sonucunda, ikincisini (H) ise TiO₂ tozlarının NH₃ içinde ısıl işlemi ve daha sonra hava içinde ısıl işlemiyle hazırlamışlardır. A numunesinin UV ışık altında beyazladığını görmüşlerdir. Yeralan N-katkılı TiO₂'den ziyade oda sıcaklığındaki TiO₂ nanopartiküllerle trietil amin arasındaki reaksiyon sonucu yüzey organotitanyum komplekslerinin oluştuğu

sonucuna varmışlardır. Oluşan bu yapı da UV ışık altında kolayca ayrışabilmektedir. H numunesi ise azot atomlarıyla katkılanabilmiş olmasına rağmen, HCCO^- ve NH_4^+ 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. Elde edilen sonuçlar, benzer yöntemlerle hazırlanmış N-katkılı TiO_2 için Asahi ve Irie'nin 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 düşünülmektedir [19].

Maeda ve Watanabe, N-katkılı TiO_2 elde etmek için plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntem, ağırlıklı olarak arayer konumunda azot katkılama sağlayan sol-jel veya NH_3 içinde ısıl işlem yöntemlerinin aksine yeralan konumunda azot katkılamayı garanti altına almaktadır. Hazırlanmış oldukları fotokatalist filmler, görünür ışık altında stearik asit moleküllerini parçalayarak, görünür ışık altında kendi kendini temizleyebilen malzeme uygulamaları için umut vermiştir [19].

Kitano ve diğ., N-katkılı TiO_2 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 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) su içindeki izopropanolün fotokatalitik oksidasyonu için en yüksek reaktiviteyi % 6 azot konsantrasyonuna sahip fotokatalist film göstermiştir (500 nm'ye kadar güçlü soğurma)[19].

Gerçek uygulamalarda, N-katkılı TiO_2 malzemelerin kararlılığı da önemli bir konudur. N-katkılı TiO_2 'nin, azot katkı ve oksijen boşlukları arasındaki etkileşimlerin sonucu olarak, oksijence yetersiz TiO_2 'ye göre daha iyi ısıl kararlılık gösterdiği bildirilmiştir. Oksijence yetersiz TiO_2 , 200 °C'de oksidasyonla görünür ışık aktivitesini kaybetmektedir. Buna rağmen, Kitano ve diğ. , N-katkılı TiO_2 'nin 300 °C'de azot konsantrasyonundaki azalmayla ilişkili olarak, görünür ışık aktivitesinin kademeli olarak azaldığını gözlemlemişlerdir. Kitano ve diğ. ayrıca, N-katkılı TiO_2 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 [19].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, ticari saflıktaki titanyum (Ti) altlık üzerine Katodik Ark FBB yöntemi ile titanyum nitrür (TiN) filmi kaplanmış ve TiN kaplamalar etilen glikol ağı. % 0,3 NH₄F, % 2 H₂O çözeltisi içerisinde anodize edilmişlerdir. Anodizasyon için üç farklı voltaj değeri kullanılmıştır. Anodizasyon sonucunda elde edilen nanogözenekli titanyum oksinitrür yapısına ısı işlem yardımı ile karbon katkısı yapılmıştır.

Titanyum nitrürün anodik oksidasyonu ile oluşturulan ve ısı işlemine tabi tutulan nanotüp yapılarının karakterizasyonu, AES, XRD, Raman yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen filmlerin absorpsiyon özellikleri ise UV-Vis. Spektroskopisi ile analiz edilmiştir.

3.1. Numune Hazırlama

1 mm kalınlığındaki titanyum levhalar 5x5 cm² boyutlarında kesilerek kimyasal dağlama çözeltisi (HNO₃, HF, saf su içeren) içerisinde parlatılmıştır. Daha sonra sırasıyla aseton, alkol ve saf su ile temizlenip etüv içerisinde kurutularak kaplamaya hazır hale getirilmişlerdir.

3.2. Katodik Ark FBB Yöntemi ile TiN Kaplama

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile titanyum altlık üzerine titanyum nitrür filmi biriktirilmiştir. Bu yöntemin tercih edilme nedeni daha yüksek oranda yapışma göstermesi ve daha yoğun film yapısı elde edilebilmesidir. Aşınmaya dayanıklı, yüksek sertlikte nitrürlerin üretilmesini sağlayan katodik ark fiziksel buhar biriktirme yönteminde, kaplama öncesinde katot iyonları ile yüzey temizleme işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

Kaplamalar Ti-Gold, Model:80 Katodik Ark FBB cihazı kullanılarak elde edilmişlerdir. Kaplama öncesinde numuneler Ti iyonları ile birer dakika 600, 800 ve

1000 V bias voltajı uygulanarak temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Kaplama parametreleri Tablo 3.2 1' de verilmiştir.

Çizelge 3.2.1 : Katodik ark FBB yöntemi ile yapılan kaplamaya ait parametreler

Süre	BIAS Voltajı	Azot Basıncı	Katot Akımı
6 dk.	-150 V	1 Pa	60A

3.3. Titanyum Nitrürün Anodizasyonu

Anodizasyon hücresinde TiN levhalar anot olarak davrandırılırken katot olarak platin, elektrolit olarak ise etilen glikol, % 0,3 NH₄F, % 2 H₂O çözeltisi ve doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır.

Titanyum nitrür filminin anodizasyonu 500 ml' lik su ceketli soğutmalı banyo içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü ise ± 0.5 deredeye duyarlı termostat ile sağlanmıştır. Anodizasyon sırasında çözeltideki sıcaklık ve flor iyonu dağılımının eşit olması ve nanotüp yapısının daha düzgün oluşmasını sağlamak amacıyla anodizasyon işlemi ultrasonik cihaz içerisinde gerçekleştirilmiştir. Titanyum nitrür filmlerinin anodizasyonuna ait parametreler Tablo 3.3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.3 1: Anodizasyon Parametreleri

Numune adı	Anodizasyon voltajı	Süre(dk)	Sıcaklık(°C)
1	50V	6	14-17.5
2	60V	6	15-24
3	70V	6	15-23.5

3.4. Isıl İşlem ile Karbon Katkısı

Anodizasyon sonucunda elde edilen numunelere karbon katkı yapılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Ti-O-N filmler etilen glikol içerisine daldırılarak sırasıyla ultrasonik cihaz içerisinde ve dışarısında onar dakika bekletilmişlerdir. Daha sonra üzerlerindeki etilen glikol ile ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Isıl işlem vakumlu fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler 450⁰C sıcaklığına ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra soğumaya bırakılmıştır.

4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI VE SONUÇLARI

4.1. Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1. XRD analizi

Elde edilen filmlerin faz analizleri Philips PW3710 model x-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. Analizlerde 40 kV ile 40 mA' de üretilen Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır. Faz analizlerinde tarama hızı 0.02 derece/sn olacak şekilde belirlenmiştir. Filmlerin kalınlıklarının nanometre mertebelerinde olmasından dolayı ince film geometrisi kullanılmıştır. 2 θ giriş açısı 1° seçilmiş ve taramalar 20 – 80° arasında yapılmıştır.

