İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAF TİTANYUM VE TİN KAPLAMALARIN ALKALİ ÇÖZELTİLERDE ANODİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. İzgen Gizem BALKAR
506041413

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Temmuz 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 18 Ağustos 2006

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN**
Diğer Jüri Üyeleri	**Yrd.Doç.Dr. Kürşat KAZMANLI (İ.T.Ü.)**
	Yrd.Doç.Dr. Levent TRABZON (İ.T.Ü.)

Ağustos 2006

ÖNSÖZ

Alkali çözeltilerde yapılan titanyum anodizasyonu sonucu asit çözeltilere oranla daha poröz bir yapı elde edilirken, oksidasyon oluşum potansiyeli ise daha düşük değerlerdedir. Ancak alkali çözeltilerde yapılan titanyum anodizasyonuna ait literatürde pek fazla bilgiye rastlanamamıştır. Bu tez çalışmasında Ti ve TiN kaplamaların alkali anodizasyonu neticesinde fotokatalitik yüzeyler elde etmek amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde her zaman büyük desteğini gördüğüm, değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren hocam sayın Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN'e, yürekten teşekkür ederim.

Deneylerimin yapılmasında yardımlarını benden esirgemeyen araştırma görevlisi Yük.Met.Müh Ebru Devrim ŞAM'a ve Behiye YÜKSEL'e, kaplama ve karakterizasyon labaratuvarı çalışanlarına, temas açıları ölçülerinin alınmasında yardımcı olan Şişecam Araştıma Merkezi çalışanlarından Yük.Kim.Müh. Refika BUDAKOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Benden maddi manevi desteğini esirgemeyen aileme, Kim.Müh. İnci Kol ve Müberra Aslan'a ve bulunduğum noktaya gelmemde en ufak yardımı olan burada ismini sayamadığım herkese çok teşekkür ederim.

Ağustos, 2006 İzgen Gizem BALKAR

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vı
ÖZET vıı
SUMMARY ıx

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. TEORİK İNCELEME 4
2.1. Titanyum 4
2.1.1. Bileşikleri 4
2.1.1.1 Titanyum (II) bileşikleri 5
2.1.1.2 Titanyum (III) bileşikleri 6
2.1.1.3 Titanyum nitrür (TiN) 6
2.1.2. Reaksiyonları 6
2.1.2.1.O_2 ile reaksiyonları 6
2.1.2.2. Azot ile reaksiyonları 7
2.1.2.3. Hidrojen ile reaksiyonu 7
2.1.2.4. Hava ile reaksiyonları 8
2.1.2.5. Su ile reaksiyonları 8
2.1.2.6. Halojen ile reaksiyonları 8
2.1.2.7. Kükürtlü gazlar ile reaksiyonları 9
2.1.2.8. Asit ile reaksiyonları 9
2.1.2.9. Ergimiş metaller ile reaksiyonları 10
2.2. Titanyum Dioksit (TiO_2) 10
2.2.1. Fiziksel özellikleri 10
2.2.2. Kimyasal özellikleri 13
2.2.3. Fotokatalitik etkisi 13
2.2.4. Titanyum oksinitrürlerin fotokatalitik etkisi 15
2.2.5. Kullanım alanları 15
2.2.5.1. Fotokatalist kullanımı 16
2.2.5.2. Gaz sensörleri 16
2.2.5.3. Boya endüstrüsi 16
2.2.5.4. Fotokimyasal ve fotoelektriksel kullanımı 17
2.3. Titanyum Anodizasyonu 17
2.3.1. Anodik oksidasyon metodları 18
2.3.2. Asit elektrolitte anodizasyon 19
2.3.3. Alkali elektrolitte anodizasyon 19
2.3.4. Literatür çalışması 20
2.4. Titanyum Metali Üzerinde İnterferans Renklenme 22
2.5. Raman Spektroskopisi 23

2.5.1. Elastik ve inelastik çarpışmalar 23
2.5.2. Teorisi 24
2.5.3. Infrared ile Raman spektroskopisinin karşılaştırılması 25
2.5.4. Avantajları 26
2.5.5. Dezavantajları 27
2.5.6. Cihazın başlıca elemanları 27
2.5.6.1. Uyarıcı kaynak 28
2.5.6.2. Numune aydınlatama sistemi 28
2.5.6.3. Monokromatör 29
2.5.6.4. Değerlendirme sistemi 29
2.5.7. Kullanım alanları 31
2.5.7.1. Yapısal analizler 31
2.5.7.2. Biyoloji, biyokimya, ilaç 32
2.5.7.3. Katı hal uygulamaları 32
2.5.7.4. Endüstriyel uygulamalar 33
2.5.8. Literatür çalışması 33

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 37
3.1. Numune Hazırlama 37
3.1.1. Numunelerin Kaplanması 37
3.2. Anodizasyon 38
3.3. GDOES Analizi 39
3.4. Karakterizasyon Çalışmaları 39
3.4.1. Raman spektroskopisi ile faz analizi 39
3.4.2. İnce film x-ışınları difraktometresi ile faz analizi 39
3.5. Renk Ölçümleri 40
3.6. Yüzey Pürüzlülüklerinin Değerlendirilmesi 41
3.7. Fotoaktivite Testi 41
3.8. Temas Açılarının Ölçümü 41
3.9. EDS Analizi 41

4. DENEY SONUÇLARI 42
4.1. GDOES Analizi Sonuçları 42
4.2. Anodizasyon Sonrası Numunelerin Faz Analizleri 44
4.2.1. Raman Spektroskopisi ile Faz Analizi Sonuçları 44
4.2.2. İnce Film X-Işınları Difraktometresi ile Faz Analizi Sonuçları 54
4.3. Renk Ölçüm Sonuçları 58
4.4. Fotoaktivite Testi Sonuçları 59
4.5. Yüzey Görüntülerinin Alınması ve Pürüzlülüklerinin Değerlendirilmesi 62
4.6. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları 67
4.7. EDS Analiz Sonuçları 71

5. GENEL SONUÇLAR 74

KAYNAKLAR 76

ÖZGEÇMİŞ 79

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 1.1.	TiO_2 fotokatalistlerinin bazı endüstriyel uygulama alanları……	2
Tablo 2.1.	Titanyum bileşikleri ……	5
Tablo 2.2.	TiO_2 mineralleri için kristolografik veriler ……	11
Tablo 2.3.	Sabit akım yoğunluğunda CaOH anodizasyon parametreleri……	21
Tablo 2.4.	Sabit akım yoğunluğunda NaOH anodizasyon parametreleri……	21
Tablo 2.5.	Sabit potansiyel değerinde CaOH anodizasyon parametreleri…	22
Tablo 2.6.	Sabit potansiyel değerinde NaOH anodizasyon parametreleri…	22
Tablo 2.7.	Sabit potansiyel ve akım yoğunluğunda NaOH anodizasyon parametreleri …….....	22
Tablo 3.1.	Kaplama işlemine ait ısıtma parametreleri ……	38
Tablo 3.2.	Kaplama parametreleri ……...	38
Tablo 3.3.	Anodizasyon parametreleri ……..…….....	39
Tablo 4.1.	TiO_2 filmlerine ait L*a*b* değerleri ve dijital görüntüleri…….	58
Tablo 4.2.	İçerisinde TiN_xO_y, TiN ve TiO_2 kaplı numunelerin bulunduğu metilen mavisi çözeltisinin saat başı ölçülen absorbans değerleri ……..	60
Tablo 4.3.	TiO_2 filmlerine ait yüzey pürüzlülük değerleri ……...	62
Tablo 4.4.	TiN ve TiN_xO_y filmlerine ait yüzey pürüzlülük değerleri……...	65
Tablo 4.5.	TiN ve TiN_xO_y filmlerinin su ile yaptıkları temas açıları ……..	70
Tablo 4.6.	TiN kaplı numunenin EDS analizi sonucu …….....	71
Tablo 4.7.	TiN_xO_y kompozisyonuna sahip numunelerin EDS analizi sonucu……..	71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Anataz titanyum dioksitin kristal yapısı..... 12
Şekil 2.2 : Anataz titanyum dioksitin kristal yapısı..... 12
Şekil 2.3 : TiO_2 yüzeyindeki oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları..... 14
Şekil 2.4 : TiO_2 ve oluşan alt oksitler..... 18
Şekil 2.5 : Elastik ve inelastik çarpışmalar..... 24
Şekil 2.6 : Raman spektroskopisinin teorisi ve Raman efekti..... 25
Şekil 2.7 : C-C bağları için IR-Raman spektrumu karşılaştırması..... 26
Şekil 2.8 : Raman spektroskopisinin değerlendirme sistemi 30
Şekil 2.9 : Raman spektrometre sistemi..... 30
Şekil 2.10 : Farklı karbon bağlarının Raman spektrumu..... 32
Şekil 2.11 : TiO_2 anataz formuna ait Raman spektrumu..... 34
Şekil 2.12 : TiO_2 rutil formuna ait Raman spektrumu..... 35
Şekil 2.13 : Ti_2O_3 ve rutil fazlarına ait Raman spektrumu..... 35
Şekil 2.14 : Saf TiN'e ait Raman spektrumu……..... 36
Şekil 3.1 : CIE L*a*b* renk modeli..... 40
Şekil 4.1 : Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiO_2 filmlerine ait GDOES elementel derinlik profilleri (a)10V (b)20V..... 42
Şekil 4.2 : Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiO_2 filmlerine ait GDOES elementel derinlik profilleri (c)30V (d)40V (e)50V (f)60V (g)70V..... 43
Şekil 4.3 : Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiO_2 filmlerine ait Raman spektrumları (a)10V (b)20V (c) 30V (d)40V..... 44
Şekil 4.4 : Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiO_2 filmlerine ait Raman spektrumları (e)50V (f)60V (g)70V..... 45
Şekil 4.5 : TiO_2 filmlerine ait üst üste çizilmiş Raman spektrumları..... 46
Şekil 4.6 : Farklı sürelerde anodize edilmiş titanyum numunelere ait Raman spektrumları (a) 1dak (b) 5dak (c) 10dak (d) 15dak (e) 20dak (f) 30dak 48
Şekil 4.7 : 1M KOH çözeltisinde ve artan potansiyel değerlerinde anodize edilmiş Ti numunelere ait Raman spektrumları (a)10V (b)20V (c)30V (d)40V (e)50V (f)60V (g)70V 50
Şekil 4.8 : TiN'e ait Raman spektrumu 51
Şekil 4.9 : Artan potansiyel değerlerinde anodizasyon sonucu elde edilmiş TiN_xO_y filmlerine ait Raman spektrumları (a)10V (b)20V (c)30V (d)40V (e)50V (f)60V (g)70V 52
Şekil 4.10 : TiN ve TiN_xO_y'ye ait üst üste çizilmiş Raman spektrumları 53
Şekil 4.11 : 10-60V arasında anodize edilmiş Ti numunelere ait XRD spektrumu 55
Şekil 4.12 : 70V'da anodize edilmiş Ti numunesine ait XRD spektrumu..... 55
Şekil 4.13 : Saf TiN'e ait XRD spektrumu 56

Şekil 4.14 : TiN VE 10-70V aralığında anodize edilmiş TiN numunelere ait XRD spektrumları 57
Şekil 4.15 : Artan potansiyel değerlerinde anodize edilmiş TiN numunelere ait görüntüler (a)10V (b)20V (c)30V (d)40V (e)50V (f)60V (g)70V..... 59
Şekil 4.16 : İçerisinde TiN_xO_y, TiN ve TiO_2 kaplı numunelerin bulunduğu metilen mavisi çözeltisinin referans çözeltisine göre absorbans değerlerinde meydana gelen değişim (a)10, 20,30, 40V'da anodize edilen TiN (b) 50,60, 70V'da anodize edilen TiN (c) anodize edilmemiş TiN ve anataz formunda TiO_2 61
Şekil 4.17 : Farklı potansiyel değerlerinde anodize edilmiş TiO_2 filmlerine ait yüzey topografyaları (a)10V (b) 20V (c) 30V (d) 40V (e) 50V (f)60V..... 63
Şekil 4.18 : 70V'da anodize edilmiş TiO2 filmine ait yüzey topografyası 64
Şekil 4.19 : (a) anodize edilmemiş (b) 10V'da anodize edilmiş TiN kaplamalarına ait yüzey topografyaları..... 65
Şekil 4.20 : Farklı potansiyel değerlerinde anodize edilmiş TiN kaplamalarına ait yüzey topografyaları (c) 20V (d) 30V (e) 40V (f) 50V (g) 60V (f) 70V 66
Şekil 4.21 : Temas açısı……..... 67
Şekil 4.22 : TiN ve farklı potansiyellerde elde edilmiş TiNxOy filmlerinin su ile yaptıkları temas açıları (a) TiN (b) 10V (c) 20V (d) 30V (e) 40V (f) 50V 69
Şekil 4.23 : Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiN_xO_y filmlerinin su ile yaptıkları temas açıları (g) 60V (h) 70V..... 70
Şekil 4.24 : TiN_xO_y filmlerine ait EDS analiz sonuçları [a] 10V [b] 20V [c] 30V [d] 40V [e] 50V [f] 60V [g] 70V..... 72

SAF TİTANYUM VE TiN KAPLAMALARIN ALKALİ ÇÖZELTİLERDE ANODİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Titanyum dioksit filmlerini üretmek için farklı yöntemler kullanılmışsa da, elektrokimyasal yöntemler sahip oldukları kurulum kolaylığı ve yüksek kristalin film oluşturma rahatlığı gibi üstün özellikleri sayesinde popülerliğini korumuştur. Birçok metal için anodik oluşum prosedürleri çok iyi biliniyorsa da, alkali çözeltilerde yapılan titanyum anodizasyonuna ait prosedürler geliştirilmemiştir. Alkali çözeltilerde anodik oksidasyon oluşum potansiyeli asit çözeltilerden daha düşük değerlerdedir. Ancak, yüksek kristalin yapılı filmler elde etmek için uzun süreler gerekmektedir. Çünkü anodizasyon hızı asit elektrolitten daha düşüktür. Titanyumun yüksek alkali çözeltilerde yapılan anodizasyonu sonucu poröz titanyum dioksit filmleri elde edilir. TiO_2 filmlerinin anataz formu UV ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite gösterir. TiO_2 filmlerinin N katkılandırılması ile absorbsiyon kenarları UV bölgeden görünür ışık bölgesine kayar. Literatürde N katkılandırılmış TiO_2 ya da titanyum oksinitrür olarak adlandırılan filmler görünür ışık altında yüksek fotokatalitik aktivite gösterirler.

Bu çalışmanın amacı, titanyum metalinin alkali çözeltide yapılan anodizasyonu sonucu TiO_2 anataz formunda fotokatalitik yüzey oluşturarak anodizasyon parametrelerinin belirlenmesidir.

Çalışmanın içinde, TiN kaplı numunelerin aynı koşullarda anodizasyonu sonucu titanyum oksinitrürlerin oluşumu ile gün ışığında fotoaktif davranış gösteren kaplamalar elde etmek de amaçlanmıştır.

Bu amaçla, Ti ve TiN kaplı numuneler 10-70V aralığında değişen potansiyel değerlerinde, 0.1M KOH çözeltisinde anodize edilmişlerdir. Anodize edilmiş numunelerin karakterizasyonu mikro-Raman spektroskopisi ve XRD ile yapılmıştır. TiO_2 filmlerinin kalınlıklarının karşılaştırılması için r.f. GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) kullanılmış ve yüzeyde oluşan renkler L*a*b* renk modeline göre belirlenmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülükleri ve topografileri optik profilometre ile değerlendirilmiştir. TiN_xO_y filmlerinin temas açıları temas açıölçer ile ölçülmüş ve yüzeyde değişen N-O kompozisyonları için EDS analizleri kullanılmıştır.

40V'ta anodize edilmiş TiN numune gün ışığında en yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir.

ANODIZATION AND THE CHARACTERIZATION OF PURE TITANIUM AND TiN COATINGS IN ALKALINE SOLUTIONS

SUMMARY

Although different techniques have been used to prepare the TiO_2 films, electrochemical deposition techniques carry on its popularity because of its simplicity of set-up and ease of forming high crystalline films. The procedures of anodic oxidation is well-known for many metals, but in the case of titanium in strong alkaline solutions procedures are not well developed. The oxidation potential in alkaline solution is lower than in acid solution. But, it takes long times to produce high crystalline films in case the anodic potantial rate is lower in alkaline electrolytes than in acid electrolytes. Anodic oxidation of titanium in highly alkaline solutions yields porous titanium dioxide films. The anatase form of TiO_2 films have high photocatalytic activity by UV light. The incorporation of nitrogen into TiO_2 extends the absorption edge of TiO_2 from UV to visible region. Named in literature as nitrogen-doped titanium oxide or titanium oxynitride (TiN_xO_y) films exhibit high photoactivity under visible light.

The aim of this study, is to obtain photocatalytic surface in anatase form of TiO_2 as a result of Ti anodization in alkaline solution and to determine the parameters of the anodization.

Another aim of this study is to obtain titanium oxynitride as a result of TiN anodization with same parameters that exhibit photoactive properties under visible light.

For this aim, Ti and TiN coated samples were anodized in 0.1M KOH at different potential values between 10-70V. The characterization of the anodized samples were performed by micro-Raman spectroscopy and XRD. GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) was used for the comparison of TiO_2 films thickness and the colors on the films surface were determined according to L*a*b* color model. The roughness and topography of the film surfaces were evaluated by optical profilometer. The contact angles of the TiN_xO_y films were measured using contact anglemeter. EDS analysis were used for the differences of N-O compositions on the TiN_xO_y surfaces.

TiN sample anodized at 40V showed high photocatalytic activity in day-light.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Titanyum oksit kaplamaların gösterdiği fiziksel özelliklerin çeşitliliği sayesinde fotokatalist, gaz sensörleri, medikal implantlar ve optik kaplamalar gibi birçok alanda kullanılırlar. Ayrıca çok geniş bir renk spektrumuna da sahip olan oksit filmlerin mücevherat ve dekoratif uygulamalarda da yeri vardır. [1].

Özellikle günümüz endüstri dünyasında çevre kirliliği önemli bir sorun teşkil ettiğinden TiO_2 fotokatalistleri üzerinde yapılan araştırmalar gittikçe önem kazanmaktadır. Fotokatalitik reaksiyonlar organik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyonundan yararlanarak çevresel temizliğe uygulanmaktadır. TiO_2 kaplı fotokatalitik yüzeylerin anti – bakteriyel, kendi kendini temizleme ve buğu tutmama özellikleriyle ilgili birçok uygulama alanı bulunmaktadır [2-3].

Fotokataliz deneylerinde yüksek aktivitesi nedeniyle gün geçtikçe popülaritesi artan TiO_2, kullanımındaki sınırlılık nedeniyle araştırmalara konu olmuştur. TiO_2 anataz formunun yasak band aralığının 3.2 eV'dan büyük olaması nedeniyle $\lambda < 387$ nm dalga boyunda yani UV ışık altında çalışabilmektedir. UV ışık solar spektrumda sadece % 3 – 5 oranında bulunması TiO_2 fotokatalistlerinin pratikte kullanımlarını sınırlamaktadır. TiO_2'nin yüksek fotoaktivitesinden günlük yaşantıda UV ışığa gerek duymadan faydalanabilmek için yasak band aralığını daraltarak görünür ışık altında aktive olması sağlanmalıdır. [4]

Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde fotokatalitik aktivite elde etmek için kaplamalara katkılama işlemi gerçekleştirilmektedir. Katkılama işlemi ile yasak band aralığını daraltarak görünür ışıkta fotokatalitik özellik kazanılması hedeflenir. Bu amaçla TiO_2 kaplamlara azot ve geçiş metal iyonları ile katkılama yapılmaktadır. [5-6].

TiO_2 fotokatalistleri bazı endüstriyel uygulama alanları Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1: TiO_2 fotokatalistlerinin bazı endüstriyel uygulama alanları

Özellik	Kategori	Uygulama alanı
Kendini Temizleyebilme	Bina Uygulamaları	Karolar, banyo ve mutfak ürünleri, mobilyalar, plastik yüzeyler, alüminyum cephe giydirme, perdeler
	İç ve Dış Aydınlatma yüzeyleri	Yarı saydam lamba örtüleri, florasan ve yol aydınlatma lambalarının kaplanması
	Yol Malzemeleri	Tünel duvarları, trafik işaretleri ve lambaları
	Diğer Uygulamalar	Çadır malzemesi, hastane elbiseleri, otomotiv için sprey kaplama
Hava Temizleme	İç Mekan Hava Temizleyicileri	Oda içi hava temizleyiciler, A/C, fabrika içi hava temizleme sistemleri
	Açık Hava Temizleme	Karayolu malzemeleri, tünel duvarları ve bina duvarları
Su Arıtma	İçme Suyu	Akarsu, yer altı suları, göl ve depo suyu arıtma uygulamaları
	Diğer Uygulamalar	Balık havuzları, endüstriyel atık su
Anti Tümör Etkisi	Kanser Terapisi	Endoskopi vb.
Sterilizasyon	Tıbbi	Ameliyathane karoları ve duvarları, personel giysileri
	Diğer Uygulamalar	Umumi alanlar, banyo ve tuvalet

TiO_2 filmlerini elde etmek için kimyasal buhar biriktirme (CVD), iyon demeti sıçratma yöntemi [7], darbeli lazer biriktirme ve sol-jel tekniği [8] gibi birçok yöntem mevcutsa da yüksek kristalin yapı elde etme ve kurulum kolaylığı [9] sayesinde anodizasyon diğer yöntemlere oranla daha çok tercih edilir.

Titanyumun anodizasyonu genellikle asidik çözeltilerde yapılan ve yüksek potansiyeller gerektiren bir işlemdir. Son yıllarda titanyumun alkali çözelitilerde de anodize edilebileceği ortaya konulmuştur. Alkali çözeltilerde yapılan anodizasyon sonucu asit çözeltilere oranla daha poröz bir yapı elde edilirken, oksidasyon oluşum potansiyeli ise daha düşük değerlerdedir[10]. Ancak alkali çözeltilerde yapılan titanyum anodizasyonuna ait literatürde pek fazla bilgiye rastlanamamıştır.

Bu çalışmanın amacı, titanyum metalinin KOH çözeltisinde yapılan alkali anodizasyonu sonucu TiO_2 anataz formunda fotokatalitik yüzey oluşturularacak anodizasyon parametrelerinin belirlenmesidir.

Çalışmanın içinde, TiN kaplı numunelerin aynı koşullarda anodizasyonu sonucu titanyum oksinitrürlerin oluşumu ile gün ışığında fotoaktif davranış gösteren kaplamalar elde etmek de amaçlanmıştır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Titanyum

Titanyum nadir bir element olarak bilinirse de yer kabuğunda en çok bulunan altıncı elementtir. Cevher yoğunlaşmasının seyrek olması ve cevherden titanyum eldesinin çok zor olamsı onu değerli bir metal yapar. [11].