4.1.2. SEM analizi

Farklı anodizasyon voltajlarında anodize edilen TiN filmlerinin yüzeylerinde meydana gelen oksit yapısının yüzey ve kesitleri JEOL JSM 7000F Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu kullanılarak incelenmiştir.

4.1.3. Raman analizi

Anodizasyon sonucunda elde edilen Ti-O-N örneğinin raman analizleri için 514 nm diyot lazer ve 50x objektife sahip Raman cihazı (Invia Reflex, Renishaw) kullanılmıştır. Otomatik olarak kalibre edilmiştir. Numune üzerinde lazer gücü 25 mW' dir.

4.1.4. UV-Vis. spektrofotometre analizi

Elde edilen numunelerin reflektans ölçümleri, 240-2500 nm dalgaboyu aralığında ölçüm yapabilen UV-Vis. spektroskopi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Reflektans ölçümleri kullanılarak UV-görünür-infrared bölgelerindeki absorptans özellikleri belirlenmiştir. Böylece elde edilen filmlerinin görünür bölgedeki absorptans değerlerindeki değişim gözlenmiştir.

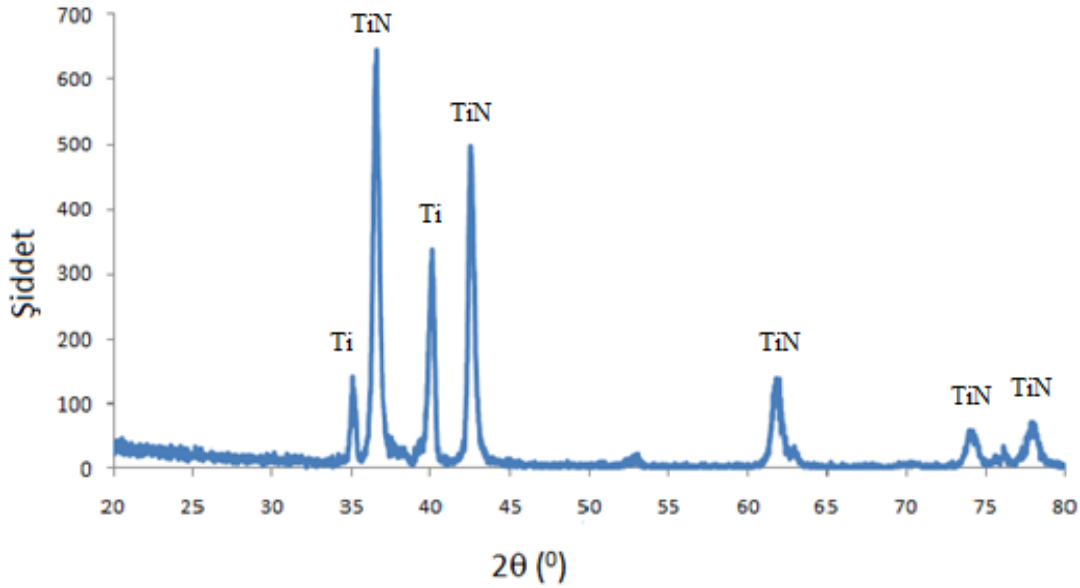
4.1.5. AES analizi

Anodizasyon sonrasında elde edilen numunelerin yüzeyleri JEOL JAMP-9500F auger elektron spektroskopisi cihazı kullanılarak incelenmiştir. 10 kV hızlandırma potansiyeli ve 10 nA demet akımı kullanılmıştır. Auger elektronlarının analizi ile nano boyuttaki kaplamamıza ait elementel analiz yapılmıştır. Kaplamaya ait derinlik profili ise 30 nm/devir hızı ile elde edilmiştir.

4.2. Karakterizasyon Sonuçları

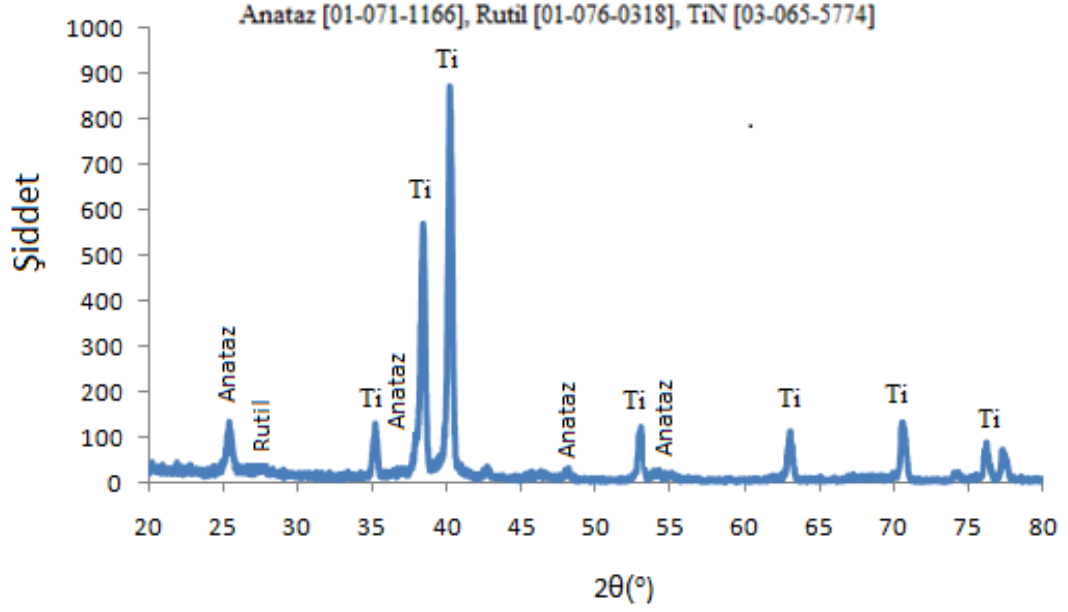
4.2.1. XRD analizi sonuçları

Katodik ark fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile titanyum (Ti) altlıklar üzerinde biriktirilen filmlerin faz analizi X-ışınları difraktometresi ile yapıldı. Yapılan analiz sonucunda filmlerin TiN bileşiminde oldukları görülmüştür.



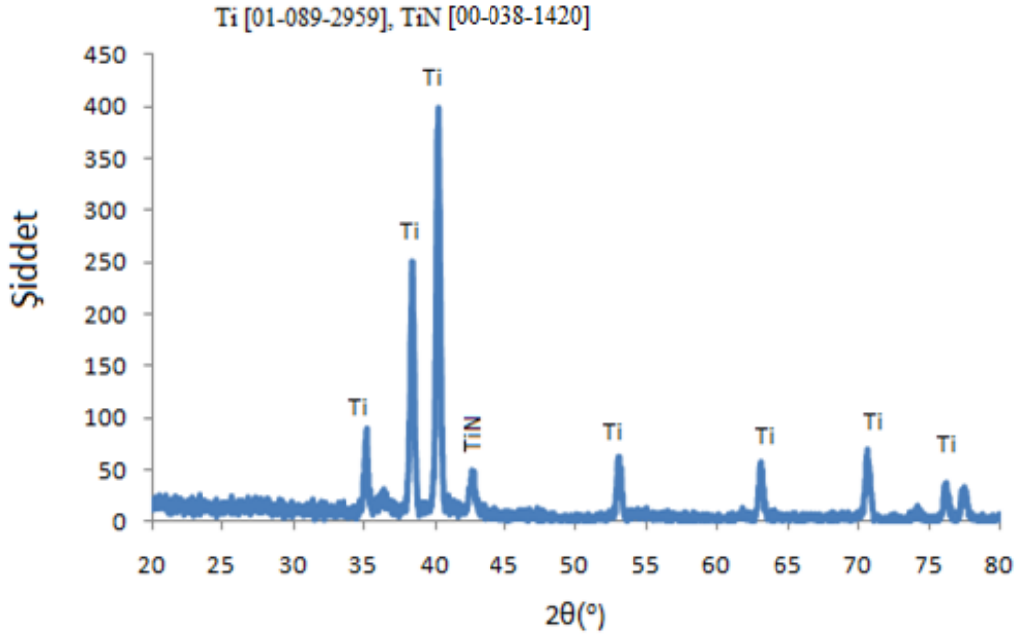
Şekil 4.2.1 : TiN' e ait XRD spektrumu.

Isıl işleme tabi tutulan Ti-O-N ve karbon katkılı Ti-O-N filmlerinin XRD analizleri ise aşağıda verilmiştir. Ti-O-N filmine ait XRD spektrumuna bakıldığında yapının anataz fazında olduğu görülmektedir. Spektrumda görülen anataz pikleri, Mohapatra tarafından, etilen glikol ile ısıl işlem sonucu oluşturulan C katkılı TiO₂ nanotüpler hakkında gerçekleştirilen çalışma ile benzerlik göstermektedir [47].

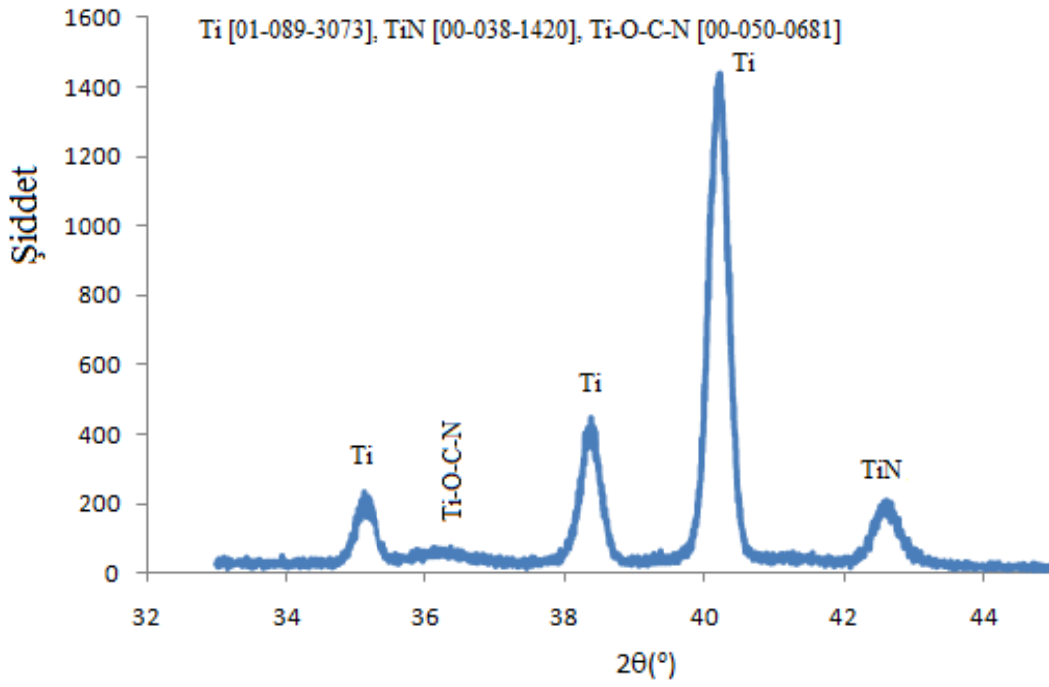


Şekil 4.2.2: 450 °C’de 1 saat ısıtılma tabii tutulan Ti-O-N filmine ait XRD spektrumu.

Karbon katkıli Ti-O-N nanotüp yapılarına ait XRD spektrumunda ise çoğunlukla Ti pikleri gözlenmektedir. Ancak 33 ile 45° aralığındaki bölgede tanımlanamayan piklerin varlığından dolayı bu aralık tekrar çekilmiştir. Bu aralıktaki XRD spektrumuna bakıldığında ise Ti-O-C-N’e ait pik bulunduğu görülmüştür. Amaçlandığı gibi Ti-O-N kafesi içerisine karbon atomlarının yerleşmiş olma olasılığı bulunmaktadır. Ancak Ti-O-C-N’ nin varlığından emin olmak için daha kapsamlı bir analize ihtiyaç vardır.



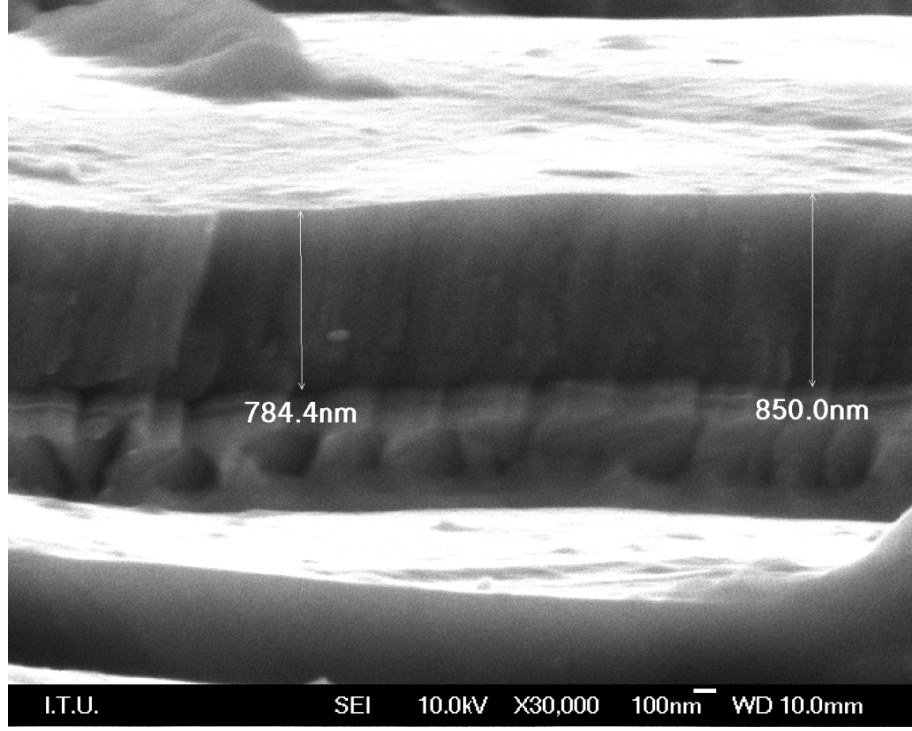
Şekil 4.2.3: Karbon katkılı Ti-O-N filmine ait XRD spektrumu.