2.1.1 Bileşikleri

Titanyum genelde bileşiklerinde dört değerlikli (quadrivalent) olarak bulunur. Bazı bileşiklerinde üç değerlikli (trivalent) ve çok az bileşiklerinde bir değerlikli (bivalent) olarak bulunur. Bir değerlikli titanyum kararsız sulu çözeltilerden hazırlandığı için elde edilmeleri oldukça zordur. [12]

Dört değerlikli titanyum $[TiO_3]^{2-}$ (titanat iyonu), $[TiF_6]^{2-}$ (flüortitanat iyonu), $[TiCl_6]^{2-}$ (klortitanat iyonu) ve $[Ti(SO_4)_3]^{2-}$ (sülfatitanat iyonu) gibi anyonları oluşturma eğilimindedir. [12]

Ti^{3+} / Ti^{4+} oksidasyon potansiyeli +0.4 V'dur. (0^0C'de normal hidrojen elektroduna göre) Diğer oksidasyon potansiyelleri aşağıdaki denklemler ile verilmiştir. [12]

$$Ti^{2+} / Ti^{3+} \rightarrow E^0 = +0.37\ V \quad \textbf{(2.1)}$$

$$Ti^{2+} / Ti^{4+} \rightarrow E^0 = +0.20\ V \quad \textbf{(2.2)}$$

$$Ti + 6F^- \leftrightarrow [TiF_6]^{2-} + 4\bar{e} \quad E^0 = +1.24\ V \quad \textbf{(2.3)}$$

$$Ti + 2H_2O \leftrightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \quad E^0 = +0.95\ V \quad \textbf{(2.4)}$$

$$Ti^{3+} + H_2O \leftrightarrow [TiO]^{2+} + 2H^+ + \bar{e} \quad E^0 = +0.1\ V \quad \textbf{(2.5)}$$

Bazı titanyum bileşikleri aşağıdaki tablo 2.1'de verilmiştir

Tablo 2.1: Titanyum bileşikleri[12]

Bileşik	Formül	Renk
Floritler	TiF_3	menekşe
	TiF_4	beyaz
Kloritler	$TiCl_2$	siyah
	$TiCl_3$	menekşe
	$TiCl_4$	menekşe
Boritler	$TiBr_2$	siyah
	$TiBr_3$	siyah
	$TiBr_4$	kehribar
İodidler	TiI_2	siyah-kahverengi
	TiI_3	koyu menekşe
	TiI_4	Kırmızı-kahverengi
Oksitler	TiO	altın sarısı
	Ti_2O_3	menekşe
	Ti_4O_7(?)	koyu mavi
	TiO_2	beyaz
Sülfitler	$TiS_{<1}$	gri
	TiS	koyu kahve
	Ti_2S_3	yeşil-siyah
	TiS_2	pirinç rengi
	TiS_3	grafit benzeri
Fosfitler	Ti_2P(?)	
	TiP	
Karbitler	Ti_2C(?)	
	TiC	siyah
Nitridler	TiN	sarı

2.1.1.1 Titanyum (II) bileşikleri

TiO (d 4.94, mp 175 ^{0}C), TiO_2 ve Ti karışımının ısıtılmasıyla elde edilir. NaCl kristal yapısına sahiptir. [12]

TiO seyreltik hidroklorik asit çözeltisinde çözündüğü zaman, kısmi oksidasyon meydana gelir.

$$Ti^{2+} + H^{+} \rightarrow Ti^{+3} + \tfrac{1}{2} H_2 \quad \textbf{(2.6)}$$

2.1.1.2 Titanyum (III) bileşikleri

Titanyum (III) bileşikleri, ergimiş titanyum (IV) bileşiklerinin çinko ve asitle ya da elektrolitik olarak indirgenmesiyle elde edilirler. Çözeltinin içerisindeki mor renkli titanyum (III) iyonları, titanyum (IV) iyonlarına dönme eğilimindedirler. [12]

2.1.1.3 Titanyum nitrür (TiN)

Titanyum alaşımlarının yüksek sıcaklıkta azot varlığında indirgenmesi ile saf olmayan TiN oluşur. Titanyum tetraklorürün amonyak ile ısıtılmasıyla bronz renkli saf TiN tozları elde edilir. TiN tozlarının oluşumuna ait reksiyon aşağıda gösterilmiştir. [12]

$$3\ TiCl_4 + 16\ NH_3 \rightarrow 3\ TiN + \tfrac{1}{2} N_2 + 12\ NH_4Cl \quad \textbf{(2.7)}$$

2.1.2 Reaksiyonları

2.1.2.1 O_2 ile reaksiyonu

Titanyum, 370 ^{0}C'ye kadar oksijen ve havanın korozif etkisine karşı kusursuz bir direnç göstermektedir. Bu sıcaklığın üstünde ve 450 ^{0}C'nin altındaki sıcaklıklarda titanyum, zaman içinde yavaş bir hızla kalınlaşan renkli bir oksit tabakası oluşturmaktadır. 650 ^{0}C'nin üstündeki sıcaklıklarda titanyum alaşımları, uzun süreli oksidasyon direncini bırakarak metal içindeki artan oksijen difüzyonu nedeniyle gevrek hale geçmektedir. Metal yüzeyi temiz bir hale getirildiğinde oksijen altında kendiliğinden yanmanın başlaması için oksijen konsantrasyonunun %35'in, basıncın da 25 bar üzerine çıkması yeterli olmaktadır. Ancak sıvı oksijen ile titanyumun reaksiyona girmesinden kaçınılmalıdır çünkü böyle bir reaksiyon patlamayla sonuçlanabilmektedir. [13]

Titanyum metalinin yüzeyinde oluşan oksit filmi oda sıcaklığında 2 saat içinde 1.7 nm, 40 günde 3.5 nm ve 4 yılda 25 nm'ye ulaşır. Oksit filminin renkleri, film kalınlığına, oluşum sıcaklığına ve alt metalin alaşım içeriğine göre değişkenlik gösterir. [12]

Sıcaklığın ve ısıtma süresinin arttırılmasıyla oksijen penetrasyonu artar ve bu sebepten dolayı malzemenin sertliğinde bir artış meydana gelir. [12]

2.1.2.2 Azot ile reaksiyonu

Azot atmosferinde metalik karakterli titanyum nitrür tabakası oluşur. 700 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda titanyum nitrür gittikçe O_2 ile reaksiyona girerek titanyum oksit oluşturur. [12]

Azot gazı titanyum ile oksijenden daha yavaş reaksiyona girmektedir. Ancak 800 ^{0}C'nin üzerinde azot bileşiklerinin aşırı difüzyonu, malzemede metal gevrekliğine yol açmaktadır. Dış çevre sıcaklıklarında kuru amonyağın, titanyuma karşı korozif etkisi bulunmamaktadır. Nemli veya kuru amonyak gazı ya da sulu amonyak çözeltilerinin (örneğin NH_4OH gibi) kaynama noktaları ve üzerindeki sıcaklıklarda titanyumu korozif olarak etkilemediği de bilinmektedir. [13]

2.1.2.3 Hidrojen ile reaksiyonu

Titanyumun üzerindeki oksit tabakası, hidrojene karşı oldukça etkili bir engeldir. Bu gazın metale nüfuz etmesi, ancak oksit tabakasının mekanik, kimyasal ya da elektrokimyasal bir yolla kaldırılması sonucunda gerçekleşmektedir. Ortamda bulunan nem, malzeme yüzeyindeki oksit tabakasının hidrojen nüfuziyetini önlemesine, yüksek sıcaklık ve basınçlarda bile yardımcı olmaktadır. Ancak diğer yandan, artan basınç ve sıcaklıklarda saf ve kuru hidrojenin titanyuma olumsuz yönde etki ettiği bilinmektedir. Hidrojenin titanyum alaşımları içine aşırı miktarda nüfuz etmesi ve malzeme içinde önemli miktarda kırılgan titanyum hidrit fazının çökelmesi; titanyumu gevrekleştirmektedir. Titanyumda bu gevrekliğin gözlenmesi için malzeme içindeki hidrojenin en az birkaç yüz ppm değerine ulaşması dahi yeterli olmaktadır. Endüstriel uygulamalarda; titanyumun hidrojen gevrekleşmesi olayına yüksek sıcaklıklar ve yüksek alkali ortamlarda rastlanmaktadır. Sıcak ve sıvı sülfür buharı içinde titanyumun aktif haldeki çeliğe tutturulması ve titanyumun deniz

altında uzun süreli katodik olarak yüklenmesi buna örnek olarak gösterilebilmektedir. Hidrojenin titanyum içine nüfuziyeti, artık gerilmeler veya uygulanan çekme gerilmeleri hariç tutulursa, 80 ^{0}C'nin altında çok düşük hızlarda gerçekleşmektedir. Eğer titanyumun hidrojeni çözebilme limiti aşılırsa (ki bu değer ticari saflıkta Grade 2 titanyum için 100 – 150 ppm'dir) titanyum hidrit malzeme içinde çökelmeye başlamaktadır. 80 ^{0}C'yi geçmeyen uygulamalarda hidrit, metal yüzeyi tarafından engellenmektedir. Malzemede hidrit oluşumunun bulunduğu kesit boyunca; gevreklik başlangıcı, çatlama veya gerilme altında hasar oluşumu oldukça nadir görülmektedir. Hidrit oluşumu uygun bir tasarım ve işletme şartlarının kontrolü ile önlenebilmektedir. [13]

2.1.2.4 Hava ile reaksiyonu

Titanyum metalinin yüzeyi ince bir oksit tabaka ile kaplandığı için havadan etkilenmez. Havada yanması ile TiO_2 ve TiN_2 oluşur. [14]

$$Ti_{(k)} + O_{2\,(g)} \rightarrow TiO_{2\,(k)} \quad \textbf{(2.8)}$$

$$2Ti_{(k)} + N_{2\,(g)} \rightarrow TiN_{(k)} \quad \textbf{(2.9)}$$

2.1.2.5 Su ile reaksiyonu

Titanyum metalinin yüzeyi ince bir oksit tabaka ile kaplandığı için su ile reaksiyon vermez. Fakat su buharı ile titanyum (IV) oksit bileşiğini oluşturur. [14]

$$Ti_{(k)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow TiO_{2\,(k)} + 2H_{2\,(g)} \quad \textbf{(2.10)}$$

2.1.2.6 Halojen ile reaksiyonu

Titanyum metali halojenlerle sıcaklığa bağlı olarak titanyum (IV) halojenürleri oluşturur. [14]

$$Ti_{(k)} + 2F_{2\,(g)} \rightarrow TiF_4 \quad \text{(beyaz)} \quad \textbf{(2.11)}$$

$$Ti_{(k)} + 2Cl_{2\,(g)} \rightarrow TiCl_4 \quad \text{(renksiz)} \quad \textbf{(2.12)}$$

$$Ti_{(k)} + 2Br_{2\ (g)} \rightarrow TiBr_4 \quad \text{(portakal)} \qquad \textbf{(2.13)}$$

$$Ti_{(k)} + 2I_{2\ (g)} \rightarrow TiI_4 \quad \text{(koyu kahverengi)} \qquad \textbf{(2.14)}$$

2.1.2.7 Kükürtlü gazlar ile reaksiyonu

Titanyum, kükürtlü gazlara karşı da korozif açıdan dayanıklıdır ve sülfür ortamında gerilmeli korozyon çatlakları ile tipik işletme sıcaklıklarında sülfürleşme oluşumuna dirençlidir. [13]

2.1.2.8 Asit ile reaksiyonu

Titanyum geniş bir sıcaklık aralığında ve farklı konsantrasyonlardaki nitrik ve kromik gibi oksitleyici asitlere karşı kusursuz bir korozyon dayanımı göstermektedir. Ticari uygulamalarda titanyum, nitrik asidin tutulmasında büyük ölçüde kullanılmaktadır**.** [13]

Yapılan bir araştırmaya göre; titanyumdan yapılan bir ısı değiştiricisi, % 60 HNO_3 içeren, 193 ^{0}C sıcaklık ve 2.1 MPa (yaklaşık 20 bar) basınçtaki ortamda 2 yıldan fazla işletmeye alınmış ve parçada korozyona rastlanmamıştır. Titanyumdan yapılan reaktörler, ısıtıcılar, kondenserle ve borular; % 10 – 70 arasınada HNO_3 içeren çözeltilerde kaynama noktasından 600 ^{0}C'ye kadar sıcaklık aralığında kullanılabilmektedir. Titanyumun daha önce anlatıldığı gibi nitrik asitin korozif etkisine karşı farklı sıcaklık aralığında ve konsantrasyonlarda kusursuz dayanımı vardır ancak malzeme dumanlı nitrik asit ile kullanılmamalıdır. Çünkü böyle bir kullanım, tehlikeli sonuçlar doğurabilen çabuk yanıcı reaksiyonlara neden olmaktadır. [13]

Titanyum ve alaşımları sülfrik asidin korozif etkisine karşı kaynama noktasında dahi oldukça iyi performans göstermektedir. Kömür yakıtlı güç santrallerinin bacı gazı desülfürizasyon (Flue Gas Desulphurisation – FGD) işlemleri için kullanılan alaşımlarda aynı performansı sergilemektedir. Nemli kükürt trioksit (SO_3) bulunan bu ortamlarda, güçlü ve önlenemeyen sülfrik asit çözeltileri oluşabilmekte ve bu da titanyumu etkilemektedir. Bu gibi durumlarda işlem çevresinin temel kimyasının bilinmesi, titanyumun başarılı bir şekilde kullanılması için önemlidir. [13]

Titanyum metali hidroflorik asit ile çok rahat reaksiyona girerek hekzaflortitanit kompleks anyonunu oluşturur. [12]

$$2\,Ti_{(k)} + 12\,HF_{(aq)} \rightarrow 2\,[TiF_6]^{3-}{}_{(aq)} + 3H_{2\,(g)} + 6H^{+}{}_{(aq)} \qquad \textbf{(2.15)}$$

2.1.2.9 Ergimiş metaller ile reaksiyonu

600 ^{o}C'ye kadar titanyum metali ergimiş alkali metaller ile kararlıdır Magnezyumda 600 ^{o}C'ye, galyum, kalay, kurşun ve kurşun – bizmut – kalay alaşımında 300 ^{o}C'ye kadar ve civada 150 ^{o}C'ye kadar kararlıdır. Titanyum, ergimiş florür ve klorür karışımlarında korozyona uğrar. [12]

2.2 Titanyum dioksit (TiO_2)

Titanyum dioksit, TiO_2, doğada rutil, anataz ve brukit olmak üzere üç polimorfik yapıya sahiptir. Rutil ve anataz endüstride büyük miktarlarda üretilirler ve pigment, katalizör ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılırlar. [12]

Özellikle titanyum dioksit, yanıcı özelliği, kimyasal kararlılığı ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı beyaz pigment olarak endüstride birçok kullanım alanına sahiptir. [12]

2.2.1 Fiziksel özellikleri

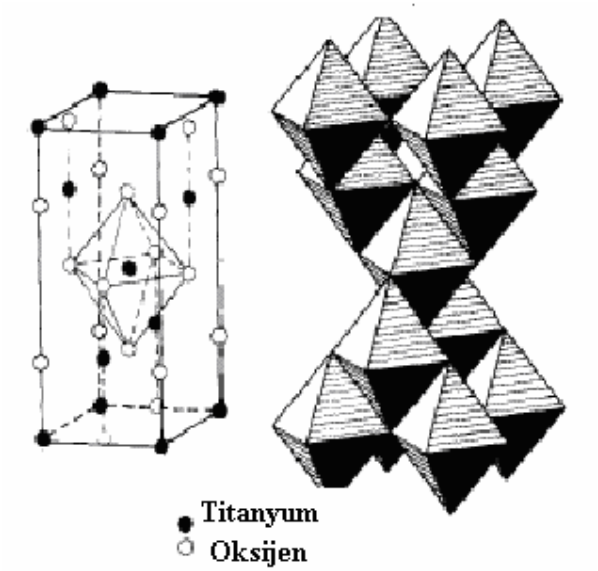
TiO_2'nin üç polimorfik yapısı içinde termodinamik açıdan en kararlı fazı rutildir. Bununla birlikte, diğer fazların kafes enerjileri birbirine yakındır ve uzun sürelerde kararlı hale gelirler. 700 ^{0}C'nin üzerinde anataz fazından rutile doğru monotropik bir değişim gerçekleşir. Brukit fazının, üretim zorluğundan dolayı TiO_2 pigment endüstrisinde önemli bir kullanımı yoktur. [8]

TiO_2' nin her üç modifikasyonunda, kafes içerisindeki bir Ti atomu oktahedral olarak 6 oksijen atomu ile, ve bir oksijen atomu trigonal düzlemde 3 titanyum atomu tarafından çevrilir. Üç polimorfik yapıda oktahedral düzlemde atomların kenar ve köşelerinin farklı bağlanmasıyla meydana gelirler. Aşağıdaki Tablo 2.2'de kristal kafes parametreleri ve yoğunlukları verilmiştir. [12]

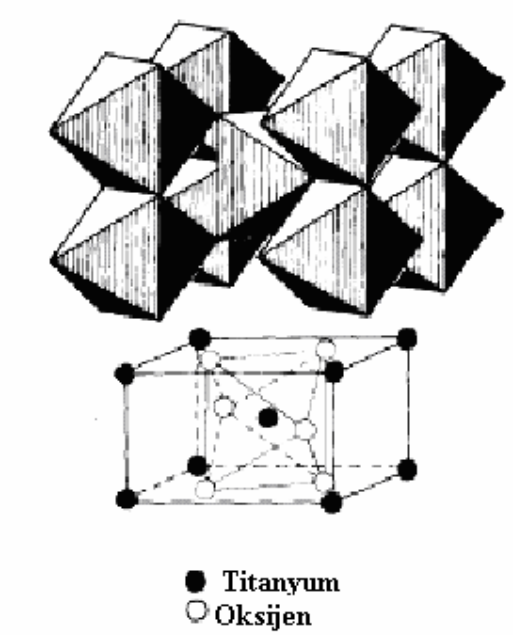
Tablo 2.2: TiO_2 mineralleri için kristolografik veriler [12]

Faz	Kristal sistemi	Kafes sabitleri, (nm)	Yoğunluk (g/cm^3)
Rutil	Tetragonal	0.4594 0.2958	4.21
Anataz	Tetragonal	0.3785 0.9514	4.06
Brukit	Rombik	0.9148 0.5447 0.5145	4.13

Rutil (Şekil 2.1) ve anataz (Şekil 2.2) tetragonal sistemde; brukit ise rombik sistemde kristallenir. TiO_2'nin ergime noktası yaklaşık 1800 ^{0}C'dir. 1000 ^{0}C'nin üzerinde oksijenin kısmi basıncı O_2 serbest kalıncaya kadar sürekli olarak artar ve titanyum oksit oluşmaya başlar. Oksit tabakasının oluşmasıyla birlikte elektriksel iletkenlikte ve renkte değişkenlik meydana gelir. 400 ^{0}C'nin üzerinde metal oksitin rengi kafeste meydana gelen ısıl genleşmelerden dolayı sarıya döner. [7]



Şekil 2.1: Anataz titanyum dioksitin kristal yapısı [15]



Şekil 2.2: Rutil titanyum dioksitin kristal yapısı [15]

Rutil fazı en sıkı atomik yapıya ve en yüksek yoğunluğa sahip olduğundan dolayı diğer polimorfik yapılara oranla en sert fazdır. (Mohs sertliği 6.5 – 7.0) anataz ise rutile oranla daha yumuşaktır. (Mohs sertliği 5.5) [12]

Işığa duyarlı bir yarı iletken olan TiO_2, UV bölgesinin yakınında elektromanyetik ışınımı absorbe etme özelliğine sahiptir. Katı halde, valans ve iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı rutil için 3.05 eV ve anataz için 3.29 eV, absorbsiyon bandı ile rutil için < 415 nm ve anataz < 385 nm'dir. [12]

Işık enerjisinin absorbsiyonu; valans bandında bulunan bir elektronun uyarılarak iletkenlik bandına geçmesine neden olur. Bu uyarılan elektron ve geride kalan elektron boşluğu hareketlidir ve katı yüzeyde redoks reaksiyonunun gerçekleşebileceği bir yere doğru hareket ederler. [12]

2.2.2 Kimyasal özellikleri

TiO_2, çok zayıf asitlerle ve bazlarla amfoter karaktere sahiptir. Bundan dolayı, alkali – metal titanatlar ve serbest titanatlar ve serbest titanik asitler, hidroliz sırasında amorf titanyum oksit hidroksitler oluşturduklarından su içerisinde kararsızlardır. [12]

TiO_2 kimyasal olarak oldukça kararlıdır ve organik, inorganik birçok ortamda bozunmazlar. Sadece yoğun konsantrasyonlu sülfrik ve hidroflorikasit içerisinde ya da alkali ve asidik ergimiş metallerle çözünürler. [12]

Yüksek sıcaklıklarda, TiO_2 karbonmonoksit, hidrojen ve amonyak indirgeyici ajanlarla reaksiyona girerek, düşük valanslı titanyumoksit oluştururlar. (metalik titanyum oluşturmazlar) 500 ^oC'nin üzerinde titanyum dioksit karbon varlığında klor ile reaksiyona girerek titanyum tetraklorür oluşturur. [12]

2.2.3 Fotokatalitik etkisi

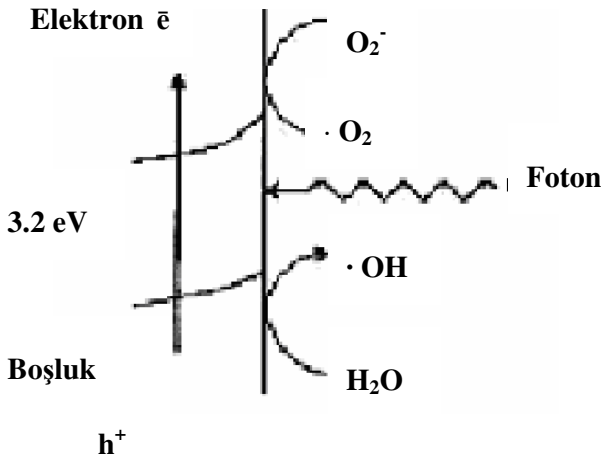
Fotokataliz terimi ışığın katalizör olarak görev aldığı kimyasal reaksiyonları içeren bir bilim dalını tarif etmektedir. Fotokataliz için gerekli ışığın dalga boyu 10^{-7} ile 10^{-6} arasında değişmektedir [1]. Bu da elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile UV bölgeyi kapsamaktadır.

Günümüzde TiO_2 fotokatalist bir yarı iletken olarak su ve hava arıtımı gibi çevresel sorunların çözümünde kullanılmıştır. TiO_2 yasak bant enerjisi 3,2 eV olan bir yarı iletkendir. Eğer bu malzeme enerjisi 3,2 eV değerinden daha yüksek bir fotonla

ışınlanırsa yasak bant aşılarak valans bandından iletim bandına doğru bir elektron geçer. Bu şekilde oluşan ilk proses yük taşıyıcıların oluşumudur [16] (2.16)

$TiO_2 + hv \rightarrow h^+ + e^-$ **(2.16)**

Fotokatalitik bir redoks reaksiyonu Şekil 2.3'de belirtildiği üzere gerçekleşir.



Şekil 2.3: TiO_2 yüzeyindeki oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları [16]

Diğer taraftan su saf TiO_2 üzerinde ayrıştığında iki özel grubu oluşur. Bilindiği üzere TiO_2 yüzeyi su ile temas eder etmez hidroksillenir. Yarı iletkenlerin yüzeyi adsorblanmış su molekülleri ile kaplıdır. İyon taşıyıcılar ile yüzeyde adsorblanmış suyun verdiği reaksiyonlar denklem (2.17) ve (2.18) de verilmiştir.

$OH^- + h^+ \rightarrow \bullet OH$ **(2.17)**

$O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^-$ **(2.18)**

Daha sonra oluşan hidroksil(OH•) radikali yüzeydeki organik madde ile reaksiyona girer. Eğer ortamda oksijen varsa organik bileşenlerle oksijen molekülleri arasında bulunan radikaller radikal zincir reaksiyonunu başlatır. Sonuç olarak, organik maddeler CO_2 ve H_2O 'ya bozunurlar.

Bu süper oksitlerin oksidatif reaksiyonlarda yer alacak peroksitleri üretmesi olasıdır veya bu peroksitler hidrojen peroksitlerden su oluşturmasına da neden olabilirler. [3]

2.2.4 Titanyum oksinitrürlerin fotokatalitik etkisi

TiO_2 filmlerinin N ile bağ kurması yani literatürde N doplanmış titanyumoksit olarak geçen titanyum oksinitrürlerin (TiO_xN_y) oluşması ile TiO_2'nin sahip olduğu kırılma oranı, sertlik elastik modül ve elektriksel iletkenlik gibi optik, fiziksel ve mekanik özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Literatürde yapılan çalışmalara göre TiO_xN_y elektromanyetik spektrumun görünür ışık bölgesinde yüksek fotoaktivite göstermektedir. [17–18]

Ming – Show ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada N doplanmış TiO_2 filmler üretilmiş ve doplanan N miktarının fotoaktivite ve oluşan fazlar üzerindeki etkileri araştırılmıştır. XRD faz analizi sonuçlarına göre, anataz formundaki TiO_2 filmlerine değişen atomca yüzde oranlarında (%0 – 75) N doplanmasıyla Ti – N arasındaki bağların oluşumu başlıyor ve TiO_xN_y filmlerindeki TiO_2 bağları yok oluyor. Atomca % 0.75 N oranındaki TiO_xN_y filmleri ise tamamen TiN formundadır.

Doplanan N miktarının artması ile filmlerin kristal yapılarında bozulma meydana gelmiştir. Ayrıca tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğü de doplanan N miktarı ile artmıştır. [17]

2.2.5 Kullanım alanları

Titanyum oksit şu anda bilinen en beyaz boya maddesidir. Titanyum beyazı adı altında boya endüstrisinde geniş çapta kullanılır.

Bunun dışında; kozmetik endüstrisi, linolyum(muşamba), yapay ipek, beyaz mürekkep, renkli cam, seramik sırı, deri ve kumaş boyanması, kaynak elektrodları yapımı, kağıt endüstrisi, [11] yüksek korozyon dirençli kaplamalar, optik kaplamalar, heterojen kataliz reaksiyonlarında fotokatalizatör olarak, güneş pillerinde hidrojen ve elektrik enerjisi üretme amaçlı olarak kullanılırlar. TiO_2'nin gösterdiği biyouyumluluk sayesinde implant malzemesi olarak da kullanım alanları bulunmaktadır. Ayrıca nano boyutta üretilen titanyum dioksit Li pillerinin üretiminde de yer alır. [15]

TiO_2'nin sahip olduğu optik ve fiziksel özelliklerine göre kullanım alanlarını 4 grupta toplayabiliriz.

2.2.5.1 Fotokatalist kullanımı

Titanyum dioksitin yarıiletken özelliği kullanılarak organik moleküllerin fotodestekli bozunma reaksiyonları gerçekleştirilir. Bu prosesin farklı kullanım alanlarını örneklersek; atık suların saflaştırılması, TiO_2'nin antibakteriyel özelliğinden yararlanılarak dezenfeksiyon amaçlı kullanımı (örneğin hastanelerde ve ameliyathanelerde), araba rüzgarlıkları üzerine kaplanan kendi kendini temizleyebilme özelliğine sahip kaplamalarda, mermer üzerine koruyucu kaplama olarak (antik Yunan heykellerinin çevresel etmenlere karşı koruma amaçlı) kullanılırlar. [15]

Yapılan bir diğer çalışmada; TiO_2 çamuru farelere enjekte edilmiş ve UV ışık altında enjekte edilen bu sıvının tümör hücrelerinin gelişimini yavaşlattığı ve hatta bazı hücrelerdekini durdurduğu ortaya çıkmıştır. [15]

2.2.5.2 Gaz sensörleri

Yarı iletken metal oksitlerin iletkenlikleri gaz adsorbsiyonu sırasında değişir. Elektriksel sinyallerde meydana gelen bu değişim gaz sensörlerinde kullanılır. [10]

Titanyum oksit ve titanyum – platinin elektriksel iletkenliği bulundukları gaz atmosferinde meydana gelen değişimlerden etkilenmekte ve elektriksel iletkenlik değişmektedir. SnO_2 ve ZnO kadar gaz sensörlerinde geniş bir kullanım alanı olmamasına karşın TiO_2 özellikle oksijen gaz sensörü olarak kullanılır. (örneğin araba endüstrisinde hava / yakıt karışımını kontrol altında tutar) Bu gaz sensörleri hava ve vakum ortamında bulunan NH_3, H_2, O_2, ve hidrokarbonları ortaya çıkarmada kullanılırlar. [7–15]

2.2.5.3 Boya endüstrisi

TiO_2 pigmentleri sahip oldukları yüksek yansıtıcı özellikleri sayesinde özellikle boya endüstrisinde geniş yer alırlar. Yüzey özelliklerinin önemli bir rol oynadığı bu kullanımda, boyalardaki bağlayıcının fotokatalitik bozunmaya uğraması boya endüstrisinde karşılaşılan önemli bir problemdir. Bunun yanı sıra, TiO_2 kolayca yayılma özelliğine de sahiptir. [15]

2.2.5.4 Fotokimyasal ve fotoelektriksel kullanımı

Fotokimyasal ve fotoelektrik özellikleri, TiO_2 üzerinde yapılan araştırma konularının önemli odak noktalarından birini oluşturur. 1972 yılında Fujishima ve Honda tarafından yapılan deneylerde, UV ışık altında TiO_2 ve platin elektrodlar kullanarak oluşturdukları elektroliz hücresinde suyun fotolizinin kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. TiO_2 yüzeyinde var olan kusurlu bölgelerin suyun H_2 ve O_2 moleküllerine ayrışmasında önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır. [10]

2.3 Titanyum Anodizasyonu

Titanyum dioksit filmleri fotokatalitik etki, biyouyumluluk [9] , yüksek özdirenç ve dielektrik sabiti, yüksek kırılma oranı ve geniş bir spektral aralığa sahip yüksek optik saydamlık gibi üstün optik özellikleri [7] sayesinde birçok alanda kullanım yeri vardır. TiO_2 filmleri, titanyum alt metal olarak kullanılarak birçok yöntemle elde edilirler. Örneğin anodizasyon, aktif – reaktif buharlaştırma, reaktif doğru akım manyetron sıçratma, vurumlu lazer reaktif buharlaştırma, iyon demeti sıçratma yöntemi, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (CVD), sprey proliz [7] atomsal tabaka biriktirme, metal – organik buhar biriktirme, sol – jel tekniği, termal buharlaştırma, vurumlu lazer biriktirme ve termal oksidasyon yöntemleri olarak sıralanabilir [8].