Şekil 4.2.4: Karbon katkılı Ti-O-N filminin 33-45° aralığında çekilmiş XRD spektrumu.

4.2.2. SEM analizi sonuçları

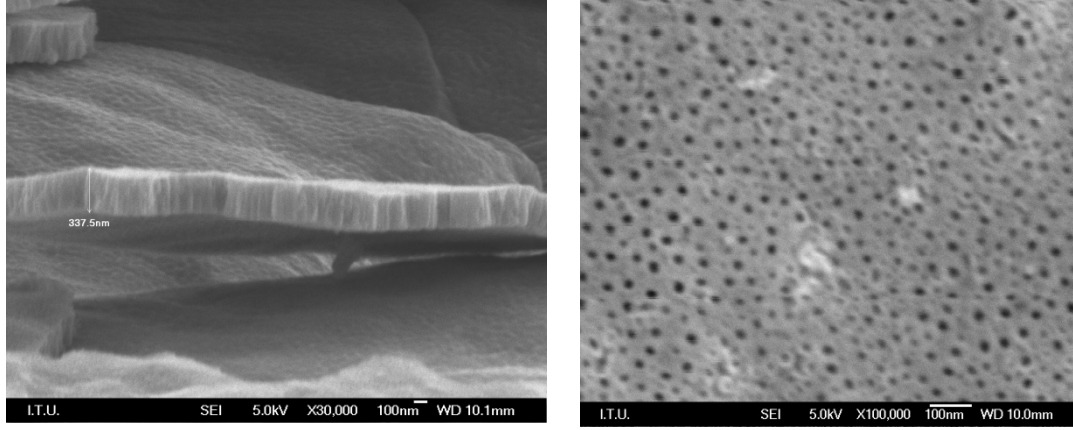
Ti altlıklar üzerinde biriktirilen ve XRD analizi ile TiN oldukları belirlenen filmlerin kalınlıklarını tesbit edebilmek için numunelerin kesit analizleri SEM ile yapılmıştır. Şekil 4.2.5’de görüldüğü üzere TiN film kalınlığının yaklaşık 800 nm civarında olduğu belirlenmiştir.



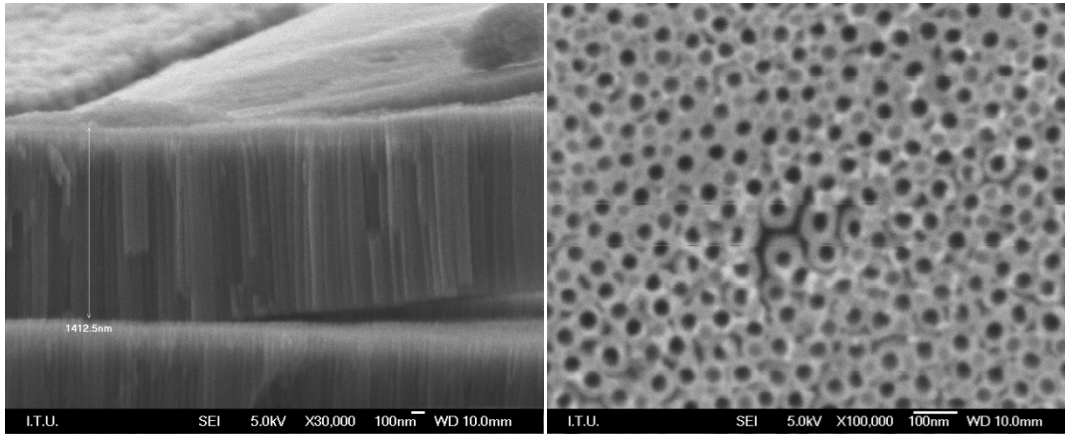
Şekil 4.2.5: TiN filmine ait SEM görüntüsü.

Düzgün nanotüp yapısında Ti-O-N filmlerin elde edilebilmesi için gerekli anaodizasyon voltajını belirleyebilmek adına, hazırlanan TiN filmler üç farklı voltajda anodize edildiler. 50, 60 ve 70 voltta anodize edilen TiN filmlerin yüzeylerinde meydana gelen nanogözenekli oksit yapısını inceleyebilmek için numunelerin yüzey ve kesitleri SEM ile analiz edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda, amaçlandığı gibi nanogözenekli bir yapının oluştuğu, numunelerdeki tüp boyutlarının artan anodizasyon voltajı ile arttığı gözlenmiştir. Ancak 70 voltta tüp uzunluk ve çaplarının, 60 voltta elde edilen tüplerle kıyaslandığında daha küçük olduğu görülmektedir. Literatürde Ti'nin anodizasyonu için uygun voltajın 60 V olduğu görülmektedir [48]. Bu çalışmada da TiN'nin anodizasyonunun Ti ile benzer davranış gösterdiği görülmüştür. Ortalama tüp uzunluklarının 50 voltta 340 nm, 60 voltta 1415 nm ve 70 voltta 1350 nm oldukları gözlenmiştir. Yüzey görüntülerine bakıldığında en iyi gözenek yapısının 60 voltta olduğu görülmüştür. İç ve dış

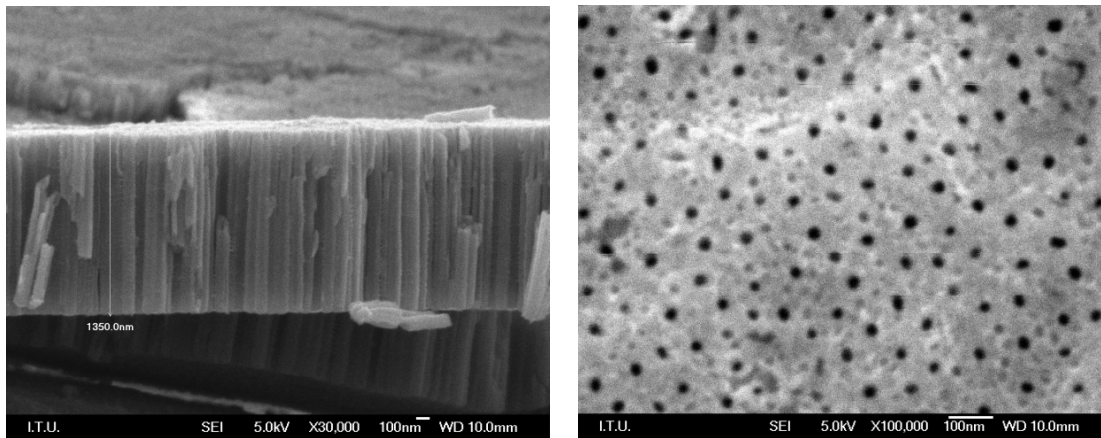
çaplarının yaklaşık olarak 50 voltta 16/90 nm olduğu görülürken 60 voltta 40/90 nm ve 70 voltta 22/90 nm oldukları görülmüştür. Yani 60 voltta anodize edilen numunenin duvar kalınlığının diğerlerine göre daha ince olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2.2: 50 voltta anodize edilen numuneye ait SEM görüntüsü



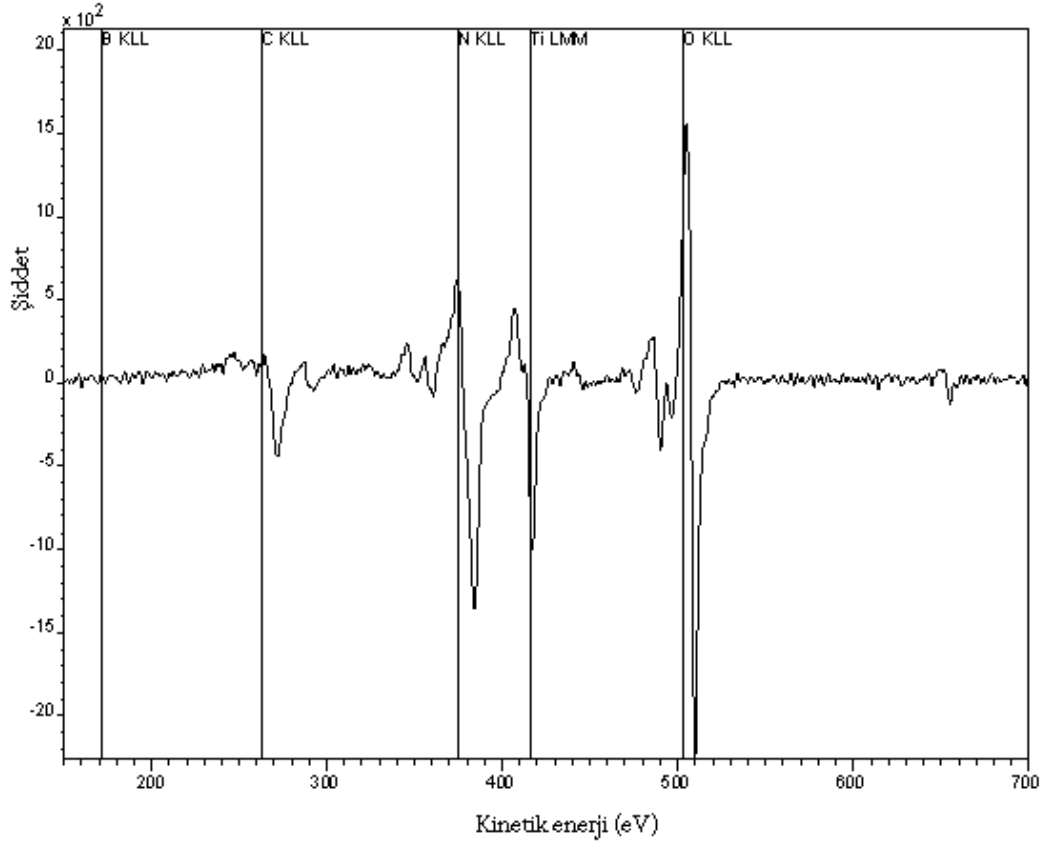
Şekil 4.2.6 : 60 voltta anodize edilen numuneye ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.2.7 : 70 voltta anodize edilen numuneye ait SEM görüntüsü.

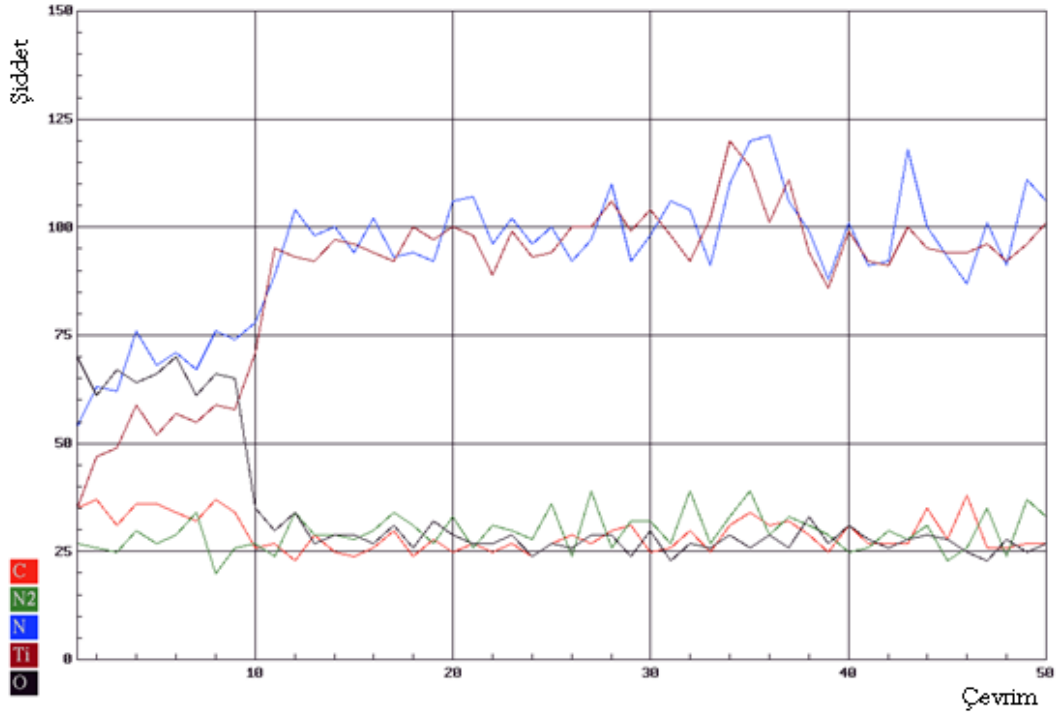
4.2.3. AES analizi sonuçları

Anodizasyon sonrasında yapılan SEM analizi ile nanogözenekli olarak üretildikleri görülen numunelerin elementel analizi AES yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntemle örnek yüzeyi elektronlarla bombardıman edilir ve auger elektronları olarak adlandırılan yüzeyden saçılan elektronlar karakterize edilirler. Yapılan analiz sonucunda elde edilen AES spektrumu aşağıda verilmiştir. AES spektrumuna bakıldığında filmin Ti-O-N yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2.8 : Ti-O-N filmine ait AES spektrumu.