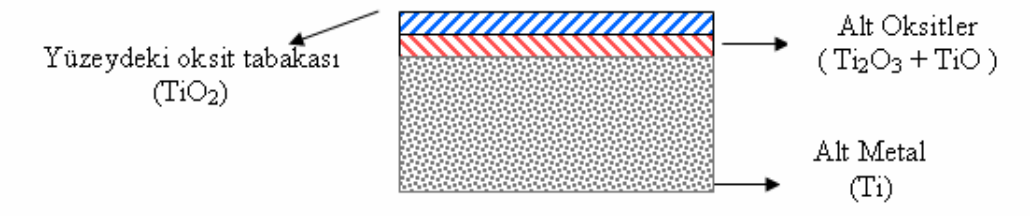
Titanyum dioksit filmlerini üretmek için yukarıda sıraladığımız gibi birçok farklı yöntem mevcutsa da özellikle elektrokimyasal yöntemler sahip oldukları kurulum kolaylığı ve yüksek kristalin film oluşturma rahatlığı gibi üstün özellikleri ile diğer üretim yöntemlerine oranla daha çok tercih edilir. [9]

Atmosfere bırakılan titanyum metalinin yüzeyinde kendiliğinden bir oksit tabakası meydana gelir. Titanyumun korozyon direncinin yüksek olması, metalin üzerinde oluşan bu doğal oksit tabakasından kaynaklanır. Korozif ortamda son derece kararlı ve yüksek dirence sahip olan film seyreltik asit ve alkali çözeltilerde ise çözünür. Seyreltik asit çözeltisinde oksit filminin korozyon direncinin azalması, yüzey oksidin uniform çözünmesinden kaynaklanır. Ancak bu uniform çözünmeye rağmen, metal anodik oksidasyon ile tekrar kararlı hale gelir. Titanyum metalinin sahip olduğu bu özellik, onun yüksek korozif ortamlarda tercih edilmesinin en önemli sebebidir. [10]

Anodik oksidasyon sonucu yüzeyde pasif bir film oluşturularak altta kalan metalin hızla çözünmesine engel olunur ve devamında yüzeyde tekrar oksitler meydana gelir. Titanyumun sahip olduğu geniş pasivasyon potansiyel aralığı, anodik oksidasyon için önemli bir avantajdır. [10]

Anodik oksit filmi TiO_2 kompozisyonuna geldiğinde, alt metal ile oksit filminin ara yüzeyinde Ti_2O_3 ve TiO alt oksitleri oluşur. Bu sırada yüksek konsantrasyonlu çözünmüş oksijen kitlesel titanyum metaline nüfuz eder. Önceden yapılmış elipsometrik çalışmalara göre Ti alt metali ile temas eden TiO tabakası ile en dışta bulunan TiO_2 arasında TiO_x ara oksit tabakası oluşmaktadır. [8]

Yüzey TiO_2 kompozisyonuna geldiğinde var olan alt oksitler Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4: TiO_2 ve oluşan alt oksitler [8]

Titanyum metalinin anodik oluşum potansiyeli ve hızı elektrokimyasal işlem parametreleri ile değişkenlik gösterir. Örneğin anodizasyon sırasında kullanılan elektrolitin konsantrasyonunun arttırılması ile anodik oluşum hızı azalmaktadır. Galvonostatik anodizasyonda meydana gelen artış ile anodik oluşum potansiyeli, anodik oluşum hızı ve akım verimi de artmaktadır. [19]

2.3.1 Anodik oksidasyon metodları

Metal yüzeyinde anodik oksit filmlerinin büyütülmesi için üç farklı anodik oksidasyon metodu kullanılır. Anodik film yüzeyde potansiyostatik, galvonostatik ya da potansiyodinamik olarak büyüyebilir. [8]

Anodik filmin potansiyostatik olarak büyümesi anoda uygulanan sabit potansiyel altında oksidasyonun gerçekleşmesiyle sağlanır. Galvonostatik büyümede ise oksidasyon elektrokimyasal hücreden sabit akımın geçirilmesi ile sağlanır. Anodik filmin kombine yöntemle yani potansiyodinamik olarak büyümesinde ise, anot

potansiyeli önceden belirlenen değere ulaşıncaya kadar hücreden sabit akım geçirilir. Ulaşılan bu potansiyel değerinde anot belirlenen zaman aralığında tutularak oksit filminin büyümesi sağlanır. [8]

2.3.2 Asit elektrolitte anodizasyon

Asit ya da tuz tipi elektrolit kullanılarak yapılan titanyum anodizasyonuna ait pek çok kaynak mevcuttur. Özellikle sülfrik, hidroklorik ve fosforik asitler kullanılarak anodik oksidasyon yapılmıştır. Genel olarak asit elektrolitler daha homojen film oluşturmada en iyi sonucu vermişlerdir. Ancak HF, HNO_3 ve $HClO_4$ gibi güçlü asitler üretilen filmi çözme eğilimindedirler. Bu sebepten dolayı, bu çözeltilerde elde edilen filmler oldukça fazla gözenekli (poröz) yapıya sahiptirler. Özellikle yüksek potansiyellerde yapılan anodizasyon sonucu elektriksel özelliklerde istenmeyen sonuçlar elde edilir. [10]

Organik asitler gibi zayıf asitler kullanılarak yapılan oksidasyon sonucunda homojen bir yapı elde edilse de, üretilen yarı saydam filmlerin kalınlığı sınırlıdır. [10]

Literatürde verilen bilgilere göre fosfat bazlı asitler ve tuzlar anodizasyonunda en iyi sonucu vermektedirler. Özellikle yüksek potansiyellerde anodik film oluşturma kolaylığı bu elektrolitlerin sağladığı en önemli avantajdır. Ayrıca, oluşan filmler düşük poroziteye ve yüksek korozyon direncine sahiptir. [10]

2.3.3 Alkali elektrolitte anodizasyon

Alkali çözeltilerde yapılan anodizasyon ve titanyum filmlerinin alkali çözeltilerde gösterdiği pasivasyon davranışı ile ilgili literatürde yapılmış fazla çalışma bulunmamaktadır. [10]

Ti'nin elektrokimyasal polarizasyonu sonucu kimyasal ve elektrokimyasal bir film oluşumuna karşın oluşan oksit filminin parçalanması da söz konusudur. Ancak Ti yüzeyinde meydana gelen adsorblanma mekanizması ve gerçekleşen reaksiyonlar hakkında farklı nedenlere dayanan değişik açıklamalar vardır.

Bu teorilerden bir tanesine göre kuvvetli alkali varlığında gerçekleşen anodizasyon titanyum oksidin çökelmesiyle sonuçlanırken, bir diğerine göre alkali çözelti

titanyum yüzeyi ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek bütün yüzeyi hızla okside dönüştürür. Bu yüzden, güçlü alkali elektrolitlerin kullanıldığı anodizasyonları kontrol altında tutmak oldukça güçtür. [10]

Elektrokimyasal polarizasyon sırasında Ti yüzeyinde meydana gelen her proses, başlangıç kimyasal reaksiyonlar ve devamında kendiliğinden meydana gelen reaksiyonların artan etkileri ile yürütülür. Bu reaksiyonları kontrol altında tutmak için, sistemden akımın geçmediği açık devre potansiyelleri ya da yüksek anodik potansiyellerde çalışılmalıdır. [10]

Kitlesel titanyumun yüksek alkali çözeltilere daldırılmasıyla gözenekli yapılı titanyum dioksit filmler elde edilir. Elde edilen poröz yapılı bu filmlerin por büyüklükleri mikron mertebelerinde ve elde edilen yapı karışık fazlardan meydana gelir. Alkali çözeltilerde yapılan elektrokimyasal yöntemin uzun sürelerde gerçekleşmesi önemli bir dezavantajdır. Çünkü titanyumun daldırılması birkaç saat sürmelidir. [9]

Yüksek alkali çözeltilerde elde edilen nano yapıdaki anodik oksit filminin oluşum mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir ; [9]

$$Ti \longrightarrow Ti^{+3} + 3\,\bar{e} \longrightarrow Ti(OH)_3 \qquad (2.16)$$

$$Ti(OH)_3 \longrightarrow Ti_2O_3 \longrightarrow TiO_2 \qquad (2.17)$$

Alkali ve asit elektrolitlerde yapılan anodizasyonun işlem parametrelerini özetle karşılaştırırsak; alkali elektrolitler asit elektrolitlere göre daha düşük oluşum potansiyeline, oksit büyüme sabitine (nm/V), akım verimine ($nm.cm^2/c$) ve anodik oluşum hızına sahiptir. [19]

2.3.4 Literatür çalışması

Alkali çözeltilerde yapılan anodizasyonun asit çözeltilerde yapılan anodizasyona göre sağladığı yüksek poröz yapı, düşük oksidasyon oluşum potansiyeli gibi üstünlükleri vardır. Alkali çözeltilerde yapılan elektrokimyasal çalışmalara ise literatürde pek fazla rastlanmamaktadır.

Young – Toeg Sul ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda Ti'nin CaOH ve NaOH gibi farklı alkali elektrolitlerde anodik oksit oluşum parametreleri verilmiştir. Elde sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir. [19]

- Sabit elektrolit konsantrasyonu ve akım yoğunluğunda, artan potansiyel değeri zamanla oksit filmlerinin kalınlığında bir artış meydana getirmiştir. İşlem parametreleri Tablo 2.3 ve Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.3: Sabit akım yoğunluğunda CaOH anodizasyon parametreleri

Konsantrasyon (M)	Potansiyel (V)	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)	Zaman (s)	Sıcaklık (C^0)	Oksit film kalınlığı (nm)
0.1	40	20	13	17	45.36
0.1	60	20	32	17	63.9
0.1	80	20	47.5	17	92.01

Tablo 2.4: Sabit akım yoğunluğunda NaOH anodizasyon parametreleri

Konsantrasyon (M)	Potansiyel (V)	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)	Zaman (s)	Sıcaklık (C^0)	Oksit film kalınlığı (nm)
0.1	40	20	22	17	48.49
0.1	60	20	65	17	69.2
0.1	80	20	110	17	108.34

- 0.1M CaOH ve NaOH ile sabit potansiyel altında yapılan bir başka deneyde zamanla akım yoğunluğu azalmış oluşan film kalınlığı ise artmıştır. Oksit filmi kalınlığının işlem parametrelerine göre değişimi Tablo 2.5 ve Tablo 2.6'da verilmiştir. [19]

Tablo 2.5: Sabit potansiyel değerinde CaOH anodizasyon parametreleri

Konsantrasyon (M)	Potansiyel (V)	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)	Zaman (s)	Sıcaklık (C^0)	Oksit film kalınlığı (nm)
0.1	80	20	47.5	17	92.01
0.1	80	40	17.5	17	72.77

Tablo 2.6: Sabit potansiyel değerinde NaOH anodizasyon parametreleri

Konsantrasyon (M)	Potansiyel (V)	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)	Zaman (s)	Sıcaklık (C^0)	Oksit film kalınlığı (nm)
0.1	80	20	110	17	108.34
0.1	80	40	15.5	17	90.31

- Yapılan çalışmadan elde edilen bir diğer sonuç ise sabit potansiyel ve akım yoğunluğunda zamanla oksit filmlerinin kalınlığında kayda değer bir artış meydana gelmemektedir. Aşağıdaki Tablo 2.7'de sonuçlar özetle verilmiştir. [19]

Tablo 2.7: Sabit potansiyel ve akım yoğunluğunda NaOH anodizasyon parametreleri

Konsantrasyon (M)	Potansiyel (V)	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)	Zaman (s)	Sıcaklık (C^0)	Oksit film kalınlığı (nm)
0.1	60	20	84	17	77.8
0.1	60	20	13	17	74.26

2.4 Titanyum Metali Üzerinde İnterferans Renklenme

Titanyum metali O_2 ile reaksiyona girerek TiO_2'yi oluşturur. Bu oksit tabakası farklı dalgaboylarındaki ışığı süzerek, yüzeyde parlak renkler oluşturur. Oksit filminin kalınlığı arttıkça, yüzeyde oluşan renkler farklılaşır. Titanyum yüzeyinde bulunan doğal oksit tabakası yüzeyin gri renkte görünmesini sağlar. Ancak ısı ya da

elektrokimyasal işlemlerle oksit tabakasının kalınlığının arttırılmasıyla gökkuşağını andıran bir renk skalası elde edilir. [1-20]

Oksit filminin kalınlığı angstrom (Å = 1/100.000.000 cm) mertebesinde iken yüzeyde interferans renkler oluşturur. Film kalınlığı oluşan renge bağlı olarak 500 – 1000 Å arasında değişkenlik gösterir. Titanyum oksitin yüzeyine baktığımız zaman görülen renkler oksit tabakası değil, oksit tabakasının ışık dalgalarına etkisidir. Görüş açısı ve kullanılan ışık kaynağının çeşidi renklerin farklı algılanmasına neden olabilir. [1-20]

Titanyumun anodizasyonu sırasında yüzeyde oluşan transparan oksit filminin kalınlığı uygulanan potansiyel ile artmaktadır. Sabit potansiyel altında ise; oksit filmleri belirli bir kalınlığa kadar artmaktadır. [25]

2.5 Raman Spektroskopisi

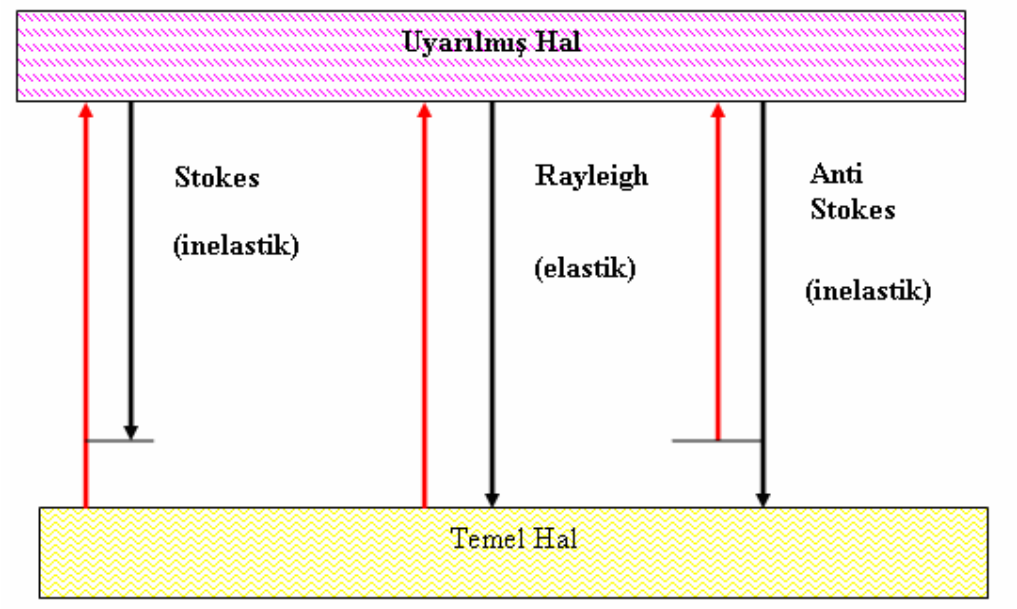
Raman spektroskopisi, moleküllerin ve kristallerin içyapısını incelemek amacıyla kullanılan çok güçlü bir ışık saçılma yöntemidir. [21] Yöntemin temeli, malzeme yüzeyine gönderilen lazer fotonlarının geri saçılması sırasında uyarılan yüzeyin kimyasal yapısı hakkında bilgi vermesidir. [22] Bir Raman deneyinde, polerizasyonu ve frekansı bilinen bir ışık numuneden sıçratılır. Saçılan ışık daha sonra frekansının ve polarizasyonunun tespiti için analiz edilir. [21]

Raman spektroskopisinin temelinin daha iyi anlaşılması için konu ile ilgili olan elastik ve inelastik çarpışmaları açıklayalım.

2.5.1 Elastik ve inelastik çarpışmalar

Bir ışık kaynağı tarafından gönderilen fotonlar malzeme yüzeyinde elastik ve inelastik çarpışmalar meyadana getirirler. Gönderilen fotonların büyük bir kısmı Rayleigh saçılması olarak adlandırılan elastik çarpışmalara uğrarlar. Rayleigh prosesinde, gönderilen ve absorbe edilen fotonlar aynı dalgaboyuna sahiptirler. Raman spektroskopisi ise, inelastik çarpışmalar sonucu oluşan Raman efektine dayanır. İnelastik çarpışmalar sonucu yüzeye gönderilen ve yüzeyden yansıyan

fotonların dalgaboyu birbirinden farklıdır. Şekil 2.5'de elastik ve inelastik çarpışmalar sonucu oluşan fotonların dalgaboyları şematik olarak açıklanmıştır. [23]



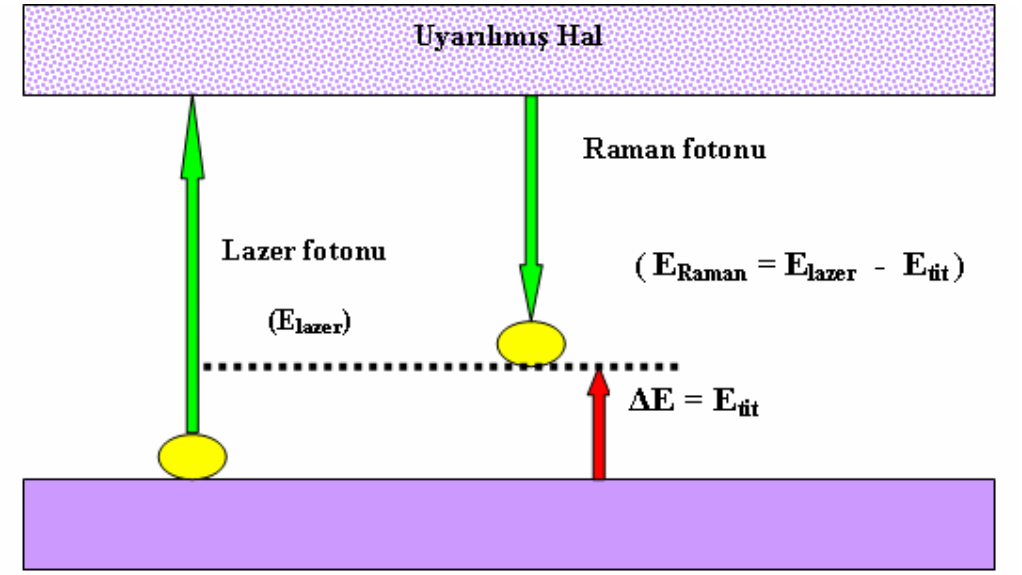
Şekil 2.5: Elastik ve inelastik çarpışmalar

Bir inelastik çarpışmada malzeme yüzeyine gönderilen ışımanın enerjisi geri yansıyan ışımanın enerjisinden fazla ise stokes çizgisi, gelen ışımanın enerjisi geri yansıyan ışımanın enerjisinden az ise anti stokes çizgisi oluşur. (şekil 2.2) Raman spektroskopisinde ise şiddeti daha yüksek olan stokes çizgisi ölçülür. [23]

2.5.2 Teorisi

Bir malzemenin yüzeyine ışık gönderdiğimiz (aydınlattığımız) zaman, gönderilen ışık malzeme yüzeyinden yansır, absorblanır ya da malzemenin içinden geçer. Çok küçük bir kısmı (her 10^7 fotondan bir tanesi) elastik olmayarak saçılır ve bunun sonucu oluşan yayılmaya Raman saçılması denir. Saçılan bu ışık pratikte Raman spektroskopisinde bir lazer yardımıyla odaklanır. [22]

Raman spektroskopisinin teorisi ve Raman efekti Şekil 2.6'da kısaca gösterilmiştir.



Şekil 2.6: Raman spektroskopisinin teorisi ve Raman efekti [22]

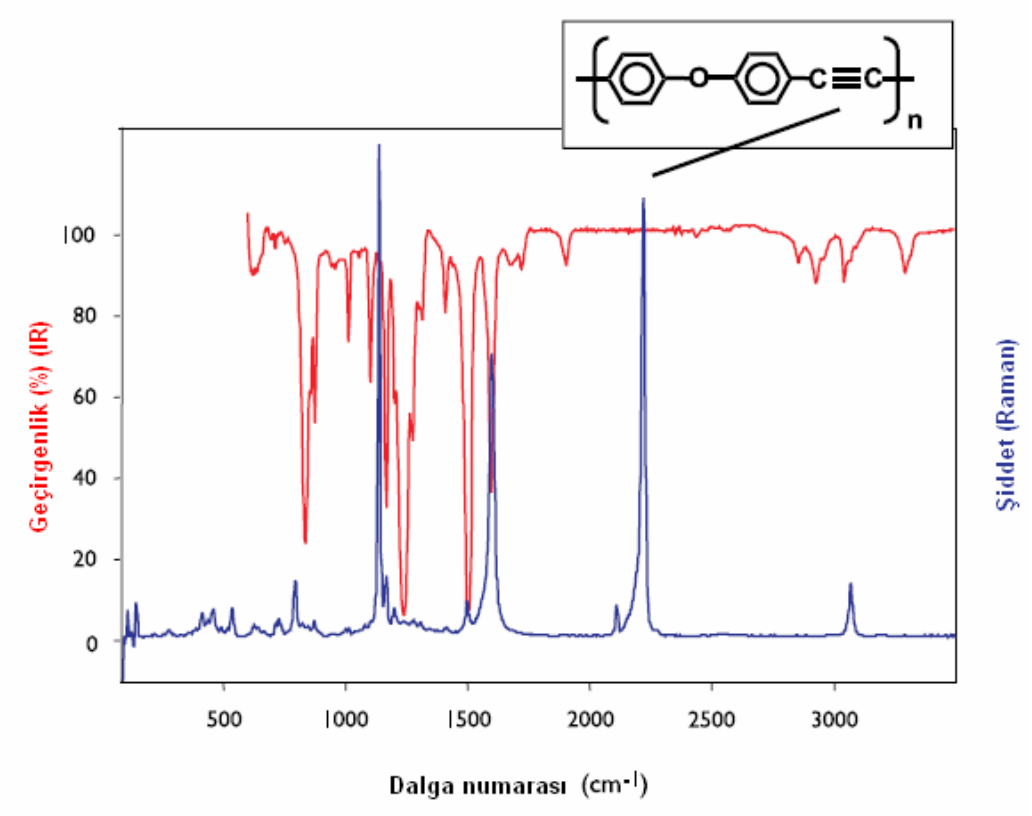
Bir lazer fotonu şekil 2.3'de gösterildiği gibi malzeme yüzeyine gönderilir ve malzemeyi uyarır. Uyarılmış olan malzeme tekrar temel haline dönene kadar titreşimlerden kaynaklanan bir enerji kaybına uğrar. Geriye kalan enerji farkı Raman fotonlarına aittir. [22]

Her tür malzemelerdeki (organik veya inorganik) özel bağ yapıları karakterizasyonu, malzemelerin sahip oldukları tipik Raman sinyalleri sayesinde rahatlıkla yapılır. [22]

2.5.3 Infrared (IR) ile Raman spektroskopisinin karşılaştırılması

Kızılötesi (IR) ve Raman spektroskopilerinin her ikisinde de moleküllerin titreşimsel enerjilerini ölçmesine karşın, her iki yöntemin farklı seçim kuralları vardır. Eğer titreşimsel hareket molekülün dipol momentinde bir değişiklik meydana getiriyorsa IR, molekülün polarizasyonunda bir değişiklik meydana getirmiyorsa hareket Raman aktiftir. [23]

Bu sebepten dolayı IR spektroskopisi özellikle polar bağlar içeren malzemelerin, Raman spektroskopisi ise apolar bağlar içeren malzemelerin karakterizasyonu için kullanılır. [22]



Şekil 2.7: C-C bağları için IR-Raman spektrumu karşılaştırılması[22]

Şekil 2.7' de aynı polimere ait IR ve Raman spektrumu verilmiştir. Şekilde, C – C bağlarının 2200 cm^{-1}'deki piki IR spektrumunda görülmemektedir. Raman analizlerinin apolar bağlardaki üstünlüğü bu örnekle anlaşılmaktadır. [22]

2.5.4 Avantajları

Raman spektroskopisi sahip olduğu birçok avantajdan dolayı faz analizlerinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu avantajlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- Lazer ışınının çapı 1 – 2 mm olduğundan, Raman spektrası elde etmek için küçük bir alan yeterlidir. Bu özellik, izotopik kimyasallar gibi küçük alanların kullanıldığı numuneler için diğer geleneksel yöntemlere göre büyük bir avantaj sağlar.

- Suyun Raman saçılması zayıf olduğundan, sulu çözeltilerdeki numunelerin Raman spektrası suyun titreşimlerinden kaynaklanan büyük bir karışma

olmaksızın elde edilebilir. Bu sayede Raman spektroskopisi sulu çözeltilerdeki biyolojik bileşiklerin çalışmaları için idealdir.