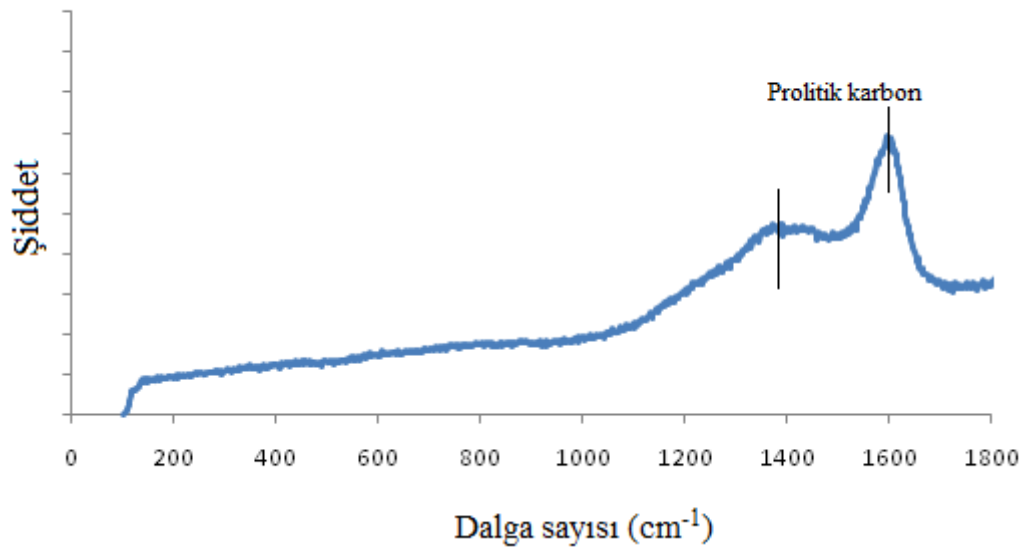
Ayrıca bu yöntemle elementlerin derinlik profiline göre konantrasyonları elde edilebilir. Auger elektron spektroskopisi ile yapılan derinlik analizi sonucunda filmin derinliğe bağlı elementel analizi yapılmıştır. Analiz sırasında örnek yüzeyi Ar iyonları ile bombardıman edilmiş ve her çevrimde yüzeyden 30 nm kaldırılmıştır. Oksijen pikinin onuncu çevrimde kayboduğu gözönüne alındığında oksit tabakasının kalınlığının 300 nm olduğu tesbir edilmiştir. 300 nm'ye kadar Ti-O-N yapısının var olduğu, daha derinlerde ise TiN yapısının devam ettiği görülmektedir.



Şekil 4.2.9 : Ti-O-N filmine ait Auger derinlik profili.

4.2.4. Raman analizi sonuçları

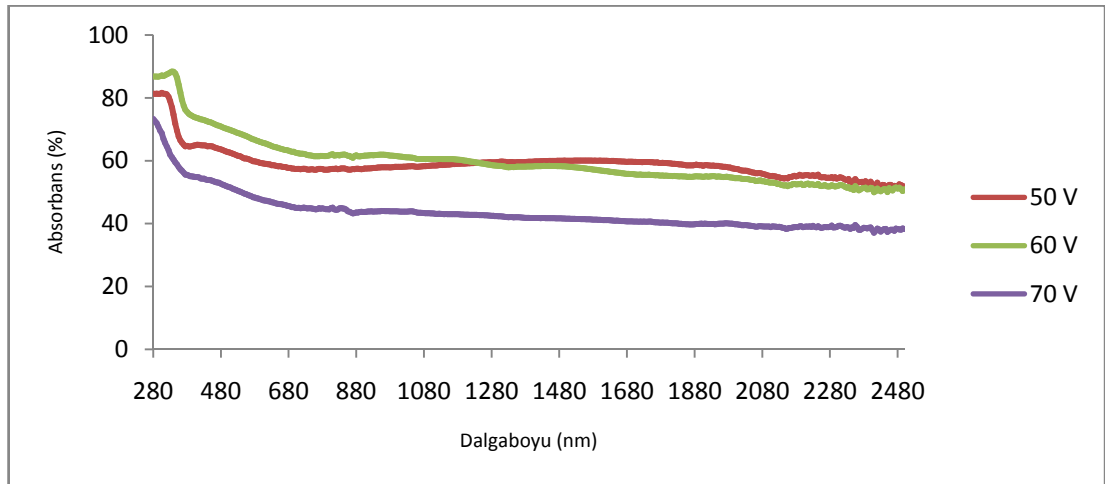
Etilen glikol içerisinde daldırılıp ısıtılma tabi tutulan nanogözenekli Ti-O-N filmi Raman ile analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonucu elde edilen Raman spektrumunda literatür ile uyumlu prolitik karbon pikleri gözlenmiştir[24].



Şekil 4.2.10 : C katkılı Ti-O-N filmine ait Raman Spektrumu.

4.2.5. UV-Vis. spektrofotometre analizi sonuçları

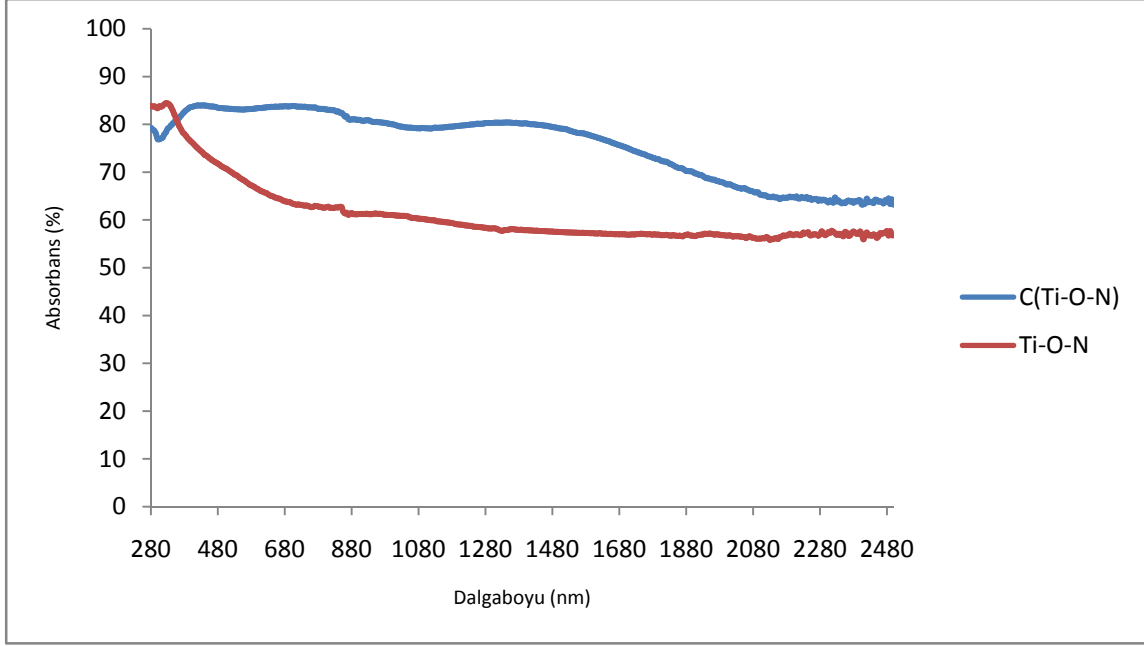
Elde edilen numunelerin absorbands özelliklerini inceleyebilmek ve de görünür bölgedeki artışını görebilmek için UV-Vis. spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Üç farklı voltajda anodize edilen numunelerin absorbands özelliklerini kıyaslanmıştır. Şekil 4.2.11'deki absorbands spektrumuna bakıldığında, en iyi absorbandsın 60 voltta anodize edilen numuneye ait olduğu görülmektedir. Hai-chao Liang ve Xiang-zhong Li'nin 2008 yılında yaptıkları çalışmada, tüp uzunluklarının ve duvar kalınlıklarının TiO_2 'nin fotokatalitik özellikleri üzerine etkileri soğurma özellikleri ile ilişkilendirilmiştir [13]. Yaptığımız çalışma sonucunda da, sözkonusu çalışma ile uyumlu olarak artan tüp uzunluğunun ve azalan duvar kalınlığının filmlerin soğurma kabiliyetlerini arttırdığı görülmüştür.



Şekil 4.2.11 : Farklı voltajlarda anodize edilen numunelere ait absorbands spektrumu.

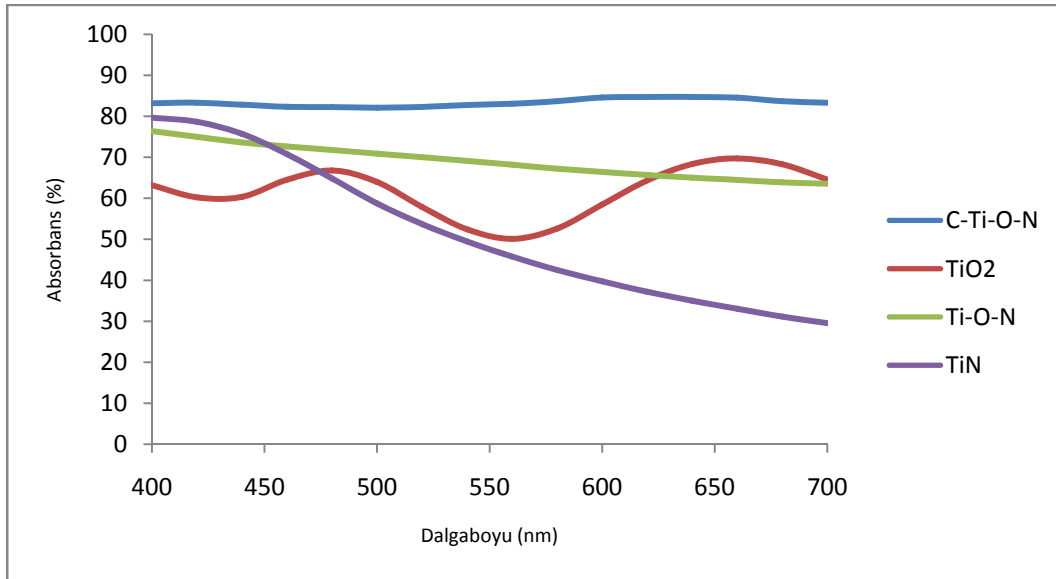
Yapılan karakterizasyon sonucunda 60 voltta anodize edilen numunenin daha iyi absorbands özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. O nedenle, karbon katkılandırma işlemi 60 voltta anodize edilen numunelere uygulanmıştır.

Şekil 4.2.12'deki sonuçlarda görüldüğü üzere, Ti-O-N nanotüp yapısında elde edilen filme yapılan karbon katkısının Ti-O-N filminin absorbandsını %20 arttırdığı görülmüştür.



Şekil 4.2.12 : Karbon filminin absorbans üzerine etkisi.

Aşağıdaki spektrumda (Şekil 4.2.13) ise çalışma boyunca elde edilen tüm filmlerin absorbans özellikleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır. TiN filminin absorbansı %80 civarlarında başlarken % 30 lara kadar düşmektedir. Poroz yapıdaki TiO_2 ' nin % 55-60 civarlarında olan absorbans değerlerinin ise Ti-O-N yapısı ile %70' lere çıkarıldığı görülmektedir. Bu değer, Ti-O-N yapısına katkılan karbon ile birlikte % 85' e çıkarılmıştır.



Şekil 4.2.13: TiO_2 , TiN, Ti-O-N ve karbon katkılı Ti-O-N filmlerine ait absorbans spektrumu.

5. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, katodik ark FBB yöntemi ile Ti altlık üzerine TiN kaplanan levhaların anodik oksidasyonu sonucunda görünür ışığı absorplama özelliğine sahip, nanogözenekli (dolayısıyla geniş yüzey alanına sahip) Ti-O-N filmler hazırlanmıştır. Elde edilen bu yapılara, ısıl işlem yardımı ile C katkısı yapılmıştır. Amaçlandığı gibi karbon katkısı ile filmlerin absorban özellikleri başarıyla geliştirilmiştir. Numunelere uygulanan karakterizasyon işlemleri sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi aşağıda belirtilmektedir.