- Raman spektroskopisinde, 4000 – 50 cm^{-1} arasındaki bölge tek bir kayıt ile taranabilir. Değer spektral analizlerde ise aynı bölgenin taranması için filtrelerin ve dedektörlerin değiştilmesi gereklidir. [24]

- Özel bir numune hazırlama işlemi yoktur.

- "In situ" çalışma imkanına sahiptir.

- Hasarsız bir analiz yöntemidir.

- Her türlü malzemenin (organik veya inorganik) katı, sıvı veya gaz fazlarında analizlerinin yapılması mümkündür. [22]

2.5.5 Dezavantajları

- Zayıf bir Raman saçılması elde etmek için çok güçlü bir lazer kaynağına ihtiyaç vardır. Bu özellik Raman çalışmalarında yerel ısınmalara ve / ya da fotobozunmalara neden olur.

- Bazı bileşikler lazer tarafından ışımalara uğrar.

- Raman spektrasında yüksek çözünürlükte notasyonel ve rotasyonel titreşimsel spektra elde etmek geleneksel spektralara oranla daha zordur. Çünkü Raman spektrası, yüksek çözünürlük gücünün elde edilmesinin zor olduğu UV görülebilen bölgede elde edilir.

- Kuruluş maliyeti diğer geleneksel spektrometrelere oranla daha yüksektir. [24]

2.5.6 Cihazın başlıca elemanları

Raman spektrometresi uyarıcı kaynak, numune aydınlatma ve saçılan ışığı toplayan sistem, numune tutcu, monokromatör, ve sonuç sisteminden (dedektör + amplifikatör + output cihazı) meydana gelir. [24]

2.5.6.1 Uyarıcı kaynak

Raman analizlerinde uyarıcı kaynak olarak genelde Ar^+ (351.1 – 514.5 nm), Kr^+ (337.4 – 676.4 nm) ve He – Ne (632.8 nm) gibi sürekli dalga gaz lazerleri kullanılır. Gaz lazerleri genellikle elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde çalışırlar. Sürekli dalga gaz lazerlerinden başka boya lazerleri de Raman analizlerinde sıklıkla kullanılırlar. Boya lazerleri özellikle Raman uyarıcısının dalgaboyu aralığını genişletmek amacıyla kullanılırlar. [24]

Lazerler özellikle aşağıda açıklanan karakteristikleri sayesinde Raman spektroskopisi için ideal olmuşlardır.

1) Sürekli dalga gaz lazerlerinin tek bir hattı rahatlıkla 1 – 2 W'lık güç sağlayabilir.

2) Lazer hattındaki ekstra hatlar oldukça zayıf olduklarından rahatlıkla filtreler yardımıyla bertaraf edilirler.

3) Lazer demetinin küçük olan çapı (1 – 2 mm) basit lens sistemleri kullanılarak daha da küçültülebilinir. (0.1 mm)

4) Lazer demeti hemen hemen lineer olarak polarize olduğundan, polarizasyon oranı ölçümleri için idealdir.

5) Renkli lazerler ve diğer aparatları kullanarak, geniş bir dalgaboyu aralığında lazer demetleri oluşturmak mümkün. [24]

2.5.6.2 Numune aydınlatma sistemi

Raman saçılması zayıf olduğundan, lazer hattı doğrudan numune üzerine odaklanmalı ve saçılan ışık düzgünce toplanmalıdır. Lazer demetinin kolaylıkla odaklanması amacıyla, numune aydınlatma sistemi kullanılır ve lazer odaklanması için uygun bir nokta seçilir. Uyarılma ve saçılan ışığın numuneden toplanması, 90^0 ve 180^0 saçılma geometrisine sahip optik konfigürasyonlar sayesinde başarılır. [24]

Aydınlatma prosedürünün uygulanması sırasında üzerinde önemle durulması gereken noktalardan biri kullanılan lazerin gücünün minimum seviyede tutulmasıdır. Dikkat

edilmesi gereken bir diğer nokta numune yüzeyine gönderilen lazer sırasında gözlerin mümkün olduğunca korunmasıdır. [24]

Raman spektrasında, cam, kuvars ya da numune yüzeyinden meydana gelebilecek florasan etkinin oluşmaması için analizin yapılacağı oda mümkün olduğunca karanlık tutulmalıdır. [24]

2.5.6.3 Monokromatör

Monokromatöre gelen Raman sinyalleri burada dalgaboylarına göre ayrılır. Tekli bir monokromatörde, spektrometrenin etrafında sıçrayan bir ekstra ışın, saçılan Raman ışığının üzerini kısmen kaplar. Bu da, numunenin yüzeyinden difrakte olmamış bir ışının oluşmasına sebep olur. Bunun gibi ekstradan oluşan ışınımların azaltılması amacıyla, birinci ışının ikinci ışından temizlendiği birbiri ardına konmuş iki spektrometre kullanılmıştır. Bu olay, ikili monokromatörlerin yapısını oluşturur. [24]

2.5.6.4 Değerlendirme sistemi

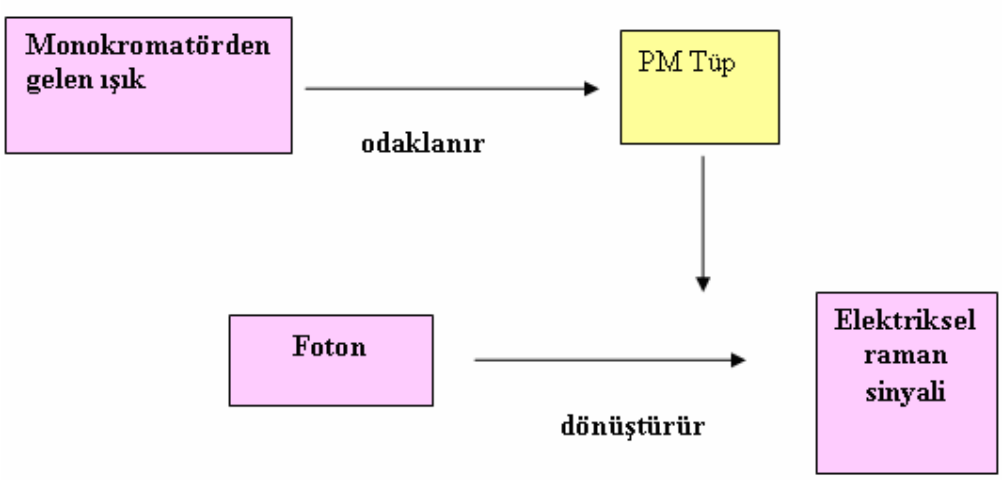
Raman sinyallerinin zayıf olmasından dolayı, değerlendirme ve amplifikasyon işlemlerinde birçok problemle karşılaşılır. Önceleri yapılmış birçok çalışmada uzun zaman alan fotografik değerlendirme sistemi kullanılmıştır. Bu durum, güçlü lazer kaynaklarının ve hassas değerlendirme tekniklerinin gelişmesiyle değişmeye başlamıştır. [24]

Raman sinyallerinin değerlendirilmesi aşamasında en sık kullanılan değerlendirme tekniği foton sayma yöntemidir. Foton sayma yönteminde, monokomatörün çıkış deliğinden gelen saçılmış Raman fotonları toplanır ve gelen fotonları elektriksel sinyale çeviren çoklu foton tüpe (PM) odaklar. Bir PM tüpü; fotokatot, elektron çoğaltıcı ve anottan oluşur. Fotokatoda fotonlar çarptığı zaman, fotokatot elektronları gönderir. Elektron çoğaltıcı serilerinden her biri bir elektronla çarpıştığı zaman ikincil elektronları gönderir. Anot ise, bütün bu elektronları toplar ve çıkış sinyali olarak gönderir. [24]

PM tüpten gelen elektron çarpışmaları (Raman sinyalleri), doğru akım amplifikasyonu ya da foton sayma metodu ile değerlendirilir. Foton sayma

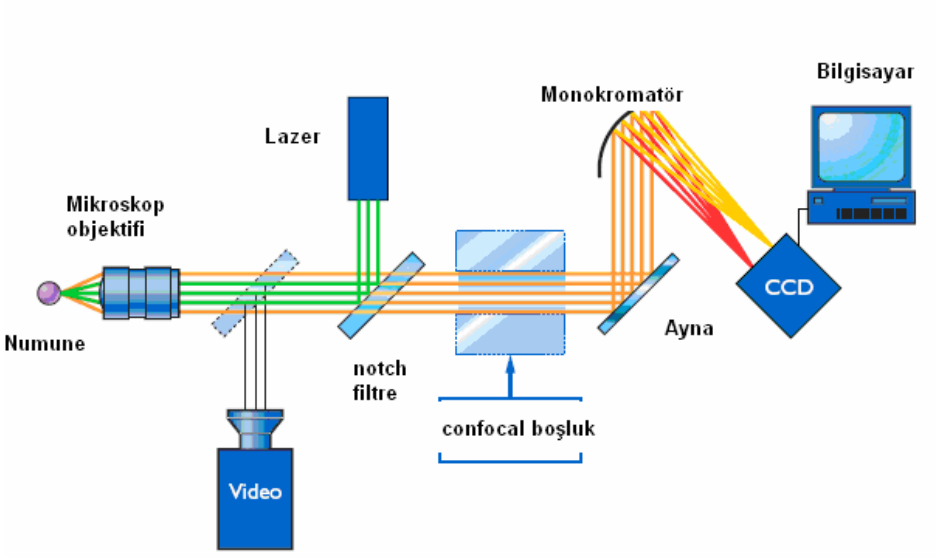
metodunda, ayrı ayrı fotonların fotokatoda ulaşmasıyla oluşan elekron çarpışmaları ölçülür.[24]

Değerlendirme sisteminin genel işleyişi aşağıdaki şekil 2.8'de özetlenmiştir.



Şekil 2.8: Raman spetroskopisinin değerlendirme sistemi

Başlıca elemanları yukarıdaki bölümlerde açıklanan cihazın çalışma prensibi şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9: Raman spektrometre sistemi [22]

Şekil 2.11'de gösterilen sistemin işleyişini özetle ifade edelim. Lazer tarafından numune yüzeyine gönderilen ışık yeşil renkte, inelastik olarak numuneden saçılan

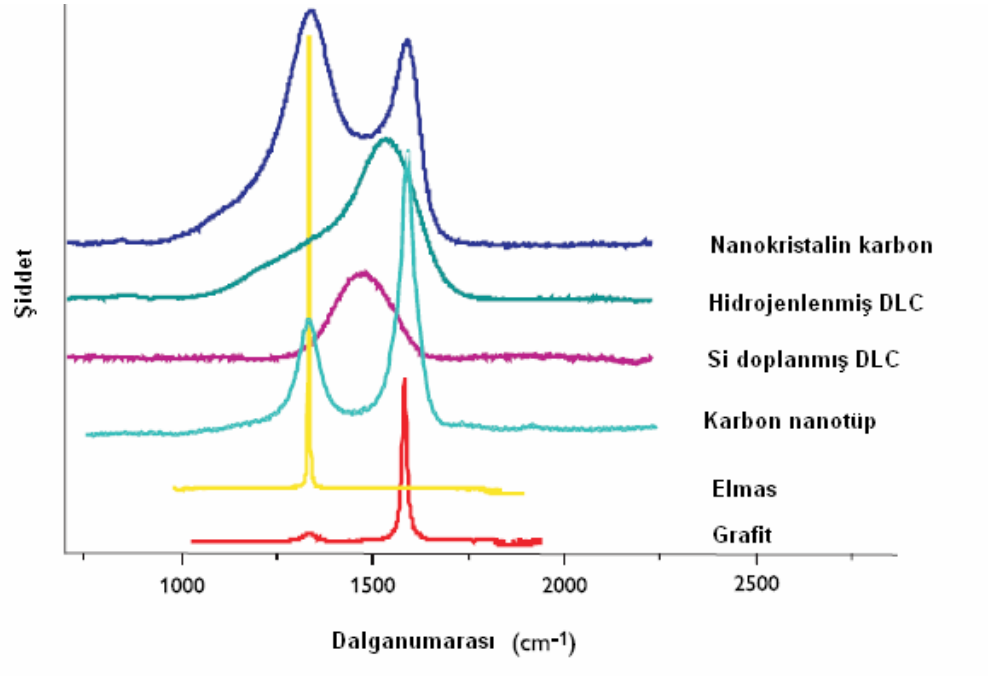
ışık ise turuncu renkteki çizgilerle gösterilmiştir. Uyarılama lazer ışığının notch filtresine gönderilmesiyle başlar. Özel bir filtre olan notch filtresi, sadece lazer tarafından gönderilen ışığı yansıtırken diğer dalgaboylarındaki ışığı ise geçirir. Yansıtılan ışık bir objektif yardımıyla numune üzerine odaklanır. Numune yüzeyinden yansıyan ve sıçratılan ışık daha sonra aynı objektif tarafından toplanır ve ışık demeti notch filtresine yönlenir. Notch filtresi bu sefer sadece inelastik çarpışmalardan kaynaklanan Raman saçılmasına ait olan ışığın geçişini sağlar, lazer tarafından gönderilen fotonları geçirmez. Raman saçılmasına ait olan ışık demeti dalgaboylarına göre ayrıldığı monokromatöre gelir ve değerlendirilen Raman sinyalleri CCD – kamera üzerinde bir spektrum görüntüsü verir.

2.5.7 Kullanım alanları

Raman analizlerinin diğer birçok faz analizi yöntemlerine oranla gösterdiği hassasiyet, hasarsız bir yöntem oluşu ve analiz için çok küçük bir yüzey alanının yeterli olması gibi nedenlerden dolayı endüstride ve bilimsel çalışmalarda birçok alanda kullanım yeri vardır. Bu kullanım alanlarını 4 başlık altında toplayabiliriz. [22]

2.5.7.1 Yapısal analizler

- Simetrisel seçme kuralı ile yapı analizleri
- Hassas titreşimler ile yapı analizleri
- Peptitler ve proteinler
- Nükleik asitler
- Moleküller arası etkileşim
- Uyarılmış durumda bulunan metal – metal bağları
- Elektrod yüzeyindeki moleküler dağılım
- Karbon fazlarının karakterizasyonu (Şekil 2.10)



Şekil 2.10: Farklı karbon bağlarının Raman spektrumu [22]

2.5.7.2 Biyoloji, biyokimya ve ilaç

- Hemoglobin, miyoglobin
- Hayvanlar, bitkiler ve bakteriler
- Göz merceği proteinleri
- Su yosunu hücreleri
- Böbrektaşı yapısı

2.5.7.3 Katı – hal uygulamaları

- Değişik sıcaklık aralıklarında faz geçişleri
- HFO_2 ve ZrO_2 katı çözeltileri
- Raman dataları kullanılarak katıların sıkıştırılabilirliğinin ölçülmesi
- Elektriksel iletkenlik uygulamaları

2.5.7.4 Endüstriyel uygulamalar

- Metalik kaplamalar
- Yiyecek endüstrisi
- Boya endüstrisi
- Metallerde korozyon çalışmaları
- Fiber – optik raman spektroskopisi
- Petrol endüstrisi
- Çevresel uygulamalar
- Yeraltı sularının SERS ile incelenmesi
- İçmesuyu ve deniz suyundaki nitrat iyonlarının karakterizasyonu

2.5.8 Literatür çalışması

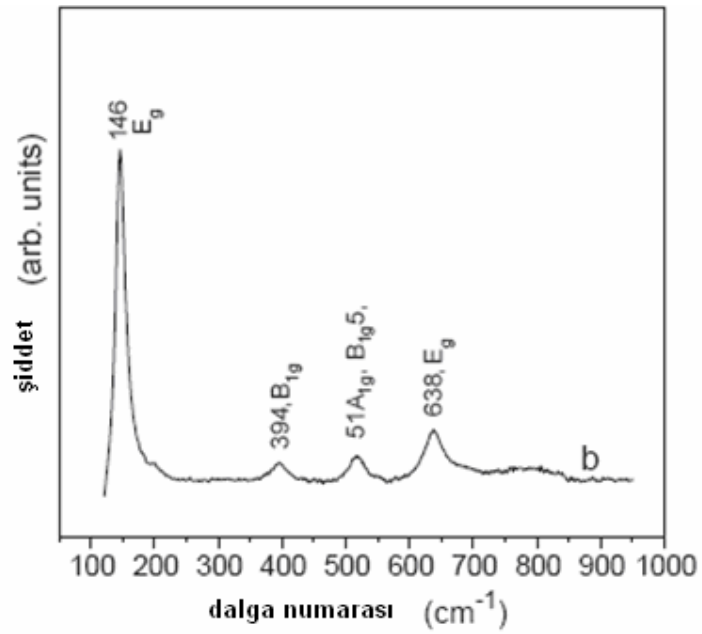
Raman spektroskopisi TiO_2 gibi optik olarak saydam filmlerin faz analizlerini yapmak için diğer geleneksel faz analizi yöntemlerine oranla daha hassas bir yöntemdir. Özellikle 50 nm altındaki ince filmleri analizlerinde X-ışınları dafraktometresine (XRD) oranla daha güvenilir sonuçlar almak mümkün. [19] XRD'ye oranla daha ince filmlerin çalışıldığı Raman ile Raman aktif olmayan bazı fazların ise belirlenmesi mümkün değildir. Örneğin Ti_2O ve TiO gibi Raman aktif olmayan ve Raman ile belirlenemeyen fazların tespiti için XRD yöntemi kullanılabilir. [25]

Raman analizlerinde in – situ çalışma imkanından daha önceki bölümlerde bahsetmiştik. Ancak in – situ çalışmalarda, gelen ve sıçratılan Raman ışığının elektrokimyasal hücre ve elektrolit çözeltisi tarafından absorblanması ve yansıtılması gibi sorunlarla karşılaşılıyor. Ex – situ çalışmalarda toplanan ve değerlendirilen Raman saçılması sadece çalışılan yüzeye ait olup elektrokimyasal hücre veya elektrolitten kaynaklanan herhangi bir yansıma ve absorblanmaya uğramaz. In – situ çalışmanın avantajı ise, elektrod yüzeyinden geçen potansiyeli kontrol altında

tutabilir ve anodizasyon sonrasında yüzeyde meydana gelebilecek olası reaksiyonlar bertaraf edilebilir. [10]

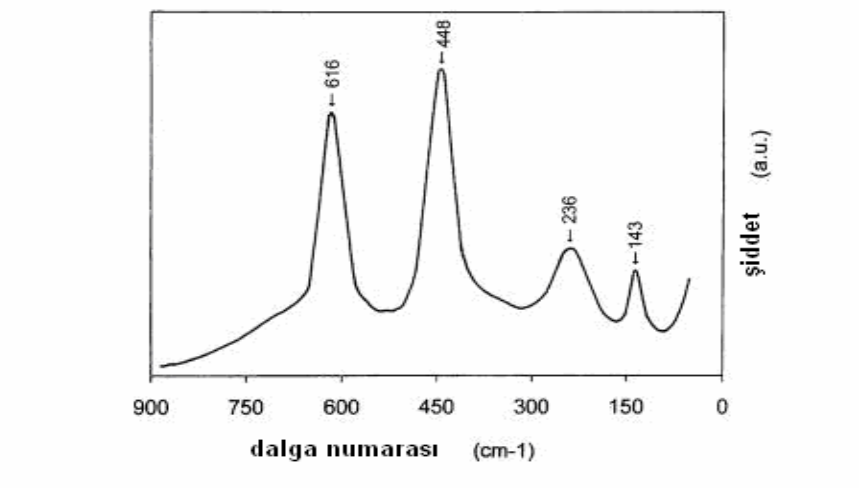
Geçmişte Raman ile yapılan korozyon çalışmalarında galvenizlenmiş çelik şeritler ve nikel bazlı alaşımlar kullanılmıştır. Günümüzde bu teknik, düşük karbonlu çelikleri korozyona karşı korumak amaçlı kullanılan polianilin filmlerin davranışlarının takibinde kullanılıyor. Raman spektroskopisi ile yapılan in – situ çalışmlarda, katı – sıvı ara yüzeyinde oluşan yapı hakkında moleküler bilgi edinmemizi sağlar. Bundan dolayı, bu teknik özellikle yüzeyde oluşan filmlerin incelenmesinde ve korozyon çalışmalarında sıklıkla kullanılır. [24]

Titanyum dioksit filmlerinin anataz formuna ait literatürde belirtilen E_g, B_{1g}, A_{1g} ya da B_{1g} ve E_g olmak üzere 5 Raman fonon modları bulunmaktadır. Bu modların ait olduğu pikler 146, 198, 398, 518 ve 639 cm^{-1}'dir. Anataz formuna ait karakteristik bir Raman spektrumu şekil 2.11'de verilmiştir. [26]



Şekil 2.11: TiO_2 anataz formuna ait Raman spektrumu [26]

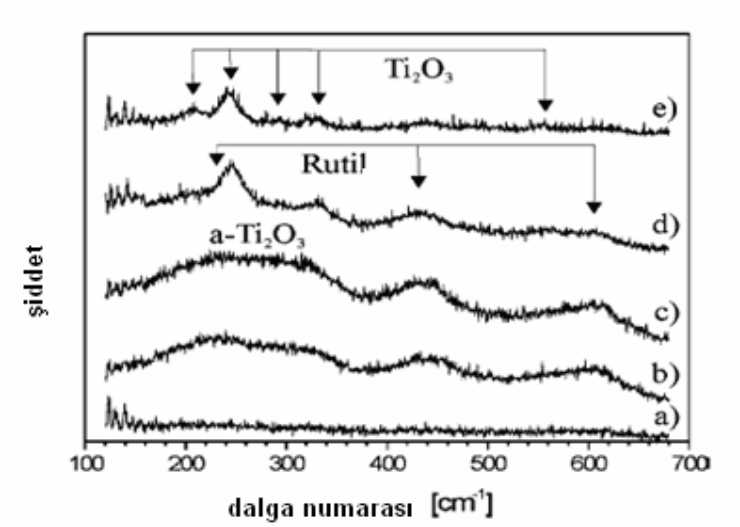
Literatürde verilen titanyum dioksit filmlerinin rutil formuna ait olan Raman pikleri 143, 236, 448 ve 616 cm^{-1}'dir. Bu piklerden şiddeti diğerine göre daha yüksek olan 440 ± 10 cm^{-1} ve 610 ± 10 cm^{-1} pikleri rutil fazının karakteristiğidir.[10] (Şekil:2.12)



Şekil 2.12: TiO_2 rutil formuna ait Raman spektrumu [10]

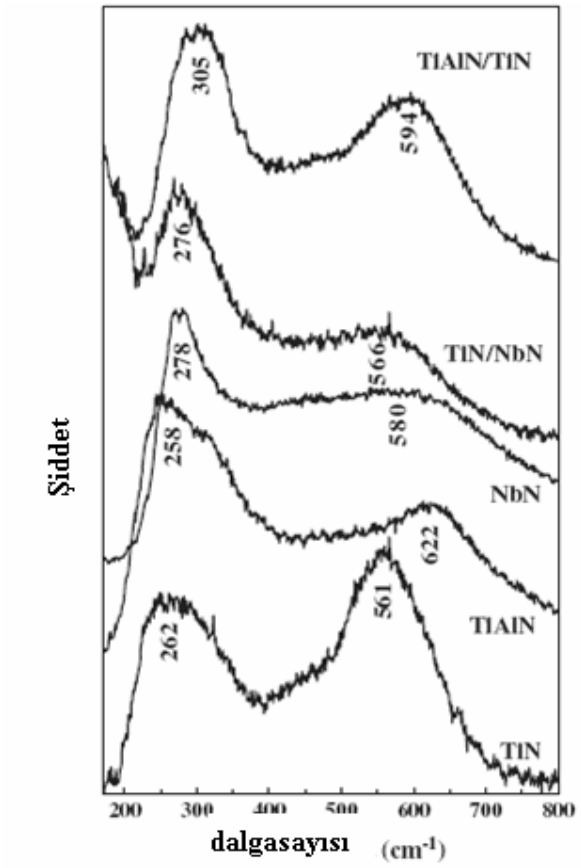
Titanyum dioksit filmlerinin brukit formuna ait Raman piklari literatürde 205, 320, 363 ve 412 cm^{-1} olarak verilmiştir. [10]

Titanyum dioksitin kararlı olmayan ara fazı Ti_2O_3'e ait olan karakteristik Raman piki 280 cm^{-1}'dir. Şekil 2.13'de Ti_2O_3' e ait Raman spektrumu rutile ait olan spektrum karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. [25]



Şekil 2.13: Ti_2O_3 ve rutil fazlarına ait Raman spektrumu [25]

Saf TiN fazına ait karakteristik Rman pikleri literatürde 262 ve 561 cm^{-1}'de gösterilmiştir. Aşağıdaki Şekil 2.14'de TiN'e ait olan Raman spektrumu verilmiştir. [27]



Şekil 2.14: Saf TiN'e ait Raman spektrumu [27]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, ticari saflıktaki titanyum (Ti) ve Ark FBB yöntemi ile titanyum altlık üzerine kaplanmış titanyum nitrür (TiN) numuneler 0.1M KOH çözeltisinde farklı potansiyel değerlerinde anodize edilmiştir. Anodizasyon sonucu oluşan ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Titanyum nitrürün faklı potansiyellerde oksitlenmesi sonucu elde edilen oksinitrür yapılarının görünür ışıktaki fotokatalitik aktivite gösterebilme potansiyelleri, metilen mavisini parçalama özeliklerinin, zamana bağlı olarak değişiminin spektrofotometrik yöntemle takibi yolu ile belirlenmiştir.

3.1 Numune Hazırlama

Anodizasyon işlemi için 2x10 cm^2 boyutlarında kesilmiş Ti levhalar ve Ti altlık üzerine kaplanmış 1cm çapında dairesel kesitli TiN parçalar kullanılmıştır.

Yedi adet titanyum levha anodizasyon işlemi öncesinde 1:1:8 oranında hazırlanmış HF-HNO_3-H_2O çözeltisi ile 1.5 dakika dağlanmış ve alkol ile kurutulmuştur.

Kaplama işlemi öncesinde, altlık olarak kullanılan sekiz adet dairesel kesitli Ti parçalar sırasıyla 800 – 1000 zımparalar ile parlatılmış ve aseton ile yüzeyleri temizlenerek hazırlanmıştır.

3.1.1 Numunelerin kaplanması

Ti alt metali üzerine TiN Katodik Ark Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) yöntemi ile biriktirilmiştir.

Katodik Ark FBB tekniğinde vakum odası anot, kaplama malzemesi ise katod olarak düşük gerilim, yüksek akım sağlayan (20 – 50V, 20 – 200A) bir DA güç kaynağına bağlanırlar. Katod üstüne gönderilen elektrik arkı küçük bir noktaya odaklanarak bu bölgelerde metal buharlaştırılır ve aynı anda iyonize edilir. Taban malzemeye hızlandırma voltajı uygulanması durumunda taban üzerine uniform kaplama yapmak mümkündür.

Kaplamalarda Rus malı Novatek – 12 Model manyetik alan odaklamalı Katodik Ark FBB cihazı kullanılmıştır. Kaplama işlemine ait parametreler aşağıdaki Tablo 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kaplama işlemine ait ısıtma parametreleri

Isıtma Parametreleri		
Toplam Süre(Dk)	Katot Malzemeye Uygulanan Akım	DA Hızlandırma (bias) Voltajı (V)
5	75	600
	75	800
	75	1000

Tablo 3.2: Kaplama parametreleri

Kaplama Parametreleri				
Toplam Süre(Dk)	Katot Malzemeye Uygulanan Akım	DC Hızlandırma (bias)Voltajı (V)	Gaz Akış Hızı (sccm)	Vakum Odası Basıncı (Pa)
10	45	-150	135	1

3.2 Anodizasyon

Anodizasyon hücresinde anot olarak ayrı ayrı Ti ve TiN parçalar, karşıt elektrot olarak paslanmaz çelik levha, elektrolit olarak ise 0,1M KOH çözeltisi ve 72V- 12A çıkışlı doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır.

Anodizasyon işlemi 350 ml'lik beherde gerçekleştirilmiştir. Beher çift cidarlı soğutma banyosunun içine yerleştirilmiş ve soğutma banyosu su ile doldurulmuştur. Sıcaklık kontrolü ise ± 0.5 derece duyarlı termostat ile sağlanmıştır. Anodizasyon işlemi sabit potansiyel altında gerçekleştirilmiştir. Anodizasyon sırasında çözelti sıcaklık dağılımının eşit olması için difüzör yardımıyla hava ile karıştırılmıştır.

0,1M KOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen Ti ve TiN'e ait anodizasyon parametreleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3: Anodizasyon parametreleri

Potansiyel (V)	Zaman (dak.)	Sıcaklık (^{0}C)
10	3	23
20	3	23
30	3	23
40	3	23
50	3	23
60	3	23
70	3	23

3.3 GDOES Analizi

Farklı potansiyel değerlerinde elde edilen TiO_2 filmlerinin elementel derinlik profil analizleri yardımıyla kalınlık artışları rölatif olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, Horiba Jobin Yvon marka GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) cihazı kullanılmıştır. Film analizinde 2 mm'lik anot kullanılırken 480 Pa'lık argon basıncı ve 100 W'lık güç uygulanmıştır.

3.4 Karakterizasyon Çalışmaları

3.4.1 Raman spektroskopisi ile faz analizi

Ti ve TiN'ün anodizasyonu sonucu oluşan filmlerin yapısal karakterizasyonu Horiba Jobin Yvon HR 800 mikro-raman cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihazda HeNe (632.8 nm) sürekli dalga gaz lazeri kullanılmaktadır. Lazerin çıkış gücü 17 mW' tır. Lazer gücü, numune yüzeyinde ~10mW olarak ölçülmüştür. Raman analizleri, standart 100x mikroskop objektifi ile numune üzerinde spot çapı 0,86 µm olan bir bölgeden alınmıştır. Tarama açıklığı (grating) 1800, confocal delik ise 100 µm olarak seçilmiştir.

TiO_2 ve TiN_xO_y filmlerin raman analizleri, XY-konumunda, 100-1200 cm^{-1} dalgasayısı aralığında, 5x100 saniye süreyle yapılmıştır.

3.4.2 İnce film x-ışınları difraktometresi ile faz analizi

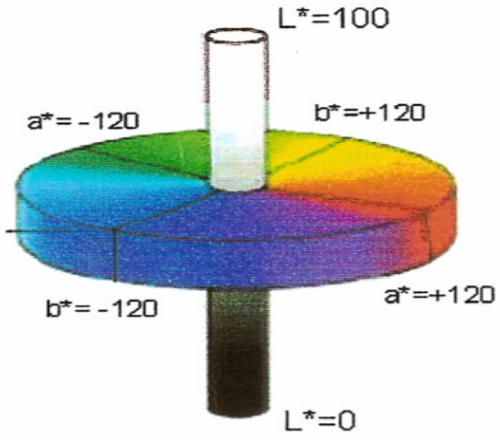
Filmlerin x-ışınları ile faz analizleri Philips PW3710 model x-ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. Analizlerde 40 kV ile 40 mA' de üretilen Cu-Kα radyasyonu

kullanılmıştır. Faz analizlerinde tarama hızı 0.02 derece/sn olacak şekilde belirlenmiştir. Filmlerin kalınlıklarının nanometre mertebelerinde olmasından dolayı ince film geometrisi kullanılmıştır. Anodize edilmiş TiN için θ giriş açısı 0.5^{o}, TiO_2 filmleri için ise θ giriş açısı 0.1^{o} seçilmiş ve taramalar $20\text{-}90^{o}$ arasında yapılmıştır.

3.5 Renk Ölçümleri

Ti anodizasyonu ürünü olan farklı potansiyel değerlerinde elde edilmiş olan TiO_2 filmlerinin renkleri Minolta CM – 500 serisi taşınabilir spektrofotometre ile CIE LAB renk modeline göre ölçülmüştür.

CIE $L^*a^*b^*$ modeli renk tanımlaması için CIE uluslar arası aydınlatma konsorsiyumu tarafından geliştirilmiş ve bütün dünyada kabul edilmiş bir modeldir. Aygıt bağımsız bir model olarak tanımlandığı gibi görünebilir renkleri en geniş olarak ifade edebilmesi bakımından mühendislik ve optikte en yaygın kullanılan renk tanımlama modelidir.



Şekil 3.1: CIE $L^* a^* b^*$ renk modeli

Şekil 3.1'de görülen modelde renk üç eksende tanımlanır. L^* değeri parlaklık ya da aydınlığı tanımlar ve 0'dan 100'e kadar ölçümlendirilmiştir. $L^* = 0$ siyahı, $L^* = 100$ tam beyazı ifade eder. a^* skalasında –a yeşili; +a kırmızıyı ifade eder. b^* skalasında ise +b sarıyı; -b ise maviyi ifade eder. a^* ve b^* skalaları -120, +120 aralığında tanımlanmıştır. Buna bağlı olarak L^*, a^* ve b^* değerleri ile görünebilir renklerin büyük bir kısmı ifade edilebilmektedir.

3.6 Yüzey Pürüzlülük Değerlerinin Ölçülmesi

TiO_2 ve TiN_xO_y filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri WYKO yüzey profilometresi ile ölçülmüştür. Cihazda VSI modunda çalışılmıştır. Ayrıca yüzeylere ait üç boyutlu görüntüler alınmıştır.

3.7 Fotoaktivite Testi

TiN kaplamaların artan potansiyel değerlerinde anodizasyonu sonucu yapıya giren oksijenin, oluşan TiN_xO_y yapısında görünür ışık fotokatalitik özelliğinin gelişiminin gözlenmesi amacıyla numunelere fotoaktivite testi yapılmıştır. TiN_xO_y yapısına sahip numuneler oniki bölmeli özel kap içerisine yerleştirilmiş ve her bir bölmeye 10 ml, 2 ppm'lik metilen mavisi organik çözeltisi konularak dört saat boyunca gün ışığına maruz bırakılmıştır. Bölmelerden bir tanesine numune konulmadan metilen blue çözeltisi referans alınması amacıyla konulmuş ve böylece çözeltinin ışık ile olan reaksiyonunun da hesap edilmesi sağlanmıştır. Başlangıç sıfır çözeltisinden ve daha sonra numunelerden saat başı 100µl'lik mikro pipet yardımıyla örnek alınmış ve Shimadzu marka spektrofotometre cihazı ile 664 nm dalgaboyundaki absorbans değerleri ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerlerine göre numunelerin görünür ışık fotoaktif davranışları rölatif olarak incelenmiştir.

3.8 Temas Açılarının Ölçümü

Gün ışığında fotokatalitik etkileri incelenen TiN_xO_y kompozisyonuna sahip filmlerin su ile yaptıkları temas açısı değerleri Contact Angle Meter, KSV, CAM 200 cihazıyla elde edilmiştir. Yatay halde duran numunelerin üzerine 2 µl sıvı damlatılmış ve damlanın 5 saniye içerisinde metal yüzeyi ile yaptığı temas açısı değerleri kaydedilmiştir. Damlanın sağ ve sol tarafından birer adet ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalamaları kaydedilmiştir.

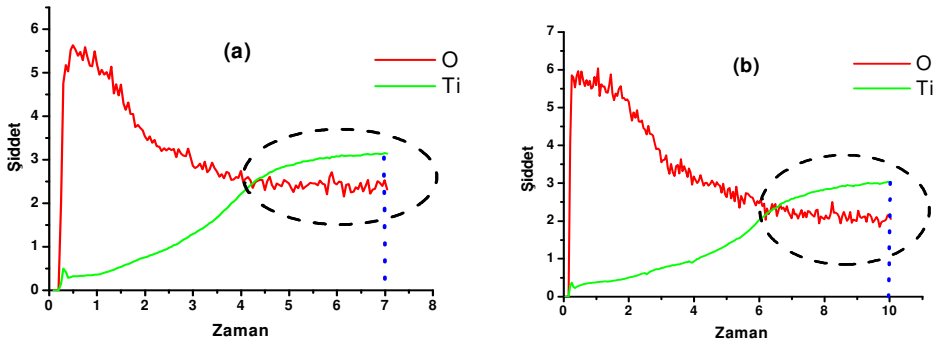
3.9 EDS Analizi

TiN numunelerin anodizasyonu sonucu yüzeyde değişen azot ve oksijen miktarları Oxford Insturment Incax-Sight EDS cihazı ile belirlenmiştir.

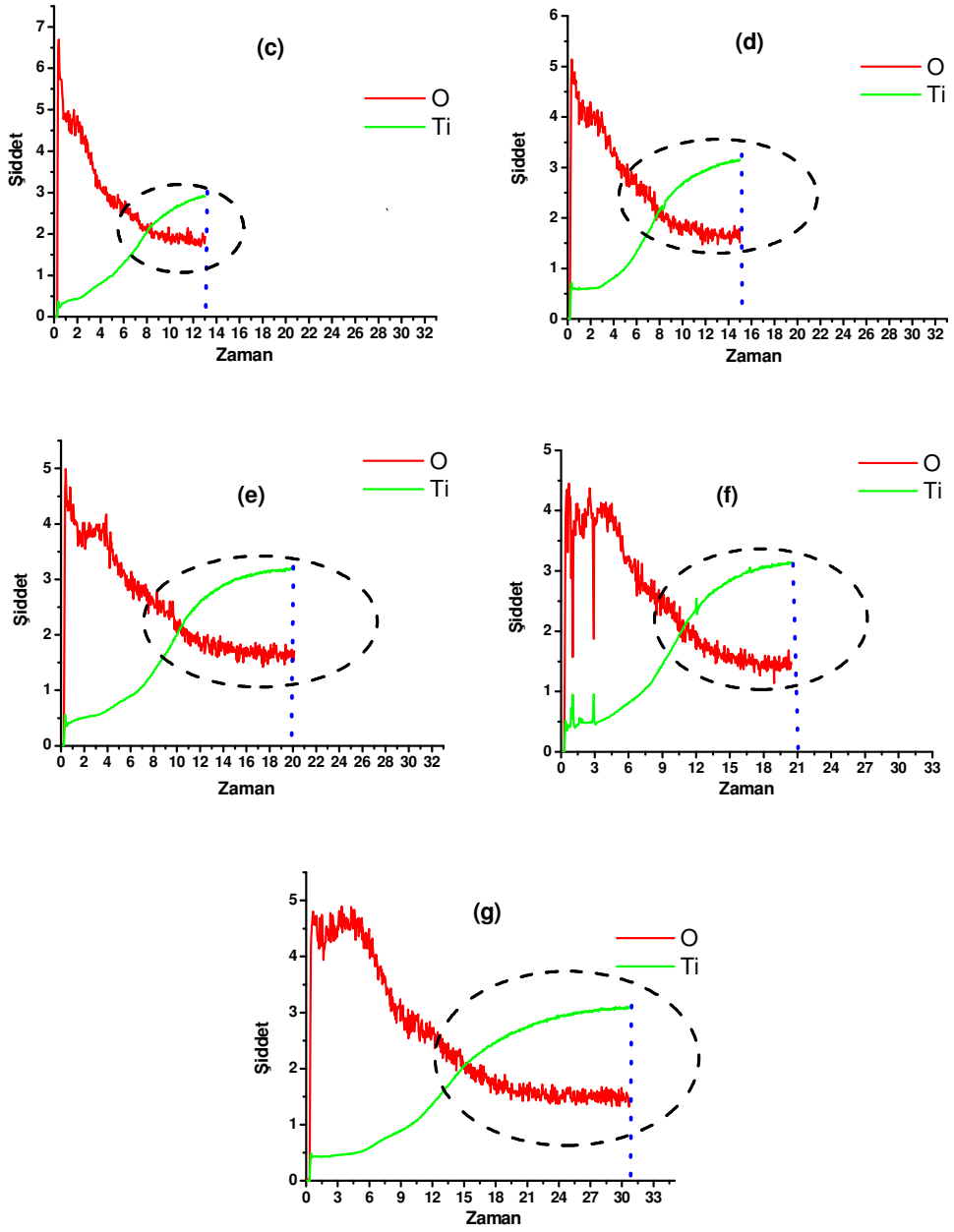
4. DENEY SONUÇLARI

4.1 GDOES Analizi Sonuçları

GDOES analizi sonuçlarından yola çıkarak Ti levhaların anodizasyonu sonucu oluşan filmlerdeki kalınlık değişimleri belirlenmiştir. Bu amaçla, numune yüzeyinde titanyum sinyalleri sabit hale gelene kadar sıçratma işlemi devam ettirilmiştir. Yüzeyde titanyumun sabit hale gelmesi yani taban metale ulaşma süresi baz alınarak rölatif olarak kalınlıkların karşılaştırılması yapılmıştır. Aşağıdaki Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilen grafiklerde titanyumun sabit olduğu bölgeler tespit edilmiş ve buna göre 10 – 70V aralığında yapılan anodizasyon sonucu elde edilen TiO_2 filmlerinde artan potansiyel değerleri ile kalınlık artışının meydana geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.1: Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiO_2 filmlerine ait GDOES elementel derinlik profilleri (a) 10V (b) 20V



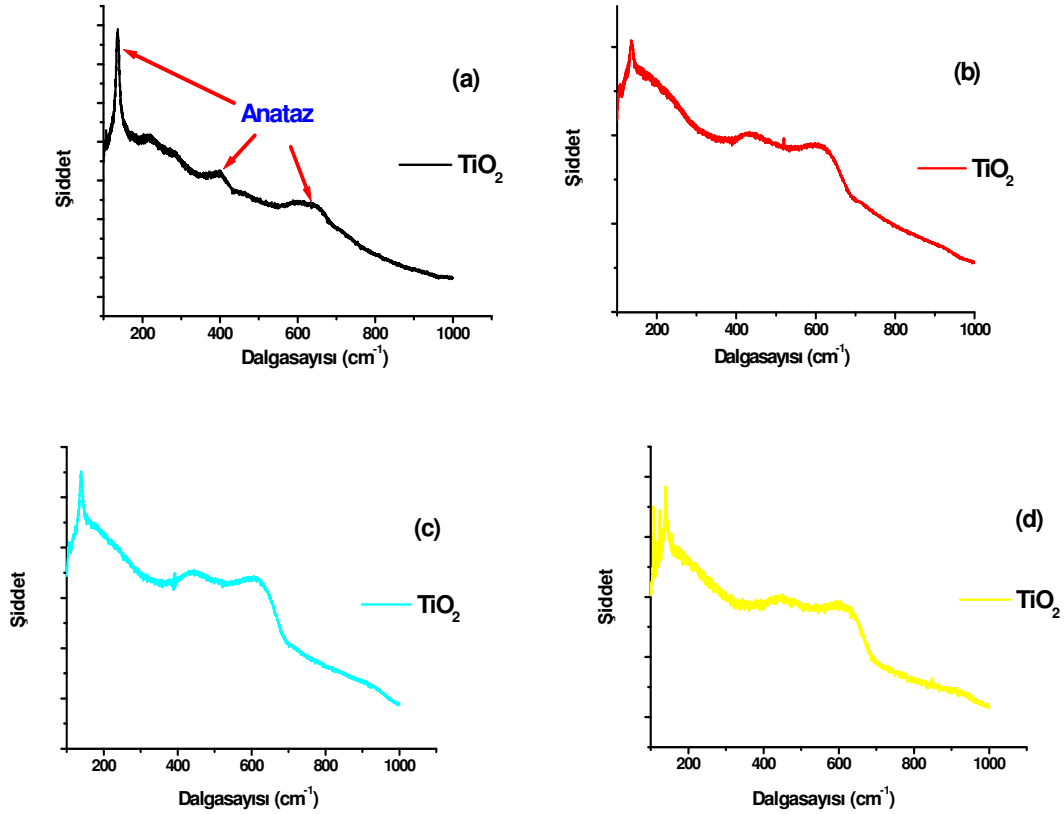
Şekil 4.2: Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiO_2 filmlerine ait GDOES elementel derinlik profilleri (c) 30V (d) 40V (e) 50V (f) 60V (g) 70V

4.2 Anodizasyon Sonrası Numunelerin Faz Analizleri

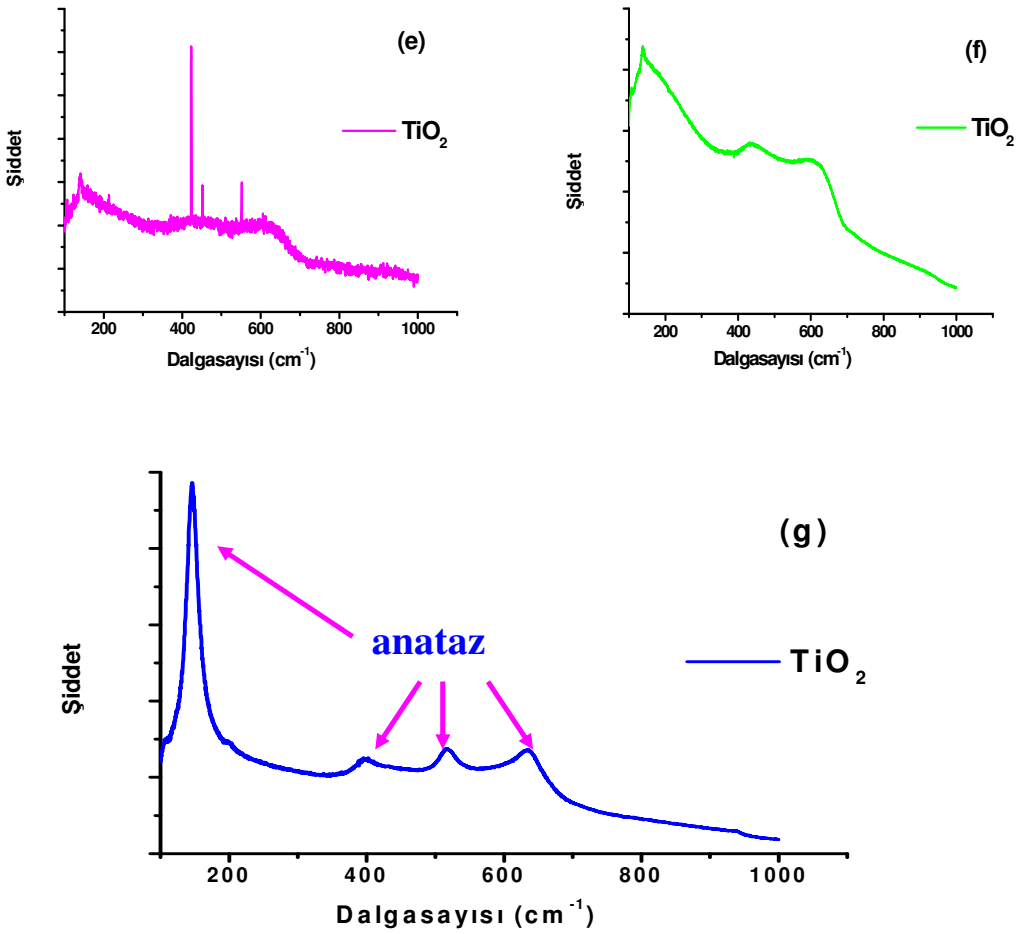
4.2.1 Raman spektoskopisi ile faz analizi sonuçları

Ti levhaların ve TiN kaplı numunelerin 10 – 70V potansiyel aralığında yapılan anodizasyonu sonrası oluşan yapıların karakterizasyonu, filmlerin kalınlıklarının nm mertebelerinde olmasından ötürü öncelikle ince filmlerin karakterizasyonunda daha hassas sonuçların alındığı Raman spektroskopisi ile yapılmıştır.

Ti levhalarının anodizasyonu sonucu oluşan TiO_2 filmlerine ait olan Raman spektrumları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de ayrı ayrı verilmiştir.

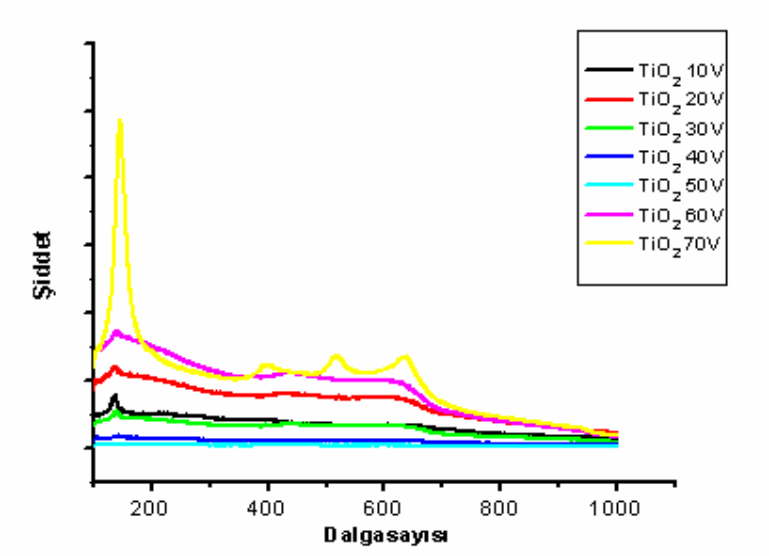


Şekil 4.3: Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiO_2 filmlerine ait Raman spektrumları (a) 10V (b) 20V (c) 30V (d) 40V



Şekil 4.4: Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiO_2 filmlerine ait Raman spektrumları (e) 50V (f) 60V (g) 70V

10 – 70 V aralığında anodize edilen Ti levhaların üzerinde oluşan filmlerin Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de ayrı ayrı verilen Raman spektrumlarında oluşan, genişleyen ya da kayan pikleri daha net görebilmek için Şekil 4.5'de bu spektrumların üst üste çizilmiş görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.5: TiO_2 filmlerine ait üst üste çizilmiş Raman spektrumları

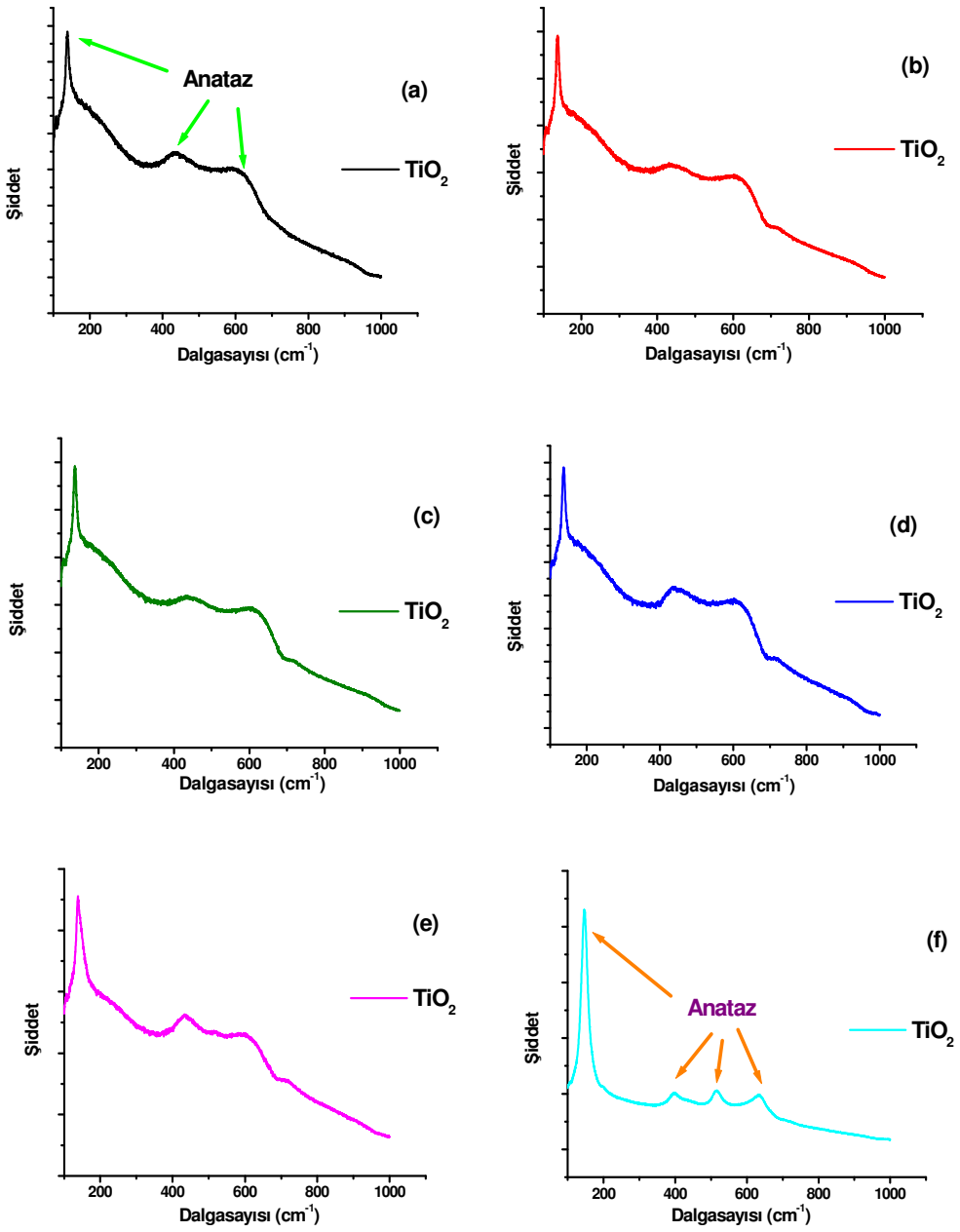
10 – 60 V arasında anodize edilmiş Ti levhaların Raman spektrumlarına ait pikler 144, 390 ve 634 cm^{-1}'de elde edilmiştir. Elde edilen pikleri literatür ile karşılaştırdığımızda [26] oluşan yapının TiO_2 anataz formuna ait olduğu belirlenmiştir. Ancak oluşan yapının iyi kristallenmediği, elde edilen piklerde kaymaların ve genişlememelerin meydana geldiği görülmektedir.

70 V'da anodizasyon sonucu oluşan TiO_2 filminin Raman spektrumuna baktığımız zaman oluşan piklerin literatürdeki [26] anataz formuna ait pikler ile birebir uyum sağladığı görülmüştür. Ayrıca spektrumun genel görüntüsüne baktığımız zaman daha önce piklerde oluşan genişlemelerin görülmemesi bize oluşan yapının iyi kristallendiğini gösterir.

Daha önce teorik incelemeler kısmında verdiğimiz açıklamalar doğrultusunda piklerdeki kaymaların ve genişlemelerin nedeni açıklanabilir. Alkali çözeltilerde yapılan anodizasyon sonucu oluşan oksit tabakası asit elektrolitlere göre daha düşük potansiyellerde meydana gelmekte ancak oluşan oksidasyonun hızı düşük olduğu için oksidasyon için daha uzun süre gerekmektedir. 10 – 60 V aralığında kristalin bir yapı elde etmek için anodizasyon süresi arttırılmalıdır. Anodizasyon süresinin kristalin yüzey üzerine olan etkisini göstermek için sabit potansiyel altında farklı sürelerde ve aynı anodizasyon koşullarında yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.6'da verilmiştir. A. Prusi ve arkadaşlarının titanyum yüzeyinde yaptıkları anodizasyon çalışmaları

sonucu kristalin yapıda anataz filmlerinin 20V'dan itibaren oluşmaya başladığı sonucuna varmışlardır.[10]

Bu sonuç doğrultusunda deneyler için sabit potansiyel olarak 20V seçilmiştir. 1, 5, 10, 15, 20 ve 30 dakika anodize edilen numunelerin daha sonra Raman spektrumları çekilmiştir. 1 dakikadan itibaren anataz oluşumu başlamıştır ve 30 dakikada anodizasyon sonucu kristalin düzende anataz formunda yüzey elde edilmiştir.

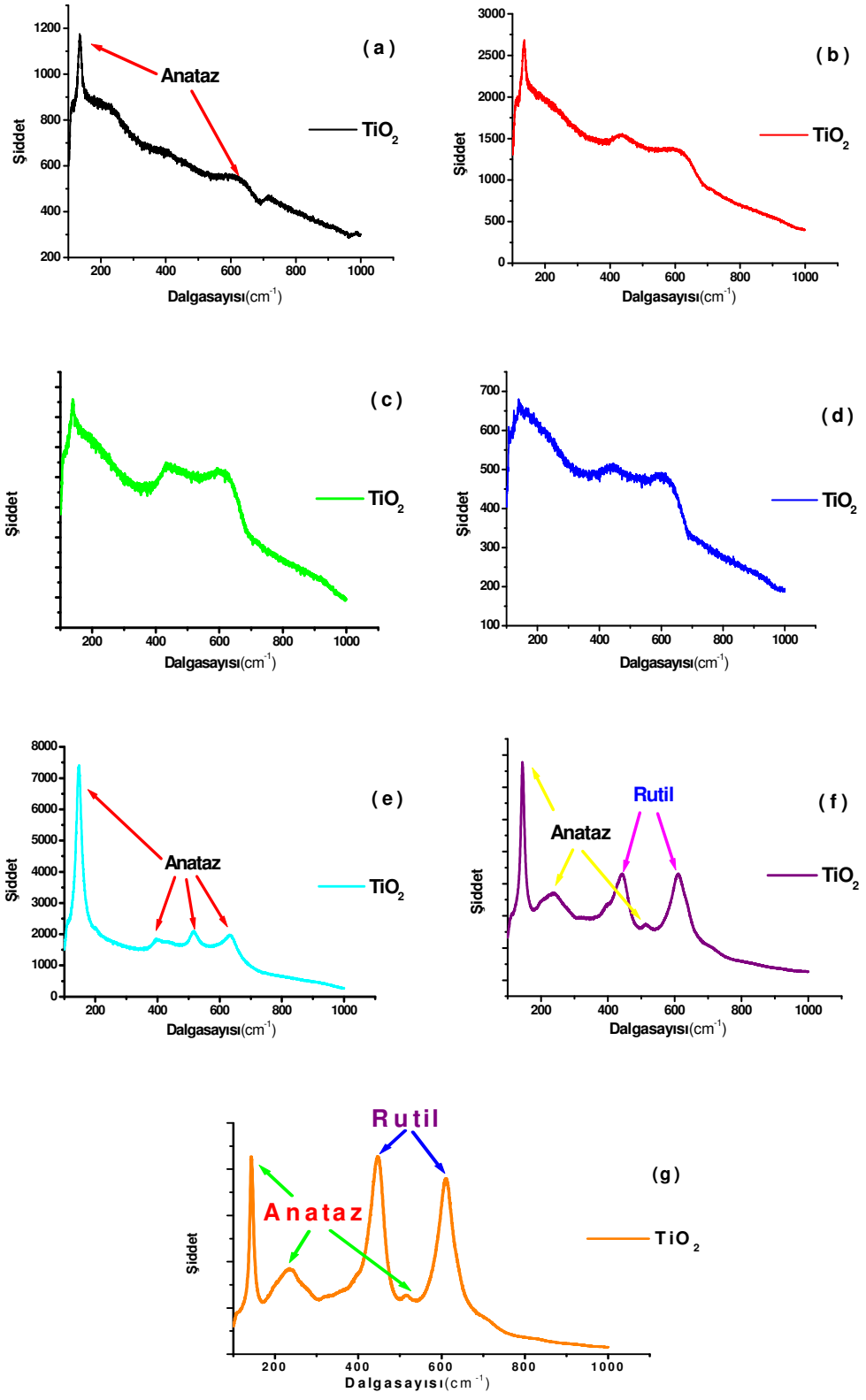


Şekil 4.6: Farklı sürelerde anodize edilmiş titanyum numunelere ait Raman spektrumları (a) 1 dak (b) 5 dak (c) 10 dak (d) 15 dak (e) 20 dak (f) 30 dak

Alkali çözeltilerde yapılan anodizasyon sonucu oluşan yapının kristalizasyonunda etkin bir diğer parametre ise kullanılan elektrolitin konsantrasyonudur. [10] Ti anodizasyonu neticesinde elde ettiğimiz kristalin filmleri daha düşük potansiyel değerlerinde elde etmek için 1M KOH çözeltisi kullanılarak deneyler aynı

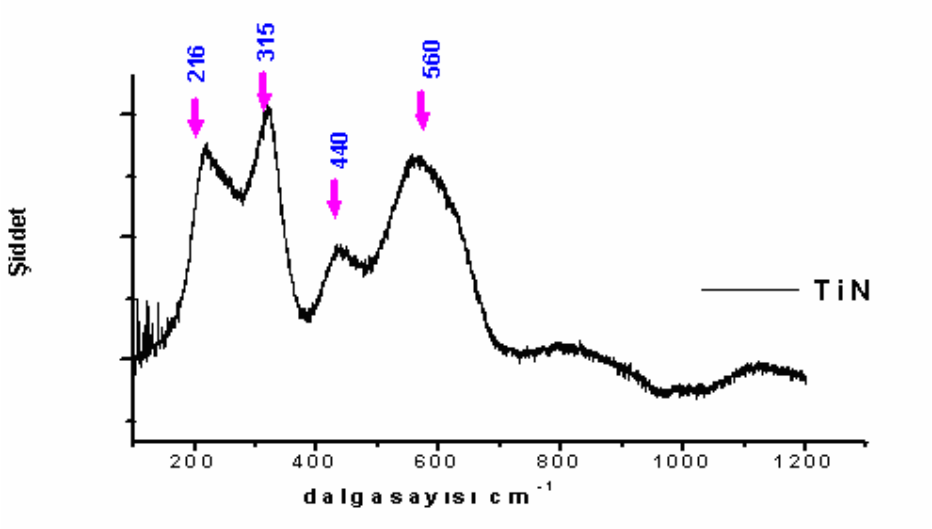
anodizasyon parametreleri ile tekraralanmıştır. Elde edilen Raman spektrumları neticesinde 10V'da anataz kristalleri oluşmaya başlamış ve 50V'da anatazın tüm piklerini içeren Raman spektrumu elde edilmiştir. 60V'da ise anataz kristallerinin yanında rutil fazı oluşmaya başlamış ve 70V'da rutil fazının şiddetinin arttığını görülmektedir.

Elde edilen spektrumlar neticesinde elektrolit konsantrasyonunun arttırılmasıyla birlikte kristalin yapıda kararlılık artmaktadır. Elektrolit konsantrasyonunun arttırılmasıyla yapılan anodizasyon işlemi neticesinde elde edilen TiO_2 filmlerine ait Raman spektrumları Şekil 4.7 'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.7: 1M KOH çözeltisinde ve artan potansiyel değerlerinde anodize edilmiş Ti numunelere ait Raman spektrumları a)10V b)20V c)30V d)40V e)50V f)60V g)70V

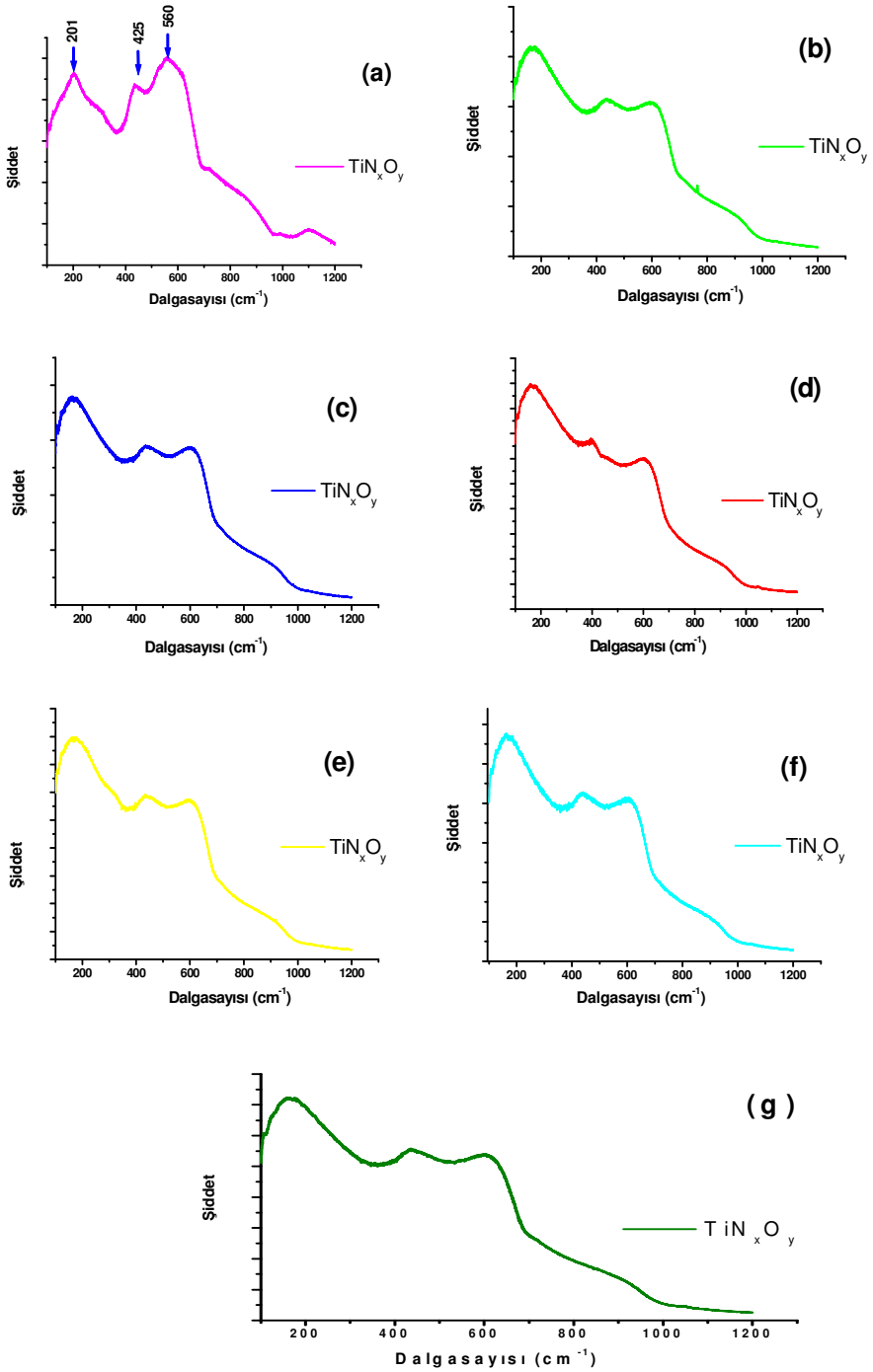
TiN kaplı numunenin anodizasyonu öncesinde Raman spektrometresi ile faz analizi yapılmıştır. Elde edilen spektrum daha sonra, anodize edilen TiN numunelerine ait Raman spektrumlarında genişleyen ve kayan pikleri açıklamak için referans olarak kullanılmıştır. Şekil 4.8'de anodize edilmemiş TiN'e ait Raman spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.8: TiN'e ait Raman spektrumu

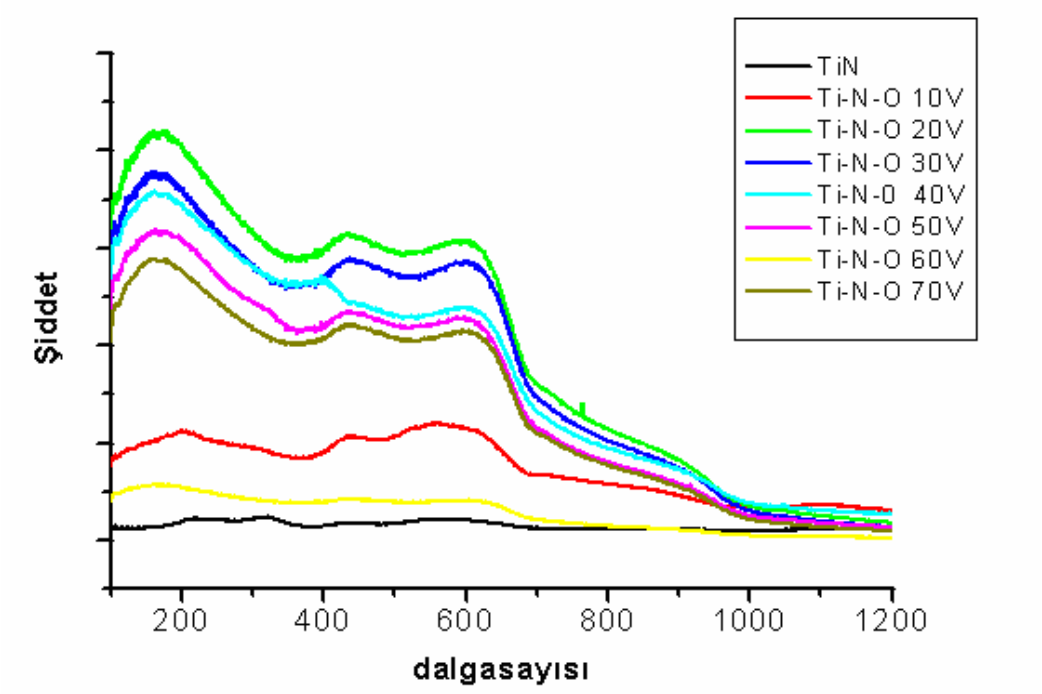
TiN'e ait Raman spektrumunu incelediğimiz zaman elde edilen piklerin literatürde verilen 210, 310, 419 ve 556 cm^{-1} ile uyum sağladığı görülmektedir. [28] Elde edilen pikler 216, 315, 440 ve 560 cm^{-1}'dedir. Piklerde literatürde verilen değerlere göre kaymalar meydana gelmiştir. Düşük frekanslarda (216 ve 315 cm^{-1}) meydana gelenler akustik fonon, yüksek frekansta meydana gelenler (440 ve 560cm^{-1}) ise optik fononlar nedeniyle oluşmaktadır. [29]

TiN kaplı numunelerin anodizasyonu sonucu oluşan TiN_xO_y filmlerine ait olan Raman spektrumları Şekil 4.9'da ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 4.9: Artan potansiyel değerlerinde anodizasyon sonuncu elde edilmiş TiN_xO_y filmlerine ait Raman spektrumları (a) 10V (b) 20V (c) 30V (d) 40V (e) 50V (f) 60V (g) 70V

Şekil 4.8'de anodize edilmemiş TiN ve Şekil 4.9'da 10 – 70 V aralığında anodize edilen TiN numunelerinin üzerinde oluşan filmlerin ayrı ayrı verilen Raman spektrumlarında yapıya oksijen girmesiyle oluşan, genişleyen ya da kayan pikleri daha net görebilmek için Şekil 4.10'da bu spektrumların üst üste çizilmiş görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.10: TiN ve TiN_xO_y'ye ait üst üste çizilmiş Raman spektrumları

10 V'da anodize edilmiş TiN'e ait Raman spektrumunda piklerin yerleri 201, 425, 560 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığı zaman 560 cm^{-1}'deki pik TiN yapısına aittir. 425 cm^{-1}'de ise TiO_2 ve TiN fazlarına ait olan piklerin iç içe geçerek genişleme meydana getirdiği görülmektedir. 201 cm^{-1}'deki pikte oluşan TiN spektrumuna göre kaymalar yapıya oksijen girmesinden kaynaklanır. 201 ve 425 cm^{-1}' deki geniş pikler TiO_2 ve TiN fazlarının bir arada bulunduğu TiN_xO_y yapısının varlığını göstermektedir.

20 – 70 V arasında elde edilen seride ise 167, 435 ve 604 cm^{-1}'de Raman spektrumunu oluşturan genişlemiş pikler elde edilmiştir. Spektrumların genel görüntüsünden yola çıkarak oluşan filmlerin iyi kristallenmemiş TiN_xO_Y yapısına sahip olduğu görülmektedir.

20 – 70V arasında elde edilen seriye ait Raman spektrumlarında meydana gelen genişlemiş piklerin nedeni yüzeyde oluşan filmin kristal yapısından, tane boyutundan ya da yüzeyde meydana gelen iç gerilmelerden kaynaklandığı söylenebilir. [28]

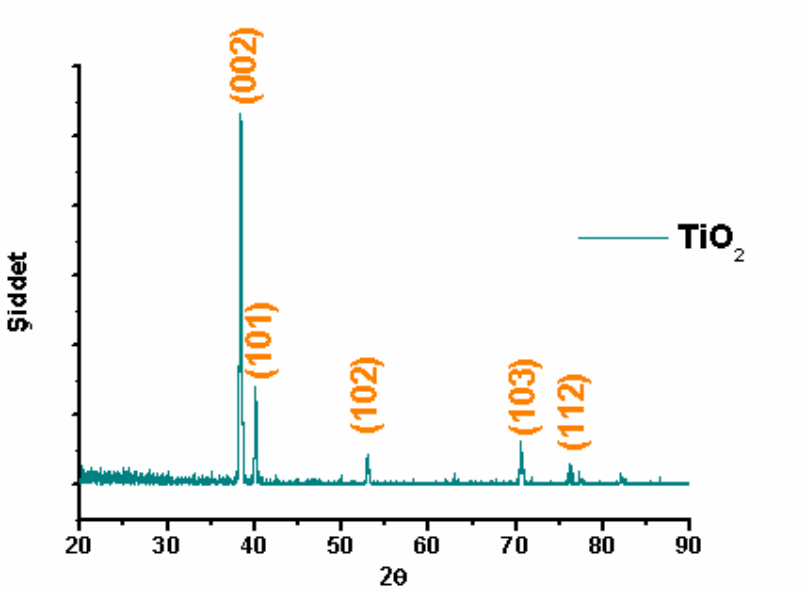
Sonuç olarak, 10 – 70V arasında anodize edilmiş numunelere ait Raman spektrumlarından yola çıkarak oluşan yapının TiN_xO_y yapısına ait olduğu belirlenmiştir.

4.2.2 İnce film x-ışınları difraktometresi ile faz analizi sonuçları

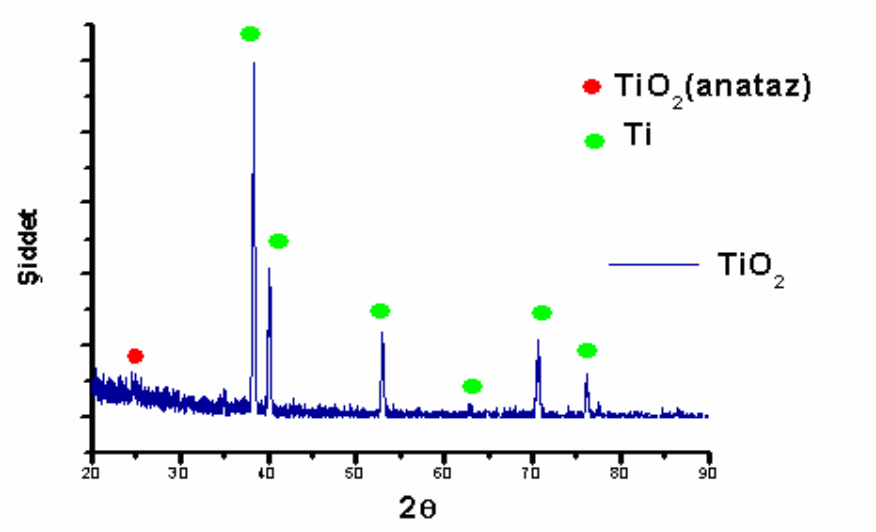
Ti levhaların ve TiN kaplı numunelerin 10 – 70V potansiyel aralığında yapılan anodizasyon sonrası oluşan filmlerin Raman spektroskopisi ile yapılan faz analizlerini desteklemek amacıyla ince film X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır.

Ti levhaların anodizasyonu sonucu elde edilen TiO_2 filmlerinin Raman analizleri ile karakterizasyonu yapılmış ve oluşan yapının anataz formuna ait olduğu tespit edilmişti. Ancak kalınlıkları nm mertebelerinde olan TiO_2 filmlerinin XRD ile yapılan faz analizleri neticesinde anataz fazının oluşumu görülememektedir ve oluşan pikler Ti metaline aittir. Sadece 10-70V aralığında anodize edilen numunelerden kalınlığı en fazla olan 70V'da anodize edilmiş numunenin XRD spektrumuna baktığımız zaman $26^{0'}$de [100] düzlemine ait anataz pikinin oluşmaya başladığı görülmektedir. XRD faz analizlerinden sağlıklı bir sonucun çıkmaması film kalınlıklarının yetersiz oluşundan kaynaklanmaktadır. Film kalınlıklarından elde edilecek artış ile anataz piklerinin daha belirgin olarak görüleceği düşünülmektedir.

Şekil 4.11'de 10-60V aralığında ve Şekil 4.12'de 70V'da anodize edilmiş Ti numunelere ait XRD spektrumları verilmektedir.

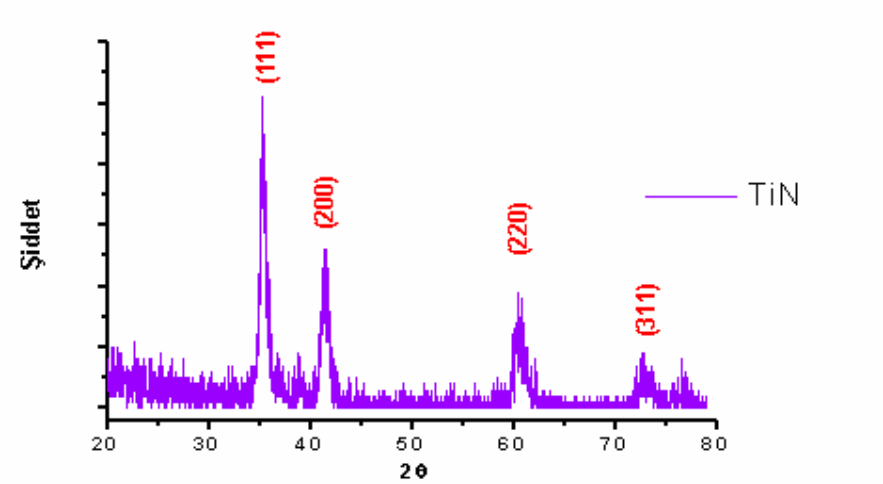


Şekil 4.11: 10 – 60V arasında anodize edilmiş Ti numunelere ait XRD spektrumu



Şekil 4.12: 70V'da anodize edilmiş Ti numunesine ait XRD spektrumu

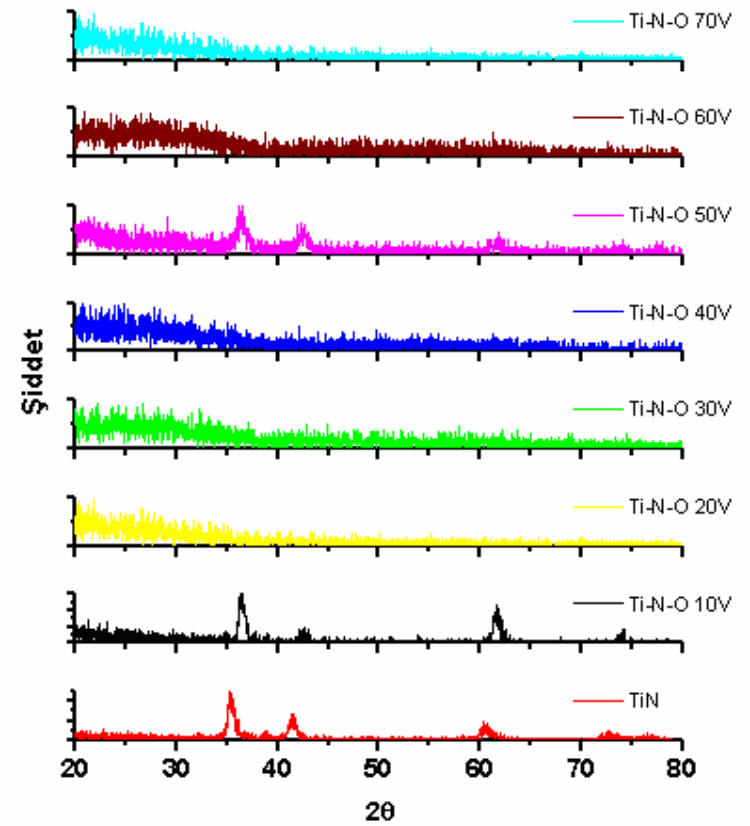
TiN anodizasyonu sonucu elde edilen ürünlerin karakterizasyonu Raman analizlerini desteklemek için XRD ile yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle anodize edilmemiş TiN'ün XRD spektrumu elde edilmiş ve daha sonra anodize edilmiş TiN numunelerin XRD spektrumlarındaki değişiklikler saf TiN'e ait olan spektrum referans alınarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.13'de anodize edilmeden önce TiN yüzeyinden çekilen XRD spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 4.13: Saf TiN'e ait XRD spektrumu

Anodizasyon işlemi için anot olarak kullanılan TiN'e ait XRD datalarına baktığımız zaman NaCl tipi TiN oluşumunu görmekteyiz. Spektrumda görülen 2θ =36^0 TiN (111)'e, 42^0 TiN (200)'e, 61^0 TiN (220)'ye ve 74^0 TiN (311)'e ait olduğu literatürdeki bilgilerle teyit edilmiştir.[30]

Şekil 4.13'de gösterilen saf TiN ve 10 – 70V aralığında anodize edilmiş TiN numunelere ait spektrumlar Şekil 4.14'de üst üste çizilmiştir.



Şekil 4.14: TiN ve 10-70V aralığında anodize edilmiş TiN numunelere ait XRD spektrumları

10 V'da anodize edilmiş TiN numunesinin XRD paternlerine baktığımız zaman piklerde kayma ve genişlemelerin meydana geldiğini görmekteyiz. Bunun nedeni ise; anodizasyon sonucu yapıya oksijen girmesidir. Yapıya oksijen girişi ile birlikte Ti ve N arasındaki bağlar bozulmaya ve Ti-O bağları oluşmaya başlamıştır.

$2\theta = 38^0$'de TiO_xN_y yapısına ait pik spektrumda görülmektedir. Bu pik 36^0'deki TiN ve 37^0'deki TiO_2 piklerini birarada barındırmaktadır. $2\theta = 42^0$ ve 61^0'deki piklerin kayması TiN yapısına oksijenin girdiğini ve yapının TiO_xN_y'e dönüştüğünü göstermektedir.

20,30 ve 40V'da anodize edilmiş TiN'e ait XRD sonuçlarına göre oluşan yapı amorf TiN_xO_y'ye aittir.

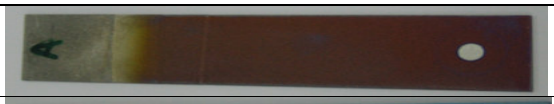
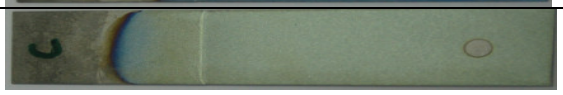
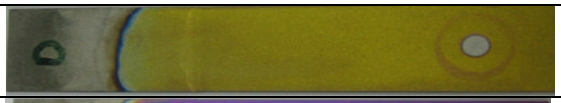
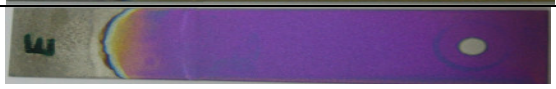
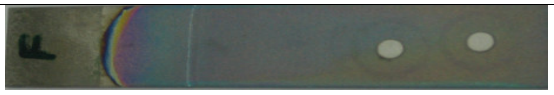
50V'da anodize edilmiş numuneye ait XRD pikleri 10V'da elde edilen datalar ile üst üste örtüşmekte ancak şiddeti çok daha düşük değerlerdedir. Elde edilen verilerin neticesinde oluşan yapı TiN_xO_y'ye aittir.

60 ve 70V'da anodize edilmiş numunelerin amorf yapıda oldukları görülmüştür.

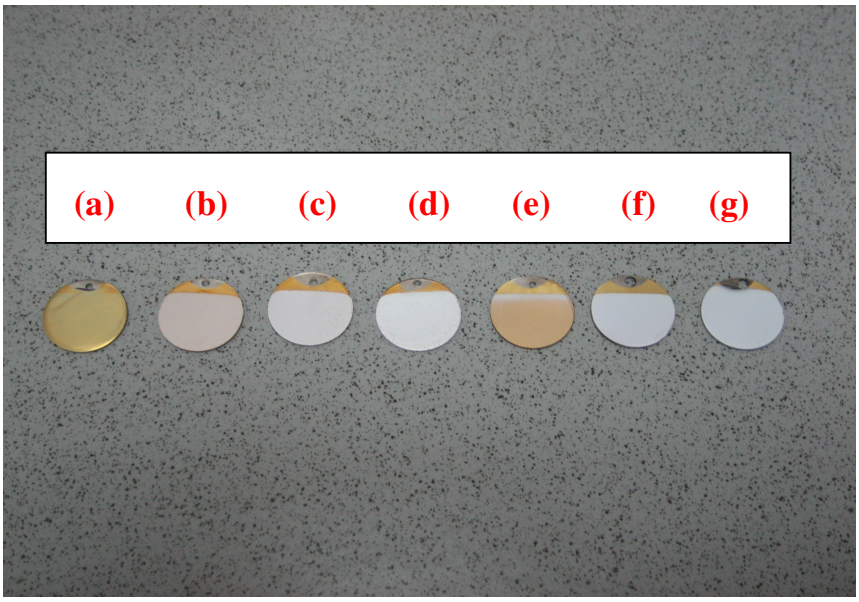
4.3 Renk Ölçümleri Sonuçları

Titanyum levhaların artan potansiyel değerlerinde anodizasyonu sonucu yüzeyde değişik renklerde elde edilen TiO_2 filmlerinin L*a*b* değerleri ve dijital görüntüleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: TiO_2 filmlerine ait L*a*b* değerleri ve dijital görüntüleri

Numune	L*	a*	b*	Dijital Görüntüleri
A TiO_2 – 10V	40.08	17.32	3.39	
B TiO_2 – 20V	59.61	-8.09	-22.63	
C TiO_2 – 30V	80.42	- 7.94	4.24	
D TiO_2 – 40V	72.28	0.29	51.67	
E TiO_2 – 50V	48.88	49.71	- 41.59	
F TiO_2 – 60V	62.65	4.00	4.35	
G TiO_2 – 70V	67.63	11.89	2.27	

Şekil 4.15'de TiN numunelerin anodizasyon sonrası yüzey görüntüleri verilmiştir.



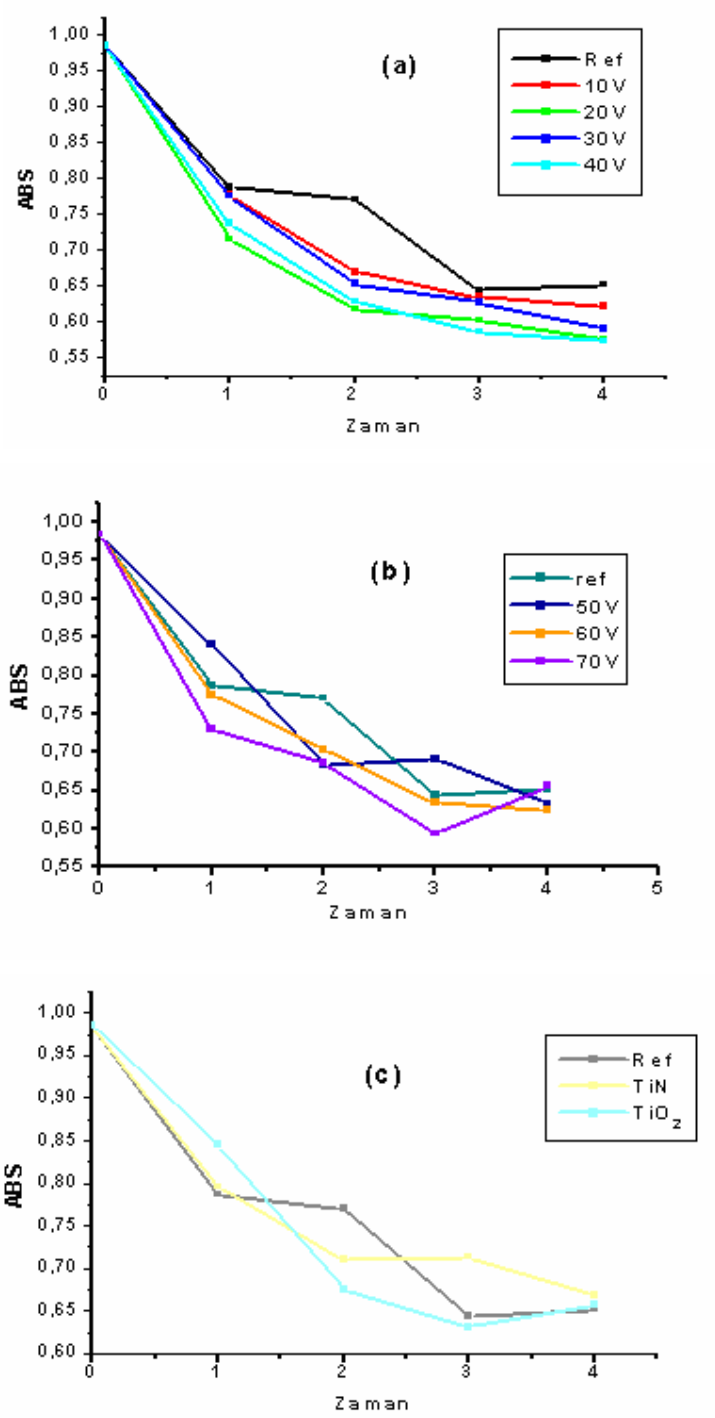
Şekil 4.15: Artan potansiyel değerlerinde anodize edilmiş TiN numunelere ait görüntüler (a) 10V (b) 20V (c) 30V (d) 40V (e) 50V (f) 60V (g) 70V

4.4 Fotoaktivite Testi Sonuçları

TiN_xO_y numunelerin metilen mavisi ile gün ışığında 4 saat süre ile yapılan fotoaktivite testleri sonucunda elde edilen absorbsiyon değerleri Tablo 4.2'de ve absorbans değişimleri Şekil 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.2: İçerisinde TiN_xO_y, TiN ve TiO_2 kaplı numunelerin bulunduğu metilen mavisi çözeltisinin saat başı ölçülen absorbans değerleri

	Absorbans Değerleri				
Numune No	Başlangıç	1 saat	2 saat	3 saat	4 saat
Sıfır Çözelti (metilenmavisi)	0.9844	0.7869	0.7703	0.6438	0.6518
1 Ti-N-O (10V)	0.9844	0.7716	0.6693	0.6420	0.6217
2 Ti-N-O (20V)	0.9844	0.7155	0.6178	0.6064	0.5760
3 Ti-N-O (30V)	0.9844	0.7750	0.6526	0.6267	0.5892
4 Ti-N-O (40V)	0.9844	0.7372	0.6276	0.5865	0.5721
5 Ti-N-O (50V)	0.9844	0.8411	0.6840	0.6914	0.6334
6 Ti-N-O (60V)	0.9844	0.7747	0.7039	0.6342	0.6252
7 Ti-N-O (70V)	0.9844	0.7295	0.6857	0.5936	0.6561
TiN	0.9844	0.7960	0.7101	0.7133	0.6681
TiO_2 (20V)	0.9844	0.8451	0.6753	0.6310	0.6576



Şekil 4.16: İçerisinde TiN_xO_y, TiN ve TiO_2 kaplı numunelerin bulunduğu metilen mavisi çözeltisinin referans çözeltisine göre absorbans değerlerinde meydana gelen değişim (a) 10,20,30,40V'da anodize edilen TiN (b) 50,60,70V'da anodize edilen TiN (c) anodize edilmemiş TiN ve anataz formunda TiO_2

Yapılan ölçümler neticesinde gün ışığında en iyi fotoaktif davranışı 10, 20, 30 ve 40V'da anodize edilmiş TiN numunelere ait olduğu görülmektedir. Bu seri içerisinde ise, 20 ve 40V'da anodize edilmiş numunelerin metilen mavisi çözeltisini en fazla bozduğu ve 4. saatin sonunda çözeltinin rengini şeffaflaştırdığı görülmüştür.

50 ve 60V'da anodize edilmiş TiN numunelerinin ise diğer numunelere (10-40V arasındaki) oranla gün ışığında önemli bir fotokatalitik etki göstermediği gözlenmiştir.

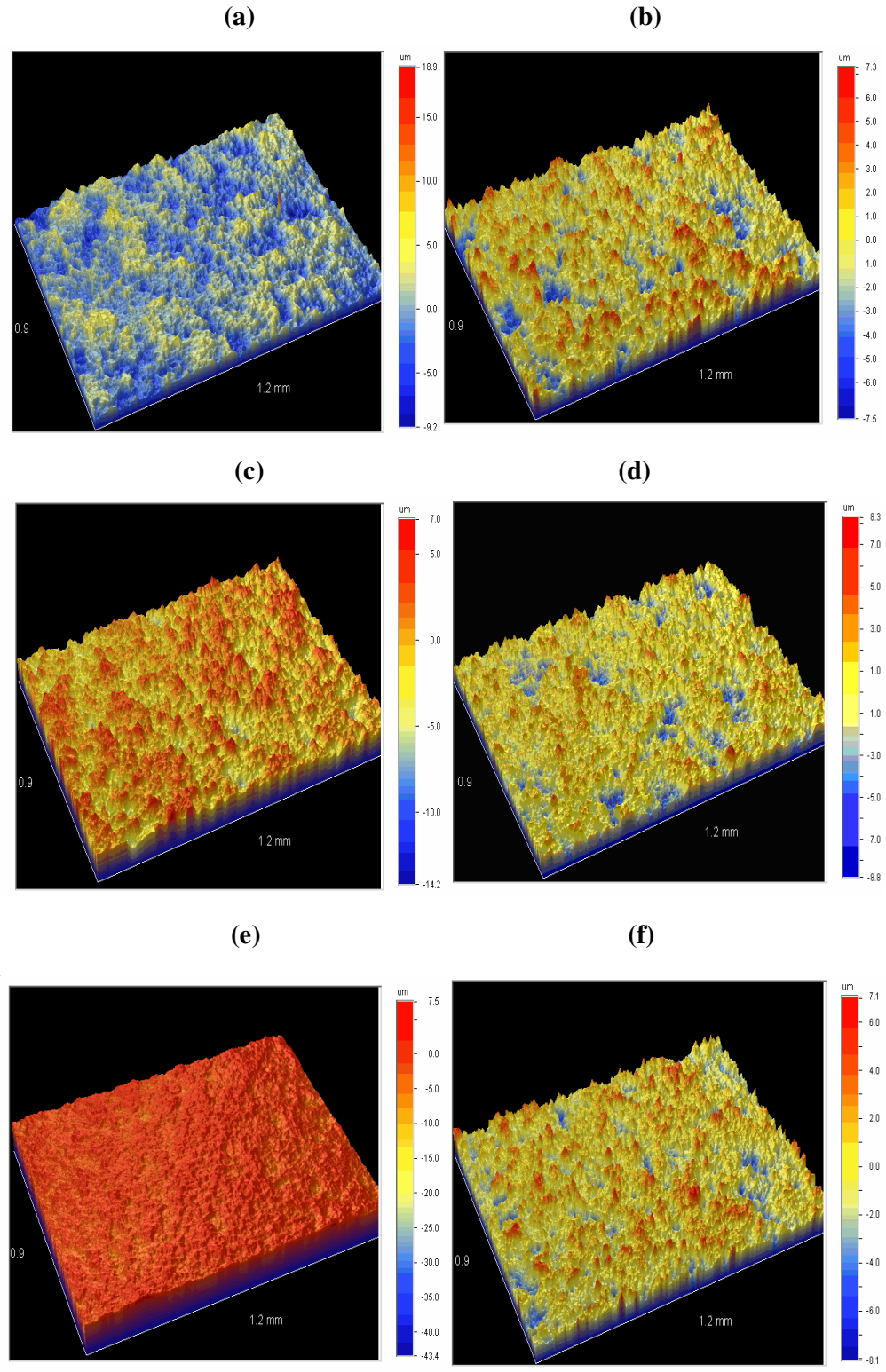
70V'da anodize edilmiş TiN'ün, anodize edilmemiş TiN'ün ve 20V'ta anodizasyon sonucu anataz formunda oluşturulmuş TiO_2' in ise gün ışığında fotokatalitik etkilerinin olmadığı gözlenmiştir.

4.5 Yüzey Görüntülerinin Alınması ve Pürüzlülüklerinin Değerlendirilmesi

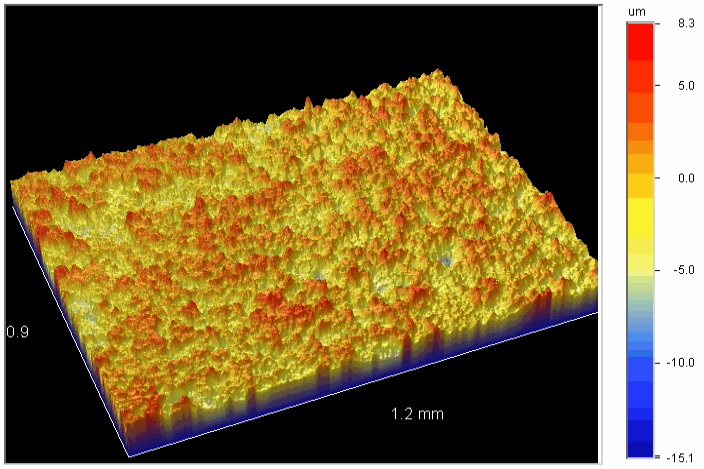
Anodizasyon sonrası elde edilen TiO_2 filmlerinin yüzeylerine ait pürüzlülük değerleri Tablo 4.3'de ve görüntüler 10V'da anodize olmuş numuneden başlayarak sırasıyla 70V'a kadar anodize edilmiş numuneye kadar Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 4.3: TiO_2 filmlerine ait yüzey pürüzlülük değerleri

Numune	Yüzey pürüzlülük değeri $R_a(\mu m)$
TiO_2 (10V)	1.63
TiO_2 (20V)	1.51
TiO_2 (30V)	1.49
TiO_2 (40V)	1.49
TiO_2 (50V)	1.48
TiO_2 (60V)	1.40
TiO_2 (70V)	1.51



Şekil 4.17: Farklı potansiyel değerlerinde anodize edilmiş TiO_2 filmlerine ait yüzey topografyaları (a) 10V (b) 20V (c) 30V (d) 40V (e) 50V (f) 60V



Şekil 4.18: 70V'da anodize edilmiş TiO_2 filmine ait yüzey topografyası

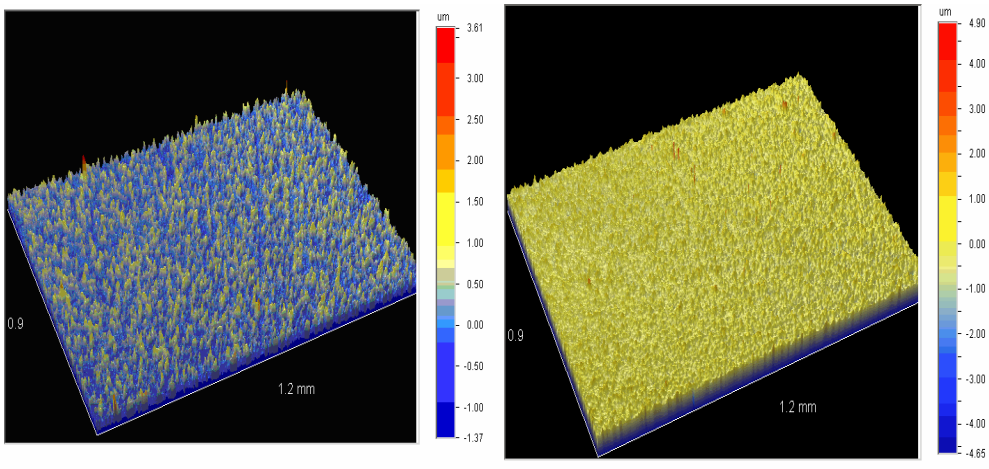
Yüzey pürüzlülüklerini tanımlamada kullandığımız Ra değerleri birbirine oldukça yakın görünmesine rağmen yüzey görüntülerine baktığımız zaman boşlukların oluşturduğu derinliklerin aynı olmadığını görmekteyiz. Seride en düşük yükseltiye 10V'da anodize edilmiş numune sahiptir. Anodizasyon potansiyel değerinin artmasıyla birlikte oluşan boşluklu yapıya ait derinlik değerleri artmaktadır. 50V'da tamamen homojen bir yüzey elde edilmiştir. Ancak, 50V'dan sonra potansiyel değerlerinin artması ile yüzeydeki homojen dağılımın azaldığı ve yüzeydeki yükseltilerin arttığı görülmektedir. 60 ve 70V'da anodize edilmiş numunelerin yüzey görüntüleri 20 ve 30V'da anodize edilmiş numunelerin yüzey görüntüleri ile benzerlik göstermektedir. Bu sonuçtan yola çıkarak, numunelerin yüzey özelliklerinin 50V'dan sonra tekrarlayan bir çizgi izleyerek devam ettiğini söyleyebiliriz.

TiN filmlerinin anodizasyon öncesi ve sonrası pürüzlülük değerleri Tablo 4.4'de ve yüzey görüntüleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de artan potansiyel değerlerine göre verilmiştir.

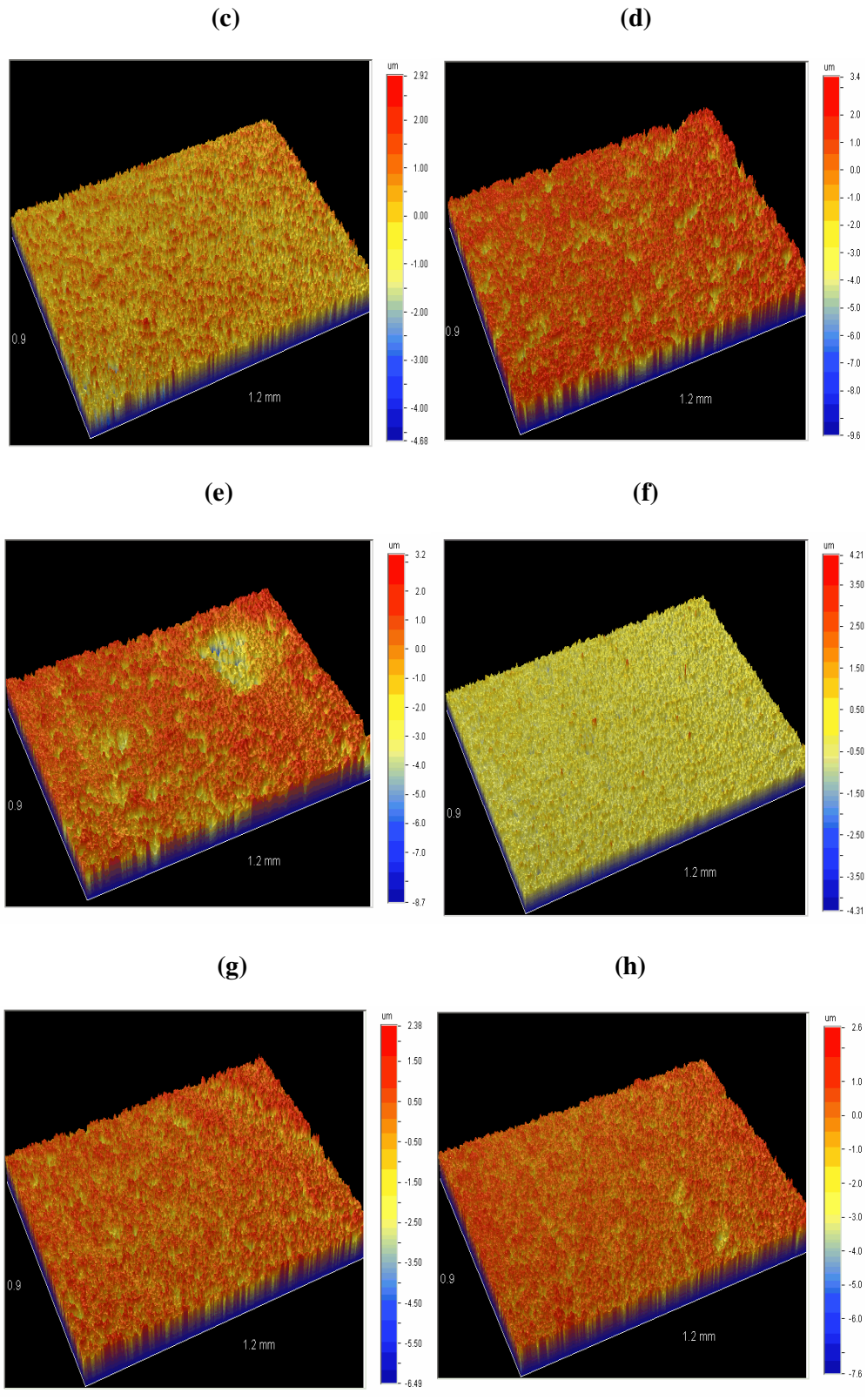
Tablo 4.4: TiN ve TiN_xO_y filmlerine ait yüzey pürüzlülük değerleri

Numune	Yüzey pürüzlülük değeri R_a (nm)
TiN	335
Ti – N – O (10 V)	314.64
Ti – N – O (20 V)	627
Ti – N – O (30 V)	1200
Ti – N – O (40 V)	966
Ti – N – O (50 V)	359.85
Ti – N – O (60 V)	605.13
Ti – N – O (70 V)	557.49

(a) **(b)**



Şekil 4.19: (a) anodize edilmemiş ve (b)10V'da anodize edilmiş TiN kaplamalarına ait yüzey topografyaları



Şekil 4.20: Farklı potansiyel değerlerinde anodize edilmiş TiN kaplamalarına ait yüzey topografyaları (c) 20V (d) 30V (e) 40V (f) 50V (g) 60V (h) 70V

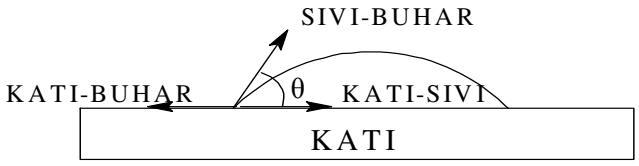
Yüzey pürüzlülük değerleri olan Ra değerlerine baktığımız zaman sonuçların birbirleri ile bir uyum içerisinde olmadığını değerlerdeki artış ve azalmaların belirli bir çizgi izlemediğini görmekteyiz. Ancak yüzey görüntülerine baktığımız zaman, anodizasyon sonrası oluşan yüzeydeki yükselti değerleri artmış ve yüzey homojen bir hale gelmiştir. 20 ve 30V'da Ra değerlerindeki artışa paralel olarak yüzeydeki yükseltilerde artış meydana gelmiştir. 40 V'da ise yükseltinin artmasına ilaveten yüzeyde çukur bölgelerin oluşumu görülmektedir.

50V'daki yüzey görüntüsünün 10V'daki yüzey görüntüsü ile benzerlik göstermesinden yola çıkarak, 50V'dan itibaren titanyum dioksit filmlerde de gördüğümüz gibi yüzey görüntüleri kendini tekrarlayan bir çizgi izlemektedir.

TiN ve TiN_xO_y yüzey görüntülerini genel olarak irdelersek; pürüzlülük ve yüzey görüntülerinden yola çıkarak 40V'da anodize edilmiş olan numunenin yüzey alanın ve buna bağlı olarak fotokatalitik etkisinin en fazla olması beklenir.

4.6 Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

Temas açısı, damlanın katı-sıvı, katı-buhar ve sıvı-buhar ara yüzeylerinin çakıştığı yer ile katı yüzey arasında oluşan açıdır.(Şekil 4.21)



Şekil 4.21: Temas Açısı

θ değerinin 90° den küçük olması sıvının yüzeyi iyi ıslattığını (hidrofilik), büyük olması ise zayıf ıslattığını (hidrofobik) ifade eder. Temas açısı, malzemelerin termodinamiği açısından dikkate alındığında üç faz arasındaki ara yüzey bağımsız enerjileri içeren Young denklemi ile ifade edilebilir

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \qquad \textbf{(4.1)}$$

γ_{lv} , γ_{sv}, γ_{sl} , sırasıyla sıvı/buhar, katı/buhar ve katı/sıvı ara yüzeylerinin bağımsız enerjileridir. Niteliksel formda olan bu denklem, 1805 yılında Young tarafından oluşturulmuş ve genel kabul görmüştür.

TiO_2 filmlerin endüstride, fotokatalitik özelliklerinin kullanıldığı başlıca iki uygulama alanına sahiptir. Bunlardan birinicisi kendi kendini temizleyen yüzeyler diğeri ise buğu tutmayan yüzeyler. Her iki kullanım için aranan yüzey özellikleri ise farklıdır. Buğu tutmayan yüzeyler için hidrofobik özellik aranırken, kendi kendini temizleyen yüzeylerde ise hidrofilik özellik ön plana çıkmaktadır.

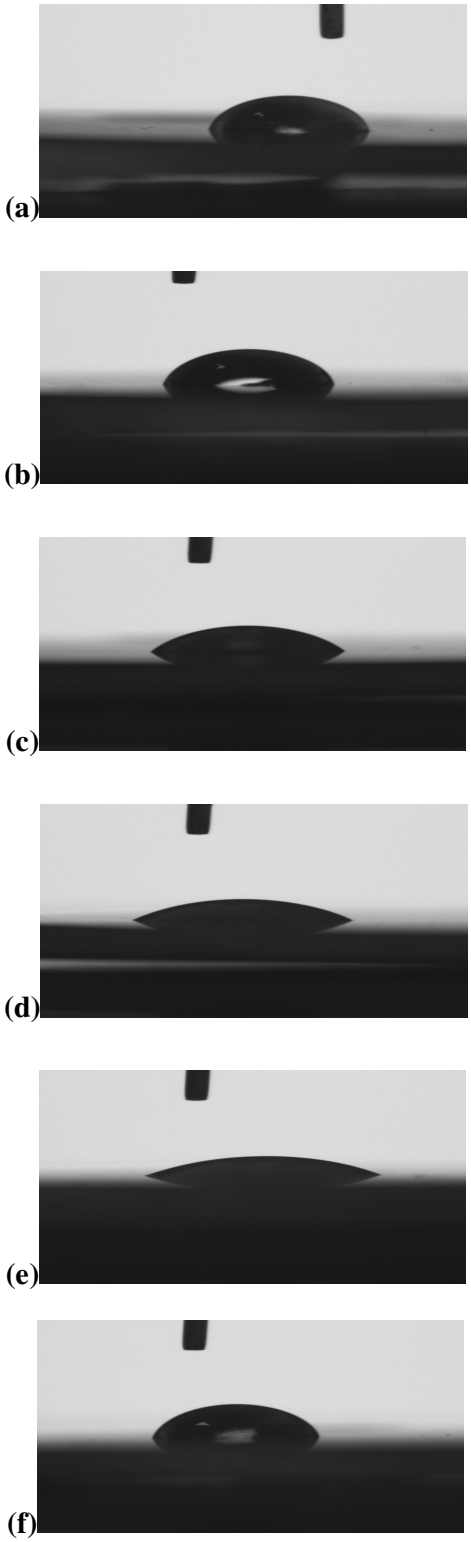
Bundan yola çıkarak yüzey özellikleri ile temas açısı arasındaki ilişkiyi şöyle açıklayabiliriz; yüzeyin su ile yaptığı temas açısı azaldıkça başka bir deyişle, yüzey hidrofilik özellik kazandıkça, organik grupların TiO_2 yüzeyi ile olan teması artar bunun sonucu olarak bozunma reaksiyonların gerçekleştiği alan artar.

Bu bağlamda temas açısı ölçüm sonuçlarını incelersek, anodize edilmemiş TiN'ün temas açısı 94.01^0'de olup yüzey hidrofobik özelliktedir. Anodizasyonun işleminden sonra elde edilen yüzelerin ise hidrofilik özellik kazanmaya başladığını görmekteyiz. 10V'da anodize edilmiş TiN numuneye ait temas açısı 80.9^0 olup yüzeyin ıslatabilirlik kabiliyetinin anodizasyon ile arttığı görülmektedir. Serinin 20, 30 ve 40V'da anodize edilmiş numunelerine bakarsak temas açılarının giderek azaldığını ve buna bağlı olarak da yüzeylerin hidrofilik özellik taşıdığını görüyoruz. Ancak 50V'da anodize edilmiş numunede temas açısı tekrar artmıştır. 60 ve 70V'da temas açılarında azalma meydana gelsede kaydedeğer bir azalma olmadığı görülmektedir.

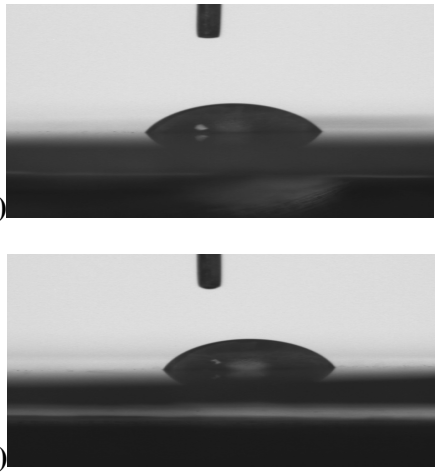
Temas açılarında meydana gelen değişimler yüzey pürüzlülük değerleri ile de paralelellik göstermiştir. 50V'a kadar anodize edilmiş numunelerin yüzey görüntülerine baktığımızda, pürüzlülük değerlerinin ve yüzeyde bulunan yükseltilerde meydana gelen artış ile yüzeylerin temas açılarında azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkarak elde edilen yüzeylerin alanlarının arttığını ve buna paralel olarak fotokatalitik özelliklerinin de arttığı söylenebilir.

Bu sonuçlar fotoaktivite testlerini de destekler niteliktedir.

TiN ve TiN_xO_y filmlerinin su ile yaptıkları temas açıları Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de gösterilmiş, ölçülen açı değerleri ise Tablo 4.5' de verilmiştir.



Şekil 4.22: TiN ve farklı potansiyellerde elde edilmiş TiN_xO_y filmlerinin su ile yaptıkları temas açıları (a) TiN (b) 10V (c) 20V (d) 30V (e) 40V (f) 50V



Şekil 4.23: Farklı potansiyellerde elde edilmiş TiN_xO_y filmlerinin su ile yaptıkları temas açıları (g) 60V (h) 70V

Tablo 4.5: TiN ve TiN_xO_y filmlerinin su ile yaptıkları temas açıları

Numune	Temas açısı (^{0})	Standart Sapma
TiN	94.01	9.3
Ti-N-O 10V	80.9	0.5
Ti-N-O 20V	55.9	0.6
Ti-N-O 30V	43.5	1
Ti-N-O 40V	38.7	2.8
Ti-N-O 50V	77.1	2.5
Ti-N-O 60V	68	1.8
Ti-N-O 70V	71.7	1.6

4.7 EDS Analiz Sonuçları

EDS analizi sonucu TiN kaplı numunenin anodizasyon öncesi yüzeyinde var olan N ve Ti miktarları rölatif olarak belirlenmiş ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: TiN kaplı numunenin EDS analizi sonucu

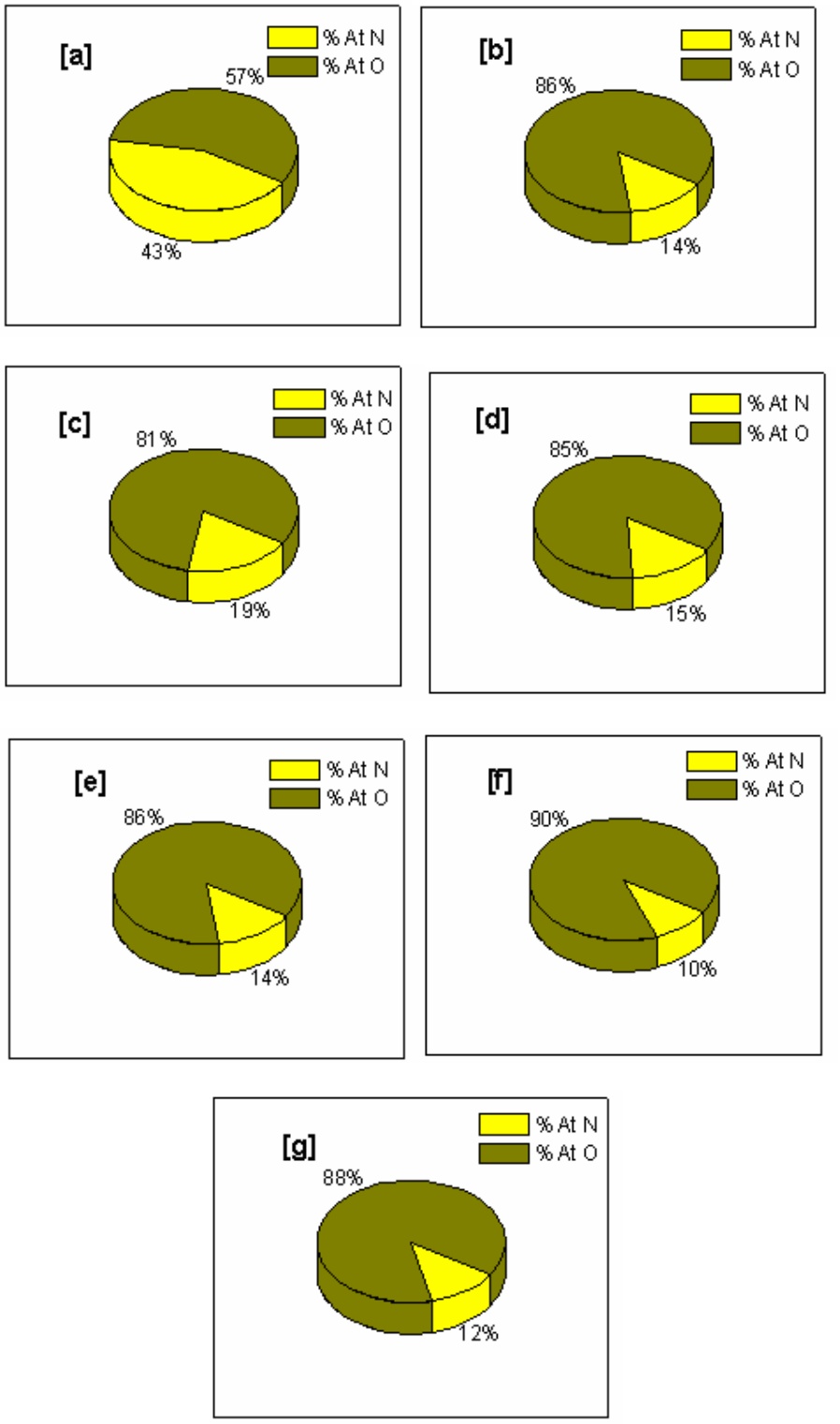
Element	Ağırlıkca %	Atomca %
N	22.14	49.30
Ti	77.86	50.70

TiN kaplı numunenin artan potansiyel değerlerinde anodizasyonu sonucu yüzeyde değişen oksijen ve azot değerleri Tablo 4.7'de rölatif olarak verilmiştir.

Tablo 4.7: TiN_xO_y kompozisyonuna sahip numunelerin EDS analizi sonucu

Anodizasyon potansiyel değeri (V)	Ağ % (N)	At % (N)	Ağ % (O)	At % (O)
10	41.40	44.66	58.60	55.34
20	12.31	13.82	87.69	86.18
30	16.72	18.66	83.28	81.34
40	13.48	15.11	86.52	84.89
50	11.73	13.81	88.27	86.82
60	9.01	10.16	90.99	89.84
70	18.82	12.17	89.18	87.83

Tablo 4.7'de verilen sonuçlardan yola çıkarak Şekil 4.24'de değişen N ve O miktarlarını gösteren grafikler artan potansiyel değerlerine göre verilmiştir.



Şekil 4.24: TiN_xO_y filmlerine ait EDS analiz sonuçları [a] 10V [b] 20V [c] 30V [d] 40V [e] 50V [f] 60V [g] 70V

Şekil 4.19'daki sonuçları incelediğimizde 10V'da anodizasyon sonucu yapıya giren oksijen miktarı 20V'da hızla artarken azot miktarı azalmıştır. Serinin geri kalan potansiyellerinde (30 – 70V) yapılan anodizasyon sonucu ise azot ve oksijen miktarlarında kayda değer artış ve azalışlar meydana gelmemektedir.

EDS analizi sonuçlarından yola çıkarak TiN anodizasyonu sonrası yapıya oksijen girmesi ile Ti ile N arasındaki bağların bozularak Ti ile O arasında yeni bağlar oluşmaya başlamıştır.

5. GENEL SONUÇLAR

- 10-70V aralığında seçilen sabit potansiyel değerlerinde, anot olarak saf titanyum ve TiN kaplanmış numunelerin 0.1M KOH'in kullanıldığı alkali anodizasyonu sonucu anataz formunda TiO_2 ve TiN_xO_y kompozisyonuna sahip yüzeyler elde edilmiştir.

- Yapılan mikro-Raman karaterizasyon çalışmaları neticesinde 10, 20, 30, 40, 50 ve 60V sabit potansiyel değerlerinde yapılan Ti anodizasyonu neticesinde oluşan yapı TiO_2 anataz formuna aittir. Spektrumların genel görüntüsünden yola çıkarak oluşan yapının iyi kristallenmediği belirlenmiştir. 70V sabit potansiyel değerinde aynı koşullarda yapılan Ti anodizasyonu neticesinde elde edilen anataz formunda TiO_2 filminin Raman spektrumu ise oluşan yapının iyi kristallendiğini gösterir.

- Raman analizleri neticesinde karakterize edilen TiO_2 filmleri yapılan XRD çalışması ile faz analizleri, film kalınlıklarının ince (nm mertebelerinde) olmasından ve yüzey morfolojisinin düzgün olmayışından dolayı 60V'a kadar anodize edilmiş numuneler için belirlenememiştir. Ancak 70V'da anodizasyon sonucu oluşan yapı anataz fazı olarak belirlenmişitir. Film kalınlıklarında artış sağlanması ile XRD çalışmalarından daha sağlıklı sonuçların alınacağı düşünülmektedir.

- TiO_2 filmlerde kristalin yapı elde etmek için değişen anodizasyon süreleri (1-30dak) ile deneyler tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde düşük potansiyel değerlerinde anodizasyon sürenin arttırılmasıyla kristalizasyon artmaktadır.

- 10-70V arasında anodize edilmiş TiN numunelere ait Raman spektrumlarından yola çıkarak oluşan yapının TiN_xO_y yapısına ait olduğu belirlenmiştir. Ancak artan potansiyel değerlerinde meydana gelen oksidasyon ile birlikte TiN yapısının kristal düzeni bozulmaktadır.

- Anodize edilmiş TiN numunelere ait XRD çalışması neticesinde 10 ve 50V'da anodize edilmiş numuneler dışında oluşan yapı amorf TiN_xO_y'ye aittir.

- 10 – 70V aralığında yapılan anodizasyon sonucu elde edilen TiO_2 filmlerinde potansiyel artışı ile kalınlık artışının meydana geldiği tespit edilmiştir.

- Gün ışığında metilen mavisi çözeltisi kullanılarak yapılan fotoaktivite test sonuçlarına göre, 40V'da TiN anodizasyonu sonucu elde edilen TiN_xO_y yüzey kompozisyonuna sahip numune görünür ışıkta en fotoaktif davranışı göstermiştir.

- TiN_xO_y ve TiO_2 filmlerinin yüzey pürüzlülük değerlerinden ve görüntülerinden yola çıkarak anodizasyon potansiyelinin 50V'a kadar artmasıyla, yüzeydeki yükselti değerlerinde artış meydana gelmektedir. Ancak 50V'da azalan ve artan potansiyel değerinde tekrar artmaya başlayan pürüzlülük değerlerinden yola çıkarak numunelerin yüzey özelliklerinin 50V'dan sonra tekrarlayan bir çizgi izleyerek devam etmektedir.

- TiN_xO_y filmlerinin su ile yaptıkları temas açıları ölçüm neticesi yüzey görüntüleri ve fotoaktivite testi sonuçları ile paralellik göstermektedir. Buna göre, 50V'da kadar anodize edilmiş numunelerin temas açıları potansiyel değerlerinin artması ile azalmıştır. 50V'da ise temas açısı artmış ve devamındaki potansiyel değerlerinde tekar düşüşe geçmiştir.

- EDS analizi sonuçlarına göre; 10V'da anodizasyon sonucu yapıya giren oksijen miktarı 20V'da hızla artmıştır. Serinin geri kalan potansiyellerinde (30 – 70V) yapılan anodizasyon sonucu ise azot ve oksijen miktarlarında kayda değer artış ve azalışlar meydana gelmemektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak; TiN anodizasyonu sonrası yapıya oksijen girmesi ile Ti ile N arasındaki bağların bozularak Ti ile O arasında yeni bağlar oluşmaya başladığı söylenebilinir.

KAYNAKLAR

[1] **Pérez del Pino. A., Fernández-Pradas, J.M., Serra, P. and Morenza J.L.**, 2004, Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing, *Surface and Coatings Technology,* **187,** 106-112.

[2] **Anpo, M., and Takeuchi, M.,** 2003, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *Journal of Catalysis,* **216,** 505-516.

[3] **Fujishima, A., Hashimoto, K.**, **and Watanabe, T.,** 1999, TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC, Tokyo, Japan.

[4] **Vaz, F., Cerqueira, P., Rebouta, L., Nascimento, S. M. C., Alves, E., Goudeau, Ph., Riviere, J. P., Pischow, K., and de Rijk, J.**, 2004, Structural, optical and mechanical properties of coloured TiNxOy thin films, *Thin Solid Films.,* **447-448,** 449-454.

[5] **Kaneko, M., and A., Okura, I.,** 2002, Photocatalysis Science and Technology, Kodansha Ltd.,Tokyo.

[6] **Morikawa, T.,** 2001, Visible Light Photocatalysis in Nitrogen-doped titanium Oxides, *R&D Review of Toyota CRDL.*, **36,** 512-518

[7] **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.

[8] **Mantzila, A.G. and Prodromidis, M. I.**, 2006, Development and study of anodic Ti/TiO2 electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors, *Electrochimica Acta,* **51,** 3537-3542.

[9] **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

[10] **Prusi, A., Arsov, Lj. and Popov, B.N.**, 2002, Anodic behavior of Ti in KOH solutions, *J. Electrochem. Soc.,* **149,** B491-B498.

[11] **Ağrılı, H., Özgenç, İ., ve Yaşar, M.,** 2001. E ndüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri (titanyum), Madencilik özel ihtisas komisyon raporu, Ankara, Türkiye

[12] **Habeshi, F.,** 1989. Handbook of extractive metallurgy, **2**, **1130-1179**, Germany

[13] **İşler, A.,** 1997. Titanyum alaşımlarının ısıl işlem ve mekanik özellikleri , *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[14] **Boyer, R., Welsch, G. and Collings, E. W.,** 1994, Materials properties handbook: titanium alloys, 125 – 260, USA

[15] **Diebold, U.,** 2002. The surface science of titanium dioxide, *Surface Science ReportsChemistry and Physics,* **48,** 53-229.

[16] **Shah, S., and Huang, C.,** 2003. Semiconductor metal oxide nanoparticles for visible light photocatalysis, *V.NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference,*16-18 December

[17] **Wong, M.S., Chou, H.P., and Yang, T.S.,** 2006, Reactively sputtered N-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst, *Thin Solid Films,* **1-2,** 244-249.

[18] **Oh, S.M., and Ishigaki, T.,** 2004, Preparation of pure rutile and anatase TiO2 nanopowders using RF thermal plasma, *Thin Solid Films,* **457,** 186-191.

[19] **Sul, Y.T., Johansson, C.B., Jeong, Y. and Albrektsson, T.**, 2001, The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, *Medical Engineering & Physics,* **23,** 329-346.

[20] **Pérez del Pino, A., Serra, P. and Morenza J.L.**, 2004, Coloring of titanium by pulsed laser processing in air, *Thin Solid Film,* **415,** 201-205.

[21] **Raman Spectroscopy,** 2002. National Institute of Standards and Technology: Physics Labroratory, Optical Technology Division

http://physics.nist.gov/Divisions/Div844/facilities/raman/Ramanhome.html

[22] **Raman Spectroscopy,** Philips Research: Materials Analysis

http://www.research.philips.com/technologies/misc/matanalysis/downloads/raman

[23] **Raman Spectroscopy**, 2005,ChemistryCourse Materials,University of Colorado

http://carbon.cudenver.edu/public/chemistry/classes/chem4538/raman.htm

[24] **Ferraro, J.R. and Nakamato, K.**, 1994, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Pres, London

[25] **Pérez del Pino, A., Serra, P. and Morenza J.L.**, 2002, Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation, *Applied Surface Science*, **197-198**, 887-890.

[26] **Kern, P., Schwaller, P. and Michler J.**, 2006, Electrolytic deposition of titania films as interference coatings on biomedical implants: Microstructure, chemistry and nano-mechanical properties, *Thin Solid Films*, **464**, 279-286.

[27] **Barshilla, Harris C., Rajam, K.S., Jain A.**, **Gopinadhan, K. and Chaudhary, S.,** 2006, A comparative study on the structure and properties of nanolayered TiN/NbN and TiAlN/TiN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, **503**, 158-166.

[28] **Kazmanli, M.K., Daryal, B. and Urgen, M.,** 2006, Characterization of nano-composite TiN-Sb coating produced with hybrid PVD system, *Thin Solid Films*, (yayınlanacak)

[29] **György, E., Perez del Pino, A., Serra, P. and Morenza J. L.**, 2002, Surface nitridation of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation, *Applied Surface Science*, **186**, 130-134.

[30] **Siddhartha, K., and Reucroft, P. J.,** 2003, A study of growth and morphological features of TiO_xN_y thin films prepared by MOCVD, *Journal of Crystal Growth*, **250**, 588-594.

ÖZGEÇMİŞ

1982 İstanbul doğumludur. 2000 yılında Fahreddin Kerim Gökay Anadolu Lisesi'nden mezun olarak aynı yıl İTU Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendislği Bölümü'nde lisans öğrenimine başlamıştır. 2004 yılında lisans öğrenimini tamamlayarak aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Mühendisliği Programında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.