- ❖ Yapılan SEM analizi sonucunda, 50-70 V arasında anodizasyon voltajı uygulanarak elde edilen numunelerin gözenekli yapıda oldukları görülmüştür.
- ❖ Elde edilen nanotüp yapıları oldukça düzgündür. Nanotüplerin çap ve uzunlukları 60 volta kadar artmakta, anodizasyon voltajının 60 voltun üzerine çıkması durumunda ise azalmaktadır.
- ❖ Anodizasyon parameterlerinin optimizasyonu ile TiN'nin anodizasyon davranışı belirlenmiş ve titanyum ile benzer davranış sergilediği görülmüştür.
- ❖ Auger Elektron Spektroskopisi ile yapılan analizde, anodizasyon sonucunda oluşan film yapısının Ti-O-N olduğu belirlenmiştir. XRD faz analizi ise Ti-O-N yapısına karbon atomunun girmiş olabileceğine dair bilgi vermiştir.
- ❖ UV-visible spektrofotometre ile absorban özelliklerinin analizi sonucunda, görünür ışığı %55-60 civarlarında soğuran nanogözenekli titanyum dioksit filminin absorban özellikleri ciddi oranda arttırılmıştır. Elde edilen Ti-O-N filmler, görünür ışığı % 65-70 civarlarında soğururken karbon katkısı ile bu değer % 85' lere çıkarılmıştır.
- ❖ Bu çalışmanın sonuçları, TiO₂ katalistlerinin uygulama alanlarında ihtiyaç duyulan absorban özelliklerinin geliştirilmesinde alternatif bir yol olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Grigorov, K.G., Oliveira, I.C., Maciel, H.S., Massi, M., Oliveira, M.S., Jr., Amorim, J. and Cunha, C.A., 2011. Optical and morphological properties of N-doped TiO₂ thin films, Surface Science.
- [2] Hasan, M.M., Haseeb, A.S.M.A., Saidur, R., Masjuki, H.H., and Hamdi, M., 2010. Influence of substrate and annealing temperatures on optical properties of RF-sputtered TiO₂ thin films, 2nd International Conference on Functional Materials and Devices.
- [3] Janitabar-Darzi, S., Mahjoub, A.R., and Nilchi, A., 2009. Investigation of structural, optical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ thin film synthesized by sol-gel templating technique, Elsevier.
- [4] Sea-Fue Wang, Yung-Fu Hsu and Yi-Shiang Lee, 2006. Microstructural evolution and optical properties of doped TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering, Ceramics International, 2006
- [5] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, Elsevier.
- [6] Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature.
- [7] Demirel, A., 2008. Gözenekli Titanyum Oksinitrür Yapıların Anodik Oksidasyon Yöntemi İle Üretilmesi ve Karakterizasyonu.
- [8] Ananpattarachai, J., Kajitvichyanukul, P., and Seraphin, S., 2009. Visible light absorption and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants, Journal of Hazardous Materials.
- [9] Zhang, L., Li, X., Chang, Z., Li, D., 2011. Preparation, characterization and photoactivity of hollow N, Co co-doped TiO₂/SiO₂ microspheres, Materials Science in Semiconductor Processing, 1, 52-57.
- [10] Amemiya, S., 2008. Titanium-oxide photocatalyst, Three Bond Technical News,
- [11] Dong, F., Zhao, W., Wu, Z., and Guo, S., 2009. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition, Journal of Hazardous Materials.
- [12] Luo, B., Yang, H., Liu, S., Fu, W., Sun, P., Yuan, M., Zhang, Y., Liu, Z., Fabrication and characterization of Ti-6Al-4V alloy.

- [13] **Liang, H.C., Li, X.Z.**, 2009. Effects of structure of anodic TiO₂ nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*.
- [14] **Taylor, J.R., Zafaritos, C.**, 1996. *Modern Physics for Scientists and Engineers*
- [15] **Callister, W.D., Jr.**, 1976. *Materials Science and Engineering*, Department of Metallurgical Engineering The University of Utah.
- [16] **Gao, W., Sammes, N.M.**, 1999. *An Introduction to Electronic and Ionic Materials*.
- [17] **Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A.**, 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Elsevier*, 32 (2004) 33–177
- [18] **Xiaobo, C.**, 2009. Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications, *Chin J Catal*, 30(8): 839–851.
- [19] **Fujishima A., Zhang, X., Tryk, D.A.**, 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515-582
- [20] **Amemiya, S.**, 2004. Titanium-oxide photocatalyst, *Three Bond Technical News*, 1, 1-8.
- [21] **Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagil, A.K., and Raj, B.**, 2006. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy.
- [22] **Şam, E.D.**, 2007. Saf ve Katkılı TiO₂ Filmlerin Optik, Yapısal ve Fotoaktivite Özellikleri.
- [23] **Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S. and Schmuki, P.**, 2007. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications.
- [24] **Lopez-Honorato, E., Meadows, P.J. Shatwell, R.A. and Xiao, P.**, 2009. Characterization of the anisotropy of prolytic carbon by Raman spectroscopy, *Elsevier*.
- [25] **Cardarelli, F.**, 2000. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*
- [26] **Richter, R., Caillol, S.**, 2011 Fighting globalwarming: the potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change., *Journal of Photochemistry and Photobiology Photochemistry Reviews*.
- [27] **Fujishima, A., Rao, T.N., and Tryk, D.A.**, 2009. Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology*.
- [28] **Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A.**, 2006. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [29] **Luque, A., Hegedus, S.**, 2003 *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*.
- [30] **Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A., Yasuda, K., Hahn, R., Bauer, S. and Schmuki, P.**, 2007. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*.

- [31] **Kroeze, J.**, 2004. Photoinduced Charge Separation in Dye-Sensitized Films of Smooth and Nanocrystalline TiO₂”, Delft University Press, Chap 1, p. 1-14.
- [32] **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
- [33] **Zhu, K., Neale, N. R., Miedaner, A. And Frank, A. J.**, 2007. Self organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts, *Small*, 3, 300-304
- [34] **Feng, X., Zhai, J. and Jiang, L.**, 2005. The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 5115 –5118.
- [35] **Oktay, G.**, 2006. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi, *Galvanoteknik*, 18-22, Kasım-Aralık.
- [36] **Mattox, D.M.**, 2001. Physical vapor deposition (PVD) processes, *Metal Finishing*, 99, 409-423.
- [37] **Tay, B.K., Zhao, Z.W. and Chua, D.H.C.**, 2006. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique, Elsevier
- [38] **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.
- [39] **O’Keefe, M.J. and Rigsbee, J.M.**, 1995. The science, technology and materials applications of physical vapor deposition processes, *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*, 290, 151-183.
- [40] **Castañeda, L., Alonso, C.J., Ortiz, A., Andrade, E., Saniger, J.M. and Bañuelos, J.G.**, 2003, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 77, 938-944.
- [41] **Lu, F. and Yang, Y.**, 2003, Synthesis of Nano-Network Structured Titanium Dioxide Films on Titanium-Coated Substrates by Anodic Oxidation, National Chung Hsing University
- [42] **Grimes, C.A., Mor, G.K.**, 2009. TiO₂ Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications, 2-34
- [43] **Prakasam, H.E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O.K. and Grimes, C.A.**, 2007. A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization, *J. Phys. Chem.*, 111, 7235-7241
- [44] **Chen, X. and Burda, C.**, 2008. The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO₂ Nanomaterials, *JACS*.
- [45] **Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A.**, 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, 63, 515-582.
- [46] **Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R. and Hashib, M.A.**, 2010. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *Journal of Environmental Management*.

- [47] **Mohapatra, S.K., Misra, M., Mahajan, V.K. and Raja, K.S.**, 2007. Design of a Highly Efficient Photoelectrolytic Cell for Hydrogen Generation by Water Splitting: Application of TiO₂-xC_x Nanotubes as a Photoanode and Pt/TiO₂ Nanotubes as a Cathode, *J. Phys. Chem.*
- [48] **Mohamed A.E.R. and Rohani, S.**, 2011. Modified TiO₂ nanotube arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode, a review, *The Royal Society of Chemistry.*

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Semanur BAYLAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Kelkit-Gümüşhane, 22.02.1985

Adres: İTÜ Ayazağa Kampüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
34469 Şişli/İstanbul

Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü