

**T.C.  
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ**

**ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE  
ÜRETİLEN TİTANYUM OKSİT  
NANOTÜPLERİN HİDROJEN ALGILAMA  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Zeliha ÇOLAK  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2008**



**T.C.  
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ**

**ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE  
ÜRETİLEN TİTANYUM OKSİT  
NANOTÜPLERİN HİDROJEN ALGILAMA  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Zeliha ÇOLAK  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI  
Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK**

**GEBZE  
2008**



## ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI:** Anodik oksidasyon yöntemi ile üretilen titanyum oksit nanotüplerin hidrojen algılama özelliklerinin incelenmesi

**TEZİN YAZARI:** Zeliha ÇOLAK

Fosil yakıtların çok çabuk tükenbilir durumda olması ve çevreye CO<sub>2</sub> gibi zararlı atıkları bırakması dolayısıyla temiz, güvenilir ve geleceğin enerji kaynağı olan H<sub>2</sub> gazının kullanımı çok değişik alanlara yayılmaktadır. Bu durum ise uygulama alanlarının hızla genişlemesine ve H<sub>2</sub> gaz sensörü üzerine yeni araştırma alanlarının artmasına neden olmaktadır. Özellikle, metal oksit yarıiletkenler gaz sensör materyali olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin gelişile, nanoyapıdaki metal oksitler, özellikle çevresel algılama için geliştirilen TiO<sub>2</sub>, boyutlarını arttırmadan yüzey alanının genişletilmesi olanağını sağladığı için çok yüksek performans göstermektedirler

Bu bilimsel çalışmada, titanyum folyonun anodik oksidasyon sonucu üretilen titanyum dioksit nanotüplerin hidrojen gazını algılama özellikleri incelenmektedir. Kolloidal sol nanoparçacıklarından hazırlanan nanokristal yapıdaki titanya, çoğunlukla hidrojen gazı sensörü olarak kullanılasına rağmen bu çalışmada anodik olarak büyütülen son derece düzgün yapıda olup parçacıklı yapı içermeyen titanya nanotüpler kullanılmaktadır.

Anodizasyon işlemi, florür iyonu içeren elektrolitte gerçekleştirilip platin folyo katot olarak kullanılmaktadır. Anodizasyon potansiyeli, pH, elektrolit banyosunun sıcaklığı ve konsantrasyonu gibi anodizasyon parametrelerinin değiştirilmesi durumunda büyütülen titanya nanotüplerin por ebatları, uzunluğu ve duvar kalınlığı değiştirilebilmektedir. Boyları 250 nm ile 34 µm arasında, çapları ise 50 nm ile 120 nm arasında değişen titanya nanotüpleri üretmek mümkün olmuştur. Bununla birlikte, elektrolitin tamamen değiştirilmesi durumunda titanya nanotüp dizinlerinin kontrollü büyütülmesi gibi benzersiz özellikler sağlanmaktadır.

Hazırlanan amorf yapıdaki nanotüpler hidrojen gazının algılanması için oksijen ortamında 600<sup>0</sup>C altı saat süre ile tavrılmıştır. Bu sayede, nanotüp duvarlarında anataz tüp duvarlarında ise rutil fazın hakim olduğu bir kristal yapı gözlenmiştir. Ardından tavlanan numuneler üzerinde iki platin ped yardımıyla elektriksel kontak sağlanacak şekilde gaz ölçümüne hazır hale getirilmiştir. Ölçümler neticesinde titanya nanotüplerin hidrojen gazına dikkate değer bir hassasiyette olduğu ortaya çıkmıştır.

## SUMMARY

**THESIS TITLE:** investigation of the hydrogen sensing properties of titanium dioxide nanotubes fabricated by anodic oxidation technique

**AUTHOR:** Zeliha ÇOLAK

The use of H<sub>2</sub> as a clean, efficient, and sustainable energy source has been expanding into various fields, since CO<sub>2</sub> gas evolved from the combustion of fossil fuels is the main cause of the greenhouse effect, which is one of the important global environmental issues. This results in both rapid expansion of application fields and a rise of new research current of H<sub>2</sub> gas sensors. Especially, metal oxide semiconductors have been widely used as the gas sensor materials. Metal oxides are inexpensive and thermally stable. With the advent of nanotechnology, nanostructures of the functional metal oxides, in particular TiO<sub>2</sub>, that developed for environmental sensing, have presented superior performance because of the enlarging the surface area without increase the device dimension.

This dissertation investigates the hydrogen sensing properties of titanium dioxide nanotubes fabricated by anodic oxidation of titanium foil. While the nanocrystalline titania typically used in hydrogen sensing is prepared from a colloidal sol of nanoparticles, the titania nanotubes in the present study are robust immobilized structures grown anodically upright to form a compact self-organized non-particulate film.

The anodization was performed in a fluoride ion containing electrolyte, using a platinum foil cathode. With the change of anodization parameters including anodization potential, pH, bath temperature and electrolyte concentration, TiO<sub>2</sub> nanotube arrays were grown with different pore size, length, and wall thickness. Nanotube arrays ranging from 250 nm to 34 μm in length, and pore diameters ranging from 50 nm to 120 nm were fabricated. Also, by varying the nature of the anodization electrolyte, an unprecedented degree of control over the architecture of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays has been achieved. While the nanotube length in aqueous

electrolyte approximately 1  $\mu\text{m}$ , it is possible to obtain the nanotube length as high as 34  $\mu\text{m}$  in viscous electrolyte containing ethylene glycol.

The as-prepared amorphous samples were crystallized by annealing at 600<sup>0</sup>C for 6 h in oxygen ambient for hydrogen sensing measurements. It has been seen that the anatase crystallites were concentrated on the walls of the nanotubes and rutile on the barrier layer. After annealing the sensor setup was established that consists of a base titanium foil with a nanotube array grown on top and two platinum pads for electrical connections. The titania nanotubes sensors showed appreciable sensitivity towards hydrogen at room temperatures.



## TEŞEKKÜR

TÜBİTAK tarafından desteklenen bu tez çalışmasını konu olarak veren, çalışmalarım da bilgi, emek, sabrını esirgemeyip yapmış olduğu teşviklerle yanımda olduğunu her zaman hissettiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez süresince ihtiyaç duyduğumda gereken malzemeleri her koşulda temin etmem için yardımcı olan, gerek deneyim gerekse yapmış motivasyonlarla desteğini eksik etmeyen TÜBİTAK-MAM-Kimya Bölümü'nden Doç. Dr. Hayrettin Yüzer'e ve Aluminyum Laboratuvarının tüm olaraklarını sunup çalışmalarımın hızla ilerlemesine vesile olan Malzeme Bölümü'den Doç. Dr. Metin Usta'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince, her koşulda yanımda olup deneysel çalışmanın getirdiği sorunları bana unutturan, TÜBİTAK projesinde görev alan, çalışma arkadaşım Erdem Şennik'e, gaz ölçümü çalışmalarında yardım ve ilgisini eksik etmeyen Arş. Gör. Necmettin Kılınç'a ve tüm proje arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen aileme ve en önemlisi ablam İlkur Çolak Kurtkaya ve eşi Okan Kurtkaya'ya kalpten teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b>	<b>VII</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>IX</b>
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</b>	<b>XII</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>XIV</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b>	
	<b>XVIII</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1 Nanoyapılı Metal Oksit Mimarisi	2
<b>2. NANOYAPILI TiO<sub>2</sub></b>	<b>4</b>
2.1 Titanyum Dioksitin Kristal Yapısı	4
2.2 Nanoyapılı TiO <sub>2</sub> Sentezleme Yöntemleri	9
2.3 Titanyum Dioksitin Uygulama Alanları	12
<b>3. ANODİK FİLM OLUŞTURMA</b>	<b>14</b>
3.1 Film Oluşturan Metaller	14
3.2 Metal Anodizasyonu	14
3.2.1 Klasik Metal Oksidasyonu	15
3.2.2 Anodik Metal Oksidasyonu	16
3.2.3 İyon Transferi ve Film Oluşumu	19
3.2.4 Anyonların Birbirleriyle Teması	21
<b>4. TiO<sub>2</sub> NANOTÜP DİZİNLERİNİN OLUŞUM TEORİSİ</b>	<b>22</b>
4.1 TiO <sub>2</sub> Nanotüp İnce filmde Elektron Taşınması	27
4.1.1 TiO <sub>2</sub> Nanotüplerin Elektronik Bant Yapısı	28
<b>5. TiO<sub>2</sub> NANOTÜPLERİN HİDROJEN GAZI ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ</b>	<b>31</b>
5.1 Genel Bilgi	31
5.2 TiO <sub>2</sub> Gaz Sensörü Uygulamaları	33
5.3 MOS Gaz Sensörü	34
5.3.1 Fiziksel Tutunma	35
5.3.2 Kimyasal Tutunma	35
5.3.3 Cevaplama Mekanizması	35
5.3.4 Schotty Bariyer	36
5.3.5 Sıcaklığın Etkisi	37
5.3.6 Arınma Bölgesi ile Büyüklük Etkisi Arasındaki İlişki	38
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>40</b>
6.1 ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE TiO <sub>2</sub> NANOTÜP DİZİNLERİNİN ÜRETİLMESİ	40

6.2	Anodizasyon Öncesi Titanyum Örneklerinin Temizlenmesi	42
6.2.1	Titanyumun Mekanik Olarak Temizlenmesi	43
6.2.2	Titanyumun Elektrokimyasal Olarak Parlatılması	43
6.2.3	Titanyumun Kimyasal Aşındırma Yöntemiyle Temizlenmesi	45
6.3	Titanyumun Anodik Oksidasyonu	45
6.4	TiO <sub>2</sub> Nanotüplerin Sulu Elektrolit İçerisindeki Fabrikasyonu	48
6.4.1	Anodizasyon Koşullarının Nanotüp Oluşumuna Etkisi	59
6.4.2	Nanotüp Yan Duvarlarında Oluşan Bombelenmenin Etkisi	67
6.5	Yüksek Vizkoziteli Amfiprotik Nötral Çözücülerle Hazırlanan TiO <sub>2</sub> nanotüpler	69
6.5.1	Gliserol	69
6.5.2	Etilen Glikol	74
6.5.3	Silisyum Tabanlı Titanyum İnce Filminin Anodizasyonu	82
6.6	TiO <sub>2</sub> Nanotüplerin Hidrojen Sensörü Haline Getirilmesi	89
6.6.1	TiO <sub>2</sub> Nanotüplerin Tavlanması	89
<b>7.</b>	<b>DENEYSEL BULGULAR</b>	<b>94</b>
	<b>SONUÇ</b>	<b>99</b>
	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>101</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>110</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. TiO <sub>2</sub> rutil ve anataz kristal yapılarının birim hücreleri.	6
2.2. TiO <sub>2</sub> kristal yapısı: a) rutil, b) anataz.	7
2.3. Ti-O sisteminin faz diyagramı [16].	7
2.4. Anodik oksidasyon yöntemiyle imal edilen TiO <sub>2</sub> nanotüplerin A) yüzey, B) kesit SEM görüntüleri [8].	10
3.1. Metal-oksit ara yüzeyindeki bir iyonun oksit tabakasına geçişinin potansiyel enerji diyagramı [38].	16
3.2. Elektrik alan uygulanırken ve uygulanmaması durumunda potansiyel enerji diyagramı [41].	18
3.3. Elektrokimyasal bir hücrenin şematik gösterimi [41].	19
3.4. Anodizasyon süresince film büyümesi [41]	20
4.1 Titanyumun anodizasyon işleminin gerçekleştirildiği üç elektrotlu örnek bir anodizasyon hücresi [55].	23
4.2 Titanyum metalinin (a) florür iyonu içermeyen (düzgün bir yüzeyle sonuçlanır), (b) florür iyonu içeren (nanotüp büyümesiyle sonuçlanır) elektrolitlerde anodizasyonunun şematik gösterimi.	24
4.3 (a) Titanyumun florür içeren ve içermeyen elektrolitlerdeki anodizasyonunun zamana bağlı akımdaki değişimin grafiği, (b) TiO <sub>2</sub> morfolojisinin gelişim aşaması (akım- zaman grafiği ile ilişkilendirilmiş), (c) TiO <sub>2</sub> nanotüp oluşum oranının ( $v_1$ ) çözünme oranı ( $v_2$ ) ile eşitlendiği kararlı durum [59].	26
4.4 (a) 1- boyutlu TiO <sub>2</sub> nanotüp yapısı, (b) TiO <sub>2</sub> nanoparçacıklar [63].	28
4.5 Nanotüp duvarındaki bir taneciğin band yapısı [64].	28
5.2. Soğurulan oksijenle birlikte yük değişiminin gösterimi: CB, iletim bandı, VB, valans bant. (a) tanecik jonksiyonu boyunca yük değişimi ve potansiyel dağılım, (b) n-tip oksitte: absorpsiyonunu ara yüzeydeki yük taşıyıcı yoğunluğunu düşürüşü, (c) poroz bir katıda tanecikli yapının şematik gösterimi.	37
5.3. MOS yüzeyinde arınma bölgesinin şematik gösterimi.	39
6.1. Anodizasyon işleminin gerçekleştirildiği deneysel düzeneği (2 elektrotlu sistem)	40
6.2. Anodizasyon hücresi ve numune tutucunun görüntüleri.	41

- 6.3. A) mekanik, B) elektrokimyasal olarak temizlenen NiTi tellerin SEM görüntüsü [100]. 44
- 6.4. Titanyum yüzeyindeki oksit tabakasından ve metal yüzeyinden yansıyan ışık [102]. 46
- 6.5. Uygulanan gerilime karşılık oluşan oksit tabakasının kalınlığı ve gözlemlenen rengin grafiği [102]. 46
- 6.6. Farklı gerilim değerlerinde anodize edilen numuneler. 47
- 6.7. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözelti ile 20V sabit gerilimde anodik oksitlenen titanyumun Akım (mA)- Zaman (sn) grafiği. 48
- 6.8. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 20V anodizasyon gerilimi ile oksitlenip ardından 0,5 wt %'lik HF çözeltisine 30 dk. süre ile daldırılan titanyum numunesinin optik mikroskop görüntüsü. 49
- 6.9. 0,5 wt %'lik HF çözeltisine 30 dk. süre ile daldırılan titanyum numunesinin (a) 2µm ve (b) 10µm'lik büyütmelemlerle SEM görüntüsü. 50
- 6.10. Ağırlıkça 0,5%'lik HF çözeltisinde sabit 20V gerilimde 20 dk. süre ile anodize edilen titanyum örneklerinin SEM görüntüleri. 51
- 6.11. 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile 0,14 M NaF elektroliti ile hazırlanan ve 600°C'de 2,5 saat süre ile tavlanan örneklerin (a), (b) farklı büyütmelemlerle SEM görüntüsü. 52
- 6.12. Ağırlıkça 1% 'ik HF (%50 metanol) çözeltisi ile sabit akım koşullarında hazırlanan örneklerin (a) 500°C 3 saat tavllanmış, (b) anodizasyon sonrası tavlammamış SEM görüntüleri. 53
- 6.13. Ağırlıkça 1%'lik HF çözeltisi ile 20V sabit gerilimde ve 25°C sabit sıcaklıkta elde edilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin sırasıyla (a) 200 nm, (b) 500 nm ve (c) 2 µm'lik büyütmelemlerdeki yüzey SEM görüntüleri. 55
- 6.14. Ağırlıkça 1%'lik HF çözeltisi ile 20V 'ta (0'dan 20 V'a kadar 100mV s<sup>-1</sup> lik gerilim artışları uygulanması suretiyle ) 45 dk. süre ile anodize elde edilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin sırasıyla (a) 500 nm, (b) 1 µm ve (c) 2 µm'lik büyütmelemlerdeki yüzey SEM görüntüleri. 57
- 6.15. HF elektroliti ile hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüp matrisinin (a)2 µm (b)1 µm'lik büyütmelemlerle kesit SEM görüntüleri. 58
- 6.16. TiO<sub>2</sub> nanotüp matrisinin EDX analizi. 59
- 6.17. Farklı elektrolitler için Ti ve TiZr, TiNb alaşımlarından oluşturulan nanotüp çaplarının anodizasyon gerilimine bağlı değişim grafiği [107] 60

- 6.18. Ağırlıkça 0.5 % HF içeren elektrolitte anodize edilen titanyum örneklerinin (a) 10 V ve (b) 20 V gerilim değerleri için SEM görüntüleri [55]. 61
- Şekil 6.19. Ağırlıkça 1 % HF içeren elektrolitte anodize edilen titanyum örneklerinin (a) 3V, (b) 15V ve (c) 20V değerleri için SEM görüntüleri. 62
- 6.20. pH=2 olan HF esaslı elektrolitte 10V maksimum değerinde 45 dk. süre ile anodize edilen titanya nanotüplerin SEM kesit görüntüsü. 65
- 6.21. pH=3 olan HF esaslı elektrolitte 10V maksimum değerinde 45 dk. süre ile anodize edilen titanya nanotüplerin SEM kesit görüntüsü. 65
- 6.22. pH=4 olan HF esaslı elektrolitte 20V maksimum değerinde 45 dk. süre ile anodize edilen titanya nanotüplerin SEM kesit görüntüsü. 66
- 6.23. Sabit 20 V geriliminde (a) 5<sup>0</sup>C, (b) 25<sup>0</sup>C sıcaklıklarında anodize edilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin yüzey SEM görüntüsü [45]. 67
- 6.24. Nanotüp yüzeyinde oluşan bombelenmenin şematize edilmiş hali. 67
- 6.25. Gliserol + 0.5 wt. % NH<sub>4</sub>F içeren elektroliti ile hazırlanan ( 0 → 20 V, 50 mV s<sup>-1</sup> artışlarla sbt. 20<sup>0</sup>C sıcaklıkta 3 saat süre ile anodizasyon) TiO<sub>2</sub> nanotüp matrisinin a), b) yüzey ve c) kesit SEM görüntüleri. 71
- 6.26. Gliserol + 0.5 wt. % NH<sub>4</sub>F içeren elektroliti ile hazırlanan ( 0 → 20 V, 50 mVs<sup>-1</sup> artışlarla 18 saat süre ile anodizasyon) TiO<sub>2</sub> nanotüp matrisinin (a) yüzey, (b) kesit ve (c) kesit nanotüplerin yüzeyden tamamen ayrıldığı SEM görüntüleri. 73
- 6.27. Gliserol + 0.5 wt. % NH<sub>4</sub>F içeren elektroliti ile hazırlanan ( 0 → 20 V, 50 mV s<sup>-1</sup> artışlarla sbt. 30<sup>0</sup>C sıcaklıkta 18 saat süre ile anodizasyon) TiO<sub>2</sub> nanotüp matrisinin (a) ve (b) farklı büyütmelemlerde yüzey SEM görüntüleri. 74
- 6.28. Etilen glikol elektrolitinde 1 saat süre ile hazırlanan numunenin yüzeyinde büyütülen nanotüp tabakasının kalkması sonucu titanyum yüzeyinde tüp diplerinin bırakmış olduğu izlerin SEM görüntüsü. 75
- 6.29. Etilen glikol elektroliti ile hazırlanan numunenin (17 saat) (a), (b), (c), (d) kesit, (e)yüzey, (f)kesit incelenirken kırılan bir kısım tüpün çapının SEM görüntüsü. 78
- 6.30. Etilen Glikol içeren çözeltide 17 saat süre ile anodizasyon sonucu oluşan nanotüplerin (a), (b) farklı büyütmelemlerle yüzey, (c) tüplerin yüzeyden kaldırılması sonucu titanyum yüzeyinde tüplerin bıraktığı iz ve (d) kesit SEM görüntüleri. 80
- 6.31. Etilen Glikol içeren çözeltide 17 saat süre ile anodize edilen titanya nanotüpler ve yüzeyden kırılarak kalkan TiO<sub>2</sub> nanotüp tabakası. 81

- 6.32. Etilen Glikol içeren çözeltide 2. anodizasyon sonrası büyütülen nanotüplerin yüzey SEM görüntüsü. 81
- 6.33. Etilen Glikol +0.3 wt.%  $\text{NH}_4\text{F}$  içeren çözeltide anodize edilen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin yüzey SEM görüntüsü. 82
- 6.34. (a) 100nm [110], (b) 500nm [112] kalınlığındaki titanyum ince filmin anodizasyonu sonucu oluşan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin SEM görüntüsü. 84
- 6.35. 0.5wt % HF elektrolitinde (a) 2dk., (b) 5dk. ve (c) 10dk. sürelerle anodize edilen  $\text{Ti/SiO}_2$  yapıdaki titanyum ince filminin yüzey SEM görüntüleri. 85
- 6.36. 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.15 wt.% HF 0.5wt % HF elektrolitinde 5V maksimum değerinde (a) 20dk., (b) 30dk., (c) 45dk. sürelerle ve 10V maksimum değerinde (d) 30dk., (e) 46dk. sürelerle anodize edilen  $\text{Ti/SiO}_2$  yapıdaki titanyum ince filminin yüzey SEM görüntüleri. 87
- 6.37. Titanyum ince filminin (a) Etilen glikol içerikli elektrolit ile 1 saat (b) Gliserol içerikli elektrolit ile 55 dk. süresince anodizasyonunun SEM görüntüleri. 88
- 6.40. Titanyum oksit nanotüplerin kristallenme şeması: (a) 280°C sıcaklıkta anataz kristal çekirdekleri, (b) 480°C 'den büyük sıcaklıkta rutil kristal çekirdeklerinin oluşumu, (c) 620°C 'den büyük sıcaklıklarda nanotüp duvarlarında rutil kristallenme [113]. 90
- 6.41. 500°C'de 6 saat süre ile oksijen ortamında tavlanan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin XRD görüntüsü. 91
- 6.42.  $\text{TiO}_2$  nanotüp hidrojen sensörünün şematik görüntüsü (1. prosedür). 92
- 6.43.  $\text{TiO}_2$  nanotüp hidrojen sensörünün şematik görüntüsü (2.prosedür). 92
- 6.44. Ölçüm düzeneği. 94
- 7.1. 23°C sıcaklıkta ortama gönderilen 1000ppm  $\text{H}_2$  için akımda oluşan yaklaşık 40 katlık değişim. 95
- 7.2. 23°C sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim. 95
- 7.3. 50°C sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim. 96
- 7.4. 100°C sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim. 96
- 7.5. 150°C sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim. 97

7.6. 200 <sup>0</sup> C sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim.	97
7.7. Sıcaklık değişimine bağlı olarak titanya nanotüplerin 1000 ppm'lik hidrojen gazına göstermiş oldukları hassasiyet.	98

## **TABLolar DİZİNİ**

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1. Oda sıcaklığında Ti anodizasyon parametreleri (Cabrera – Mott)	17
6.1. Farklı gerilim değerleri için tüp çap ve boylarındaki değişim.	62
6. 2. Anodizasyon parametreleri.	64



# 1. GİRİŞ

Günümüzde artık fosil yakıtların tükenir durumda oluşu ve çevreye zararlı artıkları bırakması dolayısıyla, geleceğin enerji kaynağı olan hidrojen gazının kullanımı her geçen gün artmaktadır. Bununla birlikte çok çeşitli alanlarda kullanılıp renksiz ve kokusuz olan bu gazın algılanması da büyük önem taşır hale gelmiştir.

Bilindiği üzere metal oksit yarıiletkenler, gaz sensör materyali olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Metal oksidin maliyetinin düşük ve algılama yüzeyindeki porozlanmanın kontrol edilebilir oluşu bu tür maddelerin kullanımını daha da çok arttırmaktadır. Bununla birlikte nanoboyutlardaki metal oksit yapısı, gazın algılanma süresini kısaltıp duyarlılığı arttırdığından, son zamanlarda hidrojen gibi tehlikeli bir gazın algılanmasında çokça tercih edilmektedir.

Burada yürütülen çalışmalarda, hidrojen sensörünü algılamak amacıyla, gaz sensörü, katalizör, fotovoltik materyal, optik kaplama, biyomedikal madde ve bunun gibi çok değişik alanlarda kullanılan  $TiO_2$  tercih edilmiştir. Yapılan çalışmayı ayrıcalıklı kılan ise titanya formunun daha önce yapılan çalışmalardaki gibi ince film veya nanoparçacık formunda olmayıp dikey yönelimli, son derece düzgün ve istenilen boy ve çaplarda üretilebilen nanotüp yapısının kullanılıyor oluşudur. İki ana kısma ayrılabilen bu çalışmada ilk amaç titanya nanotüplerin üretimi iken ikincisi ise üretilen nanotüplerin hidrojen gazını algılama özelliklerinin incelenmesidir.

Titanya nanotüp dizinlerinin üretimi için, nanolitografi gibi kullanılan diğer pahalı tekniklerin yerine ucuz ve kontrollü büyütme olanağı sağlayan anodik oksidasyon yöntemi kullanılmıştır. **Bölüm 6**'te anodik oksidasyon yöntemiyle değişik elektrolitlerle ve farklı anodizasyon koşullarında büyütülen titanya nanotüp dizinlerine ayrıntılı olarak değinilmektedir. Bununla birlikte üretilen titanya nanotüplerin hidrojen gazını algılama özellikleri incelenmiştir. Nanotüplerin hidrojen gazını algılama çalışmaları için farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda elektriksel akımdaki (veya direnç) değişim kaydedilmiş ve bu doğrultuda oluşturulan

titanya nanotüplerin (100 nm çap ve 950 nm boya sahip) hidrojen gazına duyarlılığı belirlenmiştir.

## 1.1 Nanoyapılı Metal Oksit Mimarisi

Nanoyapılı maddeler, tanecik yapıdaki bileşenlere sahip ya da morfolojik özellikleri 100 nm'den küçük ebatlarda olacak şekilde ayarlanmıştır. Nanoyapılı maddelerin fabrikasyonuna karşı asıl teşvik, benzersiz özellikler elde etmenin umudu ve kendi doğasındaki nano-mimariden kaynaklanan süper performansa dayanmaktadır. Özellikle titanyum dioksit; gas sensörü [1,2], foto katalizör [3,4], fotovoltik materyal [5], optik kaplama, seramik, varistör elektriksel devresinde, biyo uyumlu materyallerde kemik hücresinin aşılması için [6] ve bunun gibi çeşitli uygulama alanlarıyla çok yönlü bir materyaldir. Bu yüzden, titanyanın nano-ölçekteki boyutlara kadar kontrollü bir şekilde mimarisinin çeşitli teknolojik araçların geliştirilmesinde çok olumlu bir etkisinin olabileceği düşünülmektedir. İlk defa 1991 yılında Ijima [7] tarafından çok duvarlı karbon nanotüplerin keşfedilmesinden bu yana, karbon nanotüplerin çok ilgi çekici optik, elektriksel ve mekanik özelliklerinin olduğu gözler önüne serilmiştir. Bu ise birçok araştırmacıda, diğer element ve bileşiklerle nanotüp yapılarının sentezlenmesi üzerine çok güçlü bir çalışma isteği doğurmuştur. Örneğin son zamanlarda titanya nanotüplerin, anodik oksidasyon [8], sol-jel [9,10] ve maskeleyme [11] gibi yöntemlerle üretilip geliştirilmesi üzerine çok sayıda dikkate değer uğraşlar sarf edildiği gözlemlenmektedir.

Özellikle anodik oksidasyonla büyütülen nanoyapıdaki titanya diğer yöntemlere nazaran birçok artışının oluşu dolayısıyla son zamanlarda çok tercih edilir bir yöntem haline gelmiştir. Anodik oksidasyon yöntemiyle büyütülen son derece düzgün yapıdaki titanya nanotüplerin tercih edilmesi kısaca şu şekilde açıklanabilir:

(1) diğer nanoyapıdaki titanya formlarına göre oldukça yüksek oranda bir yüzey alanına sahip olup yüzey hacim oranı nanotüplerin çapının küçültülmesi durumunda rahatlıkla arttırılabilmektedir.

(2) güneş pilleri gibi bazı uygulamalarında yük taşınması dikey yönelimli nanotüpler boyunca (1D) olup bu alandaki kuantum bölgesinde sınırlandırıldığından proses daha hızlı sürede tamamlanıp enerji kaybı önleyebilmektedir.

(3) düşük maliyetlerle düzenli ve geniş bir yüzey alanı sunan bu yöntemde, nanoyapılı diğer sensör uygulamalarına göre, algılanacak olan gazın sadece yüzeyle değil aynı zamanda tüplerin duvarlarıyla da etkileşimi söz konusu olduğundan hassasiyet yüksek oranda arttırılabilmektedir.

İlerleyen bölümlerde (**Bölüm 4-5**) anodik oksidasyon yöntemiyle titanya nanotüplerin üretilmesine ve oluşum mekanizmasına ayrıntılı olarak değinilecektir.

## 2. NANOYAPILI TiO<sub>2</sub>

Titanyum (IV) Oksit (TiO<sub>2</sub>) genellikle titanya olarak adlandırılıp boyadaki renk maddesinden buğulanmayan yüzeyler için kaplanmasına kadar birçok sayıdaki endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılır. Nanoyapılı titanyanın özelliklerinin, yığın formundakinden farklı oluşu göz ardı edilemeyecek bir gerçektir. Bu farklılık, birçok yeni uygulama alanının ortaya çıkmasına ve hali hazırda var olanlar için ise daha iyi materyallerin sağlanmasına neden olmaktadır. Son zamanlarda, çeşitli nanoyapıdaki titanya polimorflarının enerjisini öğrenmek adına nano yapının boyut, morfoloji ve fazını değiştirmek suretiyle yürütülen birçok çalışmaya rastlanmaktadır.

### 2.1 Titanyum Dioksinin Kristal Yapısı

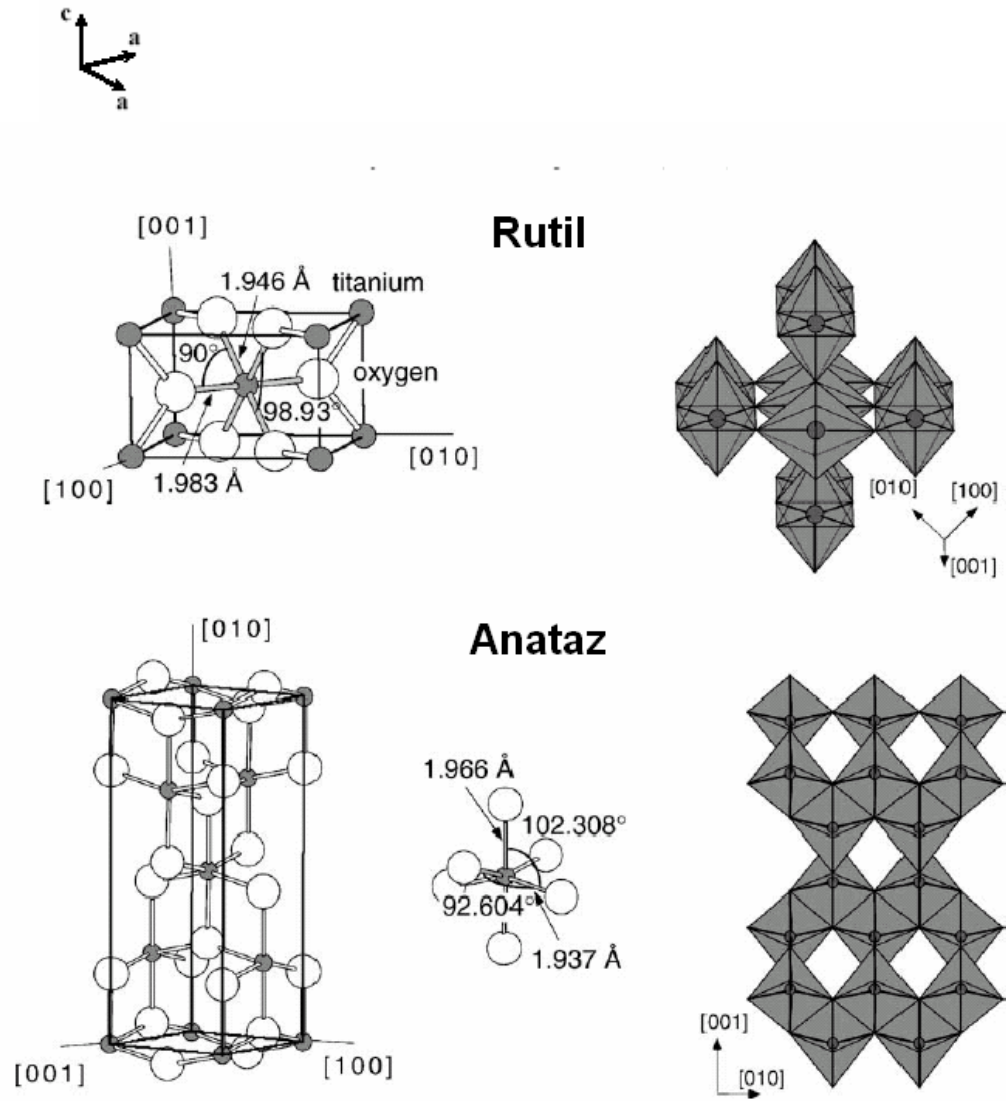
Titanyum dioksit başlıca üç farklı yapıda kristallenmektedir. Titanyum (IV) Oksit (II)'teki bu üç farklı kristal yapı; kararlı bir faz olan rutil (tetragonal,  $a=b=4.584\text{Å}$ ,  $c=2.953\text{Å}$ ) ve her ikisi de yarı kararlı polimorf fazlar olan anataz (tetragonal,  $a=b=3.782\text{Å}$ ,  $c=9.502\text{Å}$ ) ve brokit (rombohedral,  $a=5.436\text{Å}$ ,  $b=9.166\text{Å}$ ,  $c=5.135\text{Å}$ ) şeklinde adlandırılır. Aslında TiO<sub>2</sub> için başka kristal yapılarda mevcuttur. Örneğin kotunit yapıdaki TiO<sub>2</sub> yüksek basınçta sentezlenip bilinen en sert polikristal materyaldir [12].

Her bir yarı kararlı kristal fazı için TiO<sub>2</sub>'nin 700<sup>0</sup>C'den yüksek sıcaklıklara maruz bırakılması durumunda (tavlama işleminin son derece temiz bir ortamda gerçekleştirildiği ve aynı zamanda ortamda herhangi bir katkı maddesinin olmadığı düşünülmektedir) kararlı olan rutil kristal fazı elde edilir [13]. Yapılan çalışmalara göre bazı araştırmacılar anataz fazı için, farklı sıcaklıklarda yapılan tavlama proseslerinde 700<sup>0</sup>C üzerinde tüm anataz yapısının rutil fazına dönüştüğüne değinse de [14], H<sub>2</sub>'nin ortamda olduğu ısıtma işlemde 500<sup>0</sup>C 'nin anatazdan rutil faz geçişi için yeterli olduğu ileriye yıllar da ortaya çıkarılmıştır [15]. Titanyum dioksidin diğer formlarına göre daha titiz ve itinalı bir çalışma gerektiren TiO<sub>2</sub> nanotüplerin tavlama prosedürüne Bölüm 4'te ayrıntılı olarak değinilecektir.

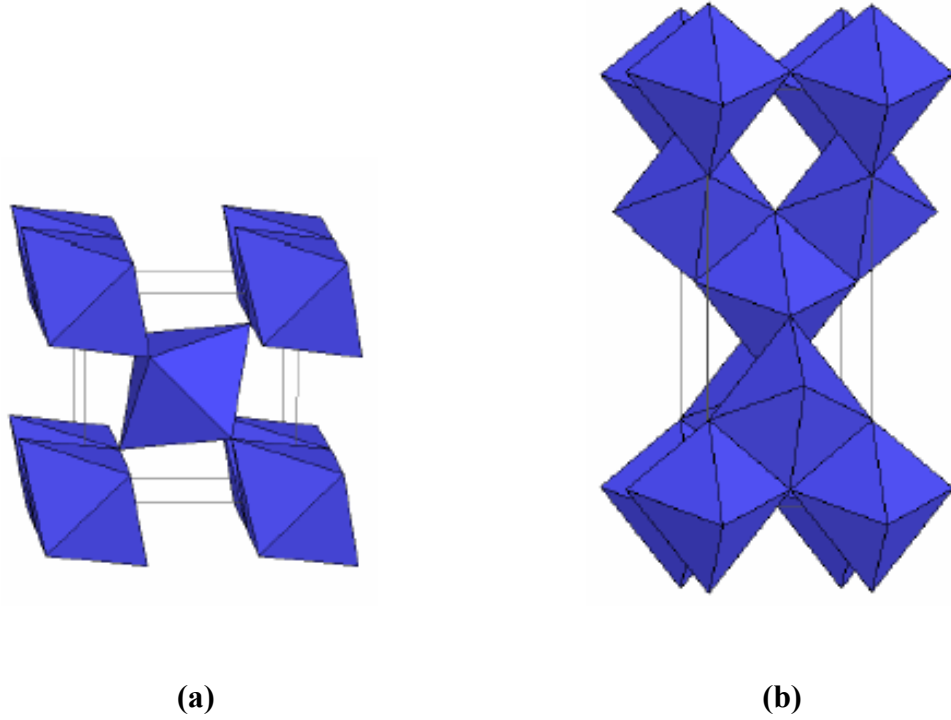
Titanyum dioksitin yukarıda belirtildiği gibi üç farklı fazı olmasına rağmen, sadece rutil ve anataz kristal yapıları  $TiO_2$ 'nin farklı uygulamalarında önemli bir rol oynamakta ve yüzey fiziği üzerine yapılan çalışmalarda kullanılmaları dolayısıyla da oldukça merak uyandırır bir hal almaktadırlar.

**Şekil 2.1** ve **Şekil 2.2**'de  $TiO_2$  rutil ve anataz kristal yapıları ve birim hücreleri yer almaktadır. Her iki kristal yapıda da, esas yapı bloğunun titanyum atomlarından meydana geldiği ve etrafının 6 oksijen atomu (bir fazla ya da bir eksik oksijen atomu da içerek deforme olmuş bir yapıda oluşturabilir) tarafından çevrelenerek oktahedral konfigürasyon oluşmaktadır. Bununla birlikte, her bir kristal yapı için, titanyum ve oksijen atomları arasındaki iki zincir oktahedron uzayda biraz daha uzundur. Anataz yapıda atomlar arası bağ açısının  $90^0$  değerinde olduğu büyük bir sapma gözlenir. Rutil kristalinde ise komşu oktahedral  $\langle 110 \rangle$  doğrultusu boyunca köşeyi paylaşarak uzun eksenle  $90^0$ 'lik açılarla dizilim yaparlar (**Şekil 2.1**). Bu fazda titanyum atomlarına en yakın 2 komşu atom 0.296 nm, biraz daha uzak olan 8 komşu atom ise 0.357 nm uzaklıktadır. Burada anlaşılacağı üzere normalde kristalde koordinasyon sayısı 6 olması gerekirken, çekirdeklenme aşamasında yeniden düzenlenen kristal yapısı Koordinasyon sayısını da etkilemektedir. Anatazda, köşe (001) yüzeyleri oluşturan oktahedrali paylaşmakta olup bu yüzeyler birbirine bir alttaki oktahedral yüzeyinin kenarı ile bağlıdır. Bu yapıda titanyum atomuna en yakın 2 komşu atom 0.304 nm, diğer 4 komşu atom ise 0,3875 nm uzaklıkta olup toplam en yakın komşu atom sayısı 6'dır (**Şekil 2.1**). Titanyum dioksitin her üç kristal yapısında da, oktahedral dizilimi son derece düzenli üç katlı oksijen atomlarının varlığı ile sonuçlanır.

Titanyum dioksitin atomik boyutlardaki yüzey yapısı ile diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişkinin çözümü yüzey bilimi adına çok büyük bir başarı olmuştur. Metal oksit sisteminde iyonik ve kovalent bağların her ikisinin birlikte bulunuşu dolayısıyla, yüzey yapısı diğer metal ve bilinen temel yarıiletkenlere kıyasla lokal yüzey kimyasında iki kat daha güçlü bir etkiye sahiptir. Yıllardır  $TiO_2$  üzerine sürdürülen yoğun çalışmalar, onun emsalsiz bir kristal yapıda olup benzersiz bir metal oksit yüzeyine sahip olduğunun ortaya çıkarmıştır.

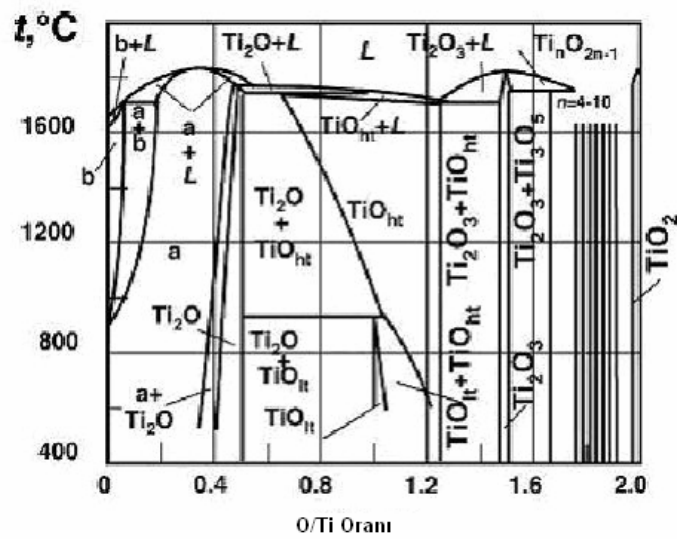


Şekil 2.1.  $\text{TiO}_2$  rutil ve anataz kristal yapılarının birim hücreleri.



Şekil 2.2.  $\text{TiO}_2$  kristal yapısı: a) rutil, b) anataz.

Şekil 2.3 [16] görüldüğü üzere, titanyum-oksijen faz diyagramı çeşitli kristal yapıdaki birçok kararlı fazı ile çok zengindir. Kendine özgü içsel kusurları, n-tip katkılama ve yüksek iletkenliğe sebep olup bu özelliği  $\text{TiO}_2$  kristalini araştırmacılar için çok uygun bir oksit sistem haline getirmektedir.



Şekil 2.3. Ti-O sisteminin faz diyagramı [16].

Fazların kararlı ve yarı kararlı olma durumunu enerji ile ilişkilendirmek gerekirse; TiO<sub>2</sub>'in yığın (bulk) halindeki brokit ve anataz fazlarının oluşum entalpisi (sırasıyla  $0.71 \pm 0.38 \text{ kJ/mol}^{22}$  ve  $2.61 \pm 0.41 \text{ kJ/mol}^{22}$ ), rutil (bulk) fazındakine nispeten daha yüksektir. Bu da yığın formu için rutilin en kararlı faz olup sırasıyla onu brokit ve anataz fazlarının takip ettiğini göstermektedir.

Bir süre önce Ranade ile ekibi [17] ve aynı zamanda Zhang ve Banfield [18] nanoyapıdaki anataz, brokit ve rutil fazlarının polimorfik dönüşümlerinin enerji ve kinetiği üzerine araştırma yaptılar. Bu çalışmalar TiO<sub>2</sub> polimorfunun kararlılığının boyutlarına bağlı olduğunu göstermiştir. Bunu göre küresel TiO<sub>2</sub> parçacıklarının yaklaşık olarak 204 nm den büyük olması durumunda, rutil çok kararlıdır. Bununla birlikte 204nm ile 38nm aralığında TiO<sub>2</sub> parçacıkları artık brokit fazındadır. Kritik bir büyüklük olan 38 nm'nin altında ise, anataz fazı çok kararlıdır. Farklı parçacık boyutlu faz kararlılığındaki bu geçişler, çeşitli TiO<sub>2</sub> polimorfunun farklı yüzey entalpileri olarak yorumlanabilir. Rutil, brokit ve anatazın yüzey entalpileri sırasıyla  $2.2 \pm 0.2 \text{ J/m}^2$ ,  $1.0 \pm 0.2 \text{ J/m}^2$  ve  $0.4 \pm 0.1 \text{ J/m}^2$ , şeklinde hesaplanmıştır [17]. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, faz kararlılığının entalpiden ( $\Delta H$ ) ziyade Gibbs serbest enerjisine ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) bağlı olarak kontrol edildiğidir.

Titanyum dioksitin bant genişliği, faz kompozisyonuna, hazırlama metoduna ve nano-mimarisine bağlı olarak 3.0 eV- 3.5 eV aralığında değişmektedir. Geniş bant aralığına sahip bir yarıiletken olan titanya (3.0- 3.2 eV) esasında güneş ışığı frekans spektrumunun ultraviolet kısmını kapsamaktadır. İyonik çapı nitrojen ile karşılaştırılabilir büyüklükte olması dolayısıyla genellikle N<sub>2</sub> katkılmasının yapıldığı titanyanın, C, S, F, P ve O şeklindeki katkılarlarına da rastlamak mümkündür [18–20].

Sonuç olarak TiO<sub>2</sub> kristal yapısı için şunlar söylenebilir; titanya kristalinin polimorf yapısını belirleyen sentezleme yöntemidir. Çünkü sentezleme işlemi sırasında izlenen yol değişik faz gelişimlerine neden olmakta bu ise farklı parçacık boyutlu TiO<sub>2</sub>'nin oluşmasına sebebiyet vermektedir.

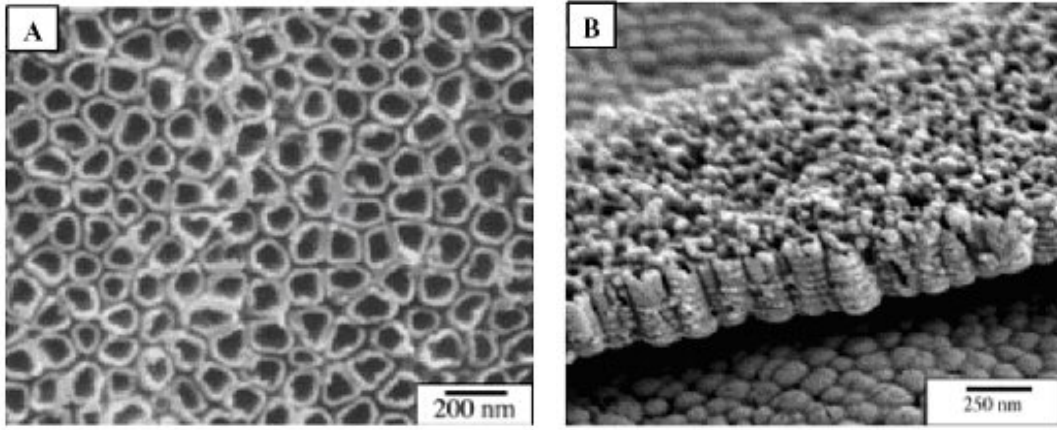


## 2.2 Nanoyapılı TiO<sub>2</sub> Sentezleme Yöntemleri

Son zamanlarda, çok farklı yöntemlerle nanotüp, nanotel, nanoporoz gibi farklı tek boyutlu TiO<sub>2</sub> nanoyapılar geliştirilmekte ve bu yapılar nanoparçacıklara oranla daha yüksek yüzey/hacim oranı sağlamaktadır. Farklı nanoyapılardaki (nanotüp, nanoporoz, nanotel, nanofiber, nanokristal) titanyanın sentezlenmesi için bir çok yöntem mevcuttur. Burada sadece tez konusu ile ilgili olarak belli başlı metodlarla TiO<sub>2</sub> sentezleme tekniklerine değinilecektir. Genellikle bu teknikler kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki belli başlı sınıfta incelenebilir. TiO<sub>2</sub> sentezlemek için uygulanan başlıca kimyasal yöntemler; anodizasyon [1,22], hidroliz [23,24], sol-jel [9,10], ve sprej piroliz [25] şeklinde sıralanırken, fiziksel yöntemler ise püskürtme (sputtering) [26, 27], süpersonik küme ışın depolama (supersonic cluster beam deposition) [28] ve lazer aşındırması [29] olarak adlandırılabilir.

Anodizasyon tekniği 1950'li yıllardan bu yana uygulanan ve düzenli bir nanotüp, nanoporoz ve nanoçukur gibi yapılar oluşturmak için oldukça ilgi çekici bir yöntemdir. Bu yöntemde nanotüp yada nanoporoz yapı oluşturması istenen örnek, asidik bir elektrolit içerisine daldırılarak kontrollü olarak oksitlenmeye bırakılır. Anodik oksidasyon ile örnek yüzeyinde istenilen kalınlıkta oksit büyütülebileceği yıllardır bilinen bir gerçek olsa da nanotüp ve nanoporoz büyütülmesi nanoteknolojinin geliştirilmesiyle hız kazanan bir teknik olmuştur. İlk kez F. Keller'in anodik oksidasyon yöntemiyle poroz bir alumina yapısı [30] oluşturmasından bu yana yapılan çalışmalar oldukça geliştirilmiştir. Öyleki, şimdilerde son derece düzenli alumina nanotüp yapıları oluşturulmakla birlikte bu düzenli nanotüp matrisleri kalıp (maske) olarak kullanılabilir. Buna rağmen kristal yapısı gizemlerle dolu olup hala üzerinde çalışmalar yürütülen titanyum ve alaşımlarının anodizasyonu ne yazık ki sadece 2000'li yılların başına dayanmaktadır. İlk kez Zwilling V. [31] poroz bir titanya oluşturduğunda ileride ayrıntılı olarak anlatılacak olan titanya nanotüp yapılarının oluşturulabileceğini tahmin etmemiştir sanırım. Çünkü bilinen anodizasyon mantığının yanısıra titanyum için her çözeltilde hayranlık uyandıran farklı bir nanotüp yapısı oluşturmak mümkün olmaktadır. Titanya nanoporoz yapısının oluşturulmasından sonraki yıllarda Grimes ve ekibi [8] tarafından ilk defa hidrofluorik asit içeren bir çözelti içerisinde TiO<sub>2</sub> nanotüp dizini

imal etmeyi başarmıştır. Grimes ve ekibi bu çalışmalarını sonucunda farklı anodizasyon gerilimleri için boyları 200 nm – 400 nm, çapları ise 22 nm – 76 nm şeklinde değişen farklı ebatlarda TiO<sub>2</sub> nanotüpler üretmişlerdi. Bununla birlikte reaksiyon süresince tüplerin dibince yaklaşık 50 nm kalınlığında büyütülmüş olan bariyer tabakası sayesinde tüplerle titanyum folyonun etkileşmesi engellenmiştir. İşlem sonucu elde edilen bu tüpler amorf yapıda olup farklı anodizasyon sıcaklıkları için rutil ve anataz fazlarını elde etmek mümkün olmaktadır.

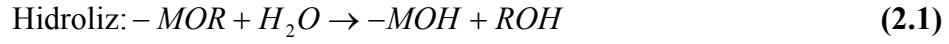


**Şekil 2.4.** Anodik oksidasyon yöntemiyle imal edilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin **A)** yüzey, **B)** kesit SEM görüntüleri [8].

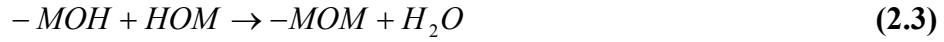
Bir diğer kimyasal yöntem ise hidrolizdir. Bu yöntemde, çözünmeyen metal hidroksitleri sulu çözeltide çökeltiye dönüşmekte olup bu çökelti akabinde ısı etkili dehidrasyonla kendi metal oksidine dönüşecektir [23,24]. Nanoyapılı titanya oluşturmak için kullanılan bu teknikte,  $Ti(C_4H_9)_4$  (tetrabutyl titanate)'un etanol çözeltisi gibi titanyum içerikli bir sonucun elde edileceğinin habercisi olan karışım deiyonize suya eklenerek titanyum hidroksit jel çökeltisi oluşur. Ardından bu çökeltinin tavlama işlemiyle titanya elde edilir. Kullanılan bu yöntem sayesinde, parçacık büyüklüğü birkaç nanometreden birkaç yüz nanometreye kadar değişen boyutlarda nanoyapılı titanyanın büyütülmesi mümkündür.

Sol-jel yöntemi sol prosesini, jel formasyonunun takip ettiği bir tekniktir [9,10]. Genellikle sol-jel sentezi koloidal süspansiyon veya inorganik maddeyi başlangıç materyali olarak kullanır. Bir sonraki adım  $M(OR)_x$  formülüne sahip

metal alkoksitin kullanımına dayanır. Alkoksit, metal hidroksit veya metal halojenür gibi metal türlerinin alkol ile reaksiyonu ile meydana gelir. Daha sonra metal alkoksit koloidal sol meydana getirmek için hidrolize tabi tutulur, ardından da jel meydana getirmek için yoğunlaşma reaksiyonuna maruz bırakılır. Esasında, sol-jel tekniği, aşağıda belirtildiği üzere hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarından ibarettir.



veya



Sol-jel tekniğinin avantajlı tarafı, bu reaksiyonların her birinde kullanılan malzemelerin içeriğinde ne varsa sonuç olarak o maddenin elde ediliyor olmasıdır. Dolayısıyla, bu malzemelerin doğru şekilde seçilmesiyle, jelin özelliklerinin büyük ölçüde kontrol edilmesi mümkün hale gelmektedir.

Nanoyapılı titanya üretmek için bir diğer kimyasal teknik ise sprej piroliz yöntemidir [25]. Sprej piroliz yönteminin en büyük avantajı, oldukça düşük maliyetlerle birkaç nanometreden, birkaç yüz nanometreye kadar çok geniş bir yelpazedeki çap oranına sahip toz halindeki titanyanın sentezlenmesini mümkün kılmasıdır. Sprej pirolizde, titanyum tetraklorür gibi bir başlangıç maddesinin buharı, yüksek sıcaklıkta oksijenle reaksiyona girerek genellikle kitlesel formdaki titanya tozunu meydana getirir. Bu reaksiyon;



şeklinde ifade edilebilir. Bu yöntemde titanya parçacıklarının boyutu proses koşullarına ve materyallerine bağlı olarak belirlenmektedir.  $TiCl_4$ 'ün yanması ekzotermik bir tepkime olduğundan, başlangıç reaktörünün haricinde reaksiyonun devam etmesi için sadece küçük bir yakıt yeterli olmaktadır.

Fiziksel üretim yöntemlerinin arasında geliştirilen en yeni teknik küme ışın deposizyonudur. Bu teknikte, demet (küme) halindeki titanyum yüksek vakum koşulları altında darbeli mikrop plazma demeti tarafından üretilir [28]. Titanya bir kez oluşturulduktan sonra, titanyumun oksijene son derece duyarlı oluşu dolayısıyla, meydana gelen demet açık havaya maruz bırakılır. Ayrıca altlığın, ışının farklı konumlarında kesişmesi durumunda çeşitli demet boyutlarındaki nanoyapılı titanya elde edilebilmektedir. Buna göre, en büyük kütleyle sahip titanya demetinin ışına en yakın eksende olan, en küçük kütlelinin ise ışın ekseninden en uzaktaki olduğu sonucuna varılır. Bu yöntemin kullanılması durumunda yaklaşık olarak 10 nm parçacık boyutuna sahip titanya kaplaması büyütülebilmektedir.

Püskürtme yöntemi, endüstriyel alanda, titanyayı düşük yayımlı ve yüksek yansımali kaplamaları biriktirmek için kullanılır [26,27]. Titanya kaplama işlemi, ya titanyum metal hedeflerinin Ar plazma içerisindeki oksijen ihtiva eden bir ortamda ya da titanya hedeflerinin saf Ar plazma içerisindeki püskürtülmesi sonucu şekillendirilir. Reaktif püskürtme ile şekillendirilen titanyanın organik bir altlığa (polietilen tereftalatik), titanya tabakası ve altlık arasındaki Ti-O-C bağlarının biçiminden dolayı daha iyi yapıştığı bulunmuştur. Kapalı çevrim reaktif püskürtme tekniği kullanılarak, ortalama tanecik boyutu 10 nm olan nano yapıları titanya kaplamaları çökeltilebilmektedir.

Nanoyapılı titanyanın lazer ile aşındırması olayında, bir lazer kaynağı, oksijen akışı ile arındırılmış bir hücrede Ti hedefini aşındırır [29]. Aşındırılmış Ti türleri, oksijen ile altta toplanan titanya nano parçacıklarına şekil vermek için reaksiyona girer. Bununla birlikte, oluşturulan titanya nanoparçacıklarının ortalama çapı, oksijen akış oranı ile artarken bu lazer akısından bağımsızdır

### **2.3 Titanyum Dioksinin Uygulama Alanları**

Titanyum dioksit, heterojen katalizör, hidrojen ve elektrik enerjisi üreten güneş pillerinde, foto kataliz, gaz sensörü, beyaz boya maddesi, korozyon korumalı kaplamalarda, seramiklerin optik kaplamalarında ve elektrikli cihazlarda varistör olarak kullanılır. Bununla birlikte, yerbilimde ve kemik naklinde biyolojik

uyumluluğu dolayısıyla önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca yeni nesil MOSFET'lerde izolatör olarak, manyetik spin-valf sistemlerinde ara levha olarak, Li tabanlı pillerin nano yapılı biçimlerinde ve elektrokromik cihazlarda kullanılmaktadır.

Katalizör uygulamalarında reaksiyonları anlama ve geliştirme adına yürütülen en kapsamlı çalışmalar yine titanyum dioksit üzerinedir. Bunun yanı sıra,  $TiO_2$ /metal sistemleri, genellikle diğer metal/oksit yüzeyleri için model görevini görürler. Geleneksel olarak  $TiO_2$ , seçici oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan vanadya/titanya karışımı katalizörde bir bileşendir.  $TiO_2$  yapısal destek malzemesi olmaya uygun değildir. Fakat titanyaya yapılacak birkaç ekleme ile metal tabanlı katalizörlüğü değiştirilebilir.

Fotoelektrik ve kimyasal özellikleri,  $TiO_2$ 'in üzerinde aktif araştırma yapılan diğer alanlardan biridir. İlk defa Fujishima ve Honda'nın,  $TiO_2$  elektrodu üzerinde herhangi bir dış etmen olmadan gerçekleştirdikleri suyun fotolizi üzerinde yapmış oldukları çalışmada, yüzeydeki kusurların suyun  $H_2$  ve  $O_2$ 'a ayrışmasındaki esas rolü oynadığı gösterilmiştir.

Bunların yanı sıra metal oksit yarıiletken yapıda olması durumunda iyi bir gaz sensörü olarak görev yapmakta olan titanyanın [32], oda sıcaklığında oksijene olan duyarlılığı yıllardır bilinen bir gerçektir.

Son zamanlarda ise titanya farklı yapıları gereği artık akıl almayacak birçok alanda kullanılır hale gelmiştir. Öyle ki anodik oksidasyon yöntemiyle büyütülen titanya nanotüpler oldukça yeni bir çalışma olan hemoglobinin kontrol edilmesinde dahi kullanılır durumdadır.

### 3. ANODİK FİLM OLUŞTURMA

#### 3.1 Film Oluşturan Metaller

Film oluşturan metaller olarak adlandırdığımız kararlı metaller anodik film büyötmek için büyük önem taşımaktadırlar. Bu gruptaki elementleri diğer metallere ayıran iki büyük özellik vardır [33]. Birinci farklılık metalin atmosferle temas haline geçmesi durumunda, ince bir tabakanın metal yüzeyinde büyümesine dayanmaktadır. Bu filmin çözünmemesi ve esasında stokiometrik bir yapıda olması metalin çözünme işlemine mani olmaktadır. Oluşan bu tabaka, yığın (bulk) metalle çevredeki aşındırıcı elementlerin reaksiyona girmesini imkânsız kılmaktadır.

İkinci olarak, bu metaller yüksek dielektrik kuvvet [34,35] göstermekte olup 200 V değerini aşılrsa dahi oksit tabakasının büyüme işlemi hala devam etmektedir. Bu olaya diğer metallere rastlamak mümkün değildir. Bu gruptaki metallere bazılarının dielektrik sabiti yeterince büyük değilken (örneğin Bizmut), V, W, Mo gibi metallere ise çok ince bir oksit kaplamak bile 200 V'tan büyük gerilim gerektirir.

Bu gruptaki metallere esas karakteristiği yüksek izotermik ısı oluşturmaları ve yüksek bant aralığına sahip oluşlarıdır. Film oluşturan metallere izotermik ısısının  $217 \text{ kcal mol}^{-1}$  değerini geçtiği literatürde gösterilmiştir [36,37]. Ayrıca, bu metallere büyüyen oksit katmanı son derece yalıtkan olup bu da yüksek enerjili bant aralığına neden olmaktadır. Yüksek bant aralığı ise çok düşük elektriksel akıma yol açmakta ve neticede oksijen ve paralelindeki reaksiyonları gerçekleşmesi azaltılmaktadır. Bir başka deyişle metal yüzeyinde bir kez oksit katmanı oluşturuldu mu, diğer reaksiyonların gerçekleşmesi olanaksız hale gelir.

#### 3.2 Metal Anodizasyonu

Metal anodizasyonu, oksidasyon işleminin özel bir durumudur. Bu nedenle, bu prosedür ile ilgili bilgilendirmeden önce klasik metal oksidasyonunu tanımlamak gerekmektedir.

### 3.2.1 Klasik Metal Oksidasyonu

Cabrera ve Mott [38] adındaki iki bilim adamı düşük sıcaklıkta yapmış oldukları klasik bir metal oksitleme işlemiyle yıllardır adından söz ettirmektedir. Yapmış oldukları çalışma sonucu aşağıdaki varsayımlar kabul görür hale gelmiştir:

(i) Düşük sıcaklıktaki oksitleme sürecince sadece katyonların yer değiştirmesi söz konusudur.

(ii) Oksijenin metal yüzeyince çözünmesi ve elektron tuzaklarının yüzey altında oluşumu ile elektrik alan meydana gelir.

(iii) İyonların metal- oksit ara yüzeyindeki transferi bariyer tabakası gibi bazı parametrelerin belirleyicisidir.

(iv) İyon bir kez oksidin içine geçince, uygulanan elektrik alan  $E = V / \delta$  tarafından difüzyon bariyeri azaltılması dolayısıyla transfer hızlı olacaktır.

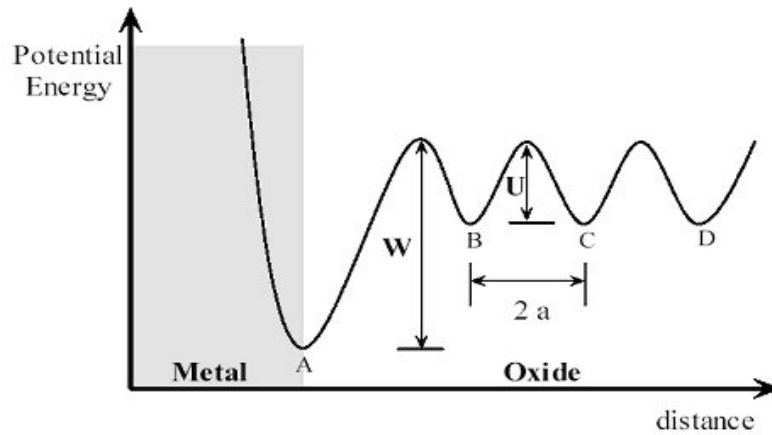
(v) Elektrik alan katyonların alana karşı hareketini engelleyecek kadar büyüktür.

**Şekil 3.1** bir iyonun yer değiştirmesi durumundaki potansiyel enerji diyagramını göstermektedir. İyonun yer değiştirmesine karşı metal-oksit ara yüzeyinde bariyerler meydana gelmektedir. Şekildeki diyagramda, A metal-oksit ara yüzeyinde bulunan, durgun haldeki iyon, W metallik iyonlarının yüzeyden oksidin içinde doğru hareket etmesi amacıyla oluşan aktivasyon bariyeri, U oksit filmi boyunca difüzyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi, 2a ise konumları B ve C olan iki örgü noktası arası mesafedir. A pozisyonundaki bir iyonun bariyer ara yüzeyini (W) geçme olasılığı aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu eşitlikte  $\nu$  titreşim frekansı olup yaklaşık olarak  $10^{12} \text{s}^{-1}$  değerindedir.

$$P_1 = \nu \exp\left(\frac{-W}{kT}\right) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikten de elde edileceği üzere, yüksek sıcaklık oksidasyonunda, termal aktivasyon, oksit boyunca hareket etmekte olan iyonların oluşumunu açıklamak için yeterlidir. Fakat düşük sıcaklıklar için aynı durum söz konusu olmayıp ek bir hareket ettirici kuvvete daha ihtiyaç duyulur.

Cabrera ve Mott yapmış oldukları çalışmada, metalden yüzeyde absorblanan oksijen atomlarına doğru difüzyon süresince elektronların oksit büyümek için gerekli olan hareket ettirici kuvveti ürettiklerini ileri sürdü. Buna göre belirli bir an için yüzey anyonlara doymakta ve güçlü bir elektrik alan kapasitör oluşturmaya başlamaktadır. Bu oluşum ise anyonun difüzyonu için hareket ettirici bir kuvvet olarak etki yapmaktadır. Bununla birlikte, potansiyel enerjideki düşüş difüzyonun aktivasyon enerjisi ile karşılaştırılabilir durumda ise, yalnızca söz konusu olan bu hareket ettirici kuvvetin dahi herhangi bir etkiye neden olabileceğinin tarifi mümkündür. Bu sebepten dolayı teoriye göre, alkali atomları gibi elektron eğilimi düşük olan atomlar için, alan- etkili difüzyon meydana gelmeyecektir.



**Şekil 3.1.** Metal-oksit ara yüzeyindeki bir iyonun oksit tabakasına geçişinin potansiyel enerji diyagramı [38].

### 3.2.2 Anodik Metal Oksidasyonu

Anodik oksit film büyütme işlemi üzerine yıllardır çok yaygın bir şekilde araştırmalar yürütülmekte ve çok çeşitli örneklerin mükemmel sonuçlarını elde etmek mümkün olmaktadır.



Daha önce düşük sıcaklık oksidasyonu üzerine yapılan tanımlamalar, anodik oksidasyonu ile son derece ilişkilidir. Esasında homojen yapıdaki oksit ile karşı karşıya gelen alan etkili iyonik yer değiştirme için bu ilişki doğrudur. Şuana kadar, düşük sıcaklıktaki oksidasyon ile anodik işlem arasındaki benzerliğin daha iyi anlaşılması için çok çeşitli çalışmalar yürütülmüştür [38]. Cabrera ve Mott teorisine göre [38], elektrik alanın yapmış olduğu iş, aktivasyon bariyeri (W) ve oksidin içinde daha fazla difüzyon olmasına karşı engeli (U) azaltma olarak değerlendirilebilir. Bu farklılık **Şekil 3.2** deki duruma göre adapte edilmiş potansiyel enerji diyagramında gösterilmektedir. Aşağıda aktivasyon bariyerinin azalış miktarının gösterildiği eşitlikte: q oksijen iyonlarının yükünü, a ise bir yarım sıçrayış kadar mesafeyi ifade etmektedir.

$$qaE \quad (3.2)$$

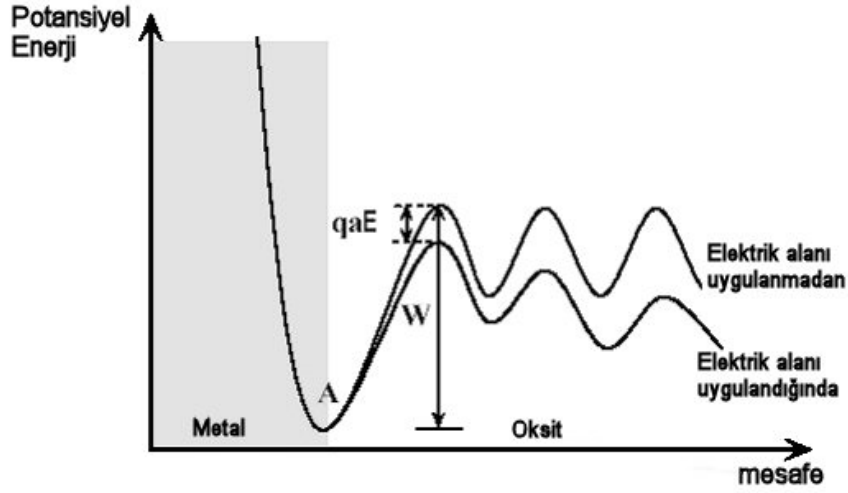
Uygulanan alanın etkisiyle, A pozisyonunda bulunan bir metal iyonun W bariyerini geçme olasılığı  $P_2$  değerine çıkmıştır.

$$P_2 = v \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \exp\left(\frac{qaE}{kT}\right) \quad (3.4)$$

Burada görüleceği üzere termal ve anodik oksidasyon arasında dikkate değer bir farklılığın varlığı ortaya çıkmıştır. Prosedürün oluşum mekanizmaları aynı olsa da elektrik alanın varlığı büyütülen oksit kalınlığını büyük ölçüde etkiler. Daha anlaşılır olması açısından Cabrera-Mott ikilisinin titanum için yapmış oldukları deneysel çalışmanın [39,40] sonucu aşağıdaki **Tablo 3.1**'de gösterilmektedir.

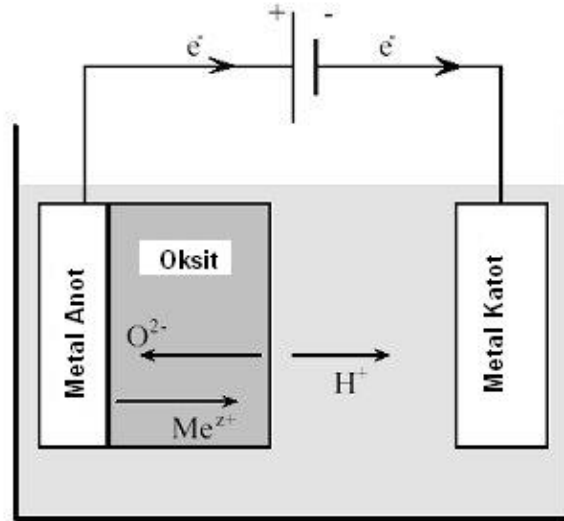
**Tablo 3.1. Oda sıcaklığında Ti anodizasyon parametreleri (Cabrera – Mott)**

Elektrolit	W (eV)	a (Å)	Ref
% 40 Sülfirik Asit	0.94	1.10	[39]
0.1 mol dm <sup>-3</sup> Malonik Asit	0.79	1.78	[40]



**Şekil 3.2.** Elektrik alan uygulanırken ve uygulanmaması durumunda potansiyel enerji diyagramı [41].

**Şekil 3.3**, bir metalin anodizasyonunda kullanılan tipik bir elektrokimyasal hücre örneğidir. Elektrotların etrafını saran elektrolit, yüzeyde büyütülecek olan oksit için gerekli yükleri barındırmaktadır. Burada görüldüğü üzere elektron iletimi bir dış elektrik devresi tarafından sağlanmaktadır. **Şekil 3.3**'e bakıldığında bu kadar basit bir devre ile gerçekleştirilen anodik oksidasyon yönteminde metalde oksit, poroz yapı ya da nanotüp büyütme işlemi basit görünse de ileride ayrıntılı anlatılacağı üzere bu işlem bir o kadar zahmetli, sabır gerektiren ve hassas çalışılması gereken bir prosedürdür.



**Şekil 3.3.** Elektrokimyasal bir hücrenin şematik gösterimi [41].

Anodik oksidasyon yöntemi, uygulanan potansiyelin dışarıdan kontrol edilebilmesi gibi özellikleri sayesinde, büyütülen oksit tabakasının istenilen kalınlıkta olmasının sağlanabilmesi gibi benzersiz olanaklar sunmaktadır. Elektrokimyasal olarak genelde iki tür oksit filmi üretilmekte olup bu filmler fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine göre sınıflandırılırlar. Eğer reaksiyon ürünleri çözülebiliyorsa, çekirdeklenmenin olduğu bir çökelti prosesinin içinde film oluşumu meydana gelir. Sonuçta; film kalınlığının akım yoğunluğuna ve büyüme zamanına bağlı olduğu poroz bir film oluşur.

Çözünmeyen reaksiyon ürünlerinin olduğu elektrolitte ise film büyütme işlemi büyük bir olasılıkla katı-katı dönüşümü aracılığıyla olup ince, kompakt ve poroz olmayan bir film elde edilir [42]. Yaklaşık olarak  $10^8 \text{ Vm}^{-1}$  değerinde bir dış elektrik alan uygulandığında, iyonik iletim dolayısıyla bariyer tabakası kalınlaşacaktır [42,43]. Bununla birlikte, gerilimin bir fonksiyonu olarak, belirli bir film kalınlığında, gerçekleşen bozulma olayı dolayısıyla film oluşumu sınırlandırılacaktır.

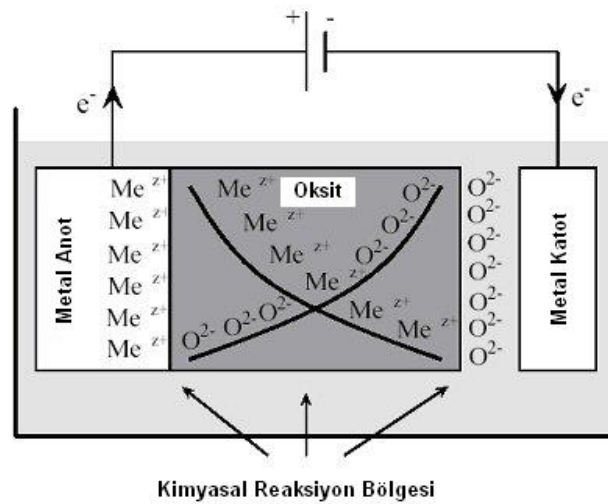
### 3.2.3 İyon Transferi ve Film Oluşumu

Oksidasyonun başlangıç aşamasında, reaksiyona daha yeni giren oksijen ile işlemin temelini oluşturan metal atomları arasında oldukça hızlı bir etkileşim

meydana gelmektedir. Metal ve oksit katmanları arasındaki elektron transferinin bir sonucu olarak, negatif yükün dışı doğru olduğu bir çift katman ya da dipol oluşur.

Yüzeyin tamamı düzgün bir filmle kaplandıktan sonra, tepkiye girenler etkili bir şekilde birbirinden ayrılır. Bu sonraki aşamada ise daha fazla reaksiyonun gerçekleşebilmesi için katyon, anyon ya da her ikisinin birden oluşan oksit filmin içinden geçebilecek yeterlilikte olması gerekmektedir.

Bu alanda yürütülen çalışmalarda, iyonların göçü ve bir kez oksit oluşturdu mu yeni bir oksit tabakasının nerede oluşacağı konuları oldukça büyük ilgi uyandırmaktadır. Anodizasyon süresince muhtemel üç olası durum söz konusudur. Birincisi, oksit büyümesi metal/ metal oksit ara yüzeyinde olabilir. Bu durumun gerçekleşmesi, oksijen atomlarının metal oksit/ çözelti ara yüzeyinden, oluşan oksit filminin içine göçü ile mümkün olabilir. İkinci alternatif, oksit büyümesinin metal oksit/ çözelti ara yüzeyinde gerçekleşmesi durumudur. Bu durumda ise oksit büyümesi yalnızca metal iyonunun, oluşan oksit filmi boyunca göçü ile mümkündür. Son olasılık ise, **Şekil 3.4**'te görüldüğü gibi, katyon ve anyonların her ikisinin birden hareketli olması durumudur. Başka bir deyişle, yeni oksit tabakasının oluşan oksit filminin içerisinde büyüme olasılığı olduğu gibi her iki yüzeyde de oluşma ihtimali vardır.



**Şekil 3.4.** Anodizasyon süresince film büyümesi [41].

### 3.2.4 Anyonların Birbirleriyle Teması

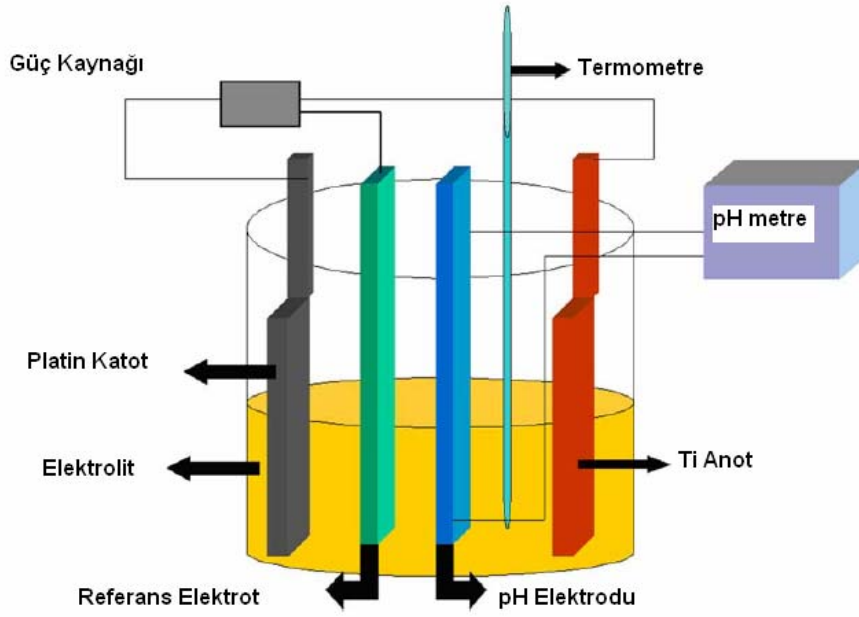
Anodik filmin yapısı büyütme işlemi süresince anyonların birbirleriyle etkileşiminden ciddi ölçüde etkilenir [44,45]. Film büyütme işleminde ilk adım, elektrolit iyonunun absorpsiyonunun OH türünün absorpsiyonu ile rekabetidir. Anoda yakın kısmının asidik olması durumunda bu ekabet poroz bir yapının oluşumunu daha olası kılacaktır.

Anyon birleşiminde bir diğer önemli faktör ise temasa geçecek olan türlerin yük ve boyutlarıdır. Bu yüzden, küçük ebatlara sahip olan florür iyonları kolaylıkla  $O^{2-}$ 'ın yerini alır. Fakat karbonat, borat ve sülfat gibi türlerin örgüdeki  $O^{2-}$ 'nın yerini alma olasılığı düşük olup  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HB_4O_7$ ,  $BO_3^{3-}$  ve  $SO_4^{2-}$  kompleks iyonlarını oluştururlar. Yüksek alanın varlığında ise oluşan bu kompleks iyonlarda bozulmalar meydana gelip ve katyon/oksijen iyon çifti oluşacaktır. Bu ise daha sonra oksit örgüsü ile temasa geçmektedir Ama neticede katyonların kaderini yine boyutları belirleyecektir.

## 4. TiO<sub>2</sub> NANOTÜP DİZİNLERİNİN OLUŞUM TEORİSİ

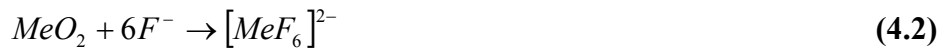
Daha önceki bölümlerde de değinildiği gibi titanyumun benzersiz bir kristal yapıya sahip oluşu nedeniyle birçok araştırmada yer bulmakta ve özellikle titanyumun TiO<sub>2</sub> formu yıllardır çok çeşitli uygulamalarda kullanılması dolayısıyla oldukça büyük bir ilgi uyandırır bir hal almaktadır. Titanyum ve onun gibi kararlı metal olarak adlandırabileceğimiz Ta, Al, Zr, Hf gibi metaller için yaklaşık olarak 50 yıldan fazladır, 100nm gibi dikkate değer bir kalınlıktaki kompakt oksit tabakasının sulu çözelti ihtiva eden anodizasyon yöntemiyle oluşturulabileceği bilinmektedir [46,47]. Fakat ne yazık ki titanyum dioksit nanotüplerin üretimi sadece birkaç sene öncesine dayanır [48]. Genellikle oksit büyümesi, uygulanan gerilimle orantılı olarak büyüme faktörü  $f_g = 1-5 \text{ nm/V}$  olacak şekilde meydana gelir.

Titanyum folyo veya ince filmin anodizasyonu 2 veya 3 elektrotlu elektrokimyasal hücrede (**Şekil 4.1**) sabit gerilim veya sabit akım koşulları altında gerçekleşmektedir. Titanyum anot (+) ve Platin katot (-) olarak alındığı iki elektrotlu işlemde (üç elektrotlu sistem için bu elektrotlar haricinde Ag/AgCl referans elektrodu kullanılır) F<sup>-</sup> iyonları içeren elektrolit, nanotüp oluşum mekanizmasının anlaşılmasında son derece önemli rol oynamaktadır. Tüp oluşumunda, uygulanan gerilim, anodizasyon süresi, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit kompozisyonu ve pH gibi faktörler, tüplerin çapı, boyu, duvar kalınlığını hatta tüplerin kristal yapısını dahi etkileyen parametrelerdir. Örneğin literatürde titanyum üzerinde büyütülen oksit tabakasının düşük gerilim (20V'un altındaki değerler [49]) için amorf yapıda olduğu yüksek voltaj için ise kristalleşmenin gerçekleştiği vurgulanmaktadır. Anodizasyon koşullarına bağlı olarak titanyum dioksit kristal yapısının anataz [49–53], anataz ve rutil fazlarının her ikisinin bir arada [50,53,54] ya da rutil fazının olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmektedir.



**Şekil 4.1** Titanyumun anodizasyon işleminin gerçekleştirildiği üç elektrotlu örnek bir anodizasyon hücresi [55].

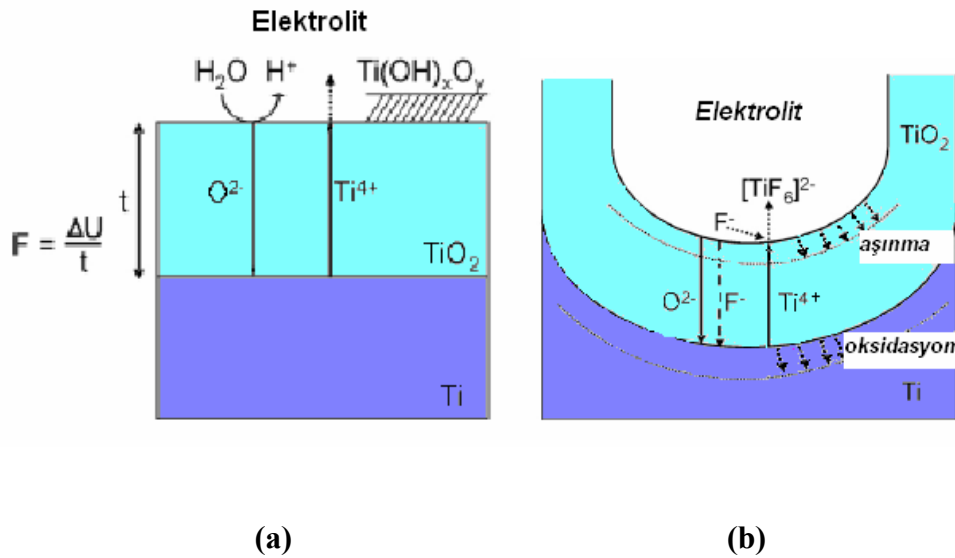
Kompakt bir oksidin metal yüzeyinde anodik olarak büyütülmesi ve tüp oluşumu en basit yaklaşımla, anodik oksit oluşumu (4.1) ile oksidin kimyasal çözünmesi (çözünme sonucu suda eriyebilen florür kompleksi açığa çıkar (4.2) ) arasındaki rekabet olarak açıklanabilir [55].



Reaksiyon (4.1), Şekil 4.2.a'da gösterildiği üzere florür iyonu içermeyen elektrolite anodize edilen bir metal yüzeyindeki oksit büyümesini tanımlamaktadır. Buna göre metalin,  $O^{2-}$  veya  $OH^-$  iyonları ile etkileşimi sonucu metal yüzeyinde oksit büyür. Bu olay ta ki tüm yüzey oksit olana kadar devam eder. Oluşturulan oksit kalınlığının artması, uygulanan alanın da desteğiyle  $O^{2-}$  ve  $Ti^{+4}$  iyonlarının büyütülen oksit boyunca transferi ile mümkündür. Anodizasyon süresince sabit gerilimin

uygulanması durumunda, oksit içinde oluşan alan, artan oksit kalınlığı tarafından yavaş yavaş azaltılır. Bir başka deyişle oksit kalınlığı sınırlandırılmıştır.

**Şekil 4.3 a'** da florür iyonları içermeyen elektrolitte gerçekleştirilen titanyumun anodizasyonu için akım- zaman grafiği gösterilmektedir. Zamanla alan şiddetinin azalması akımda eksponansiyel bir düşüşe yol açmış ve bu da sınırlı kalınlıktaki kompakt bir oksit tabakasının büyümesine neden olmuştur. Oksit/ elektrolit ara yüzüne varan  $Ti^{4+}$  iyonlarının (kompleks bir yapıda) çözülebilir bir yapıda olmaması durumunda, birçok elektrolitte olduğu gibi bir hidroksit tabakası çözültisi oluşacaktır [56]. Genellikle bu tabaka gevşek, dağınık ve poroz bir yapıdadır. Bu yüzden alan etkisine katkıda bulunmaz fakat belirli bir mesafedeki difüzyon alanını kullanarak anodizasyon için büyük önem taşıyan bu parametrenin etkisini önemli ölçüde yavaşlatmaktadır.



**Şekil 4.2** Titanyum metalinin **(a)** florür iyonu içermeyen (düzgün bir yüzeyle sonuçlanır), **(b)** florür iyonu içeren (nanotüp büyümesiyle sonuçlanır) elektrolitlerde anodizasyonunun şematik gösterimi.

Florür iyonlarının varlığında durum daha belirsiz bir hal almaktadır (**Şekil 4.1.b**) [57]. Bu da florür iyonlarının başlıca iki büyük etkisinden kaynaklanır:

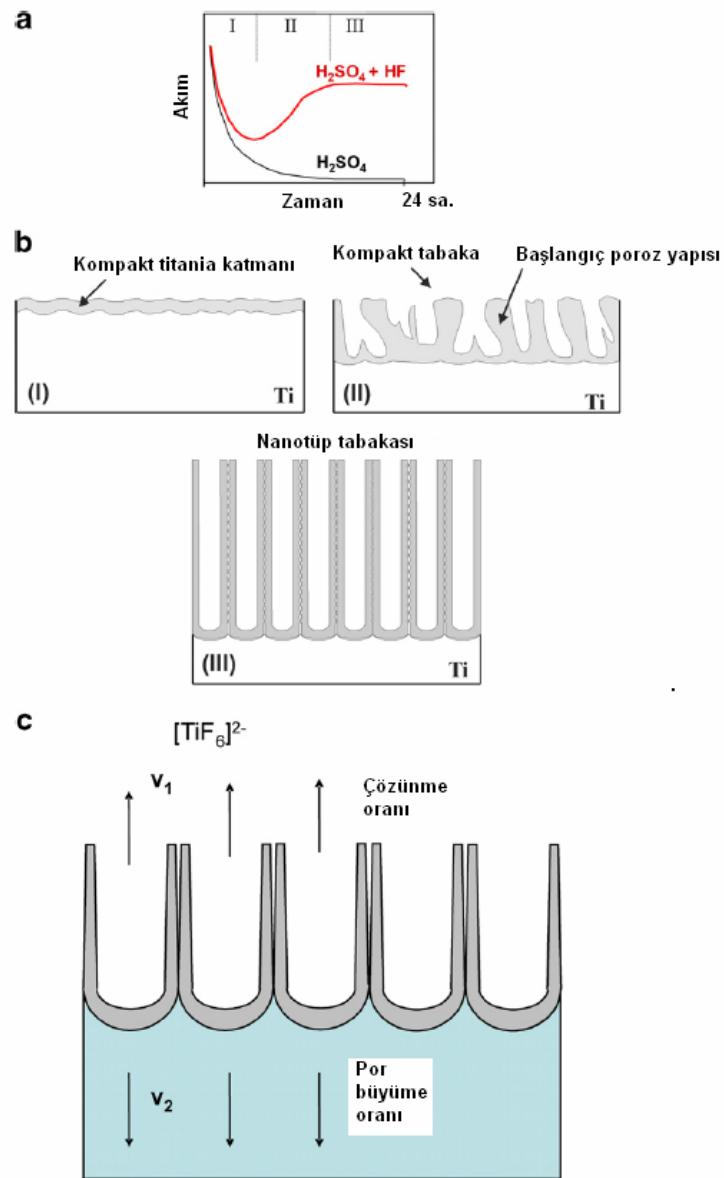


(i) reaksiyon (4.2)'de görüldüğü üzere, suda çözünebilir  $TiF_6^{2-}$  kompleks oluşturabilme yeteneği,

(ii) sahip olmuş olduğu küçük iyonik yarıçap onu büyütülen  $TiO_2$  örgüsünün içerisine girmesi ve uygulanan alan ile kolayca oksit boyunca taşınması için çok uygun bir hale getirir (taşınması esnasında  $O^{2-}$  iyonları ile yarışır ki bu pore yapısını oluşturur).

Florür iyonlarının varlığıyla kompleks bir yapıya sahip olan sistem, oluşan  $TiO_2$ 'nin sürekli olarak bir kimyasal çözünmeye maruz kalmasına neden olur. Öyle ki; florür iyonlarının yokluğunda meydana gelen, oksit/ çözelti ara yüzeyini ulaşan  $Ti^{4+}$  iyonlarının oluşturduğu çözelti  $Ti(OH)_xO_y$  tabakasını önleyip elektrolite herhangi bir kirlilik getirmeyen  $TiF_6^{2-}$ 'e çözünmelerini sağlar ((4.3)). Bunun sonucunda, Şekil 4.3.a'da görüldüğü gibi akım- zaman grafiğindeki eğim sıradan oksit büyütme grafiğinden saptır. Şöyle ki; başlangıçta keskin bir eksponansiyel düşüşün (I. safha) ardından akımda zamanla yeniden artış meydana gelir (II. safha) (burada artışı belirleyen florür iyonlarıdır ). Akabinde akım hemen hemen durgun olduğu (çok küçük salınımlar mevcut) duruma (III. safha) ulaşır [58].

Şekil 4.3.a'daki akım zaman grafiğini Şekil 4.3.b 'de olduğu gibi tüp oluşumu ile ilişkilendirelim. Başlangıçta bariyer oksit tabakası oluşacak bu da akımın düşmesine yol açacaktır (I). Bir sonraki safhada, yüzey bölgesel olarak aktif hale gelir ve gelişigüzel bir por büyümesi başlar (II). Poroz oluşumu dolayısıyla aktif alan artacağından akım da yükselecektir. Bir süre sonra tüp yapısı meydana gelirken zamana bağlı olarak tüplerin boyu düzenli bir şekilde artacaktır. Tüplerin şekillenip boylarının uzaması her bir tüpün birbirine müdahale etmesine ve mevcutta olan akım için rekabet etmelerine neden olur ki bu da akımın hemen hemen durgun olduğu (kararlı hal) son derece düzgün por yapısının oluşumu ile neticelenir (III).



**Şekil. 4.3** (a) Titanyumun florür içeren ve içermeyen elektrolitlerdeki anodizasyonunun zamana bağlı akımdaki değişimin grafiği, (b)  $TiO_2$  morfolojisinin gelişim aşaması (akım- zaman grafiği ile ilişkilendirilmiş), (c)  $TiO_2$  nanotüp oluşum oranının ( $v_1$ ) çözünme oranı ( $v_2$ ) ile eşitlendiği kararlı durum [59].

Gerçekte oluşan tüplerin boyu ve akım yoğunluğu belirli bir polarizasyon süresinden sonra limit değerine ulaşır (Şekil 4.3). Anodizasyon boyunca içteki ara yüzeyde sürekli bir oksit büyümesine eş zamanlı olarak oksit tabakasının çözünmesi meydana gelmektedir. Bununla birlikte, kararlı durum metal oksit ara yüzeyindeki

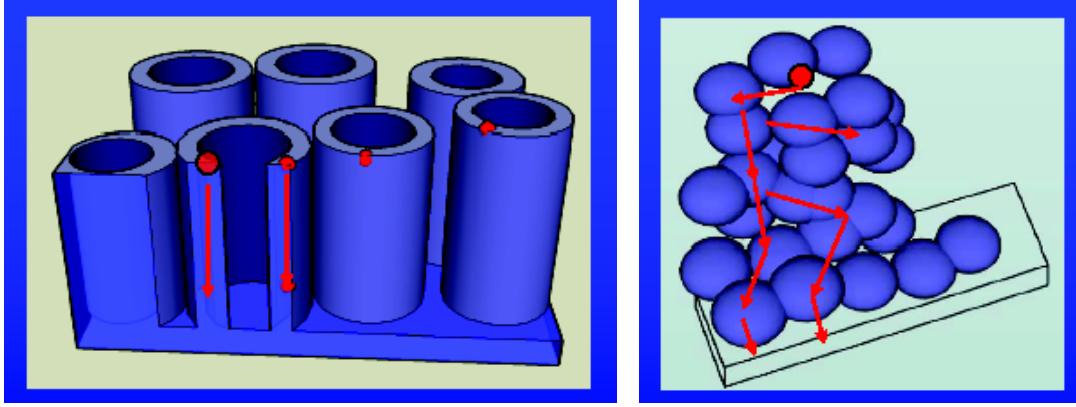
por büyüme oranı ile dış ara yüzeydeki oksit filminin çözünme oranının hemen hemen aynı olması durumunda ortaya çıkmaktadır.

Bir diğer konu ise kimyasal çözünme olayının tüm tüp boyunca olduğudur. Bu yüzden zaman ilerledikçe nanotüplerin uçları ve dibindeki asidik farklılık dolayısıyla nanotüpler v şeklini almaktadır. Örneğin nanotüplerin uç kısmı önemli ölçüde ince duvarlara sahipken, tüplerin dibine doğru kalınlaşma meydana gelmektedir [60,61].

#### 4.1 TiO<sub>2</sub> Nanotüp İnce filminde Elektron Taşınması

Elektron taşınması ve rekombinasyonu sensör, güneş pilleri gibi birçok uygulama alanında esas belirleyici faktördür. Bu yüzden, TiO<sub>2</sub> nanotüp dizinlerinin elektron taşıma karakteristiğinin incelenmesi, nanotüplerin hidrojen sensörü gibi uygulamalarda elverişli oluşunun değerlendirilmesi bakımından önem teşkil etmektedir.

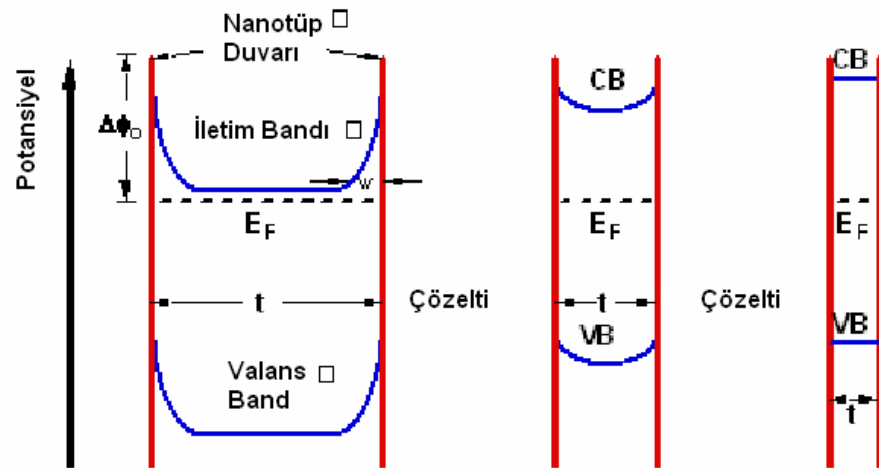
Elektron taşınması, nanokristal yapıdaki sistemin performansını sınırlayıcı bir faktör olup yüksek verimliliğin elde edilmesini engelleyici yönde etki etmektedir [62]. **Şekil. 4.4.b**'de görüldüğü üzere kristalize nanoparçacıklar arasındaki bağlantıların yapısal düzensizliği serbest elektron saçılımında bir artışa neden olmakta, dolayısıyla da elektron mobilitesi düşmektedir. Bu ise gelişmiş bir şekilde yayılmış olan nanoparçacıkların oluşturmuş olduğu düzensiz yapı boyunca seken elektronlar tarafından sınırlandırılmış bir yük taşınmasına yol açmaktadır [62]. Birbirine kuvvetlice bağlı ve düzenli olan nanoboyutlardaki mimaride ise parçacığın temas ettiği bölgedeki düzensizlik giderilmekte olup iyi bir elektriksel bağlantı için gerekli olan enerji kayıpları azaltılmaktadır (**Şekil. 4.4.a**). Nanotüp gibi altlığa (substrate) dikey olacak şekilde düzenlenmiş olan bu mimari, tek-boyutlu bir yapıdan ibaret olup daha hızlı taşıma ve daha yavaş rekombinasyonun katkısıyla yük toplama etkinliğinin artmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil. 4.4 (a) 1- boyutlu  $\text{TiO}_2$  nanotüp yapısı, (b)  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıklar [63].

#### 4.1.1 $\text{TiO}_2$ Nanotüplerin Elektronik Bant Yapısı

Elektron- fonon etkileşimi, iyonikleşmiş kirlilik ve tanecik sınırı polikristal yarıiletkenlerin elektron iletimini etkileyen esas faktörlerdir. Maddenin geometrisine ve yığın formunun kendine özgü özelliklerine bağlı olarak nanotüp duvarlarındaki bir taneciğin iletim bandına göre üç ayrı şekilde ele alınabilir.



Şekil. 4.5 Nanotüp duvarındaki bir taneciğin band yapısı [64].

Nanotüp duvar kalınlığı  $t$  ile gösterilsin. Yüzeysel durumda tuzağa düşen yük yoğunluğu  $n_s$ ,  $N_0$  yığın katkılama konsantrasyonu,  $L_d$  Debye uzunluğu ve  $N_c$

iletim bandındaki durum yoğunluğu olsun. Diğer fiziksel parametreler ise  $(E_C - E_t)$  tuzak derinliği ve  $\phi_b$  tanecik sınır potansiyeli olarak adlandırılınsın.

$$1) n_t \langle N_0.t ;$$

Band kıvrımının arabirim bölgesinde sınırlandırılması durumunda tanecik yüzeyinde ince bir arınma bölgesi oluşur. Bu yüzden mobilite termal olarak aktive edilir ve taşıyıcı konsantrasyonu yığın taneciğine eşit olur:  $n = N_0$

$$\text{Debye uzunluğu ; } L_D = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon.k.T}{N_0 e^2}\right)} \quad (4.4)$$

$$\text{Tanecik sınır potansiyeli; } \phi_b = \frac{e^2.n.t^2}{8\varepsilon.N_0} \quad (4.5)$$

Etkin kütle ve tanecik boyutunun bir fonksiyonu olan mobilite ise (4.6) eşitliğindeki gibidir.

$$\mu_0 = e.t.\sqrt{8\mu m^* kT} \quad (4.6)$$

$$2) n_t \langle N_0.t \text{ ve } L_D \langle t/2 ;$$

Tanecikler kısmen boşalmış (arınmış) ve elektron transferi, potansiyel bariyeri tarafından engellenir. Yük konsantrasyonu  $N$  ve mobilite  $\mu$  tanecik sınır potansiyeli tarafından sınırlandırılarak termik olarak aktive edilir.

$$N = \sqrt{2\pi} \left(\frac{L_D}{t}\right) \left[ \frac{N_0 N_C}{\frac{N_t}{t} - N_0} \right] \exp\left[-\frac{(E_c - E_t - \phi_b)}{kT}\right] \quad (4.7)$$

$$\mu = \mu_0 e^{\frac{-\phi_b}{kT}} \quad (4.8)$$

$$3) n = N_0.t \text{ ve } L_D \gg t/2;$$

Debye uzunluğu tanecik boyutuna kıyasla büyük olup serbest taşıyıcılar tamamen arındırılmakta bu ise iletim ve valans bandının yüzey band koşulu gibi davranmasına yol açmaktadır. Bu yüzden akım akışında potansiyel bariyeri olmayıp taşıyıcı konsantrasyonu **(4.9)** eşitliğindeki hali alır ( $\mu = \mu_0$ ). Bu sistemde iletim bandındaki kristalize yüzeyden elektronların enjeksiyonu hızlıdır.

$$N = \left[ \frac{N_0 N_C t}{N_t} \right] \exp \left[ - \frac{(E_c - E_t)}{kT} \right] \quad (4.9)$$

Bir başka ifade ile ince nanotüp duvarları, daha az tanecik sınırı ve yapısal kusura neden olup TiO<sub>2</sub> nanotüplerin sensör gibi uygulamalarında daha iyi performansa yol açmaktadır.

## 5. TiO<sub>2</sub> NANOTÜPLERİN HİDROJEN GAZI ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

### 5.1 Genel Bilgi

Günümüzde yakıt olarak içten yanmalı motorlarda, otomobillerde, otobüslerde, uçaklarda, roketlerde ve jet motorları gibi çok çeşitli alanlarda fosil yakıtlara kıyasla daha verimli kullanılabilen ve yakıt pilleri aracılığıyla elektriğe doğrudan dönüştürülebilen hidrojen, geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Hidrojen; renksiz, kokusuz, boğucu, aşırı derecede yanıcı ve ortamda hacimce % 4 oranında bulunduğu parlayıcı özelliğe sahip bir gazdır. Bu nedenle, hidrojen gazı sızıntısının algılanması son derece önemli bir konudur ve bu durum araştırmacıları düşük konsantrasyonlu hidrojen gazı sızıntısını algılama yeteneğine sahip hidrojen sensörlerinin tasarlanmasına ve üretilmesine yöneltmiştir. Hidrojen sensörleri, şu alanlarda uygulanabilmektedir:

- hidrojen üretim, depolama ve dağıtım tesislerinde,
- yakıt pili ve yanma tesislerinde, sabit elektrik üretim tesislerinde,
- Hidrojen yakıt pilli araçlarda yanma kontrol ve sızıntı kontrol amaçlı kullanım

Halen farklı teknolojilere dayanan geliştirilmiş hidrojen sensörleri bulunmaktadır:

- Katalitik sensörler: Ticari olarak bulunabilen geniş sıcaklık aralığında çalışan sensörlerdir. Ancak hidrojene çok seçici değildirler ve yüksek güç tüketimi vardır. Çalışma esnasında %5–10 oksijene gereksinim duyarlar.

- Yarıiletken sensörler: Metal oksit yarıiletkenlerden imal edilirler ticari olarak temin edilebilirler. Geniş sıcaklık aralığında çalışırlar. Hidrojene çok seçici ve duyarlı değildirler. Yüksek güç tüketimi vardır. Nem ve sıcaklıktan etkilenirler.
- Elektrokimyasal sensörler: Hidrojene seçicidirler, 100 ppm seviyesine kadar duyarlıdır çok az güç tüketimleri vardır. Ancak sıcaklık aralıkları küçüktür. Ömürleri azdır. Düzenli kalibrasyonları gerekir.
- Paladyum Alaşım sensörleri: Hidrojenin bulunmasıyla direnci değişen iki Pd/Ni sensör bacağı ile wheatstone köprüsü mimarisini kullanır. Çok geniş algılama aralığına sahiptir, hızlı cevap verir, çevreden bağımsız çalışır ancak toplam gaz basıncından etkilenir ve CO, SO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>S gibi gazlar tarafından zehirlenir.
- MS Schottky tipi sensörler: 1975'te Lundström tarafından önerilen bu tip sensörler alanında da halen araştırmalar sürmektedir.

Hidrojen gazını algılayan malzemeler;

- Paladyum ve Paladyum alaşımları (Pd-Cu, Pd-Ag)
- Platin ve Platin nanopartiküllü Palladyum alaşımları
- TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> nanofilmler ve nanoyapılar
- Platin nanopartiküllü ZnO
- Nb, Ta, V, Zr metallerinin birbirleriyle olan alaşımları
- Nb katkılı TiO<sub>2</sub> nanotüpler

olarak sıralanabilir. Son yıllarda sensör araştırmaları bir devrim yaşamaktadır ve güvenlikten çevreye, sağlıktan gıda sektörüne kadar pek çok alanda uygulama bulmaktadır. Özellikle nanoteknolojinin her geçen gün biraz daha önem kazandığı günümüzde nano boyutlarda sensör üretimi ile birlikte yukarıda değinilen hidrojen



sensörü örneklerinin özellikleri yeni bir boyut kazanmıştır. Nanoyapıdaki materyallerde, boyutları değiştirmeye gerek kalmadan yüzey alanının rahatlıkla büyütülebiliyor olması, özellikle sensör uygulamalarında hassasiyetin son derece artması gibi birçok avantajı beraberinde getirmektedir.

## 5.2 TiO<sub>2</sub> Gaz Sensörü Uygulamaları

1990'ların sonuna kadar TiO<sub>2</sub>'nin hidrojen gibi kolay tutuşan gazların algılanmasında kullanılması üzerine pek fazla çalışma yoktu. Çünkü titanya sıkça sensör olarak kullanılan ZnO ve SnO<sub>2</sub>'nin aksine bir hayli inert yüzey özelliklerine ve yüksek iç dirence sahipti. Başlangıçta titanyanın oksijene olan hassasiyeti, onun büyük bir ilgi odağı olmasına neden olurken [65–70], zamanla uygun mikroyapılar ve kristal fazlarda yada uygun katkılama yapılarak yüzey fonksiyonlarının değiştirilmesi durumunda indirgeyici gaz sensörü olarak kullanılmışlardır [71-79]. Bununla birlikte, nanoteknolojinin gelişimi bu materyale de birçok araştırma alanı açmıştır. Öyle ki, nanoporoz film [80–84] ve nanotüp [85,86] gibi TiO<sub>2</sub>'nin değişik türlerdeki nanoyapılı halleri H<sub>2</sub> ve diğer yanıcı gazların algılanması için onu çokça aranır bir materyal haline getirmiştir. Esasında titanyanın gaz ile etkileşimi, metal oksit yarıiletken algılama mekanizması olan yüzey fenomenine dayanmakta ve daha önce değinildiği gibi nanoporoz yapısı söz konusu olduğunda geniş algılama yüzeyi sağlamaktadır.

Oda sıcaklığında metal oksit hidrojen sensörleri genellikle Schottky bariyer modülasyonuna (Pd/TiO<sub>2</sub> veya Pd/TiO<sub>2</sub>) dayanmaktadır [87–89]. Yüksek sıcaklıklarda ki TiO<sub>2</sub> esaslı hidrojen sensörlerinde ise hidrojen konsantrasyonun bağlı olarak elektriksel direnç değişimi denetlenilmektedir. Örneğin Birkefeld ve ekibi anataz fazındaki titanyanın 500<sup>0</sup>C'nin üzerindeki sıcaklıklarda karbon monoksit ve hidrojenin varlığında direnç değişimi gösterirken, %10 oranında alumina ile katkılandırıldığında sadece hidrojen gazına seçici olduğunu ortaya çıkarmıştır [90]. Ayrıca, Munuera oda sıcaklığında kullanabileceği bir hidrojen sensörü için yine anataz fazındaki titanyaya renyum katkılandırmıştır [91].

2001 yılı itibari ile TiO<sub>2</sub> nanotüplerin imalini gerçekleştirip titanya yapısına yeni bir soluk getiren C. A. Grimes ve ekibi, ilerleyen yıllarda TiO<sub>2</sub> nanotüplerle yapmış oldukları hidrojen gazı algılama çalışmalarıyla algılamayı arttırmayı başarmışlardır [92]. Kimyasal tutunma prosesi sonucu hidrojen gazının algılandığı bu çalışmada yüzey alanını artırılmasının yanı sıra nanotüp duvarlarının gaz algılama işlemine katkıda bulunması bu alandaki çalışmalara yeni bir bakış açısı getirmiştir.

### 5.3 MOS Gaz Sensörü

Metal oksit yarıiletken (MOS) gaz sensörleri, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> ve ZnO polikristal yarıiletken oksit gibi poroz yapıdaki elementler tarafından sağlanmaktadır. Bilindiği üzere, kolay tutuşan gazlar (oksidatif gazlar) elektriksel direncindeki değişim göre algılanmaktadır. Gazı algılama işlemi, gazın yarıiletken oksidin yüzeyi ile reaksiyonu veya absorpsiyonu sonucu duruma uyum sağlamak adına direncinde meydana gelen değişiminin kontrol edilmesinden ibarettir [93]. Bununla birlikte, Pt ve Pd gibi metallerin kullanımı, sensörün duyarlılığı ve cevaplama süresi gibi faktörlerin iyileştirilmesi için çok kullanışlıdır [94,95].

Algılama özellikleri iki önemli duruma göre ayırt edilebilir:

- (a) katalitik yüzeydeki reaksiyon ısısı tarafından meydana gelen gaz konsantrasyonu veya sıcaklık gibi parametrelerin artışına bağlı ölçümün yapıldığı ısıya bağlı algılama,
- (b) gazın yüzeydeki absorpsiyonu veya reaksiyonu sonucu iletkenlikte meydana gelen değişim gibi elektriksel parametrelerin değişimine bağlı algılama.

Esasında gaz algılama olayı fiziksel ve kimyasal tutunma şeklinde iki ana başlıkta toplanabilir.

### 5.3.1 Fiziksel Tutunma

Fiziksel tutunma sensör yüzeyi ile gaz molekülleri arasındaki zayıf bir etkileşim üzerine kurulmuştur. Bu algılama Vander Waals sensör/ parçacık etkileşimi olarak tanımlanıp ideal olmayan gazlarda moleküller arası kuvvet ile benzerlik teşkil etmektedir. Bu etki, birçok molekül için benzer bir etkileşim enerjisi gerektirdiğinden, sensör için yüksek oranda belirleyici bir özellik olması mümkün olmayabilir. Ayrıca, kimyasal tutunma 15 kcal/mol düşük ısı absorpsiyonu tarafından karakterize edilmektedir.

### 5.3.2 Kimyasal Tutunma

Yüksek yüzey enerjisi olduğu takdirde; gaz, yüzeydeki elektronlarla yer değiştirmesi esnasında absorbe edilebilir. Burada oluşan kimyasal bağlar dolayısıyla 15 ile 200 kcal/mol arasında değişen ve fiziksele oranla daha yüksek olan bir ısı açığa çıkacaktır. Bununla birlikte, molekül/ altlık etkileşim önceden tahmin edilerek yüzeye dik yük dağılımındaki karakteristik değişim, kimyasal tutunmayı kapsayan, alan bağlanma orbitalindeki değişim ve absorpsiyonunun ısıl değişim karakteristiği ile teorik olarak hesaplanabilir.

### 5.3.3 Cevaplama Mekanizması

Literatürde yüzey reaksiyonu ve gazın direkt tepkisi ile ilgili oldukça az çalışmaya rastlanmaktadır. MOS gaz sensörlerinde direnç değişimini açıklayan kayda değer en önemli model şu şekilde açıklanabilir: Havadaki oksijen yüzeyde absorbe olup  $O^-$  formunda çözünürken bu esnada elektron da yarıiletken koparılmakta, bu ise direncin artmasına neden olmaktadır. Hidrojen gibi kolay tutuşan gazların varlığında; hidrojenin, absorbe olmuş  $O^-$  ile reaksiyonu sonucu su oluşturacak ve aynı zamanda da elektron yarıiletkende eski haline geri dönecektir. Bununla birlikte elektronun bu son durumu direncin düşmesi ile sonuçlanmaktadır. Oksijenin elektronları uzaklaştırışı ile gazın eski haline getirişi arasındaki oluşan bu rekabetin sonunda kararlı bir durumun söz konusu olması ortamdaki gaz konsantrasyonuna bağlıdır.



Bir diğ er modele göre; kolay tutuş an gaz kimyasal olarak aktif ise, oksijeni metal oksit örgüsünden çıkarıp geride donör olarak davranan boşluklar bırakmaktadır. Bunun yanı sıra, havadaki oksijen ise metali yeniden oksitleme eğiliminde olarak donör boşluklarını giderecek bu ise gazın donör boşlukları üretmesi ile oksijenin donör boşluklarını gidermesi arasında bir rekabet doğuracaktır. Bir önceki modellemede de olduğu gibi gaz konsantrasyonu donör boşlukların yoğunluğunu belirlemektedir. Bu modelleme de reaksiyon aşağıdaki gibidir:



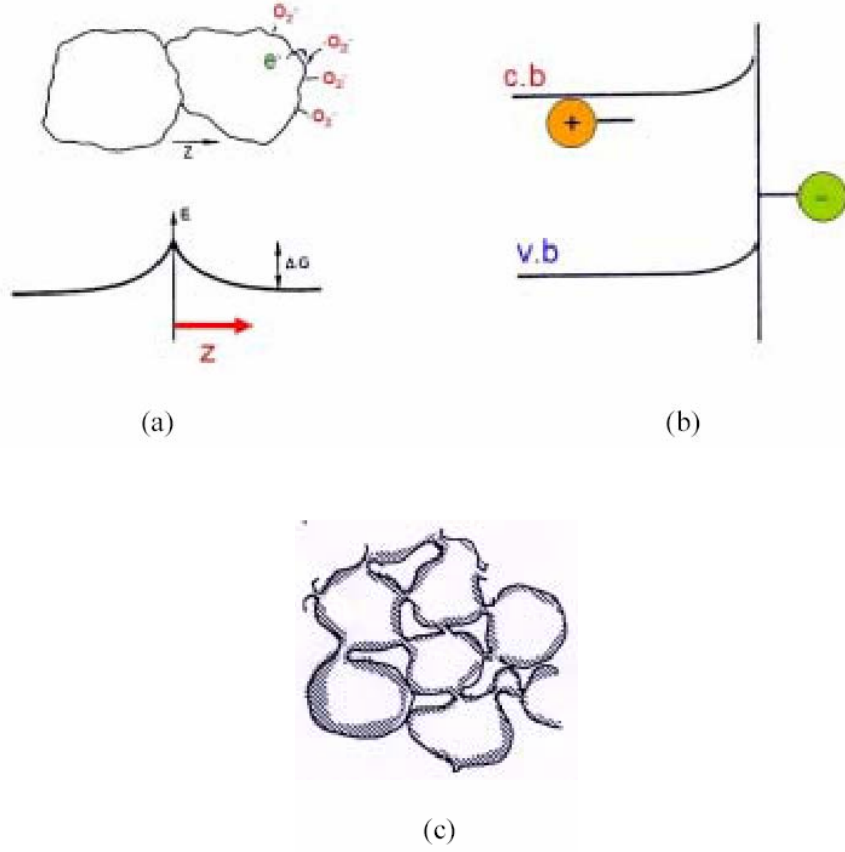
( $O_L$  : Örgüdeki oksijen,  $V_O^+$  : Oksijen iyonunun bıraktığı boşluk,  $R$  : gaz)

### 5.3.4 Schottky Bariyer

Parçacık sınırındaki Schottky bariyerinin bir metal-oksit yarıiletken sensördeki iletkenliği etkilediği saptanmıştır [96]. Dahası, Schottky bariyerinin yüksekliğindeki değişimin yüzeydeki gazların soğurmasından olduğu belirtilmektedir [97].

Temel fikir şu şekilde açıklanabilir; gaz-katı ara yüzeyinde soğurulan oksijen, elektronları katı kütleden ayırarak yüzey oksijen iyonu oluşturur. Başka bir ifade ile oksijen kütledeki elektronlar için yüzey tuzağıdır (**Şekil 5.2.a**). Bununla birlikte, n-tip oksit olması (**Şekil 5.2.b**). durumunda elektronlar iyonlaşan donörlerden iletim bandı yoluyla geldikleri için ara yüzeydeki taşıyıcı yoğunluğu azalmakta olup yük transferi için potansiyel bariyeri oluşmaktadır. Yüzey yükünün oluşmasıyla, daha fazla oksijen soğurulması engellenmekte, soğurma oranı düşmekte ve yüksek konsantrasyonda doyuma ulaşılmaktadır. Katı (solid) taneciklerin arasındaki jonksiyonda, arınma bölgesi (depletion layer) ve ortak potansiyel bariyer, katının direncini belirleyen yüksek dirençli kontak oluşumuna neden olmaktadır (**Şekil**

**5.2.c).** Böylece direnç, soğurulan oksijen iyonlarının içeriğine daha duyarlı olmakla birlikte herhangi bir faktör değişimine yol açabilir.



**Şekil 5.2.** Soğurulan oksijenle birlikte yük değişiminin gösterimi: CB, iletim bandı, VB, valans bant. **(a)** tanecik jonsiyonu boyunca yük değişimi ve potansiyel dağılımı, **(b)** n-tip oksitte: absorpsiyonunu ara yüzeydeki yük taşıyıcı yoğunluğunu düşürüşü, **(c)** poroz bir katıda tanecikli yapının şematik gösterimi.

### 5.3.5 Sıcaklığın Etkisi

Duyarlılığın sıcaklık ile olan ilişkisi, soğurulan oksijen atomunun Schottky bariyerine bağlılığı ile açıklanabilir [98]. Soğurma ve geri bırakma sıcaklık etkili proseslerdir. Bununla birlikte, sensörlerin dinamik özellikleri (cevap verme zamanı, başlangıç koşuluna dönme) sıcaklığa eksponensiyel olarak bağlıdır. Yüzey içeriği, absorpsiyonu hızlandıran faktörler, kimyasal ayrışma ve diğer reaksiyonlar ise yine sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Diğer taraftan, sıcaklık, yarıiletken sensör

malzemelerinin fiziksel özellikleri (yük taşıyıcı konsantrasyonu, Debye uzunluğu ve çalışma fonksiyonları) üzerinde de etkilidir. Yüksek sıcaklıkta, yük taşıyıcı konsantrasyonu (ve iletkenlik) artar ve Debye uzunluğu azalır. Hassasiyetin yüksek sıcaklıklarda azalmasının olası bir nedeni de budur.

### 5.3.6 Arınma Bölgesi ile Büyüklük Etkisi Arasındaki İlişki

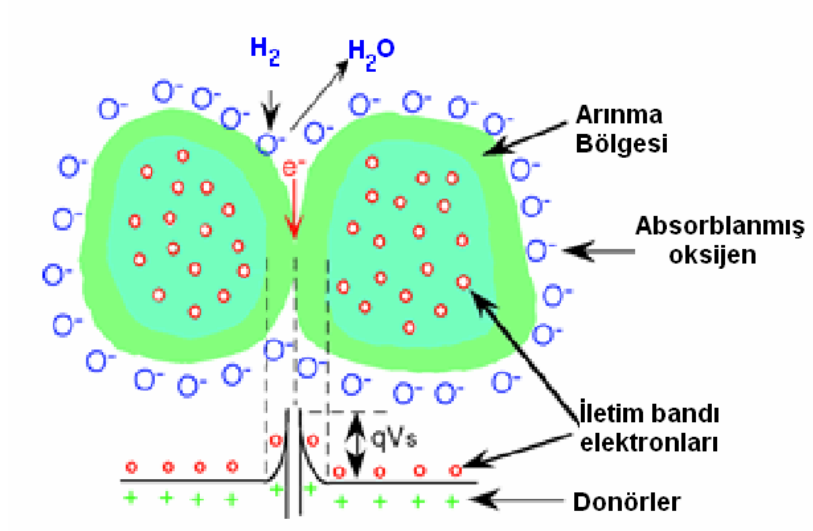
Polikristalit gaz sensörü içindeki yarıiletken metal oksidin her bir kristaliti, havada  $L$  genişliğinde bir arınma bölgesi oluşturur. Burada  $L$ , Debye uzunluğu olup oksijenin kimyasal tutunma kuvvetine bağlıdır. Debye uzunluğu şu şekilde yazılabilir:

$$L_D = \left( \frac{kT\varepsilon}{q^2n} \right)^{1/2} \quad (5.4)$$

Burada,  $k$ ,  $T$ ,  $q$ ,  $\varepsilon$ , ve  $n$  sırasıyla, boltzmann sabiti, sıcaklık (K), elektron yükü, dielektrik katsayısı ve yük taşıyıcı konsantrasyonudur. Denklem (6.5)'de gösterildiği gibi, uzay yükü tabakasının kalınlığı genellikle Debye uzunluğuna ( $L_D$ ) bağlıdır.

$$L = L_D \sqrt{\frac{2eV_s}{kT}} \quad (5.5)$$

Burada  $eV_s$  yüzey potansiyeli,  $kT$  ise termal enerjidir. Örgü içerisine saf olmayan katyonların girişi,  $L_D$  ve  $L$ 'de değişimlere sebep olur. Böylece parçacık boyutu aynı kalmasına rağmen gaz hassasiyeti artar ya da azalır. Bununla birlikte, parçacık boyutunun azaltılması durumunda yüksek gaz hassasiyeti ve kısa sürede cevap verme elde edilebilir. A. Dieguez'nin yaptığı çalışmaya göre [98], taşıma özelliklerine negatif etkisi olan ya da kristalin içindeki metal katkısının birikimi amaçlı bir bölge gibi davranan, çok küçük parçacıklar için yüksek oranda kusurlar bulunmuştur. Parçacık boyutu ve arınma böylesi arasında **Şekil 5.2**'deki gibi bir yapının söz konusu olduğu söylenebilir.



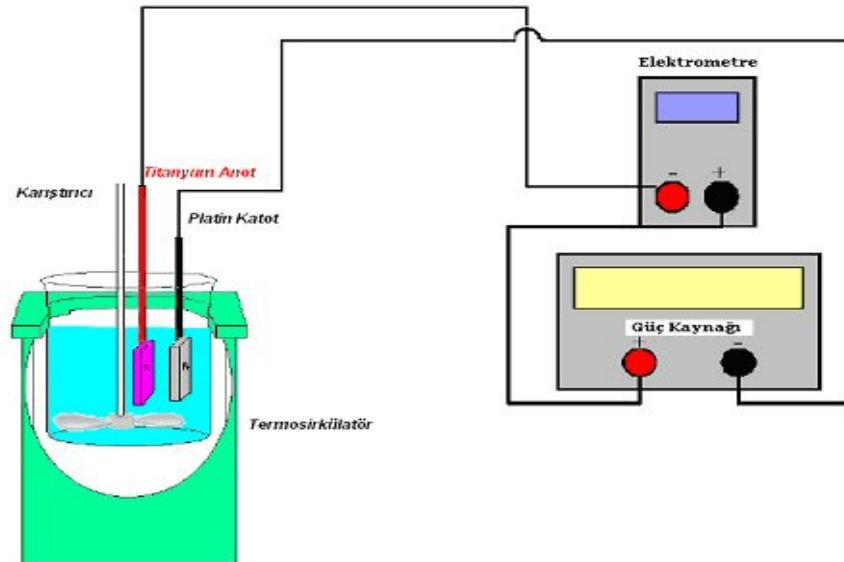
Şekil 5.3. MOS yüzeyinde arınma bölgesinin şematik gösterimi.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde anodik oksidasyon yöntemiyle titanya nanotüp ve nanoporoz yapılarının oluşturulmasına ve hidrojen sensörünün imaline ayrıntılı olarak değinilmektedir.

### 6.1 ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİYLE $TiO_2$ NANOTÜP DİZİNLERİNİN ÜRETİLMESİ

$TiO_2$  nanotüp ve nanoporoz yapılarının anodik oksidasyon yöntemiyle oluşturulması amaçlanan çalışmalarda titanyum folyo ve ince filmi kullanılmıştır. Anodizasyon işlemi için Titanyumun anot (+) ve Platinin katot (-) olarak kullanıldığı iki elektrotlu sistemde (Şekil 6.1) tercih edilmiştir. Burada çalışmaların yürütüldüğü düzenek Şekil 6.1’de görüldüğü üzere anodizasyon hücresi (teflon), DC güç kaynağı, magnetik karıştırıcı, sıcaklık kontrol cihazı, elektrometre, multimetre ve anodize edilecek titanyum için gerekli olan numune tutucudan ibarettir.



Şekil 6.1. Anodizasyon işleminin gerçekleştirildiği deneysel düzeneği (2 elektrotlu sistem).



Burada anodizasyon hücresi, numune tutucu gibi,  $F^-$  iyonları ihtiva eden asidik elektrolitle, temas halinde olan her şeyin teflon malzemeden yapılmış olması gerekmektedir. Özellikle çözültide HF gibi çok kuvvetli bir asidin kullanıldığı düşünülürse, gerek çalışan gerekse etraftaki herhangi bir şeyin zarar görmemesi için olası tüm durumlar gözden geçirilmeli ve gerekli tüm önlemler önceden alınmalıdır. Bununla birlikte, gelecek çalışmalarda, oluşturulan  $TiO_2$  nanotüplerin içine Nb, Ta gibi metallerinde elektriksel olarak depolanması ihtimaline karşılık anodizasyon hücresi yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir teflon türü olan PTHE (polytetrafluoroethylene) malzemeden seçilmiştir. **Şekil 6.2**'de teflon anodizasyon hücresi ve numune tutucunun resimleri yer almaktadır.



**Şekil 6.2.** Anodizasyon hücresi ve numune tutucunun görüntüleri.

Literatürde, anodizasyon yöntemiyle titanyum dioksit nanotüp dizinlerinin imal için yüksek saflıkta (%99,99) titanyum folyonun kullanılması gerektiği belirtilmektedir. Bu saflıktaki titanyumun alımı için Sigma Aldrich şirketine sipariş

verilmiş ancak tez bitme aşamasına gelmesine rağmen hala elimize ulaşamamıştır. Bu yüzden tez kapsamındaki çalışmalar ticari amaçla kullanılıp yüksek saflıkta olmayan ve N:0.006, C:0.012, H:0.002, Fe:0.02, O:0.07 oranında yabancı madde içeren 0.2 mm kalınlıklı titanyum folyo ile gerçekleştirilmiştir. İleride ayrıntılı bir şekilde değinileceği üzere bu safsızlıktaki titanyum folyo ile son derece düzgün yapıda TiO<sub>2</sub> nanotüp dizinlerinin imal edilmesi mümkün olmuştur.

## **6.2 Anodizasyon Öncesi Titanyum Örneklerinin Temizlenmesi**

Titanyum folyo üzerinde büyütülen titanyum dioksit nanotüplerin son derece homojen ve pürüzsüz olması, aynı zamanda tüplere herhangi bir kirliliğin bulaşmaması için anodizasyon öncesi temizlik son derece önemlidir. Bu yüzden öncelikle titanyumun anodizasyonu öncesi temizlik proseslerine değinilecektir.

Titanyum çok kısa sürede bulunduğu ortamdan etkilenerek doğal oksit tabakası oluşturan bir metaldir. Bu yüzden herhangi bir işlem yapılmadığı sürece desikatörde vakum ortamında muhafaza edilmesi gerekmektedir. İşleme tabi tutulacak numune, temizlendikten hemen sonra anodizasyon yapılmalıdır. Aksi takdirde kendiliğinden doğal oksit tabakası oluşmuş numune, anodizasyon için F<sup>-</sup> iyonları içeren elektrolite daldırılırsa, numune yüzeyindeki doğal oksit, F<sup>-</sup> iyonları ile etkileşerek yüzeyde siyah bir katman oluşacaktır. Oluşan bu siyah katman ise anodizasyonun gerçekleşmesini engellemektedir.

Bu yüzden titanyum dioksit nanotüp oluşturmak için anodizasyon öncesi ve sonrasında titanyum numuneleri titiz, özenli ve sabır gerektiren bir temizleme işlemine maruz bırakılmıştır. Titanyum örneklerine hazırlama aşamalarında mekanik temizleme, elektrokimyasal parlatma, kimyasal aşındırma işlemleri uygulanmıştır.

### 6.2.1 Titanyumun Mekanik Olarak Temizlenmesi

Çelikten daha yumuşak alüminyumdan daha sert olan titanyumun mekanik olarak temizlenerek düzgün bir yüzeyin elde edilmesi oldukça fazla zaman almaktadır.

Öncelikle  $1,25 \times 1 \text{ cm}^2$  boyutlarında kesilen numuneleri zımparalamak için farklı tanecik boyutlu (sırasıyla 1200, 2500 mikron) SiC zımparalar kullanılmıştır [99]. Kullanılan titanyumun 0.2 mm gibi oldukça ince bir kalınlığa sahip oluşu nedeniyle çok kalın zımpara kağıtları tercih edilmemiştir.

Zımparalama işleminin ardından yüzeydeki çizikleri yok etmek için Struers'den temin edilen sırasıyla 3 ve 1 mikron tanecik boyutlu elmas parlatıcılarla numuneler parlatılmıştır. Ardından, kimyasal-mekanik parlatma (chemical-mechanical polishing) olarak adlandırılan 0.06 mikron tanecik boyutlu koloidal silika süspansiyonu (OP-S) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  (%30 saflıkta) karışımı ile mekanik temizleme işlemi sonlandırılmıştır.

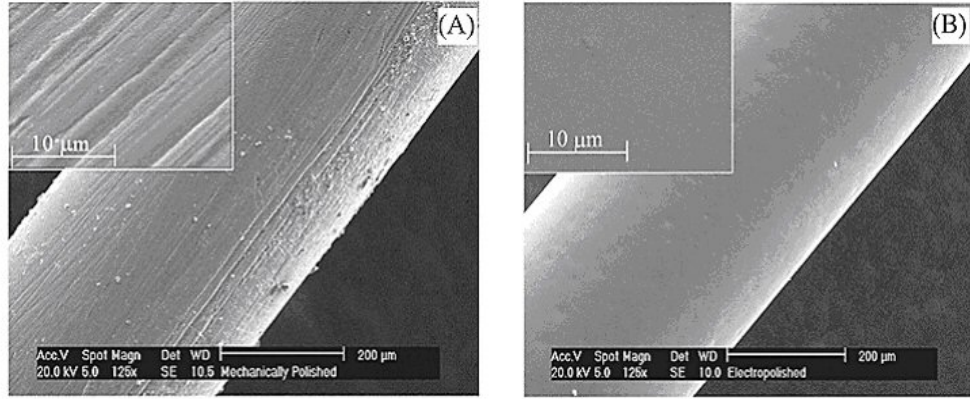
Parlatma işleminin bitmesinin hemen akabinde titanyum numuneler sırasıyla aseton, izopropil alkol ve metanol ile 10'ar dakika süreyle ultrasonik banyoda temizlenmiştir (her bir temizleme arasında numuneler deiyonize su ile yıkanıp azot ile kurutulur). Son temizleme işlemi olan metanolden sonra numuneler deiyonize su ile iyice yıkanıp azot ile kurutulurak vakumlu desikatöre aktarılmıştır.

Mekanik temizleme sayesinde titanyum örneklerinin yüzeyinde kirlilik ve pürüzlülük giderilmiş ve anodizasyon için olabildiğince düzgün ve parlak yüzeyler elde edilmiştir.

### 6.2.2 Titanyumun Elektrokimyasal Olarak Parlatılması

Elektrokimyasal parlatma işlemi, mekanik parlatma sonucu hala var olan pürüzsüzlükleri gidermek için çok yaygın bir şekilde kullanılan bir prosedürdür. Esasında anodizasyon mekanizmasının tam tersi olarak adlandırılabilen bu

işlem (Pt anot, Ti katot) **Şekil 6.3**'de görüldüğü üzere yüzeyde mikron boyutunda temizleme yapmaktadır.



**Şekil 6.3.** A) mekanik, B) elektrokimyasal olarak temizlenen NiTi tellerin SEM görüntüsü [100].

Titanyumun elektrokimyasal olarak parlatılması için; 54ml metanol, 35ml n-butanol ve 6ml HClO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlanmıştır [101]. Titanyumun anot, platinin ise katot olarak kullanıldığı iki elektrotlu sistemde numunelere -20-0°C sıcaklık aralığında 20 V sabit gerilim 1-2 dk. süresince uygulanmıştır.

-20-0°C arasındaki sıcaklık değerleri için gerçekleştirilen bu çalışmalarda numunenin kenarları oldukça aşınırken numunenin daha da kirlendiği gözlenmiştir. Bununla birlikte manuel olarak 5V'tan 20V'a kadar arttırarak çalışma tekrarlandığında ise numunelerin tüm yüzeyinde kalburu andıran bir delinme meydana gelmiştir. Sıcaklık ve gerilim parametrelerinin değiştirilmesi ile tekrarlanan bu elektrokimyasal temizleme olayında, yüzeyde gözle görünür ölçüde büyük deliklerin oluşumu elektrolitin konsantrasyonunu değiştirme ihtiyacı doğurmuştur. Ne yazık ki farklı konsantrasyonla hazırlanan çözelti ya da literatürdeki başka çözeltilerin kullanılması titanyumun elektrokimyasal olarak parlatılmasına bir netlik kazandıramamıştır. Bu yüzden anodizasyon önce titanyum numunelerinin elektrokimyasal olarak temizlenmesinden vazgeçilmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen bu sonucun titanyumun safsız oluşundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

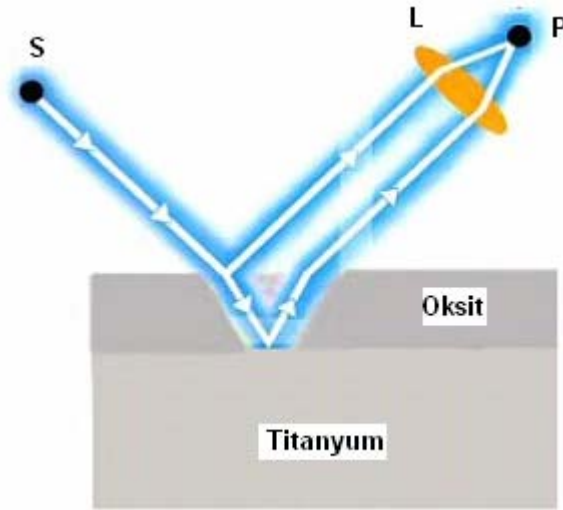
### 6.2.3 Titanyumun Kimyasal Aşındırma Yöntemiyle Temizlenmesi

Elektrokimyasal parlatılması sonucu iyi netice alınamayan numuneler anodizasyon öncesi son olarak kimyasal temizlemeye maruz bırakılmıştır. Bunun için daha önceden desikatörde muhafaza edilen titanyum numuneleri anodizasyondan hemen önce sırasıyla aseton ve izopropanol ile ultrasonik banyoda kısa süreliğine temizlenerek daha önceden kaynatılan deiyonize suda 5 dk. süre ile bekletilir. Akabinde titanyuma özel kimyasal aşındırma (chemical etching) çözeltisinde (11.4ml deiyonize su, 19.4ml HNO<sub>3</sub> (%70 saflıkta), 1.417ml HF (%38-40 saflıkta) ) 1 dk. için ultrasonik banyoda temizleme yapılmıştır. Ardından numuneler deiyonide su ile ultrasonik banyoda temizlenerek azotla kurutulmuş ve anodizasyon sistemine aktarılmıştır. Bu çalışma sonucunda ise asitliği oldukça yüksek olan çözelti titanyuma zarar vermektten öteye geçememiştir.

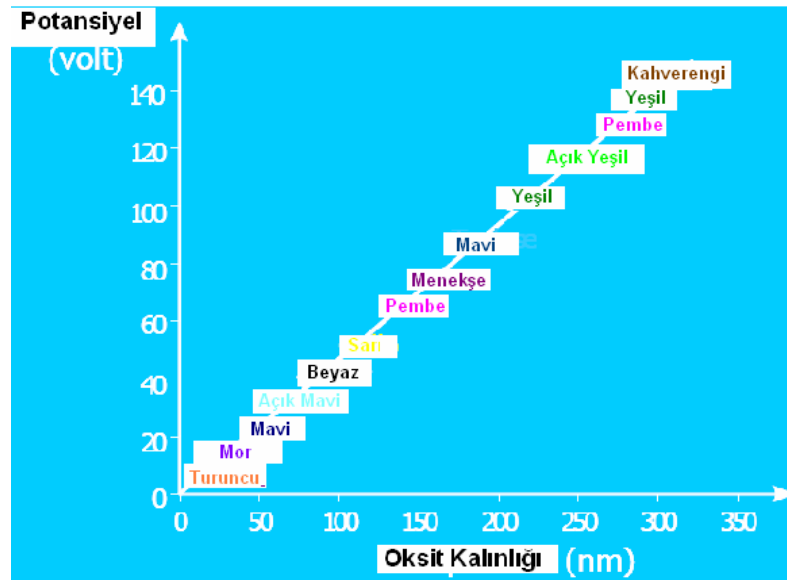
## 6.3 Titanyumun Anodik Oksidasyonu

Titanyumun anodizasyonu için ayrı ayrı yüzeyde oksit büyütme ve nanotüp oluşturma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Titanyumun yüzeyinde düzgün oksit büyütme işlemi, Titanyum anot ile Platin katotun uygun çözeltiye daldırılarak sistemin sabit bir akım ya da gerilim kaynağından beslenmesinden ibarettir. Literatürden edinilen bilgiye göre [102], uygulanan gerilimin değeri arttıkça yüzeyde büyütülen oksidin kalınlığı artmakta bu ise farklı renklerin gözlenmesine neden olmaktadır. Yüzey renginin değişimi şu şekilde açıklanabilir: Oksit oluşturulmuş titanyumun yüzeyine gelen ışınların bir kısmı oksit tabakasının yüzeyinden yansırken bir kısmı da oksit tabakasının içine girerek oksit/ metal ara yüzeyinden yansımaya uğrar. Yansıyan bu ışınlar arasında oluşan dalga boyu farkı gözlemlenen rengin dalga boyuna karşılık gelmektedir.



**Şekil 6.4.** Titanyum yüzeyindeki oksit tabakasından ve metal yüzeyinden yansıyan ışık [102].

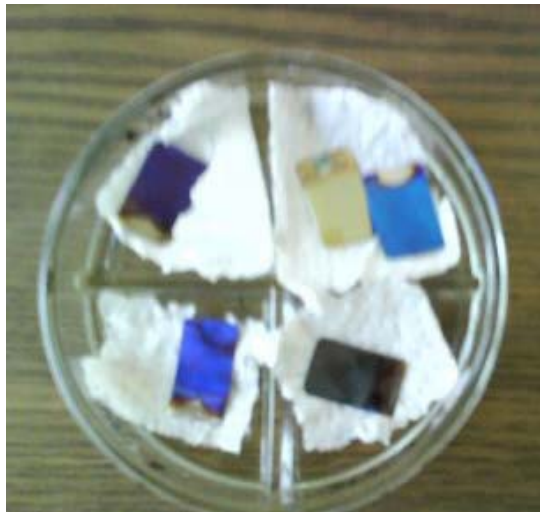


**Şekil 6.5.** Uygulanan gerilime karşılık oluşan oksit tabakasının kalınlığı ve gözlemlenen rengin grafiği [102].

Titanyumun yüzeyinde düzgün ve yoğun bir oksit tabakası büyütülebileceğini göstermek için titanyum numunesi 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 5 dk süresince sabit 20V gerilim altında anodize edilmiştir [103]. Bu işlem sonucunda uygulanan gerilime bağlı olarak polimorf yapıdaki titanyum yüzeyi tüm yüzeyin hassas bir şekilde

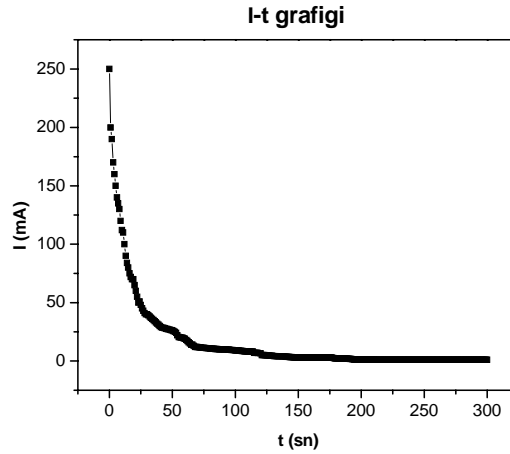
zımparalanamaması sonucu lacivert-pembe bir renk olarak yaklaşık olarak 50 nm kalınlığında bir oksit tabakası elde edilmiştir (büyüme faktörü 2.5 nm/V [50]).

Bununla birlikte 30V, 50V ve 60V gibi farklı gerilim değerleri için tekrarlanan oksitleme işleminde ise tavlama sonucu sırasıyla açık mavi, sarı ve pembe renkler elde edilmiştir. Bu çalışma yüksek saflıkta olmamasına rağmen titanyum yüzeyinde oksit büyütülebileceğini göstermekte olup artan gerilime bağlı olarak titanyum yüzeyinde meydana gelen renk değişimi literatür gereği [103] oksit kalınlığının arttığına bir göstergesidir. Fakat yeterli ekipmanın olmayışı dolayısıyla büyütülen oksit kalınlığı ölçülemediğinden kaç nano olduğu üzerinde kesin bir yorum yapmak ne yazık ki mümkün olmamaktadır.



**Şekil 6.6.** Farklı gerilim değerlerinde anodize edilen numuneler.

Diğer taraftan, oksitleme işlemi boyunca kaydedilen akım (mA)-zaman (sn) grafiği (**Şekil 6.7**) düzgün bir oksit tabakası büyütüldüğünün kanıtıdır. Buna göre, başlangıçta uygulanan elektrik alanın etkisiyle metal iyonlarının  $O^{2-}$  anyonları ile reaksiyonu sonucu titanyum yüzeyi oksitlenmekte ve bu da akımda keskin bir düşüşe neden olmaktadır. Ardından içe doğru büyüyen oksit tabakası sabit geriliminde etkisiyle kalınlığını sabit bir değerde sınırlarken **Şekil 6.7**'de görüldüğü gibi akımda sürekli sifıra giden bir değer elde edilir.



**Şekil 6.7.** 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltilde 20V sabit gerilimde anodik oksitlenen titanyumun Akım (mA)- Zaman (sn) grafiği.

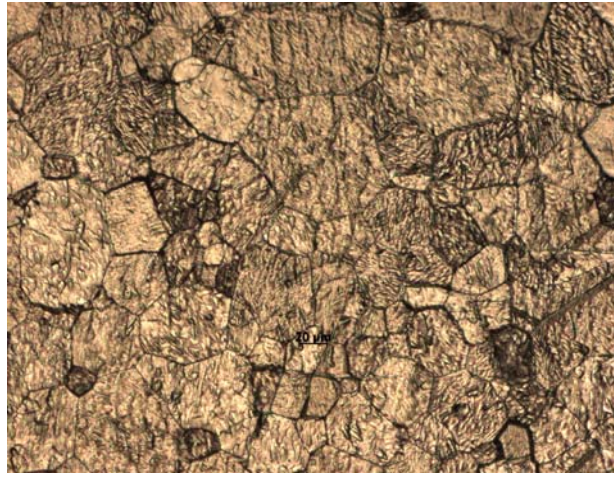
## 6.4 TiO<sub>2</sub> Nanotüplerin Sulu Elektrolit İçerisindeki Fabrikasyonu

Anodik oksidasyon yöntemiyle TiO<sub>2</sub> nanotüplerin üretimi için titanyum numuneleri, temizlik, anodizasyon ve tavlama işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Yapılan çalışmalarda anodik oksidasyonla TiO<sub>2</sub> nanotüp imal etmek için (10 mm x 12.5 mm x 0.2 mm) titanyum folyo anot, (10 mm x 40 mm x 0.1 mm) platin katot olacak şekilde sistem kurulmuştur. Anodik ve katodik elektrotların arasındaki mesafe 20 mm olarak ayarlandığı elektrokimyasal deneyde DC voltaj kaynağı kullanılmıştır.

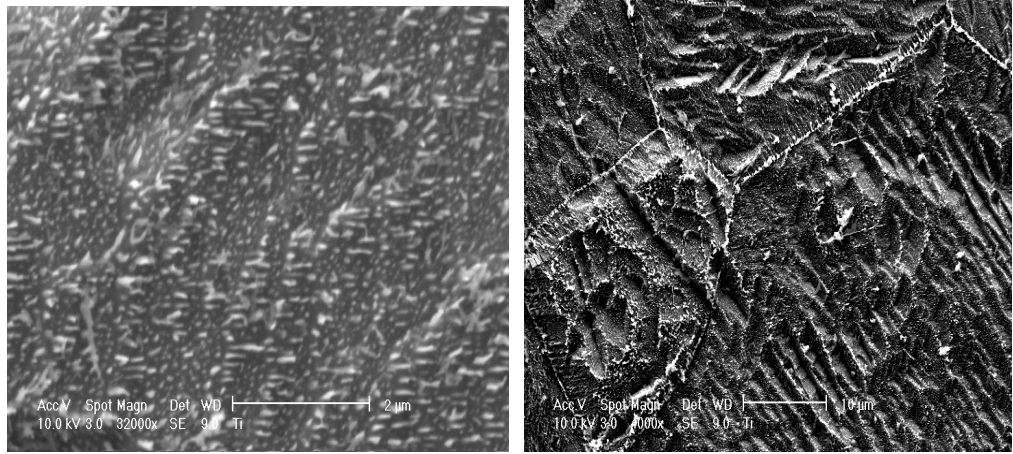
Yapılan literatür taramasında görülmüştür ki 1999 yılında ilk kez TiO<sub>2</sub> nanotüp üzerine çalışma yapan V. Zwillig ve daha sonraki yıllarda TiO<sub>2</sub> nanotüp üretimi ile ilgili birçok ilke imza atan çalışma grupları başlangıçta titanyumun anodizasyonu için HF ihtiva eden asidik elektrolit kullanmıştır [8,31,104]. Bu doğrultuda bizde literatüre uygun şekilde, Merck şirketinden temin edilen % 38–40 saflıktaki hidrojen florür ile 0.5wt % HF (%48–50 saflıktaki HF için) çözeltisi hazırlanmış ve daha önceden 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 20V değerindeki anodizasyon gerilimi altında oksitlenmiş olan numune daldırma yöntemiyle gözenek oluşturmak için 30 dk. süre ile 25°C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı kullanılarak bu çözeltide bekletilmiştir.



Normalde titanyum aynı çözelti içinde hem oksitlenip hem de delinmektedir. Oksitleme ve delme işlemlerinin ayrı çözeltilerde gerçekleştirildiği çalışma alüminyum için geçerlidir. Fakat alüminyum ile titanyumda nanogözenek oluşum işlemlerinin aynı olduğu mantığı ile yola çıkılan bu çalışmada ne yazık ki iyi bir sonuç elde edilememiştir. **Şekil 6.8**'deki optik mikroskop ve **Şekil 6.9**'deki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere nanotüp oluşturmak amacıyla yürütülen daldırma yönteminde  $F^-$  iyonları oksit yüzeyinden gelişigüzel oksit parçası koparmıştır. Böyle bir sonuç çözelti konsantrasyonunun iyi ayarlanamaması ve daldırma süresinin yeterince uzun olmayışından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 6.8.** 1M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde 20V anodizasyon gerilimi ile oksitlenip ardından 0,5 wt %'lik HF çözeltisine 30 dk. süre ile daldırılan titanyum numunesinin optik mikroskop görüntüsü.



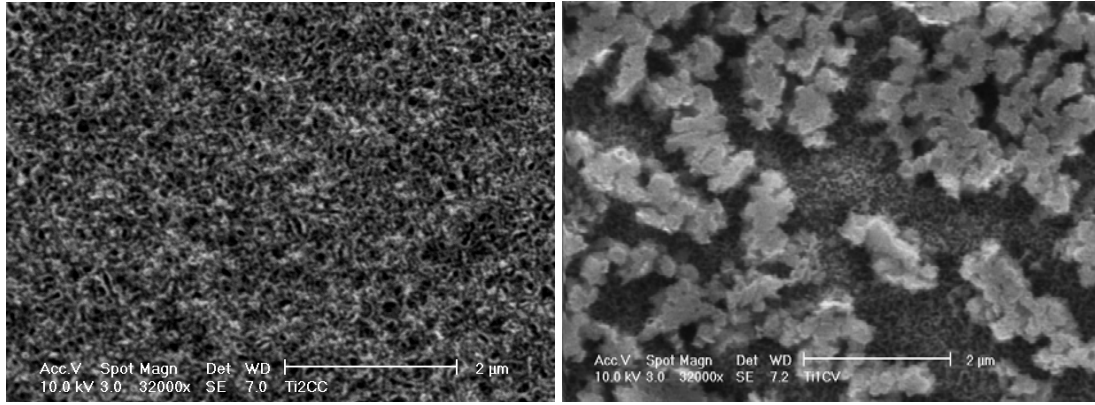
(a)

(b)

**Şekil 6.9.** 0,5 wt %'lik HF çözeltisine 30 dk. süre ile daldırılan titanyum numunesinin (a) 2 $\mu$ m ve (b) 10 $\mu$ m'lik büyütmeyle SEM görüntüsü.

Bir sonraki çalışmada aynı elektrolit (kullandığımız hidrojen florürün %38–40 saflıkta olduğu göz önünde bulundurularak hesaplamalar bu doğrultuda yapılmıştır) yeniden hazırlanmıştır. Aynı sıcaklık değerinde (25°C) numunelere 10 ile 20V arasında değişen farklı sabit gerilim değerleri 20 dk. süre ile uygulanarak anodizasyon denemeleri yapılmıştır [8] Anodizasyon boyunca zamanla değişen akım değerleri kaydedilerek (I-t) grafiği değerlendirilmiştir.

Değerlendirmeler neticesinde sabit 20V anodizasyon gerilimi için yapılan çalışmalarda beklenildiği üzere akımın çok kısa sürede (birkaç saniye) düşerek sıfır değerini gösterdiği, fakat 20 dk. bitinceye kadar akımda herhangi bir artışın olmadığı gözlemlenmiştir. Aslında bunun nedeni akımın birkaç mili amper değerinde oluşu ve güç kaynağının bu değeri gösterecek hassasiyette olmayışından kaynaklanmaktadır. Çünkü daha sonraki çalışmalarımızda daha hassas güç kaynağı kullanarak keskin ve kararlı bir düşüş gösteren akımın bir süre sonra artarak küçük salınımlar yapacak şekilde sabitlendiği kaydedilmiştir. Bununla birlikte **Şekil 6.10.** 'deki SEM görüntülerinden 20 dk. süreli anodizasyonun tüp oluşumu için yeterli bir süre olmadığı şeklinde de yorum yapılabilir. Çünkü 20 dakikalık anodizasyon sonunda hem parça parça oksitlenme hem de gelişmiş güzel bir poroz yapı gözlenmektedir.



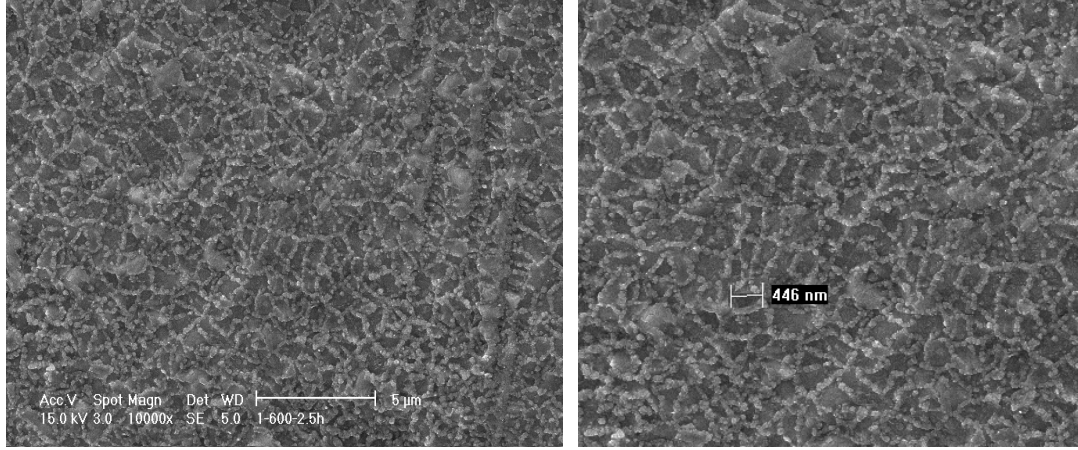
**Şekil 6.10.** Ağırlıkça 0,5%'lik HF çözeltisinde sabit 20V gerilimde 20 dk. süre ile anodize edilen titanyum örneklerinin SEM görüntüleri.

Literatürde HF'in yanı sıra daha az tehlikeli olan NaF'de kullanılmıştır. F<sup>-</sup> iyonlarının titanyuma daha az etki ettiği NaF'da, nanotüp oluşumu daha uzun sürede gerçekleşmektedir [105]. Başka bir deyişle NaF içeren çözeltinin pH'ı HF içereninkine göre daha büyük oluşu elektrolit asitliğinin daha düşük oluşuna bu ise daha soft bir anodizasyonun gerçekleşmesine yol açmaktadır. Bununla birlikte literatürde NaF ihtiva eden elektrolitle gerçekleştirilen anodizasyonda daha uzun boydaki tüplerin elde edildiği belirtilmiştir. Konu edilen bu sonucun nedeni ise yine ortamın asitliği şeklinde yorumlanabilir. Yüksek asitlik gösteren HF'in varlığı tüplerin boyunu sınırlamaktadır.

Bu doğrultuda literatüre uygun şekilde 0,5M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile 0,14M NaF ihtiva eden elektrolit hazırlanmıştır. Literatür gereği sıcaklık 22-25°C aralığında sabit bir değerde tutularak anodizasyon ultrasonik banyoda 20V sabit gerilim uygulanarak 30dk. süre ile gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik banyo kullanılmasındaki sebep normalde NaF varlığı dolayısıyla bir kaç saatte gerçekleşmesi muhtemel olan tüp oluşumunu hızlandırmaktır.

Anodizasyonun hemen ardından deiyonize su ile yıkanarak üzerindeki asitten arındırılan numuneler azot ile kurutulmuştur. Anodizasyon işleminden sonra numuneler 500°C ve 600°C'de 2,5 saat süre ile tavlanarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Anodizasyon sonrası numunenin tavlanmasının nedeni amorf yapıdaki nanotüplerin düzgün ve sağlam bir kristal yapı olan anataz (anatase) haline

geçmesini sağlamaktır. Bu elektrolitle yapılan çalışmalar neticesinde her ne kadar düzgün ve homojen bir yapı elde edilemese de yüzeyde gözenek oluşumu başlamıştır (Şekil 6.11).



(a)

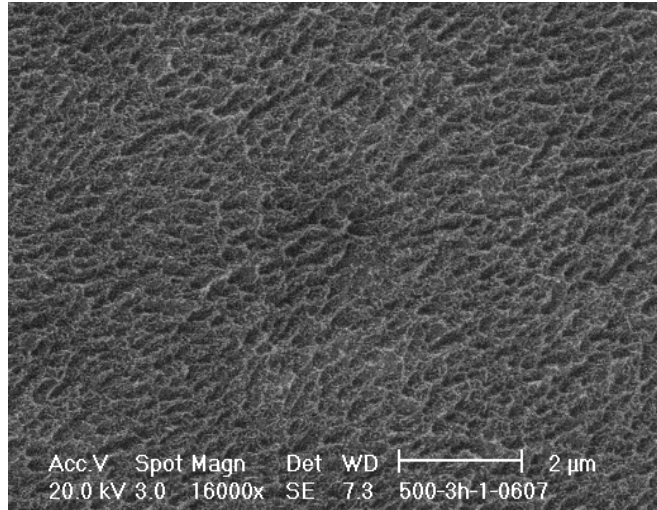
(b)

**Şekil 6.11.** 0,5 M  $H_3PO_4$  ile 0,14 M NaF elektroliti ile hazırlanan ve  $600^\circ C$ 'de 2,5 saat süre ile tavlanan örneklerin (a), (b) farklı büyütmeyle SEM görüntüsü.

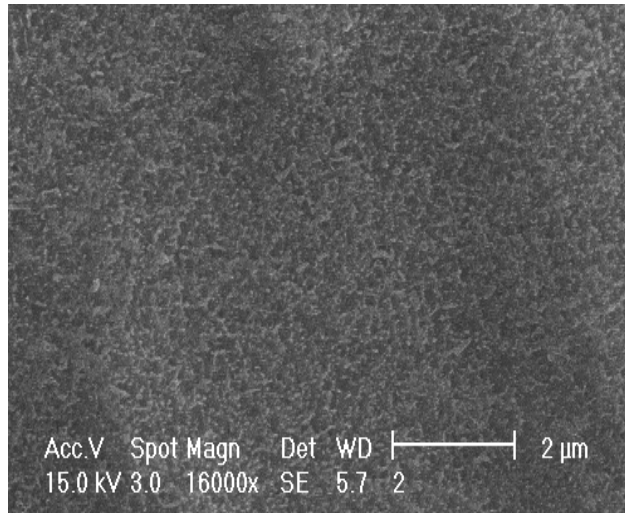
Literatür doğrultusunda yapılan bir diğer çalışmada anodizasyon öncesi numuneler önce metanol ardından 6M nitrik asitte sırasıyla 5 ve 10 dk. sürelerle ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Anodizasyon için ağırlıkça 1 %' lik HF çözeltisi, su hacminin %50'si metanol (Merck % 99.99 saflıkta) olarak hazırlanmıştır [106]. Anodizasyon boyunca sıcaklığın  $25^\circ C$ 'de sıcaklık kontrol cihazı ile sabit tutulmuş olduğu sistemde 50 mA'lık sabit akım ile 30 dk. çalışılmıştır. Burada elektrolite su ile aynı oranda metanol katılmasının nedeni yüzeydeki nanotüp yoğunluğunu arttırmaktır. Anodizasyon işleminin hemen ardından deiyonize su ile yıkanıp azot ile kurutulan numunelerden biri  $500^\circ C$  3 saat için tavlınırken diğeri tavlansızdan yüzeyi SEM'de incelenmiştir.

Yapılan bu çalışmalar neticesinde, metanolun varlığıyla yüzeyin tamamında poroz bir yapı oluşumu gözlenmesine rağmen elde edilen yapı nanotüp olmadığı sonucuna varılmıştır. Yüzey de böylesi bir yapı oluşmasının nedeni anodizasyon öncesi nitrik asitle yapılan kimyasal aşındırma ve sabit akımla çalışılmış olması

şeklinde yorumlanabilir. Kimyasal aşındırmada enine ve boyuna aşınma aynı oranda gerçekleşmektedir. Nano boyutta çalışıldığından böylesi bir işlemin düzgün bir tüp yapısı oluşumuna engel olduğunu düşünülebilir. Bununla birlikte sabit akımla gerçekleştirilen anodizasyonda akım kontrolünün zor olmasının böyle bir sonucu doğurmuş olması muhtemeldir.



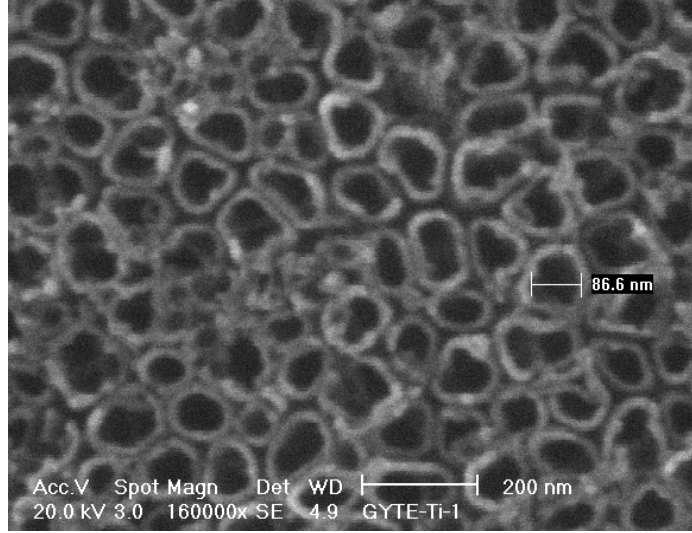
(a)



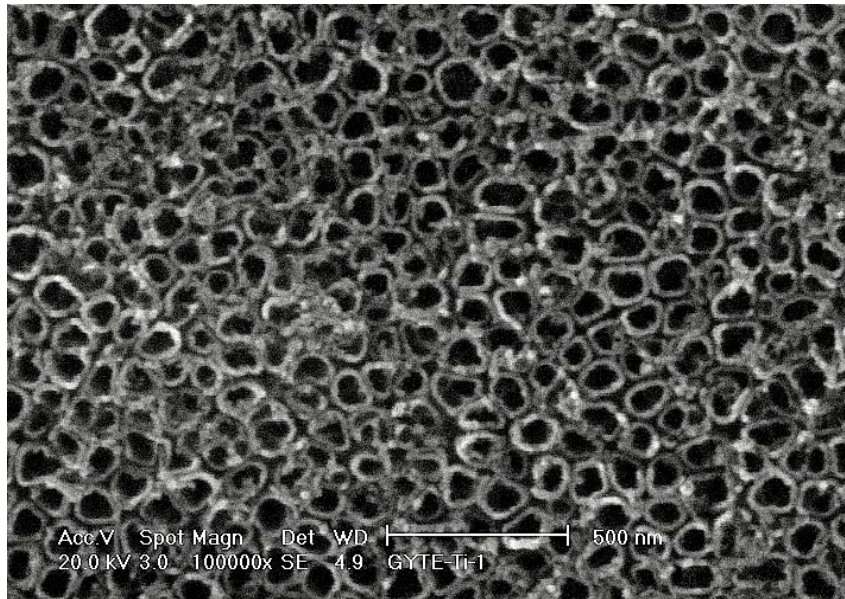
(b)

**Şekil 6.12.** Ağırlıkça 1% 'ik HF (%50 metanol) çözeltisi ile sabit akım koşullarında hazırlanan örneklerin (a) 500°C 3 saat tavlanmış, (b) anodizasyon sonrası tavlanmamış SEM görüntüleri.

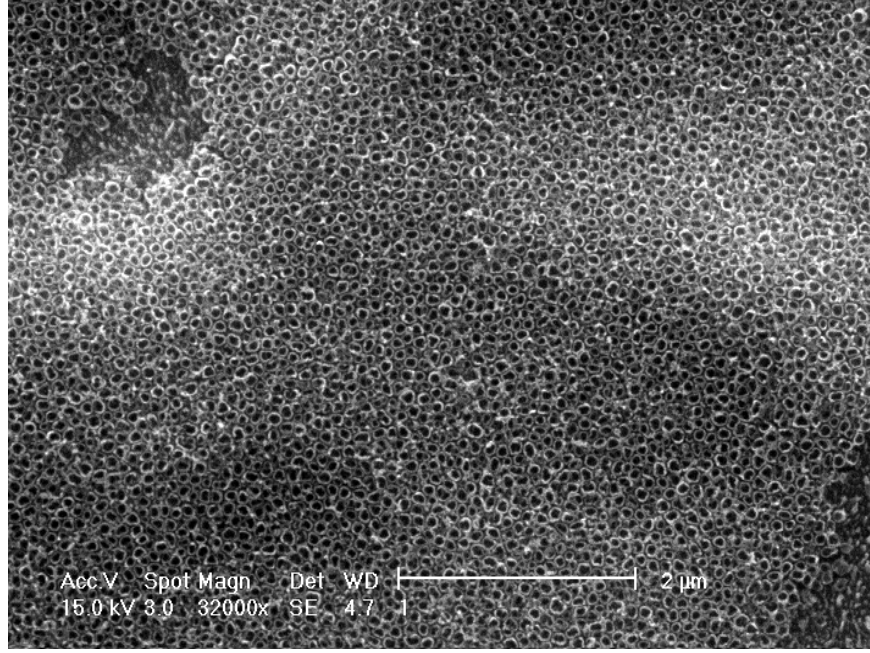
TiO<sub>2</sub> nanotüp oluşumunun asıl gözlemlendiği çalışmamızda ise 1wt. %'lik HF çözeltisi hazırlanarak 25<sup>0</sup>C sabit sıcaklıkta, 20V sabit gerilim uygulanmış ve 45 dk. süreli bir anodizasyon gerçekleştirilmiştir. Anodizasyonun ardından numune hemen deiyonize su ile yıkanıp azotla kurutularak yüzey SEM'de incelenmiştir.



(a)



(b)

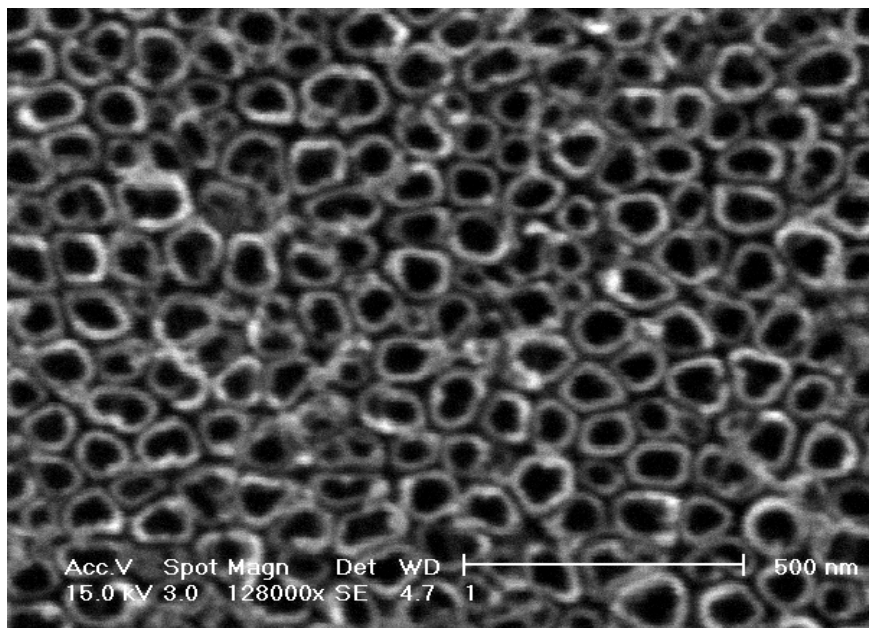


(c)

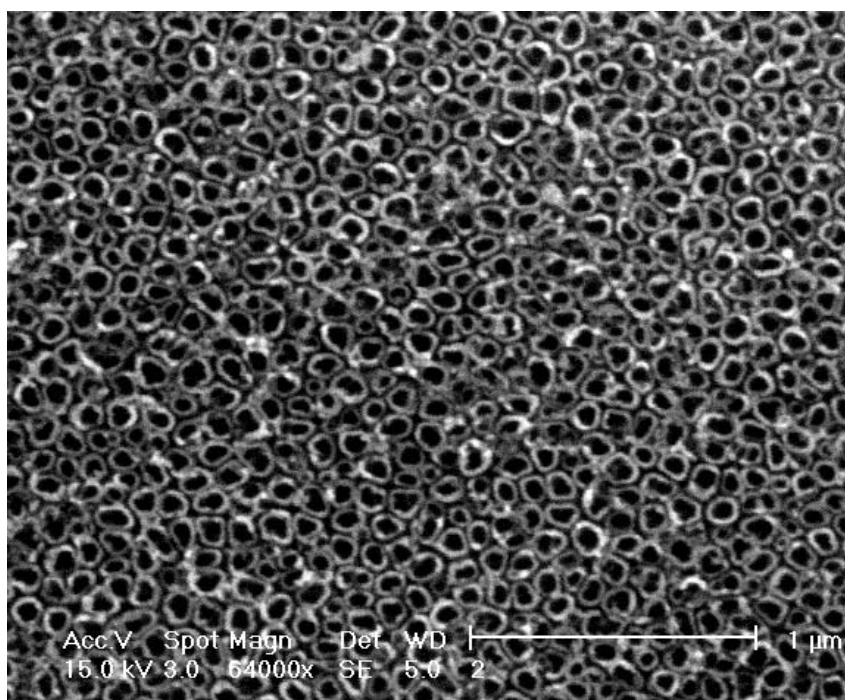
**Şekil 6.13.** Ağırlıkça 1%'lik HF çözeltisi ile 20V sabit gerilimde ve 25°C sabit sıcaklıkta elde edilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin sırasıyla (a) 200 nm, (b) 500 nm ve (c) 2 μm'lik büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri.

Şekil 6.13'deki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi 100nm'den daha küçük çapta (iç çap yaklaşık olarak 85 nm) nanotüpler elde edilmiştir. Ancak yüzeyde bir takım kirlilikler mevcut olup ve titanyum yüzeyinin bazı kısımlarında tüp oluşumunun tamamlanmadığı bölgelere rastlanmaktadır (Şekil 6.13.c). Bu sorunu gidermek için anodizasyon koşulları yeniden gözden geçirilerek HF içeren çözelti ile tüm titanyum yüzeyinde büyütülen ve son derece düzgün yapıya sahip TiO<sub>2</sub> nanotüp dizinleri elde edilmiştir.

Yeniden belirlenen anodizasyon koşullarına göre 1wt %'lik HF çözeltisinde oda sıcaklığında anodize edilen titanyum örneklerine bu kez açık devre gerilimden (OCP) 20 V değerine kadar 100mV s<sup>-1</sup> lik potansiyel artışları uygulanmış, ardından 20V değerinde 45 dk. süre ile sabit kalınmıştır [4]. Bu işlemlerin ardından titanyum yüzeyinde oluşturulan bu nano yapının yüzey morfolojisini karakterize etmek için kullanılan SEM ve EDX sonuçları aşağıdaki gibidir.

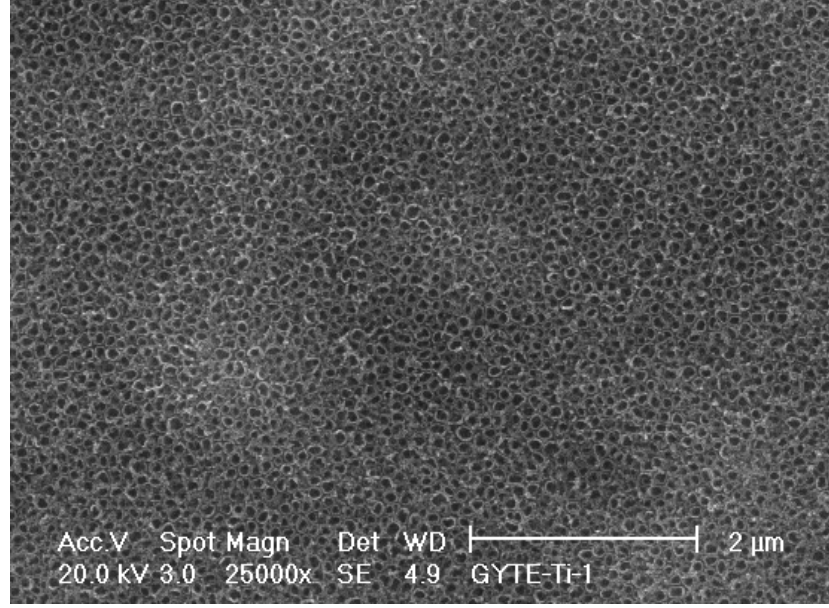


(a)



(b)



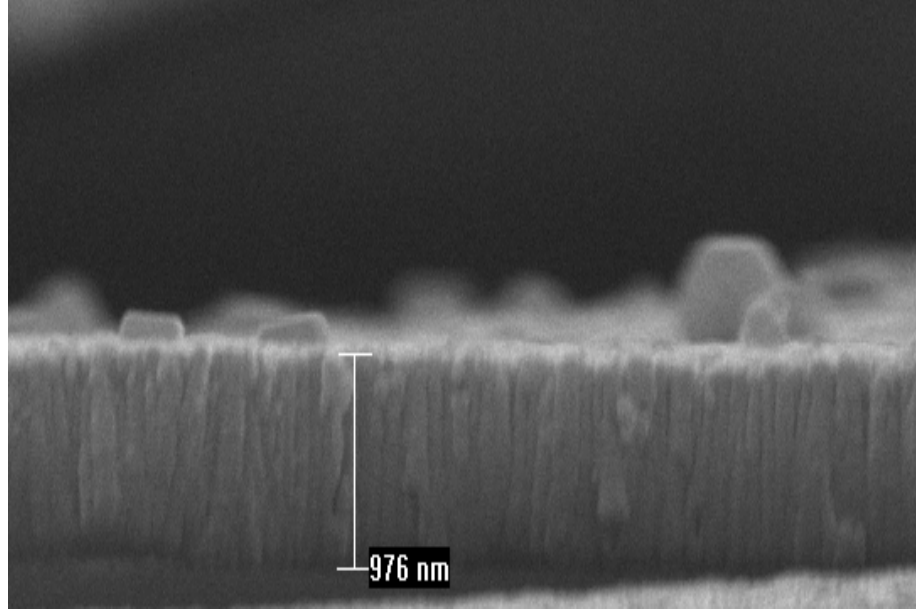


(c)

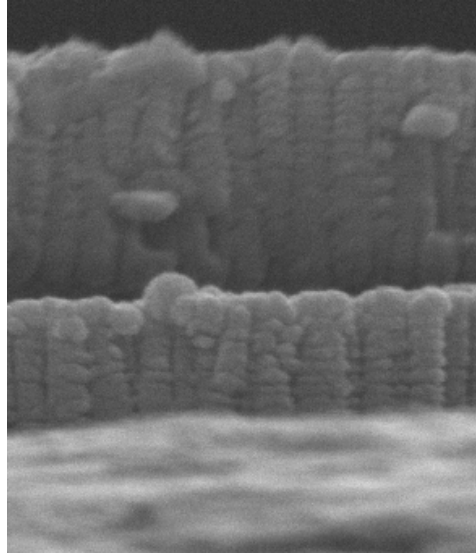
**Şekil 6.14.** Ağırlıkça 1%'lik HF çözeltisi ile 20V 'ta (0'dan 20 V'a kadar  $100\text{mV s}^{-1}$  lik gerilim artışları uygulanması suretiyle ) 45 dk. süre ile anodize elde edilen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin sırasıyla (a) 500 nm, (b) 1  $\mu\text{m}$  ve (c) 2  $\mu\text{m}$ 'lik büyütmeledeki yüzey SEM görüntüleri.

Literatürdeki çalışmalara göre, HF esaslı elektrolitte kimyasal çözünme yüksek oranda olduğundan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin boyu 500nm civarında olmaya zorlanmaktadır. Özellikle sulu çözeltilerde pH tüp boyunu belirleyen çok önemli bir faktördür. Anodizasyon için seyreltik HF çözeltisi kullanılsa dahi pH değişimi kontrol altında olmadığı sürece nanotüplerin boyunu istenilen seviyeye ulaştırmak pek mümkün değildir.

Bu bağlamda yaklaşık olarak pH'ın 4 olarak sabit tutulduğu bu çalışmada titanya nanotüplerin çapı 90 nm ve boyu ise 950 nm olarak elde edilmiştir ( **Şekil 6.15**). Sonuç olarak HF ihtiva eden elektrolit için böylesi kısa sürede, bu uzunlukta tüp elde etmek çok iyi bir sonuçtur. Bununla birlikte **Şekil 6.16**'daki EDX analizi sonucunda da görüleceği gibi anodize edilen titanyumda oluşturulan bu yapı gerçekten de  $\text{TiO}_2$  formunda olup yüksek oranda yüksek oranda oksijen içermektedir (Au ise SEM'de örneklerin daha iyi görüntülenmesi için kaplanan altından kaynaklanmaktadır).



(a)

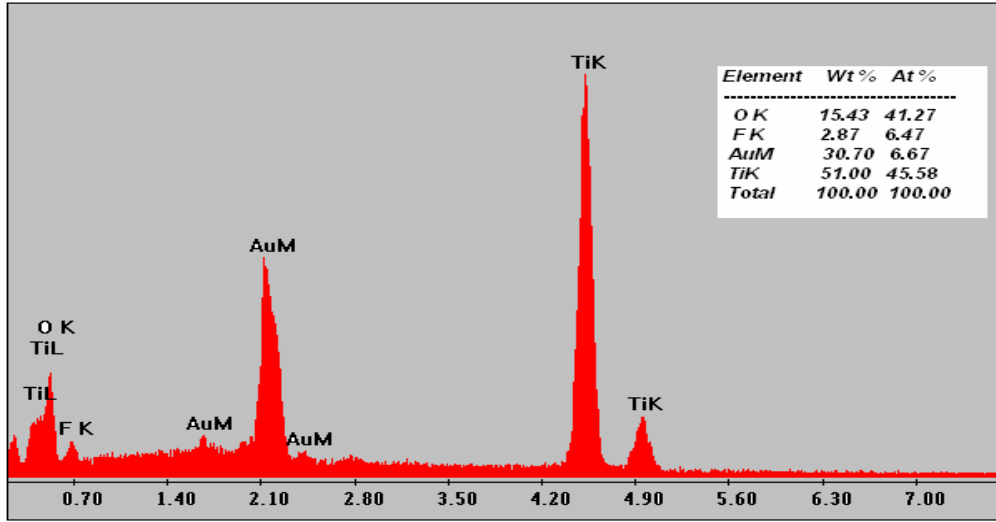


(b)

**Şekil 6.15.** HF elektroliti ile hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüp matrisinin (a)2 µm (b)1 µm'lik büyütmelemlerle kesit SEM görüntüleri.

Yüzeyinde nanotüp büyütülen titanyum örneklerinin çok ince oluşu (0.2 mm) nedeniyle, kesit görüntülerini incelemek için mekanik olarak kırılmaları esnasında deforme olmaktadır. Bu yüzden **Şekil 6.15. (b)**'deki SEM görüntüsünde iki katlıymış

gibi görünen nanotüp yapısı esasında mekanik kırma sonucu başka bir tüp dizininin kırılarak diğzerinin üzerine çıkmasından kaynaklanmaktadır.



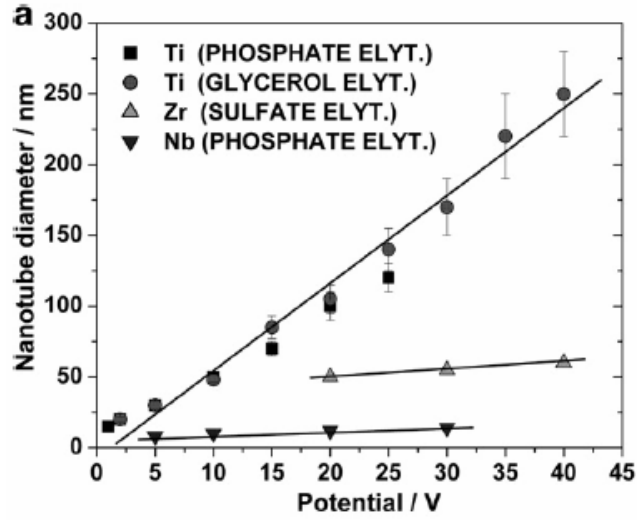
**Şekil 6.16.** TiO<sub>2</sub> nanotüp matrisinin EDX analizi.

Titanyumun anodik oksidasyonunu ve büyütülen bariyer tabakasının kristal yapısı, por ya da tüp oluşumu gibi özelliklerini etkileyen ön önemli parametreler; anodizasyon boyunca uygulanan gerilim veya akım, pH, sıcaklık ve kullanılan elektrolitin içeriği şeklinde sıralanabilir. Burada sadece yapılan çalışmalar doğrultusunda, belirtilen bu parametrelerin HF içeren çözelti için nanotüp oluşumundaki etkilerine değinilecektir.

#### 6.4.1 Anodizasyon Koşullarının Nanotüp Oluşumuna Etkisi

Titanyumun anodik oksidasyonunu ve büyütülen bariyer tabakasının kristal yapısı, por ya da tüp oluşumu gibi özelliklerini etkileyen ön önemli parametreler; anodizasyon boyunca uygulanan gerilim veya akım, pH, sıcaklık ve kullanılan elektrolitin içeriği şeklinde sıralanabilir. Burada sadece yapılan çalışmalar doğrultusunda, belirtilen bu parametrelerin HF içeren çözelti için nanotüp oluşumundaki etkilerine değinilecektir.

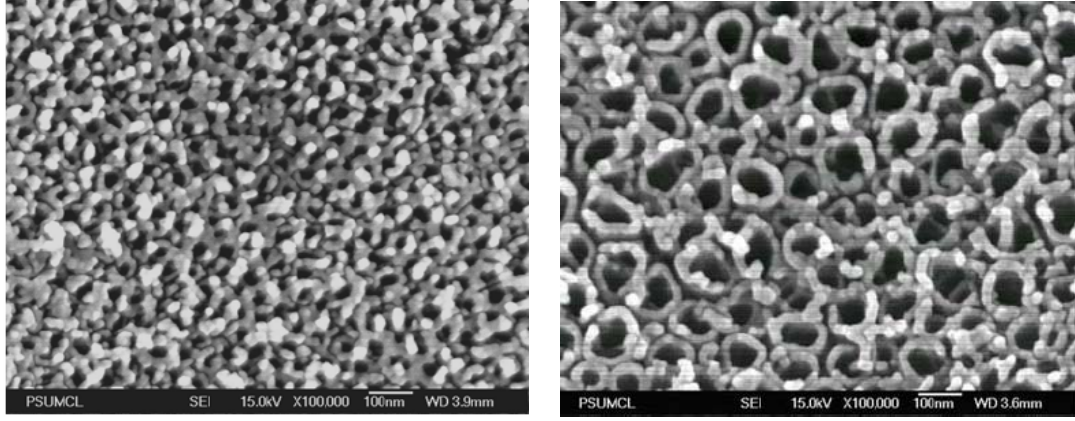
Anodizasyon gerimi özellikle tüp çapını kontrol edilmesinde kilit görevi görmektedir. Tüp çapının anodizasyon gerilimine bağıllığı  $d = k \times V$ , ( $k = 2f_g$ ) şeklinde açıklanabilir. Burada  $f_g$  anodik oksit büyüme faktörü olup  $\text{TiO}_2$  için  $2.5 \text{ nm/V}$  değerindedir. **Şekil 6. 17'**de Schmuki'nin bir çalışması olan anodizasyon gerilimine bağılı olarak tüp çapındaki değişimin grafiği mevcuttur. Burada görüleceği üzere  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin çapı uygulanan gerilim değeri ile orantılı olarak artmaktadır.



**Şekil 6.17.** Farklı elektrolitler için Ti ve  $\text{TiZr}$ ,  $\text{TiNb}$  alaşımlarından oluşturulan nanotüp çaplarının anodizasyon gerilimine bağılı değişim grafiği [107]

Esasında uygulanan gerilime bağılı olarak tüp boyutlarında, oluşturulan bariyer tabakasının kalınlığında ve porozlanma yüzeyinde bir artış olmaktadır. Daha önce belirtildiği üzere oluşturulan nanotüp tabakasının kalınlığı, uygulanan gerilime bağılı olarak alan etkili çözünme ve metal oksit ara yüzeyindeki oksit büyümesinin dengelendiği durumda durağan bir hal almaktadır. Gerilimin artırılması durumunda ise büyütülen nanotüp tabakası daha yüksek bir değerde dengeye ulaştığından tüp kalınlığı artmakta ve çap genişlemektedir. Bununla birlikte  $\text{F}^-$  iyonlarının tüp oluşumunda kritik rol oynadığı anodizasyon prosesinde, her farklı florür iyonu içerikli elektrolite karşılık tüp oluşturabilmek için optimum bir anodizasyon gerilimi mevcuttur. Örneğin C. A. Grimes ve ekibinin yürütmüş oldukları çalışmaya göre; ağırlıkça 0.5 % HF içeren bir sulu çözeltide 3 V'dan 75 V'a kadar geniş bir anodizasyon potansiyeli aralığında gelişmiş güzel por oluşumu görünmektedir. Düşük anodizasyon gerilimi değerlerinde, süngerimsi morfolojiye sahip poroz bir film elde

edilirken, gerilimin artırılmasıyla yavaş yavaş öncelikle tanecikli yapı ardından silindirik şekilde tüpe benzer yapılar oluşmaktadır. 40 V gibi belirli bir gerilim değerinden sonra ise tüp yapısı kaybolup yeniden süngerimsi yapı oluşmaya başlamaktadır.

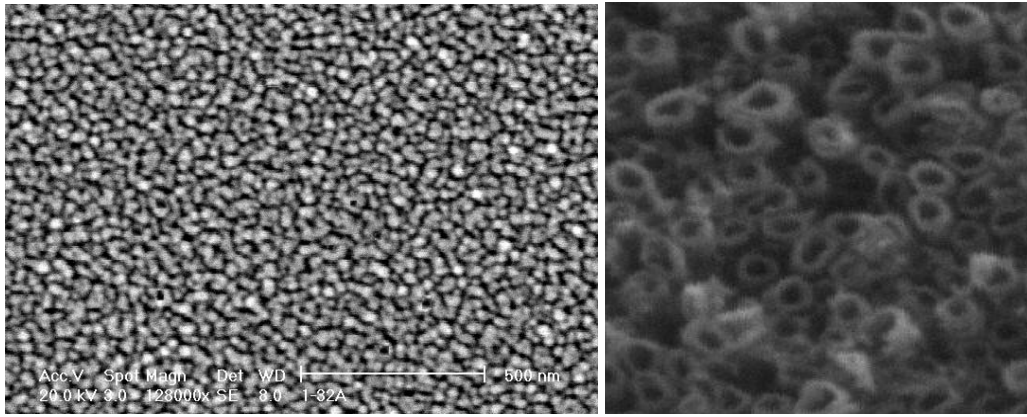


**Şekil 6.18.** Ağırlıkça 0.5 % HF içeren elektrolitte anodize edilen titanyum örneklerinin (a) 10 V ve (b) 20 V gerilim değerleri için SEM görüntüleri [55].

Bu bilgilerin ışığında, ağırlıkça 1% HF içerikli çözeltide farklı gerilim değerleri için (süre ve pH gibi parametreleri sabit tutarak) titanyum örneğini anodize ederek oluşan nanotüp yapısını SEM’de inceledik. **Tablo 6.1**’de gerilime bağlı olarak elde edilen tüp çaplarının değişimi gösterilmektedir. Buna göre 3V gibi küçük bir anodizasyon gerilimi tüp oluşumu için yeterli olmayıp sadece poroz bir yapı gözlenmektedir. Bununla birlikte, 15V değerindeki anodizasyon gerilimi için yaklaşık olarak 50 nm çap ve 500 nm boya sahip, 20V ‘luk gerilim içinse 90 nm çap ve 950 nm boyda tüpler elde edilmiştir. Sonuç olarak artan gerilimle birlikte poroz bir yapıdan tüp oluşumuna geçildiği ve belirli bir değerine kadar ise tüp çapının doğru orantılı olarak arttığı söylenebilir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta ise bu oranda florür ihtiva eden çözelti ile düzgün bir yapıda nanotüp dizini oluşturabilmek için 20V geriliminin maksimum değer olduğudur. Bu değerden sonra artık tüp yapısı bozulmakta ve oksit tabakasında zamanla meydana gelmektedir.

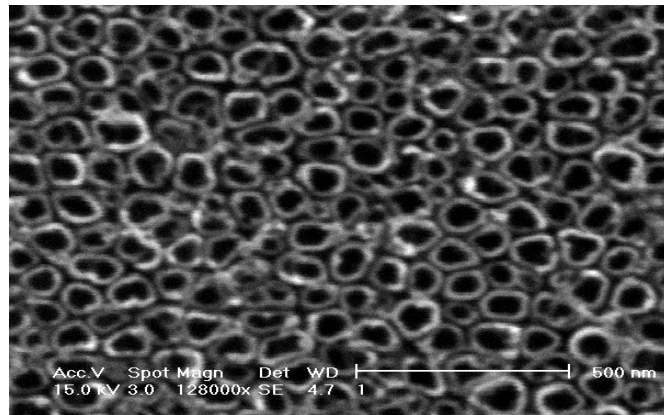
Elektrolit	Voltaj	Zaman	Nanotüp Çap	Nanotüp Boy
1wt.%HF	3 V	45 dk.	----	Tüp yok
1wt.%HF	15 V	45 dk.	50 nm	500 nm
1wt.%HF	20 V	45 dk.	90 nm	950 nm

**Tablo 6.1.** Farklı gerilim değerleri için tüp çap ve boylarındaki değişim.



(a)

(b)



(c)

**Şekil 6.19.** Ağırlıkça 1 % HF içeren elektrolitte anodize edilen titanyum örneklerinin (a) 3V, (b) 15V ve (c) 20V değerleri için SEM görüntüleri.

Anodizasyon gerilimi, süre, elektrolit komponizasyonu gibi faktörlerin yapısında düzenli bir nanotüp yapısı oluşturmada pH'ında büyük ölçüde etkisi bulunmaktadır. Daha önce değinildiği üzere, nanotüp büyümesi tüp dibinde elektrokimyasal oksit oluşumu ile tüp ucunda florür iyonları tarafından oluşan oksit çözünmesinin rekabetinin bir sonucudur. Kuvvetli asidik bir çözeltide ( $\text{pH} < 1$ ), hem dipteki nanotüp büyütme oranı hem de tüplerin ucundaki kimyasal çözünme oranı artmaktadır. Böyle bir durumda süre uzatılsa dahi tüplerin boyları uzamayacak hatta zamanla oluşan tüplerin ağzından da çözümler meydana gelecektir. Çünkü anodizasyon süresince sabit gerilimin korunması halinde zaman ilerledikçe tüplerin dibindeki elektrokimyasal oksit oluşum oranı yavaşça düşerken, tüplerin ağzındaki kimyasal çözüme oranı sabit kalmakta bu ise tüplerin boyunu sınırlandırmaktadır.

Buna karşılık pH'ın artması ile elektrolitin asidik etkinliği sonucu oluşan girişkenliği ve saldırganlığı azalmakta bu da oksit kalınlığının artmasına neden olmaktadır. Bir başka şekilde ifade etmek gerekirse, tüplerin ağzındaki kimyasal çözülmeye yardımcı olan bir diğer faktör de iyonların alan etkili difüzyonudur. Çözeltinin pH'nın artırılması ile bir bakıma iyonları difüzyonu yavaşlatılmakta bu ise uzun süre için oluşturulan tüplerin hayatta kalmalarına neden olmaktadır.

Bu bağlamda yapılan çalışmalar doğrultusunda **Tablo 6.2**'de olduğu gibi sulu elektrolit ile hazırlanan anodizasyon hücresinde pH değerini değiştirmek suretiyle tüp yapısındaki değişim incelenmiştir. Buna göre daha önce tüp oluşum prosedüründeki gibi oda sıcaklığında ağırlıkça 1 %'lik HF çözeltisi içerisinde (kontrollü pH) anodize edilen titanyum örneğine açık devre geriliminden iki farklı gerilim değerine kadar  $100\text{mVs}^{-1}$ 'lik artışlar uygulanmış ve akabinde bu maksimum gerilim değerinde 45 dk. süreyle sabit kalınmıştır.

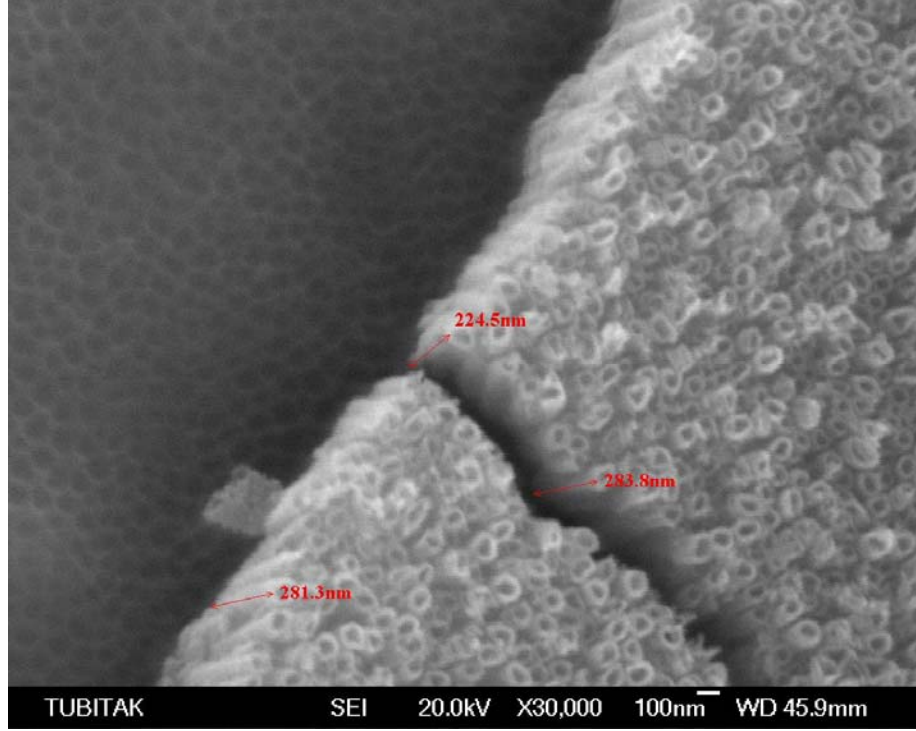
Çalışmalar sonucunda sıcaklık, anodizasyon potansiyeli ve florür iyon konsantrasyonunun sabit olması durumunda, pH'ın sulu elektrolitte hazırlanan nanotüplerin boylarının belirlenmesine önemli bir etkisinin olduğu gözlenmiştir. Normalde HF içeren bir elektrolitte çözeltiyi seyrelterek tüplerin boyunu uzatmak mümkün olmayıp, bu sorun ancak kontrollü bir pH ile giderilebilmektedir.

Elektrolit	Voltaj	pH	Zaman	Nanotüp Çap	Nanotüp Boy
1wt.%HF	10 V	2	45 dk.	50nm	250 nm
1wt.%HF	10 V	3	45 dk.	50 nm	500 nm
1wt.%HF	10 V	4	45 dk.	50 nm	700 nm
1wt.%HF	20 V	4	45 dk.	90 nm	950 nm

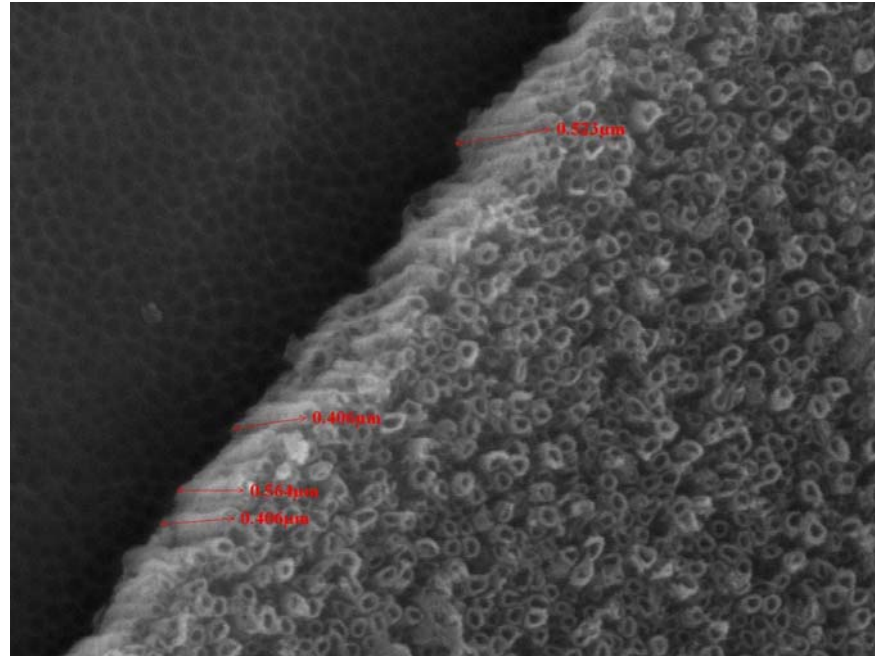
**Tablo 6. 2.** Anodizasyon parametreleri.

**Tablo 6. 2'**de belirtildiği üzere, 10 V maksimum değerinde 45 dk. süre ile gerçekleştirilen anodizasyon için, elektrolit pH'nın kuvvetli asidik (pH=2 ) olduğu değerden orta asidik olarak adlandırılan pH=4'de artırılması durumunda büyütülen nanotüplerin boylarının yaklaşık olarak 250 nm'den 700 nm kadar uzadığı, bununla birlikte çaplarının ise beklenildiği üzere sabit 50 nm değerinde kaldığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, pH'ın 4 gibi bir değerde sabit tutularak gerilim değiştirilmesi durumunda ise anodizasyon geriliminin nanotüp boyutlarının değişiminde etkin olduğu saptanmıştır. Buna göre maksimum gerilimin 10 V'dan 20 V'a artırılması durumunda (pH = 4 ) tüplerin boyları 700 nm'den 950 nm artırılırken çapları ise 50 nm'den 100 nm kadar büyümektedir.

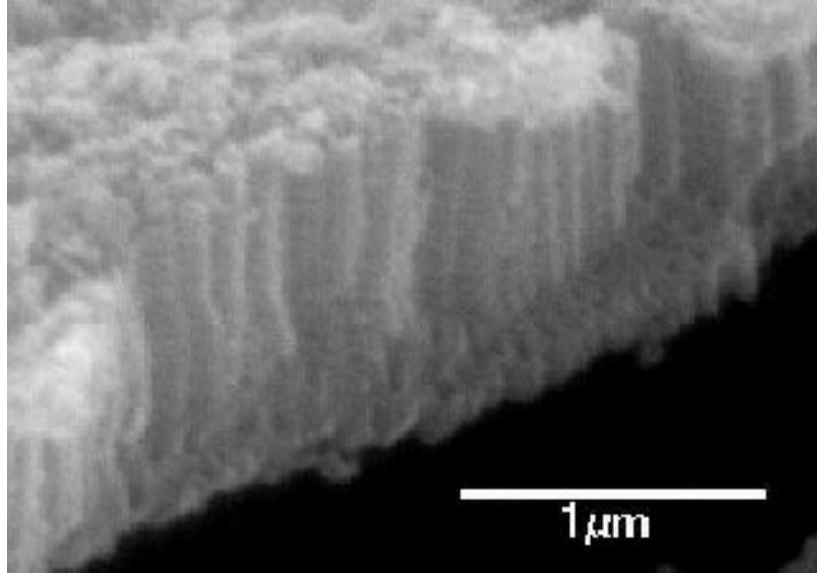




**Şekil 6.20.** pH=2 olan HF esaslı elektrolitte 10V maksimum değerinde 45 dk. süre ile anodize edilen titanya nanotüplerin SEM kesit görüntüsü.



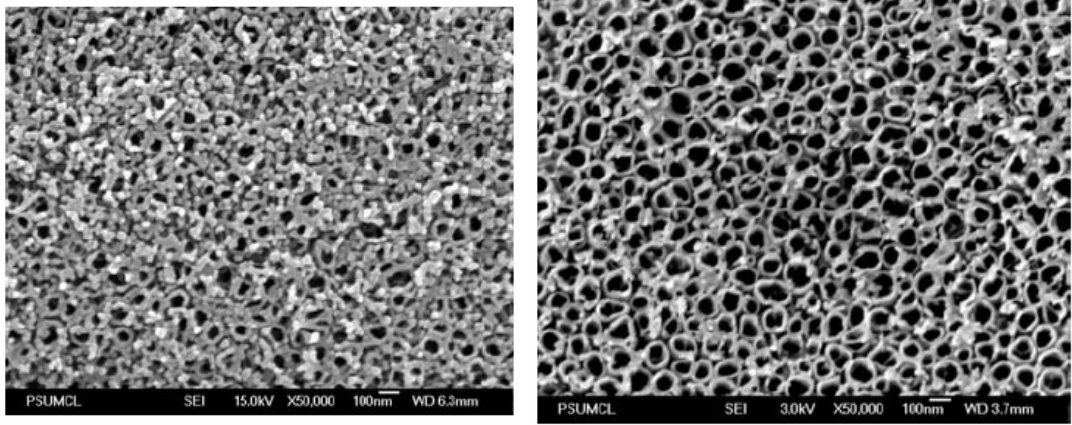
**Şekil 6.21.** pH=3 olan HF esaslı elektrolitte 10V maksimum değerinde 45 dk. süre ile anodize edilen titanya nanotüplerin SEM kesit görüntüsü.



**Şekil 6.22.** pH=4 olan HF esaslı elektrolitte 20V maksimum değerinde 45 dk. süre ile anodize edilen titanya nanotüplerin SEM kesit görüntüsü.

Anodizasyon gerilimi ve pH değişimine bağlı olarak oluşan tüp yapısının incelendiği bu çalışmada, anodizasyon süresi değiştirilmemesine rağmen literatürde bu yönde çokça çalışmaya rastlanmaktadır. Buna göre anodizasyon süresinin arttırılması durumunda tüplerin boyu da belirli bir değere kadar uzatılabilmektedir ( C. A. Grimes ve ekibi pH= 4,5, sabit 10 V gerilim için 20 saatlik bir anodizasyon sonucu ancak 1µm boyunca nanotüpler elde edebilmiştir )

Anodizasyon prosedüründe sıcaklığın artışı, ortamdaki iyonların hareketliliğindeki artış ya da pH'ın azalması ile eş değerdir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta oluşturulan oksidin kristallenme eğilimi dolayısıyla tüplerin iç ve dış çapları oranı sıcaklığa bağlı olarak artarken, ortamdaki anyonik kirlilikte azalma meydana gelmektedir. **Şekil 6.23'**de Grimes ve ekibinin 20 V sabit geriliminde (HF ihtiva eden çözeltilde) farklı sıcaklıklarda oluşturdukları nanotüplerin SEM görüntüleri mevcuttur. Burada görüleceği üzere artan sıcaklıkla nanotüp duvar kalınlığı azalmıştır.



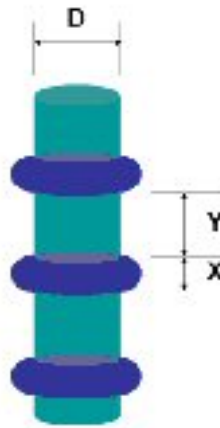
(a)

(b)

**Şekil 6.23.** Sabit 20 V geriliminde (a) 5<sup>0</sup>C, (b) 25<sup>0</sup>C sıcaklıklarında anodize edilen TiO<sub>2</sub> nanotüplerin yüzey SEM görüntüsü [45].

#### 6.4.2 Nanotüp Yan Duvarlarında Oluşan Bombelenmenin Etkisi

Sulu elektrolitteki anodizasyon sonucu oluşturulan TiO<sub>2</sub> nanotüplerin yan duvarlarının profili, dikkate değer bir ölçüde kalınlık değişimi göstermektedir. Bu özellik tüplere geometrik açıdan bir düzensizlik getirirse de esasında tüp duvarlarının etkin yüzey alanlarını arttırmak gibi çok yararlı etkileri vardır. Tek bir tüpün dış çapı  $D$  ve uzunluğu  $L$ , bununla birlikte duvarlarda oluşan bombelenin kalınlığı  $X$  ve aralarındaki mesafe  $Y$  olarak düşünölsün (**Şekil 6. 24**).



**Şekil 6.24.** Nanotüp yüzeyinde oluşan bombelenmenin şematize edilmiş hali.

**Şekil 6.24**'de şematize edildiği üzere anodizasyon sonucu oluşan X kalınlıklı bombeler yarımküresel bir yapıdadır. Buna göre, içteki düz yüzeyin alanı  $\pi DX$  ve dış yüzey alanı  $\pi DX\left(\frac{\pi}{2}\right)$  şeklindedir. Ayrıca, yüzeyin  $X/(X + Y)$  kısmı bombelerle kaplıdır. Bu yüzden sulu elektrolitteki anodizasyonu sonucu elde edilen L uzunluklu nanotüplerin duvar yüzeylerinde oluşan bombeler dolayısıyla nanotüplerin yüzey alanında meydana gelen artış Eşitlik 5.1. kadar olacaktır.

$$\pi DL\left(\frac{X}{X + Y}\right)\left(\frac{\pi}{2} - 1\right)nm^2 \quad (6.1)$$

Bu eşitliğe göre, tüm nanotüp boyunca oluşan bütün bombelerin uç uca eklenmesi durumunda nanotüplerin alanı % 57 kadar artacaktır.

Nanotüp büyütme esnasında duvarlarda oluşan bu dalgalanmanın nedenleri şu şekilde açıklanabilir:

- (ii) elektrokimyasal oksit oluşumu ile kimyasal çözünmesi dengelendiği durum olan kararlı haldeki böylesel konsantrasyondaki dalgalanmalar,
- (iii) anodizasyon prosesi boyunca pH'ın anlık değişimleri.

Esasında anodizasyon süresince akımdaki değişim tüplerin dibindeki ani pH değişimi ile oldukça ilişkilidir. Bölgesel asitleşme geçici olarak çözünme oranını arttırmaktadır. Bununla birlikte, bölgesel asitleşmeyi dengeleyici olarak difüzyon esas etken olduğu için, pH'daki ani değişimlere çözüm olarak, difüzyon sabitinin düşürülmesi suretiyle akımdaki dalgalanmanın giderilmesi şeklinde bir yöntem izlenmektedir. Bunun için ise ileride daha ayrıntılı bir şekilde bahsedileceği üzere, Stokes- Einstein eşitliği gereği difüzyon ile ters orantılı olan viskozitenin artırılması gerekmektedir. Başka bir deyişle, su ihtiva eden elektrolit ile anodizasyonu gerçekleştirmektense, viskozitesi suya göre daha yüksek olan gliserol, etilen glikol gibi elektrolitleri kullanmak hem daha pürüzsüz bir yapıda hem de daha uzun boylara sahip nanotüplerin elde edilmesini sağlayacaktır.

## 6.5 Yüksek Viskoziteli Amfiprotik Nötral Çözücülerle Hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanotüpler

Tek-çoklu hidroksi alkoller bu gruptaki çözücülerden olup asidik veya bazik ilişkisi suya benzemektedir. Yüksek oranda metanol içerikli olan elektrolitin titanyumun anodizasyonu için uygun olmadığı, uygulanan (10–40 V) gerilim aralığında titanyum yüzeyinde korozyona neden olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, dihidrik ve trihidrik alkollerin titanyum yüzeyinde nanotüp oluşturmak için çok başarılı sonuçlar doğurduğu gözlemlenmiştir.

### 6.5.1 Gliserol

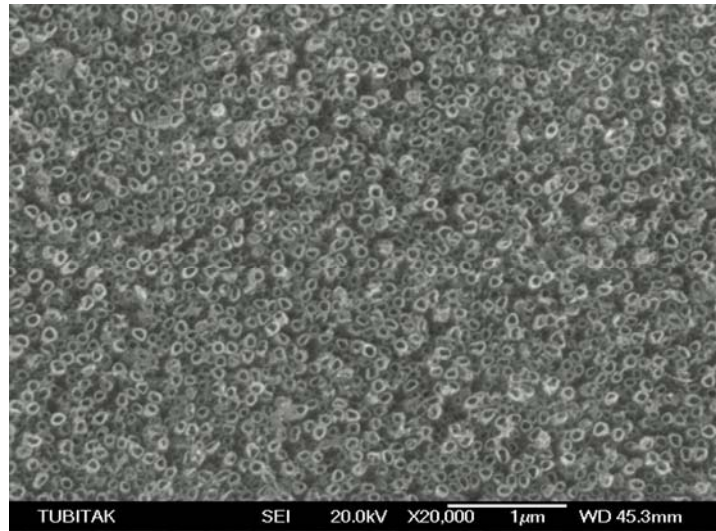
Gliserol kullanılan en yaygın yüksek viskoziteli çözücüdür. Gliserolün yüksek direnci anodizasyon akımını küçük bir değere sınırlarken sahip olduğu yüksek viskozite ise tepkime difüzyonunun daha yavaşlamasına neden olmaktadır. Bu yüzden gliserol içerikli bir anodizasyon prosesinde nanotüp büyütme oranı oldukça yavaştır. Bu yüzden yapılan çalışmalarda 3 ve 18 saat gibi uygulamalarla titanya nanotüp büyütülmüştür. Gliserol içeren çözelti ile büyütülen nanotüplerin sulu elektrolitle hazırlananmış olana göre en büyük avantajı yüksek görünüm oranına(en-boy oranı) sahip oluşlarıdır. Sulu elektrolite göre daha küçük çaplar ve uzun boya sahip son derece düzgün yapıda nanotüplerin üretimi mümkün olabilmektedir.

Viskozitenin nanotüplerin boyu ile olan bağlantısı Stokes- Einstein eşitliği (6.2) ile açıklanabilir ( $D$ , difüzyon sabiti,  $k_B$ , boltzman sabiti,  $\eta$ , viskozite). Bu eşitlikte açıkça görüldüğü üzere difüzyon katsayısı viskozite ile ters orantılıdır başka bir deyişle tüm koşullar sabit olsa dahi viskozite difüzyonu etkilemektedir. Bu yüzden gliserol ve etilen glikol gibi viskozitesi yüksek elektrolitler difüzyon sabitini azaltmakta bu da tüplerin dibindeki asitlik etkisini yavaşlatıp anodizasyonun uzun sürede tamamlanarak daha uzun tüp boyuna yol açmaktadır.

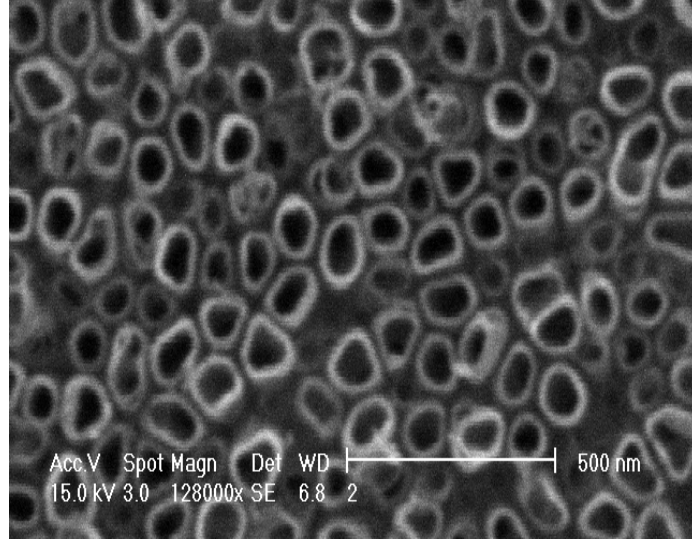
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (6.2)$$

Bununla birlikte daha önce değinildiği üzere bu gruptaki çözücülerle hazırlanan elektrolitte sahip oldukları, suya oranla daha yüksek olan viskoziteleri dolayısıyla difüzyon etkilenmekte bu ise kararlı haldeki dalgalanmaları engelleyip nanotüp duvarlarının son derece pürüzsüz bir yapıda olmasına neden olmaktadır.

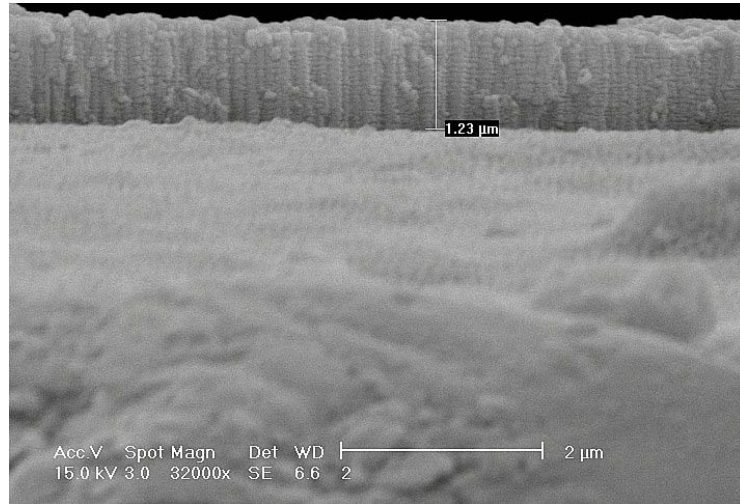
Gliserol ( $\eta = 945$  cP,  $25^\circ\text{C}$ ) ihtiva eden elektroliti ile  $\text{TiO}_2$  nanotüp üretmek için daha önceden 10'ar dk. süre ile ultrasonik banyoda sırasıyla aseton, isopropil alkol ve metanol içinde temizlenen numuneler gliserol + 0.5 wt %  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{NH}_4\text{F}$  TÜBİTAK Malzeme Enstitüsü Kimya Bölümü'nden Doc. Dr. Hayrettin Yüzer beyden temin edilmiştir.) elektrolitinde ( $\text{pH} \approx 5$ )  $20^\circ\text{C}$ ' de azodizasyona tabi tutuldu. Anodizasyon süresince 0 dan 20V değerine kadar  $50\text{mV s}^{-1}$  'lik artışlarla gerilim artırılmış ardından bu değerde 3 ve 18 saat gibi değişik sürelerle sabit kalınmıştır [108]. Bu işlemlerin akabinde farklı sürelerle oluşturulan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin çap ve boyları SEM 'de incelenmiştir (Çalışmalarımızda gliserol + (% 50 su + % 50  $\text{NH}_4\text{F}$ ) gibi farklı oranlarda su ihtiva eden elektrolitlerle de anodizasyon gerçekleştirilmiş fakat bu su içerikli gliserol elektrolitinde nanotüp imali mümkün olmamıştır.).



a)



b)

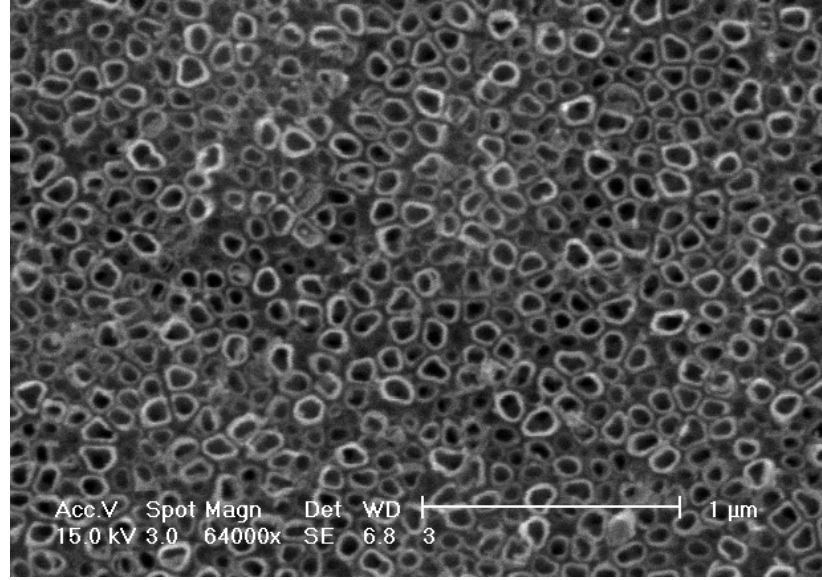


c)

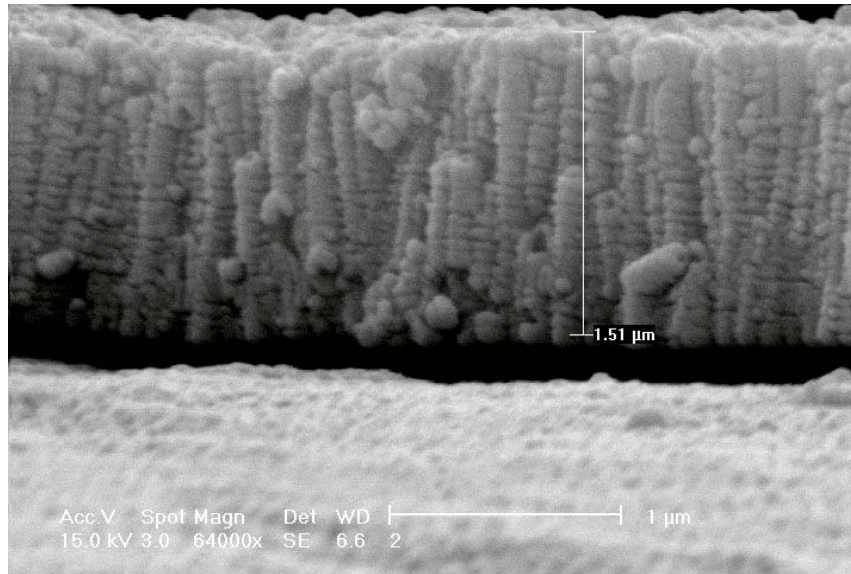
**Şekil 6.25.** Gliserol + 0.5 wt. %  $\text{NH}_4\text{F}$  içeren elektroliti ile hazırlanan (  $0 \rightarrow 20$  V,  $50 \text{ mV s}^{-1}$  artışlarla sbt.  $20^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 3 saat süre ile anodizasyon)  $\text{TiO}_2$  nanotüp matrisinin a), b) yüzey ve c) kesit SEM görüntüleri.

Bu çalışma sonucunda  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin boyunun HF elektroliti ile oluşturulana göre daha uzun oldukları (tüplerin boyu yaklaşık olarak  $1.2\mu\text{m}$ ) ve çaplarının da yaklaşık olarak  $50\text{nm}$  değerinde olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte % 40 gibi oldukça yüksek bir görünüm oranı elde edilmiştir.

Anodizasyon süresi 18 saat'e çıkarılması durumunda ise oluşturulan  $TiO_2$  nanotüplerin çapları değişmezken, boylarının yaklaşık olarak  $1,5\mu m$  değerinde olduğu gözlenmiştir. Buna göre, anodizasyon süresinin uzatılmasıyla tüplerin boylarının da arttığı (tüplerin boyundaki artış her ne kadar beklenen oranda olmasa da) sonucuna varılır.

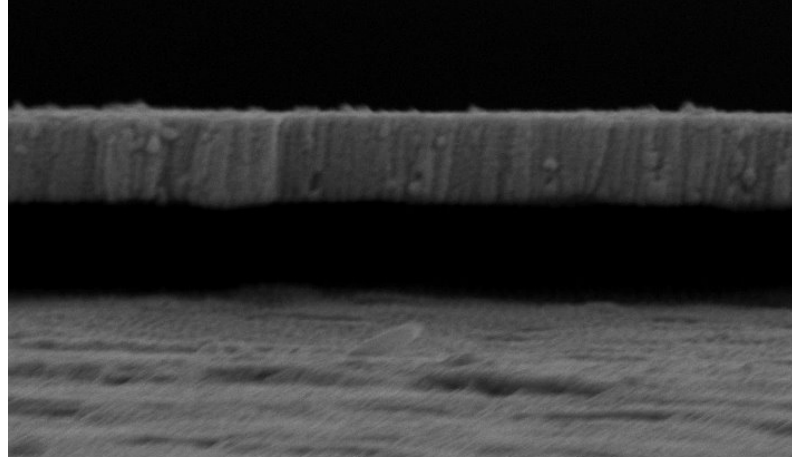


(a)



(b)

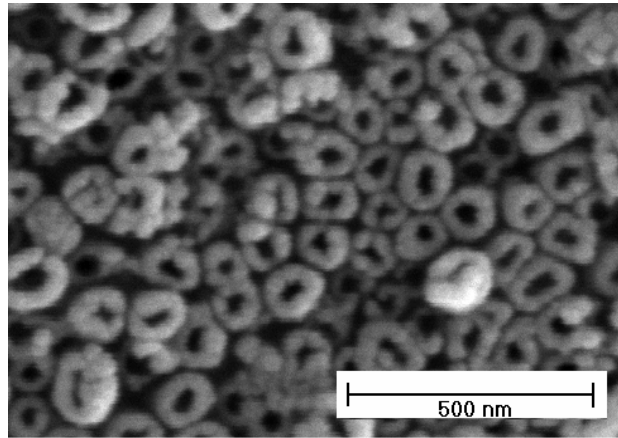




(c)

**Şekil 6.26.** Gliserol + 0.5 wt. %  $\text{NH}_4\text{F}$  içeren elektroliti ile hazırlanan (  $0 \rightarrow 20 \text{ V}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1}$  artışlarla 18 saat süre ile anodizasyon)  $\text{TiO}_2$  nanotüp matrisinin (a) yüzey, (b) kesit ve (c) kesit nanotüplerin yüzeyden tamamen ayrıldığı SEM görüntüleri.

Bunun yanı sıra anodizasyon prosesinde  $20^\circ\text{C}$  olarak alınan sıcaklığın  $30^\circ\text{C}$  çıkarılması durumunda daha önce bahsedildiği üzere nanotüplerin dış çapı değişmezken duvar kalınlığı artmaktadır (Şekil 6.27).



(a)



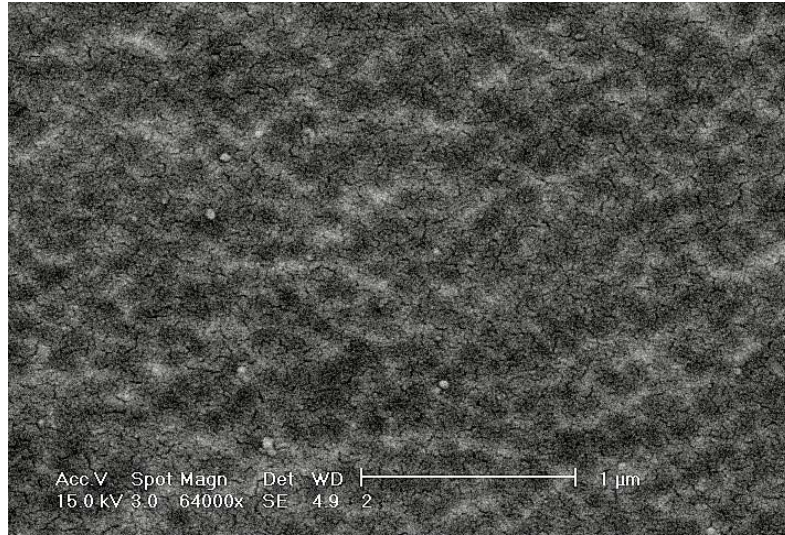
(b)

**Şekil 6.27.** Gliserol + 0.5 wt. %  $\text{NH}_4\text{F}$  içeren elektroliti ile hazırlanan ( $0 \rightarrow 20 \text{ V}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1}$  artışlarla sbt.  $30^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 18 saat süre ile anodizasyon)  $\text{TiO}_2$  nanotüp matrisinin (a) ve (b) farklı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri.

## 6.5.2 Etilen Glikol

Etilen glikolün ( $\eta \approx 16 \text{ cP}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) viskozitesi gliserole göre oldukça düşük olmakla birlikte, formamide ve N- metilformamide gibi son derece düzgün yüzeye sahip uzun nanotüplerin büyütülmesinde kullanılan elektrolitlere oranla yüksektir. Bununla birlikte etilen glikol kullanılarak gerçekleştirilen anodizasyon prosesinde onu diğerlerinden farklı kılan önemli iki farklı özelliği vardır. Bunlardan biri son derece hızlı nanotüp büyütme oranına sahip oluşudur ( $15 \mu\text{m/ dk.}$ ). Öyle ki etilen glikol ile gerçekleştirilen anodizasyon sonucu büyütülen maksimum nanotüp boyu literatürde belirtilen diğer nanotüp üretme yöntemlerinin neredeyse beş katıdır. Literatürde anodizasyon koşullarının yeterince kontrollü olması durumunda  $360 \mu\text{m}$  boyuna kadar son derece düzgün yapıda titanya nanotüplerin büyütülebildiği belirtilmektedir. Ayrıca, nanotüplerin büyümesi bu kadar hızlı olmasına rağmen nanotüp yapısında herhangi bir aşınmanın olmayışı bu elektroliti tercih edilmesinin bir diğer nedenidir. Bir diğer farklılık ise etilen glikol elektroliti ile hazırlanan nanotüpleri aşırı düzenli yapısı altıgen görünümünü andırır niteliktedir olup çok yüksek görünüm oranı sunmaktadır.

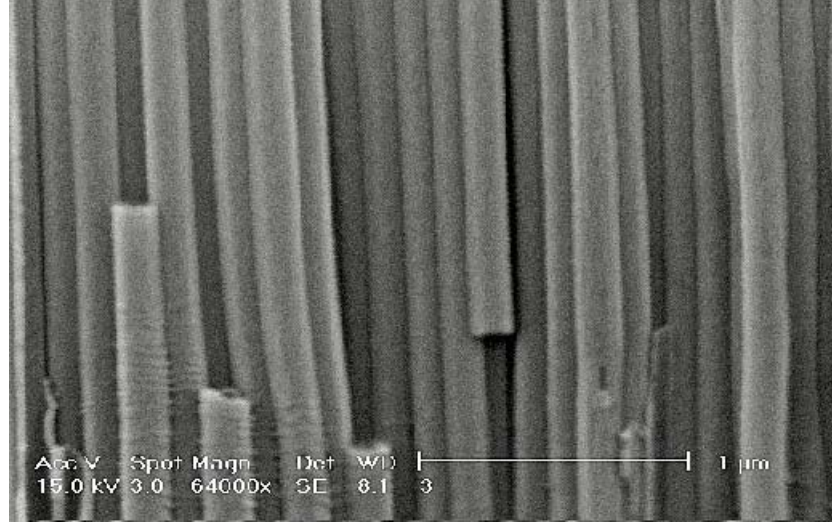
Bu bölümdeki çalışmalarda etilen glikol + 0.5 wt %  $\text{NH}_4\text{F}$  elektroliti ( $\text{pH} \approx 6$ ) hazırlanarak  $20^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 60V değerindeki sabit gerilimle titanyum örnekleri farklı sürelerle anodize edilmişlerdir. Daha öncede belirtildiği gibi viskozitesi yüksek elektrolitlerle gerçekleştirilen anodizasyon işlemi, sulu elektrolitlerden farklı olarak uzun süreli ve zahmetli bir süreçtir. Başlangıçta, tüp yapısındaki zamanla değişimi anlamak adına 1 saat süre ile anodize edilen örneklerde, yüzeyde oluşturulmaya çalışılan  $\text{TiO}_2$  tabakası anodizasyon sonrası yüzeyin azot ile temizlenmesi aşamasında kendiliğinden kalmış ve **Şekil 6.28**'de görüldüğü gibi tüplerin altında kalan titanyum yüzeyi açığa çıkmıştır. Buna göre, 1 saatlik anodizasyon tüp oluşumu için yeterli olmamakla birlikte, anodizasyonun devam etmesi halinde oluşacak bal peteğini andırır yapı, tüplerin dibinin titanyum yüzeyinde bıraktığı izden fark edilebilmektedir.



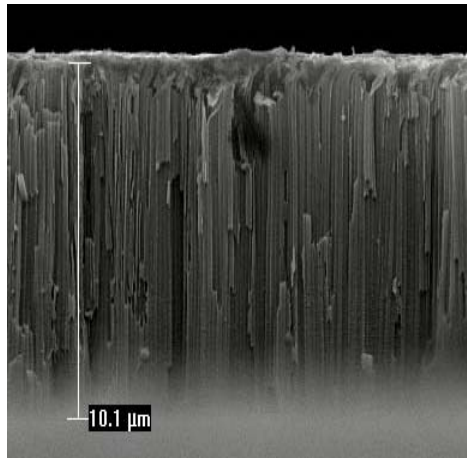
**Şekil 6.28.** Etilen glikol elektrolitinde 1 saat süre ile hazırlanan numunenin yüzeyinde büyütülen nanotüp tabakasının kalkması sonucu titanyum yüzeyinde tüp diplerinin bırakmış olduğu izlerin SEM görüntüsü.

Bir sonraki aşamada, 10 saat süre ile gerçekleştirilen anodizasyon sonucunda elde edilen nanotüplerin çap ve boyları yaklaşık olarak sırasıyla 70nm ve  $10\mu\text{m}$  değerinde olarak kaydedilmiştir. **Şekil 6.29.**'deki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, titanyum folyonun etilen glikol + 0.5wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  elektroliti anodizasyonu sonucu elde edilen  $\text{TiO}_2$  nanotüpler son derece muazzam tüp yapıya sahiptir. Bu prosedür sayesinde, daha önceki anodizasyon yöntemlerine oranla çok

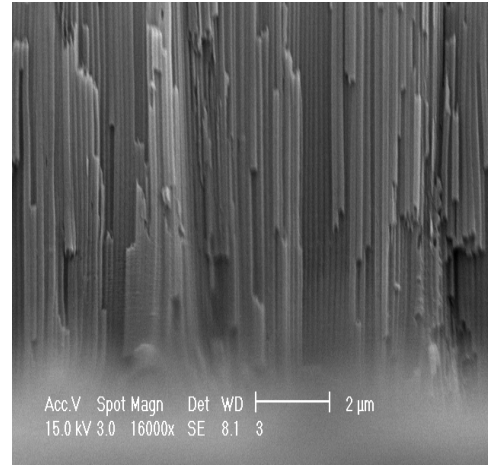
daha uzun bir TiO<sub>2</sub> nanotüp matrisinin elde dilmesinin yanı sıra, nanotüplerin duvarlarının yan yüzeyindeki dalgalanmalar da yok edilmiştir. Bununla birlikte, tüplerin titanyum yüzeyinde bıraktığı izden de anlaşılacağı üzere altıgen yapı oluşumu mevcuttur.



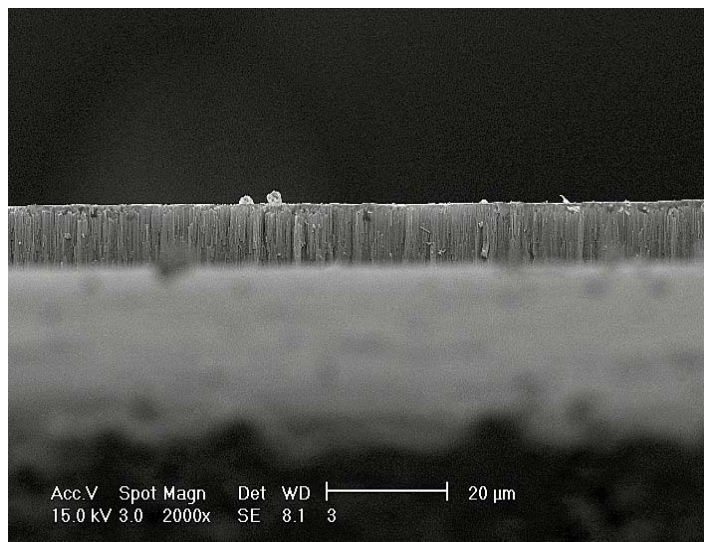
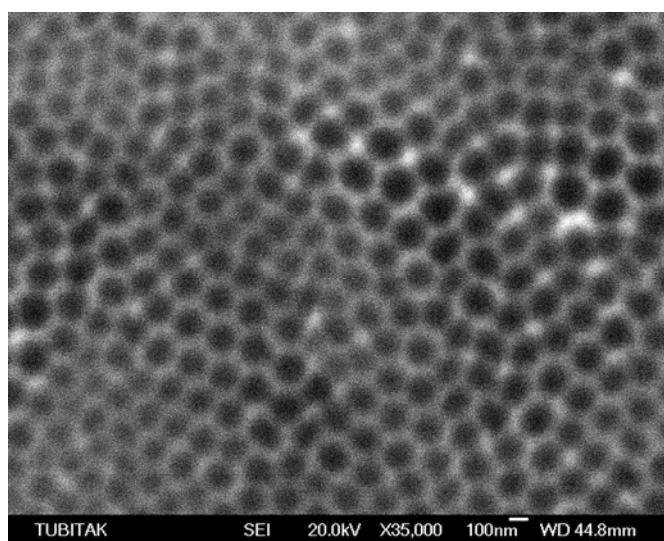
(a)

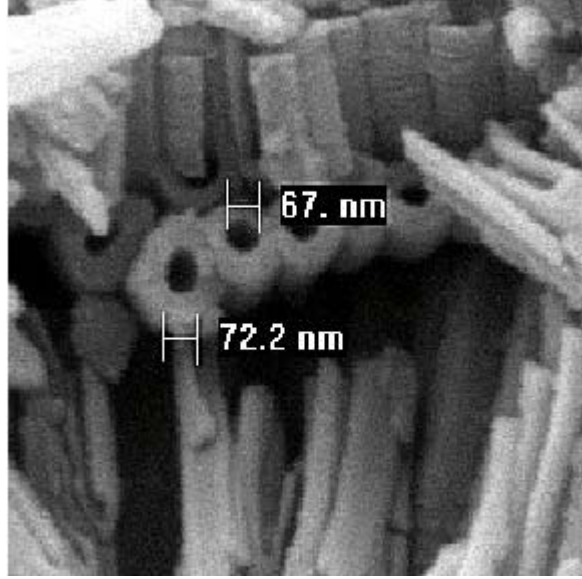


(b)



(c)

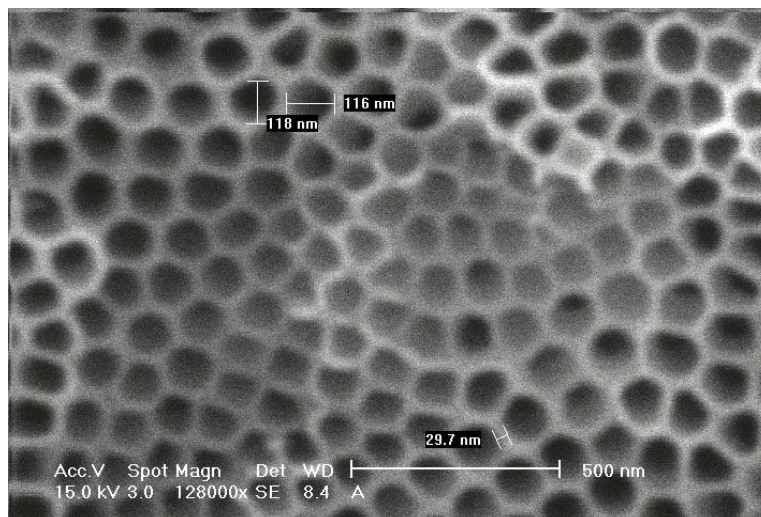
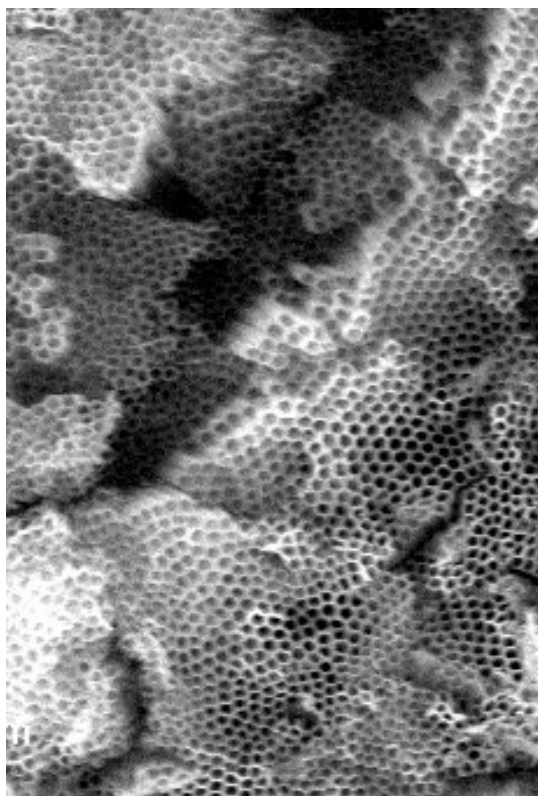
**(d)****(e)**

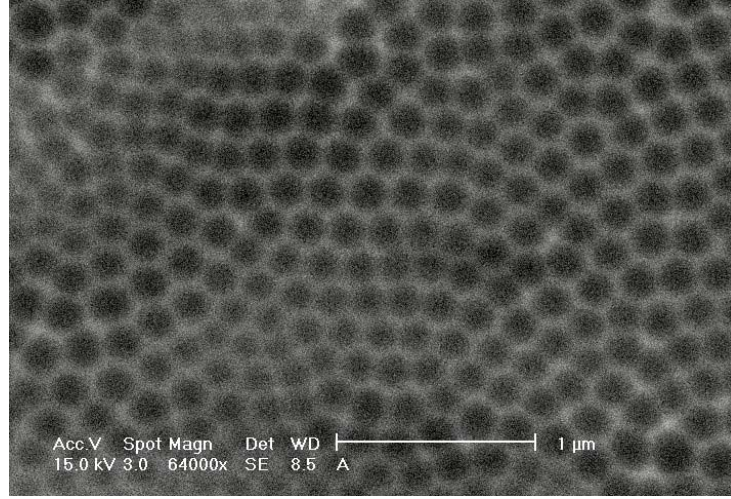


(f)

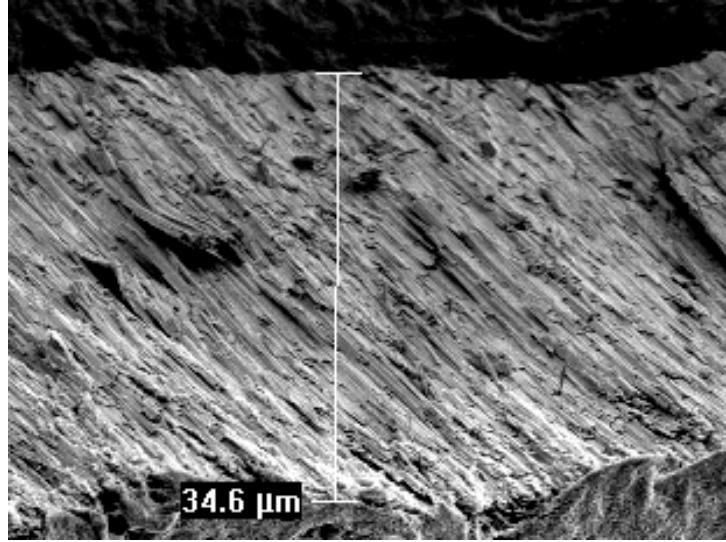
**Şekil 6.29.** Etilen glikol elektroliti ile hazırlanan numunenin (17 saat) (a), (b), (c), (d) kesit, (e) yüzey, (f) kesit incelenirken kırılan bir kısım tüpün çapının SEM görüntüsü.

Hidrojen gazının farklı tüp yapılarında algılanmasını incelemek ve bu prosedürde daha düzgün bir tüp yapısı oluşturmak amacıyla anodizasyon süresinin 17 saate çıkarılması durumunda ise tüp çaplarının 100 nm'den büyük, boylarının ise yaklaşık olarak 35  $\mu\text{m}$  civarında olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca **Şekilde 6.30**'deki yüzey SEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere, oluşturulan nanotüpler alüminyumda olduğu gibi bal peteği görünümü alırken, duvar kalınlıkları da iyice azalmıştır.

**(a)****(b)**



(c)



(d)

**Şekil 6.30.** Etilen Glikol içeren çözeltide 17 saat süre ile anodizasyon sonucu oluşan nanotüplerin (a), (b) farklı büyütmeyle yüzey, (c) tüplerin yüzeyden kaldırılması sonucu titanyum yüzeyinde tüplerin bıraktığı iz ve (d) kesit SEM görüntüleri.

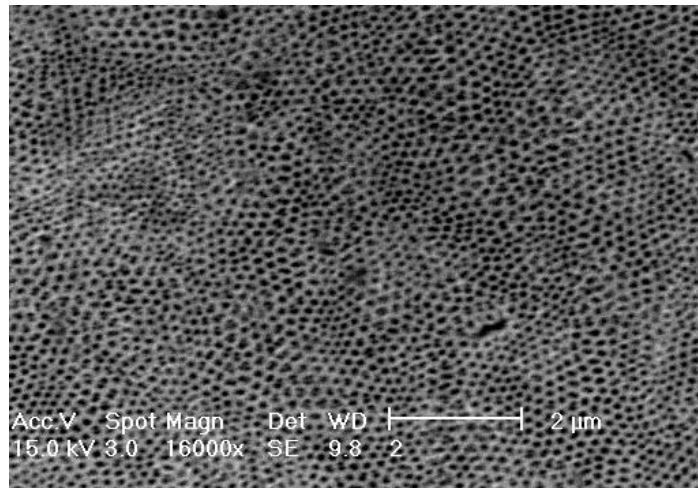
Etilen glikol ihtiva eden anodizasyon prosedüründe süre çok önemlidir. Çünkü uygun koşullar sağlanamadığı takdirde yüzeyde büyütülen nanotüp tabakası kendiliğinden yüzeyden ayrılarak çok hassas bir yapıda olduğundan hemen kırılabilmektedir.





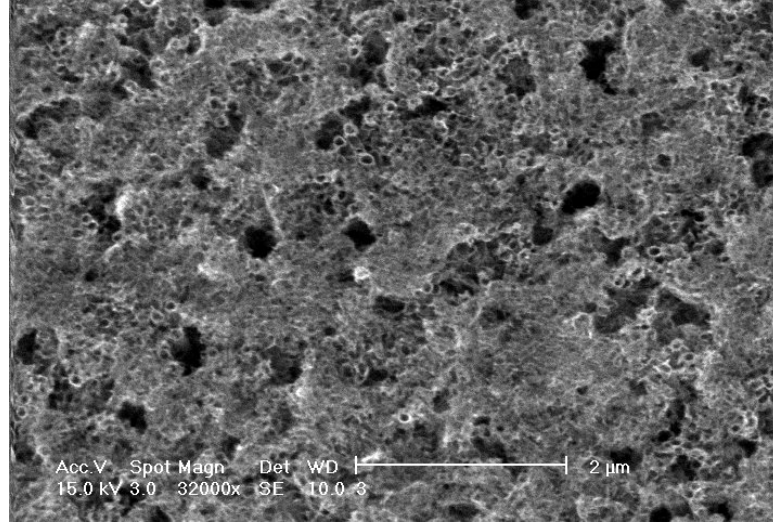
**Şekil 6.31.** Etilen Glikol içeren çözeltide 17 saat süre ile anodize edilen titanya nanotüpler ve yüzeyden kırılarak kalkan  $\text{TiO}_2$  nanotüp tabakası.

Yüzeyinden büyütülen nanotüp tabakası kalkmış geride sadece tüplerin bıraktığı izler olan kalmıştır. Titanyum örneklerini, bu izlerin etkisi doğrultusunda yönlendirmek için yine aynı elektrolitte bu kez açık devre geriliminden 60 V maksimum değerine kadar  $100 \text{ mVs}^{-1}$ 'lik artışlar uygulamak suretiyle 17 saat süre ile anodize edilmesi durumunda ise yine tüp oluşumunun mümkün olduğu hatta bu kez yüzeydeki girinti çıkıntısında giderildiği gözlemlenmiştir.



**Şekil 6.32.** Etilen Glikol içeren çözeltide 2. anodizasyon sonrası büyütülen nanotüplerin yüzey SEM görüntüsü.

Bunların yanı sıra, ortamın florür konsantrasyonu artırıldığında (0.3 wt.%  $\text{NH}_4\text{F}$ ) yine tüp oluşumunun gerçekleştiği fakat yüzeyde tüp uçlarının birleştiği sonucu ortaya çıkmaktadır.



**Şekil 6.33.** Etilen Glikol +0.3 wt.%  $\text{NH}_4\text{F}$  içeren çözeltide anodize edilen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin yüzey SEM görüntüsü.

### 6.5.3 Silisyum Tabanlı Titanyum İnce Filminin Anodizasyonu

Titanyum folyo ile  $\text{TiO}_2$  nanotüp matrisinin üretilmesinden sonra çalışmalara silisyum altlık üstüne kaplı titanyum ince filmin anodizasyonu ile devam edilmiştir. Titanyum ince filmin anodizasyonu üzerine yapılan literatür taraması göstermiştir ki; silisyum üzerine titanyum ince filminin kaplanma işlemi dc, rf magnetik sputter ve ion-beam sputter gibi yüksek basınçta ( $10^{-7}$  Tor) ve son derece kontrollü bir ortamda gerçekleştirilmektedir (bu alanda çok sınırlı sayı da çalışma var) [109-112]. Literatürde bahsedilen sputter sistemlerine sahip olunmadığından ısıl buharlaştırma yöntemiyle titanyum ince film kaplanmaya çalışılmıştır.

Kaplama işleminde altlık olarak (100) yönelimli ve  $65\mu\text{m}$  oksit kalınlığına sahip n-tip silisyum kristali kullanılmaktadır. Silisyum yüzeyinin temizliği iyi bir kaplama yapılabilmesi için son derece önemlidir. Bu yüzden silisyum kristalleri sırasıyla aseton ve metanol içinde birkaç dakika süreyle ultrasonik banyoda

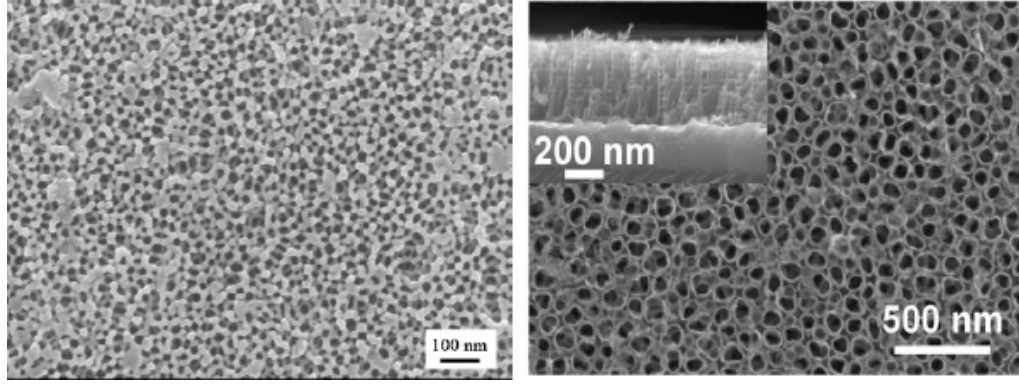
temizleme işlemine tabi tutulmuş ardından saf su ile yıkanıp azot gazı ile kurutulularak kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.

Buharlaştırma yöntemiyle kaplama yapmak için Tungsten pota kullanılmış ve pota ile arasında yaklaşık 14cm'lik mesafe bulunan bir düzeneğe silisyum kristalleri yerleştirilmiştir.  $10^{-6}$ mbar vakumda gerçekleştirilen kaplama işleminde potaya daha önceden konulmuş olan 99,99% saflıktaki titanyum parçaları potaya akım uygulanması sonucunda buharlaşarak silisyum yüzeyine kaplanır.

Titanyumun erime noktası oldukça yüksek oluşu buharlaştırma ile kaplanabilmesi için çokça itina ve özen gerektirmektedir. Bu doğrultuda, bir yandan akım yavaşça artırılıp potanın kırılması engellenmeye çalışılırken bir yandan da potadaki titanyum parçacıkları eriyik hale getirilerek buharlaştırma işlemi gerçekleştirilir.

Başlangıçta, yapılan çalışmalarda Tungsten pota defalarca kırılmış ve potadaki titanyumun tamamı eritilemediğinden Silisyum yüzeyine kaplanan titanyum kalınlığının 50-100nm arasında değiştiği görülmüştür. Bununla birlikte, spiral pota ile tekrarlanan çalışmalarda sonuç değişmemiştir. Neticede, aynı anda 2 ayrı Tungsten potaya yerleştirilen titanyum parçacıklarının ardı ardına ısı buharlaştırılmaya tabi tutulmasıyla titanyum kalınlığı az da olsa arttırılmıştır (maksimum 200nm).

Yapılan literatür araştırmasında görülmüştür ki, düzgün bir tüp yapısının oluşturulması için Ti/SiO<sub>2</sub> yapısındaki titanyum kalınlığının 500nm - 1µm olması gerekmektedir [109,111,112]. Kourosch Kalantar-Zadeh ve ekibi 100nm kalınlığındaki titanyum ince filmi ile çalışmış fakat makalede nanotüplerin kesit görüntülerine rastlanmadığından sonuçlar pek de inandırıcı gelmemiştir. Ayrıca **Şekil 6.34.**' deki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi 500nm kalınlık titanyumun anodizasyonu sonucu oluşan nanotüp yapısı son derece düzenlidir.

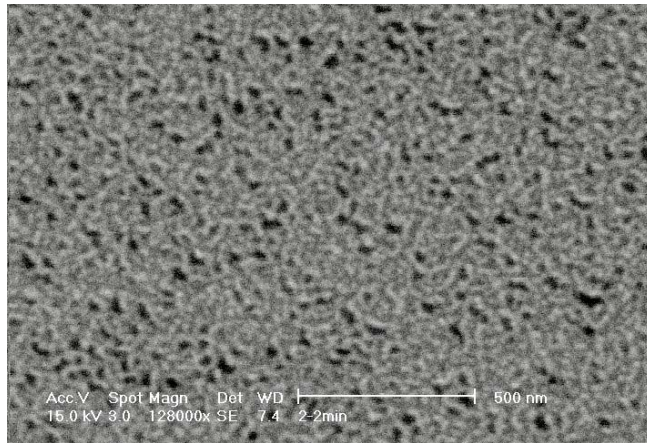


(a)

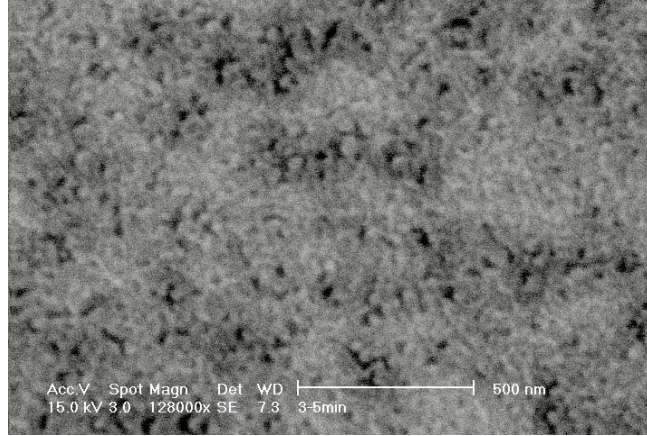
(b)

**Şekil 6.34.** (a) 100nm [110], (b) 500nm [112] kalınlığındaki titanyum ince filmin anodizasyonu sonucu oluşan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin SEM görüntüsü.

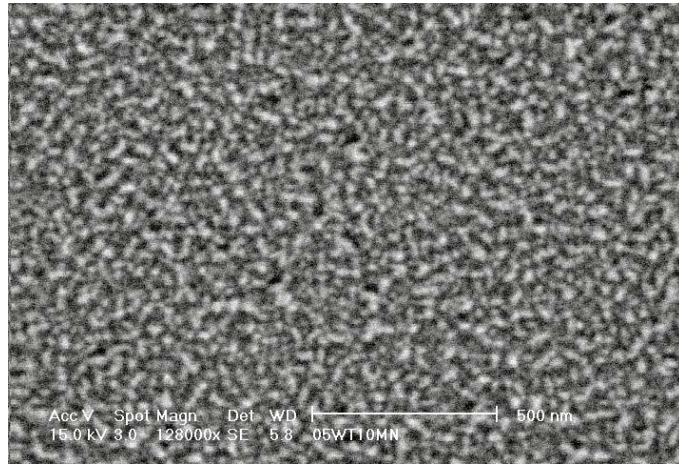
Bu bilgilerin ışığında  $\text{Ti/SiO}_2$  (200nm kalınlığında titanyum ince film) örnekler,  $3^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki 0.5wt % HF içeren elektrolitte, 3V sabit gerilimle 2, 5 ve 10 dakika gibi farklı sürelerle anodize edilmiştir. Anodizasyon süresince akım 20 mA gibi bir değerden birkaç saniye içerisinde 4 mA'e düşmüş ardından 1-2mA arasında salınım gözlenmiştir. Akımdaki değişim anodizasyon prosedürünün yolunda gittiğinin bir göstergesidir. Ancak **Şekil 6.35.**'deki SEM görüntüsünden de anlaşılacağı üzere titanyum ince filmde sadece poroz bir yapı mevcuttur.



(a)



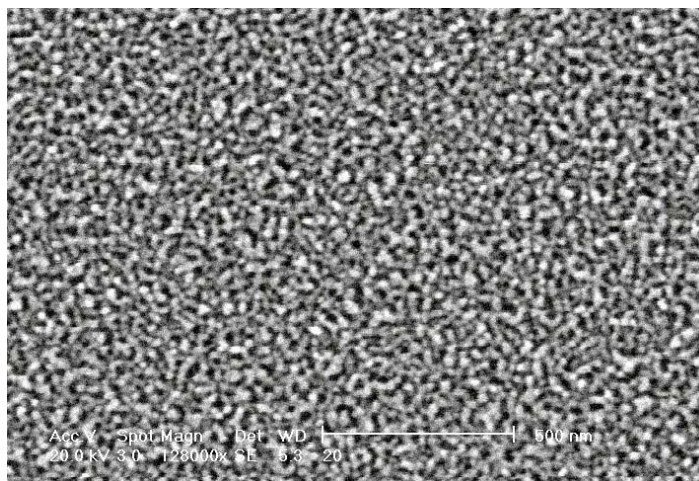
(b)



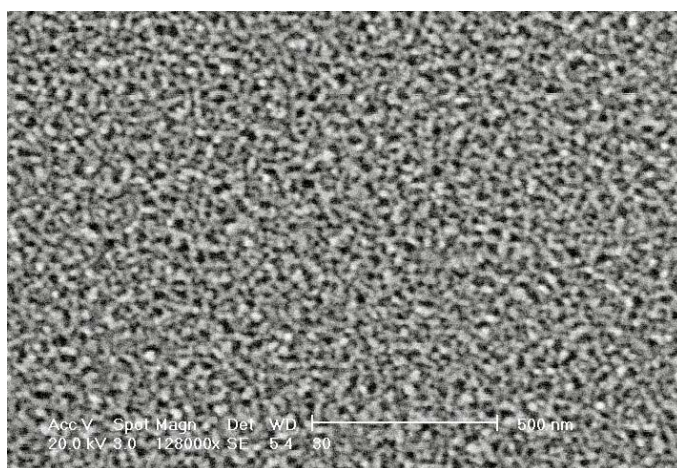
(c)

**Şekil 6.35.** 0.5wt % HF elektrolitinde (a) 2dk., (b) 5dk. ve (c) 10dk. sürelerle anodize edilen Ti/SiO<sub>2</sub> yapıdaki titanyum ince filminin yüzey SEM görüntüleri.

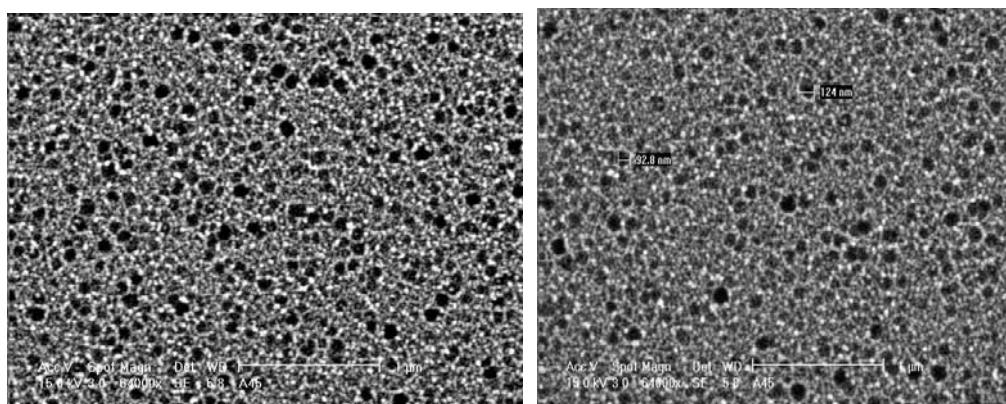
Bir diğer ince film çalışmasında ise 2°C sabit sıcaklıkta 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.15 wt.% HF elektroliti ile, açık devre geriliminden (OCP) 5V'a kadar 100mVs<sup>-1</sup>'luk potansiyel artışları uygulanmış, hemen ardından 5V değerinde farklı sürelerle sabit kalınarak anodizasyon tamamlanmıştır. Ayrıca maksimum gerilimin değeri 10V olacak şekilde farklı uygulamalarla çalışmalar tekrarlanmıştır. Bu proses sonucu elde edilen örneklerin SEM görüntüleri **Şekil 6.36.**' deki gibidir.



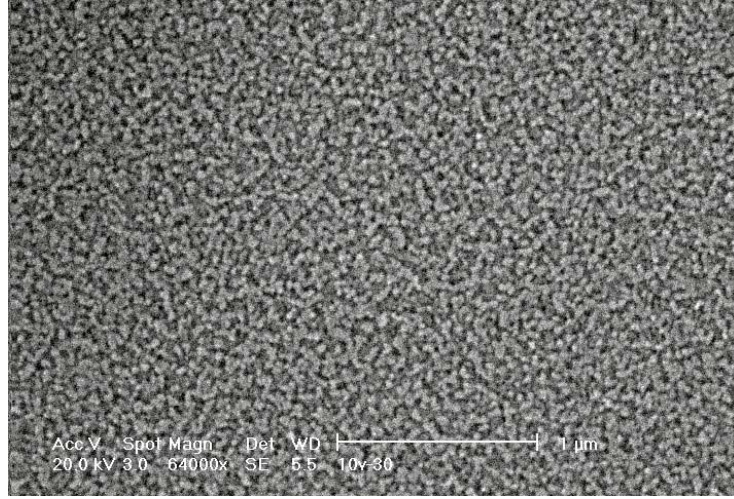
(a)



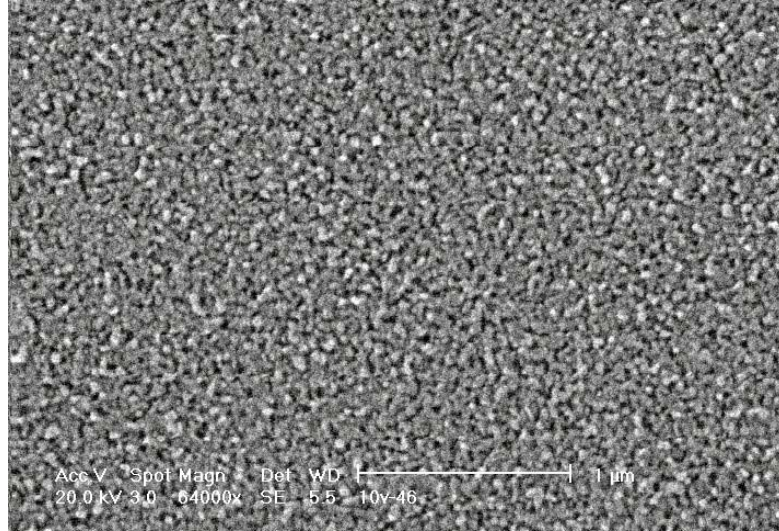
(b)



(c)



(d)

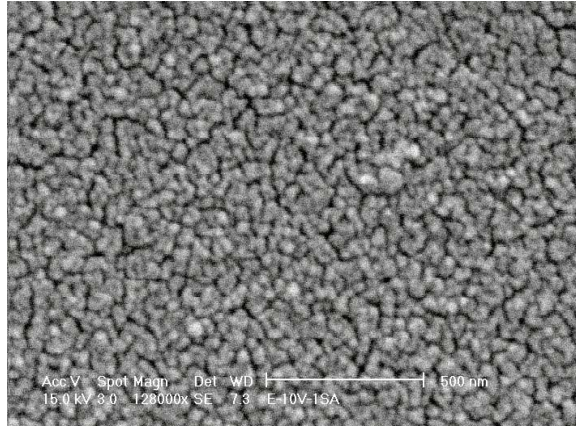


(e)

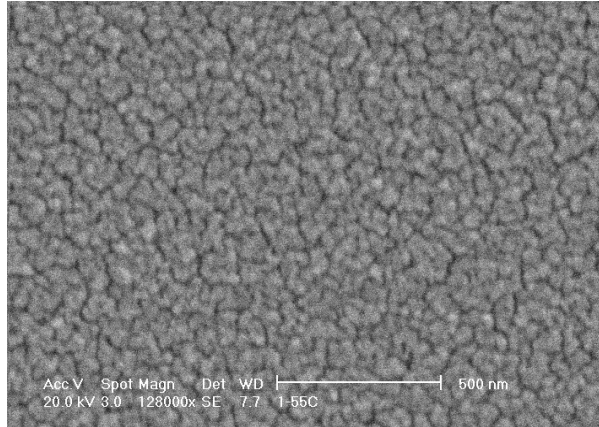
**Şekil 6.36.** 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.15 wt.% HF 0.5wt % HF elektrolitinde 5V maksimum değerinde (a) 20dk., (b) 30dk., (c) 45dk. sürelerle ve 10V maksimum değerinde (d) 30dk., (e) 46dk. sürelerle anodize edilen Ti/SiO<sub>2</sub> yapıdaki titanyum ince filminin yüzey SEM görüntüleri.

Şekil 6.36.'deki SEM görüntüleri doğrultusunda, TiO<sub>2</sub> nanotüp oluşumunun bu elektrolitle mümkün olabileceği söylenebilir. Maksimum 5V sabit değerinde 45 dk. süre ile tamamlanan anodizasyon tüp oluşumu için uzun bir süredir çünkü por çapları gittikçe büyümüş ve geliş güzel bir gözenekleşme söz konusu olmuştur.

Bir diğer ince film uygulamasında ise asidik elektrolit yerine viskozitesi yüksek olan gliserol ve etilen glikol elektrolitleri tercih edilmiştir. Etilen glikol + 0.5wt %  $\text{NH}_4\text{F}$  ve gliserol + 0.5wt %  $\text{NH}_4\text{F}$  içerikli elektrolitler,  $2^\circ\text{C}$  sıcaklıkta,  $\text{OCP} \rightarrow 10\text{V}$  ( $100\text{mVs}^{-1}$ ) gerilimde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu **Şekil 6.37.**'deki SEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi çekirdekli bir yapı oluşmuştur.



(a)



(b)

**Şekil 6.37.** Titanyum ince filminin (a) Etilen glikol içerikli elektrolit ile 1 saat (b) Gliserol içerikli elektrolit ile 55 dk. süresince anodizasyonunun SEM görüntüleri.

Sonuç olarak,  $\text{Ti/SiO}_2$  yapıdaki titanyum ince filmin anodizasyonu ile elde edilen yapılar titanyum folyo çalışmasında olduğu gibi mükemmel bir nanotüp dizini halinde olamasa da  $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.15\text{ wt.}\% \text{ HF}$  elektroliti ile yapılan çalışmaların



ümit vaat edici olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, titanyum ince filminin anodizasyonu için uygulanan bu yöntemler, daha önce belirtilen diğer kaplama yöntemleri ile kaplanmış ve kalınlıkları 500 nm büyük olan titanyum ince filmleri için geçerlidir. Ayrıca hidrojen gazının algılanması için  $TiO_2$  yapısının poroz olması da yeterlidir. Bir başka deyişle nanotüp yapısında hidrojen gazının algılanması tüp duvarları tarafından olduğu gibi poroz bir yapı oluşturulması halinde yüzey alanı artırılmış olunacağında bu da gaz algılanmasında önemli ölçüde yardımcı olacaktır.

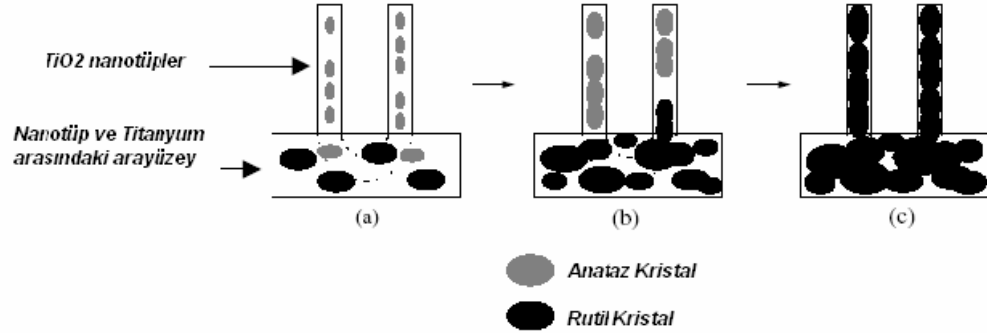
## 6.6 $TiO_2$ Nanotüplerin Hidrojen Sensörü Haline Getirilmesi

Titanyum folyonun değişik elektrolitlerde anodizasyonu sonucu farklı çap ve boylara sahip, son derece düzenli bir yapıdaki  $TiO_2$  nanotüplerin elde edilmesinin ardından asıl amaç olan  $TiO_2$  nanotüplerin hidrojen gazının algılanması incelemek için üretilen nanotüplerin gazı algılayabilir cihaz haline getirilmesi şeklinde çalışmalara devam edilmiştir.

### 6.6.1 $TiO_2$ Nanotüplerin Tavlanması

Anodizasyon sonucu amorf yapıda olan titanya nanotüplerin gaz algılayabilir hale gelmesi için öncelikle itinalı bir tavlama prosesinden geçmesi gerekmektedir. Bu aşamada, amorf yapıda olan  $TiO_2$  nanotüpler kuartz fırında  $500^\circ C$  sıcaklıkta yüksek saflıktaki oksijen ortamında 6 saat süre ile tavlansmıştır. Bu sayede, hem  $TiO_2$  nanotüplerin hidrojen gazını algılanması için gerekli olan kristal yapı elde edilmiş hem de oluşturulan oksit kalınlığı artırılmıştır ( tavlama öncesi nanotüplerin direnci  $k\Omega$  mertebesindeyken tavlama sonrası  $M\Omega$  veya  $G\Omega$  şeklinde değiştiği gözlenmiştir ). Burada tavlama sıcaklığı ve süresi son derece önemlidir. Çünkü tavlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak  $TiO_2$  nanotüplerin kristal fazı değişmekte bu da hidrojen gazının algılanmasını etkilemektedir. Örneğin foto katalitik uygulamalarda yine anodizasyon ile oluşturulan  $TiO_2$  nanotüplerin rutil

fazda olması gerekirken hidrojen gazının algılanmasını için nanotüplerin anataz fazda olması istenilmektedir.



**Şekil 6.40.** Titanyum oksit nanotüplerin kristallenme şeması: **(a)** 280°C sıcaklıkta anataz kristal çekirdekleri, **(b)** 480°C'den büyük sıcaklıkta rutil kristal çekirdeklerinin oluşumu, **(c)** 620°C'den büyük sıcaklıklarda nanotüp duvarlarında rutil kristallenme [113].

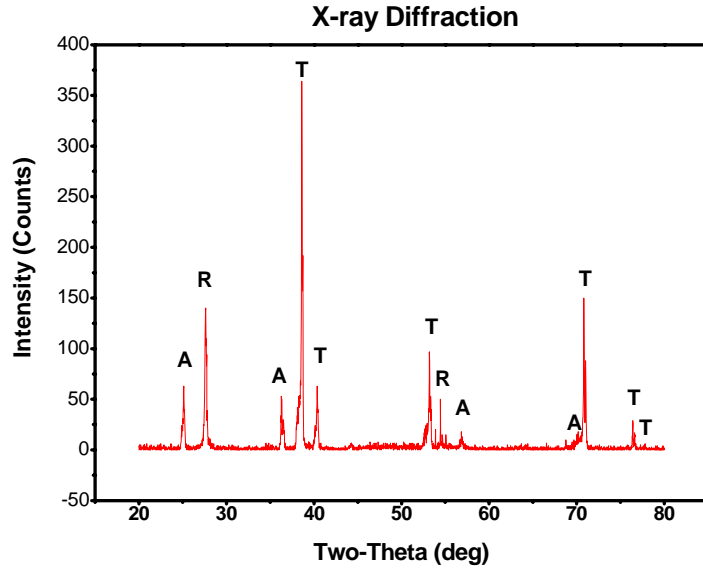
**Şekil 6.40'**de gösterilen titanyum dioksit nanotüplerin kristallenme şeması şu şekilde açıklanabilir: 280°C sıcaklıkta tavlanan titanyum oksit yapısında henüz kararsız bir faz olan anataz çekirdeklenmesi mevcuttur. Sıcaklığın 500°C - 600°C olduğu durumda ise nanotüp duvarlarındaki anataz kristallerinin ara yüzeye yakın olanları artık rutil faza geçmeye başlar. Bununla birlikte, 620°C'den büyük sıcaklıklarda nanotüp duvarları da dâhil tüm yapı rutil kristali olacak, hatta nanotüp yapısı bozularak çökme ve kırılmalar gerçekleşecektir [113]. Öyle ki nanotüpler kırılıp çöktükten sonra artık kristallenme ve oksit büyümesi adeta sıradan bir titanyum folyonun oksitlenmesi gibi davranacaktır. Daha öncede üzerinde durulduğu gibi nanoyapılı TiO<sub>2</sub>'nin kristal yapısı yâda özellikleri sentezlenme metoduna bağlıdır. Diğer bir deyişle, başka bir şekilde büyütülen titanya için bu sıcaklık değerleri geçerli olmayabilir.

Esasında kristallenme, kararsız haldeki iki anataz çekirdeğinin etkileşimi sonucu daha büyük yapıdaki rutil kristalini oluşturması veya iki büyük rutil çekirdeğinin birleşmesi ile mümkündür. Bununla birlikte rutil kristalinin çapının oldukça büyük oluşu ( $\approx 240nm$ ), tüp iç duvarlarında büyümesini zorlaştırıp

nanotüplerin dibinde veya metal ile etkileşimle olan yerlerde oluşmasına olanak sağlamaktadır. Bu ise hidrojen gazının algılanması için zaten istenilen bir durumdur.

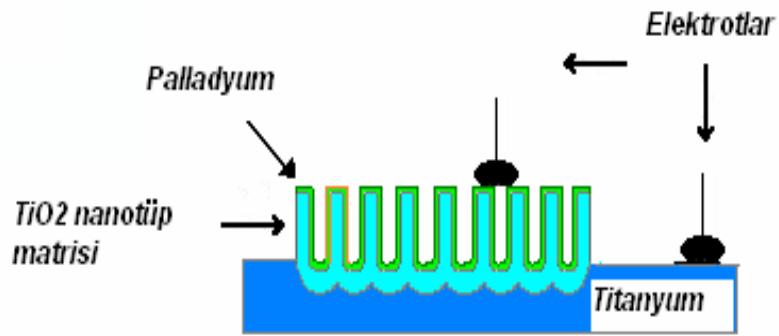
Bu alanda yürütülen daha önceki çalışmalarda titanyanın anataz polimorfunun hidrojen ve karbon monoksit gibi gazlara yüksek hassasiyet gösterdiği bildirilmiştir [76.79.90]. Burada  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin faz geçişlerinden bahsetmekteki asıl amaç şudur: Hidrojen gazının algılanması, oluşturulan nanotüplerin yüzeyinde ve duvarlarda olmaktadır. Başka bir deyişle tüp duvarlarının anataz fazda olması gerekir. Çünkü anataz kristalinin küçük çekirdek yapısı ( $< 38\text{nm}$ ) ve  $c/a$  oranının rutil kristaline göre yaklaşık olarak dört kat fazla oluşu hidrojen atomları çekirdekler arası bölgeye rahatlıkla difüze olmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, nanotüpler ile titanyum arasında bulunan ara yüzey de rutil fazda olmalıdır ki izolatör görevi görüp nanotüpleri iletken olan titanyumdan ayırabilsin.

Yapılan çalışmalarda sonucunda, 6 saat süre ile  $500^\circ\text{C}$ 'de tavlanan örneklerin kristal yapısı XRD'de incelendiğinde anataz ve rutil fazlarının mevcut olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.41).

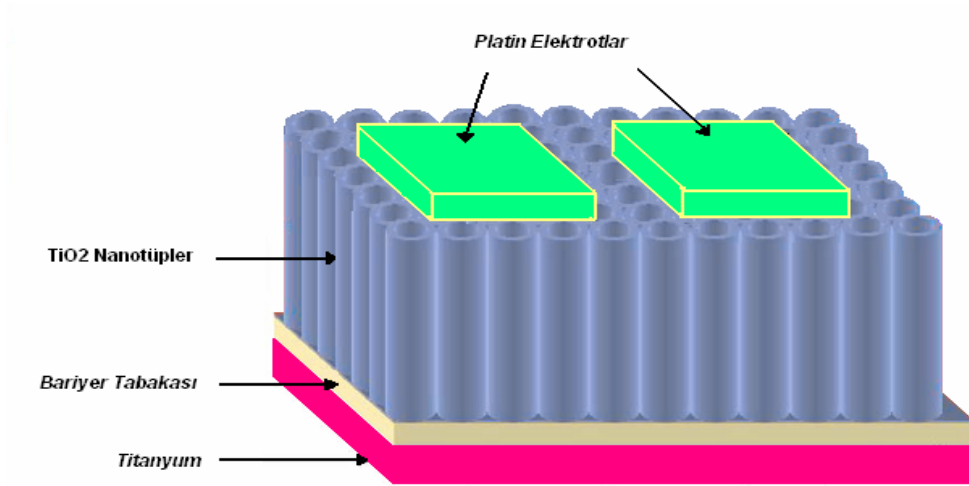


Şekil 6.41.  $500^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süre ile oksijen ortamında tavlanan  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin XRD görüntüsü.

Tavlama işleminin ardından,  $\text{TiO}_2$  nanotüpleri hidrojen sensörü haline getirmek için iki aynı prosedür izlenmiştir. Birincisinde, örnekler ısı buharlaştırma yöntemiyle hidrojene karşı büyük hassasiyeti olan palladyum ile kaplanmıştır. Gaz algılama ölçümlerinin yapılması için gerekli olan elektriksel kontaklardan biri yüzeyden gümüş pasta yardımıyla diğeri ise titanyum folyodan (titanyumun anodize edilmemiş kısmı) alınmıştır (Şekil 6.42).



Şekil 6.42.  $\text{TiO}_2$  nanotüp hidrojen sensörünün şematik görüntüsü (1. prosedür).



Şekil 6.43.  $\text{TiO}_2$  nanotüp hidrojen sensörünün şematik görüntüsü (2. prosedür).

İkinci prosürde, baskı kontak yöntemi tercih edilmiş ve bu amaçla Şekil 6.43.'de şematik olarak gösterildiği gibi nanotüplerin yüzeyine 2 adet platin (1 x 1 x

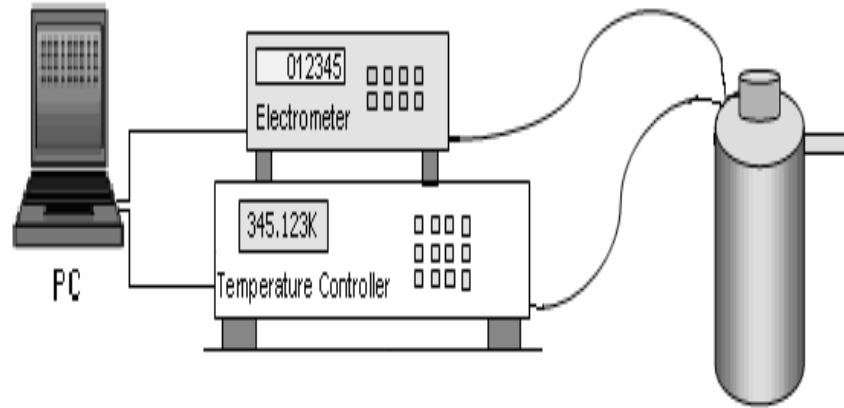
0.1 mm) elektrot ile baskı kontak yapılmıştır. Bu yöntemle, bir önceki prosedürde gerçekleşmesi muhtemel olan, gümüş pasta ile alınan elektriksel kontakın, tüplerin içine difüzyonu ve devamında gelen sensör kirliliği engellenmesi planlanmıştır.

Ardından, gaz algılanması için hazır hale getirilen örnekler, **Şekil 6.44**'de belirtilen deney düzeneğinde mevcut olan alüminyum hücreye yerleştirilerek farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda elektriksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Burada Dc ölçümler için Keithley marka 6517A Elecmeter/High Resistance Meter model elektrometre kullanılmıştır. Sıcaklık ölçüm ve kontrolü için Lakeshore marka 340 Temperature Controler modeli kullanılırken daha önceden ELPAŞ firmasında yaptırılan alüminyumdan yapılmış ölçüm hücresi içerisinde hidrojen gazı ölçümleri yapılmıştır (**Şekil 6.44**). Pt-100 sıcaklık sensörünün bulunduğu ölçüm hücresinde numuneyi ısıtmak için seramik dirençler tercih edilmiştir. Bununla birlikte, hücreye kontrollü bir şekilde gaz gönderme olanağı sağlayan MKS marka 647C Multi Gas Controler model kütle kontrol edici kullanılmıştır.

950 nm boy ve 90 nm çap değerlerine sahip titanya nanotüp dizinleri ile gerçekleştirilen hidrojen gazı algılanma çalışmaları şu şekildedir: Öncelikte içerisine örneklerin yerleştirildiği hücre, 200<sup>0</sup>C'ye kadar ısıtılıp soğutularak vakuma alındı. Bu sayede gaz ölçümü öncesi sistem son kez ortamda olması muhtemel kirlilik ve gaz ölçümünü negatif etkileyecek etkenlerden arındırılmaya çalışıldı.

Ardından, gaz algılayacak titanya nanotüplerin çalışma aralığını belirlemek amacıyla,  $\pm 1V$  aralığında (50mV'luk artış uygulanarak) ve 200 sccm azot akışı ortamında (oda sıcaklığında) I-V karakteristiğini incelendi. Bunun sonucunda gaz algılama çalışmaları için sabit +1V değerinin uygun olduğuna karar verildi.

Hidrojen gazı ölçümleri içinse 23-200<sup>0</sup>C (ısıtma hızı 0.5<sup>0</sup>C/ dk.) sıcaklık aralığında 1V sabit gerilim uygulanması halinde farklı konsantrasyonlarda hidrojen gazı için akım değerindeki değişimler kaydedildi.

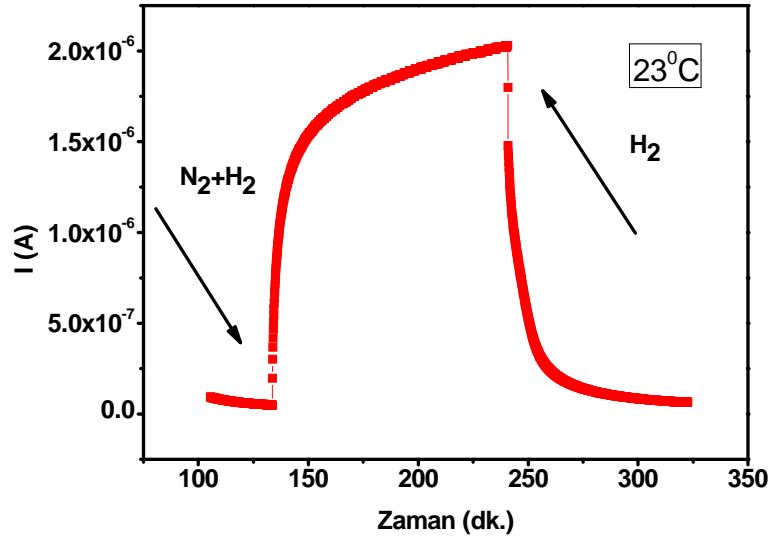


Şekil 6.44. Ölçüm düzeneği.

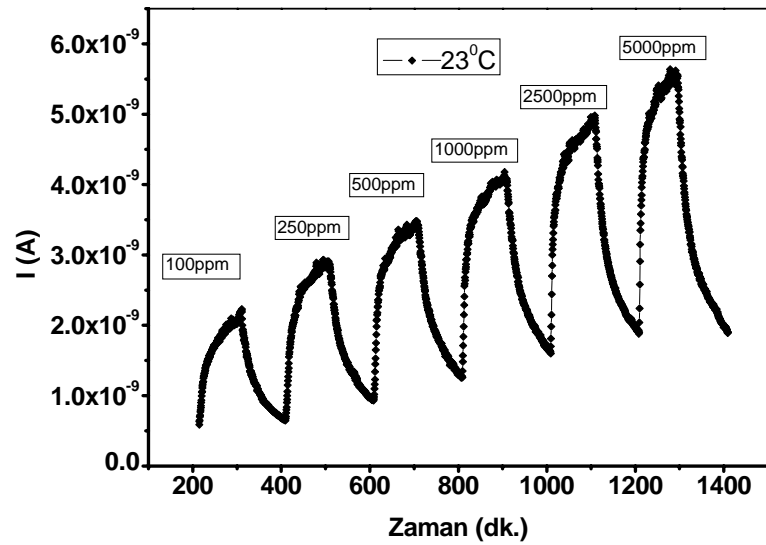
## 7. DENEYSEL BULGULAR

Üretilen  $\text{TiO}_2$  nanotüplerin hidrojen gazına, duyarlılığını anlamak için hazırlanan örneklerden buharlaştırma yöntemiyle yüzeye palladyum kaplanmasına dayanan prosedürde ne yazık ki kayda değer bir değişime rastlanmamıştır. Bu sonucun, nanotüplerin yüzeyinden elektriksel kontak alırken kullanılan gümüş pastanın nanotüplerin dibine kadar indiği ve bariyer tabakasının etkisini yitirerek elektriksel iletimi engellemiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

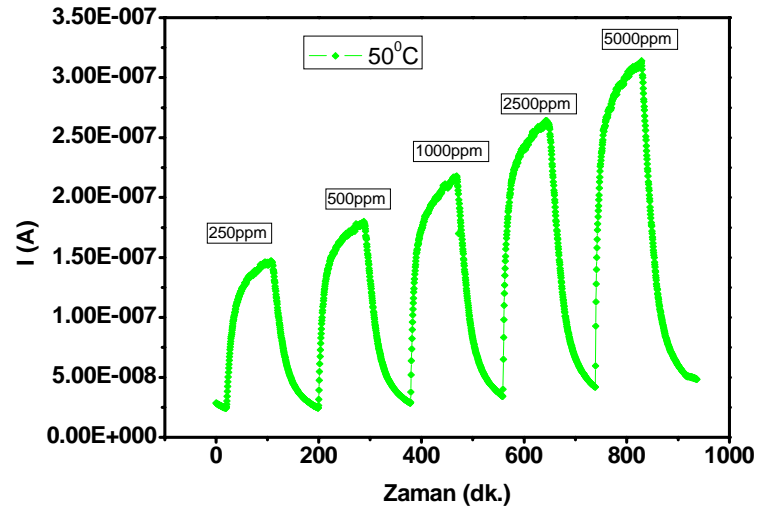
İkinci prosedürde, baskı kontak ile elektrot alınmasına dayanan çalışmada farklı sıcaklık değerleri için hidrojen konsantrasyonunun değiştirilmesi durumunda (I-t) grafikleri aşağıdaki gibi elde edilmiştir. Burada her bir sıcaklık değeri için sırasıyla 100, 250, 500, 1000, 2500 ve 5000 ppm konsantrasyonlarda hidrojen ortama gönderilmiştir. Ayrıca sistemi temizlemek amacıyla her defasında ortama 200ccm değerinde azot gazı gönderilmiştir.



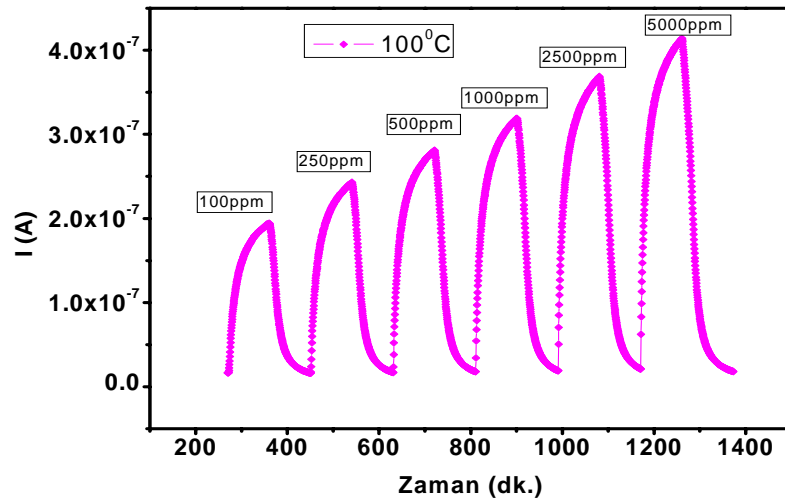
Şekil 7.1.  $23^\circ C$  sıcaklıkta ortama gönderilen 1000ppm  $H_2$  için akımda oluşan yaklaşık 40 katlık değişim.



Şekil 7.2.  $23^\circ C$  sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim.

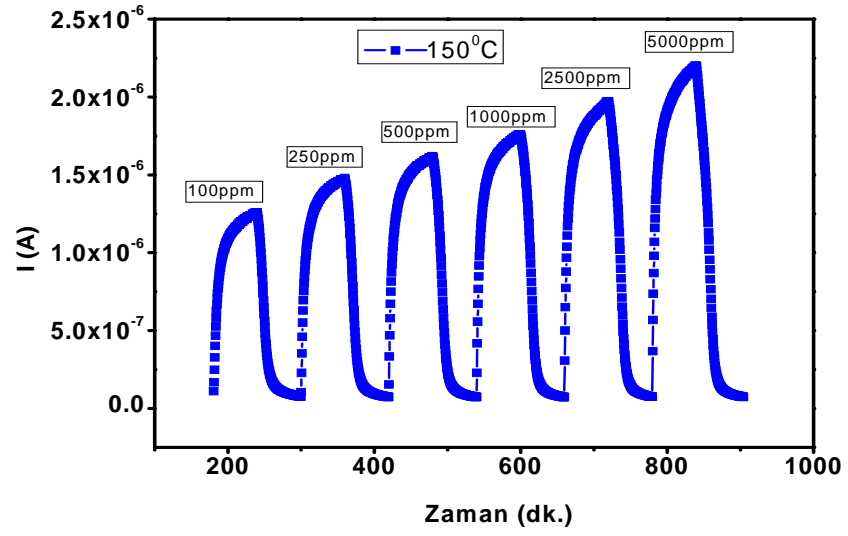


Şekil 7.3.  $50^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim.

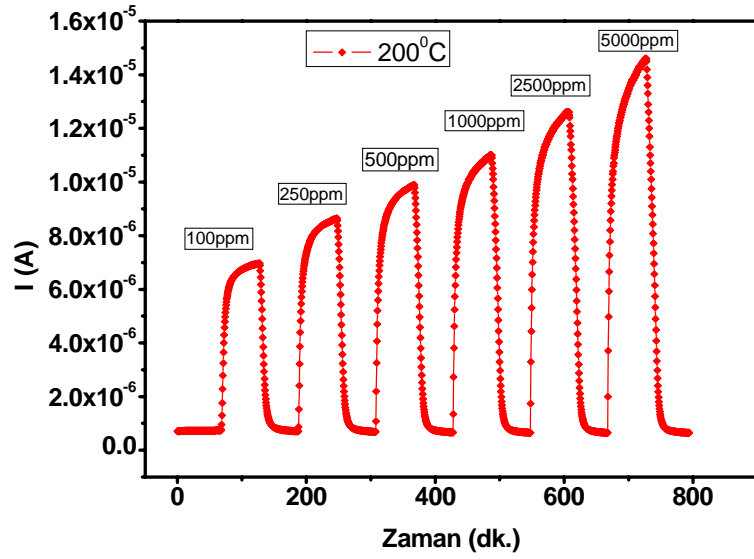


Şekil 7.4.  $100^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim.





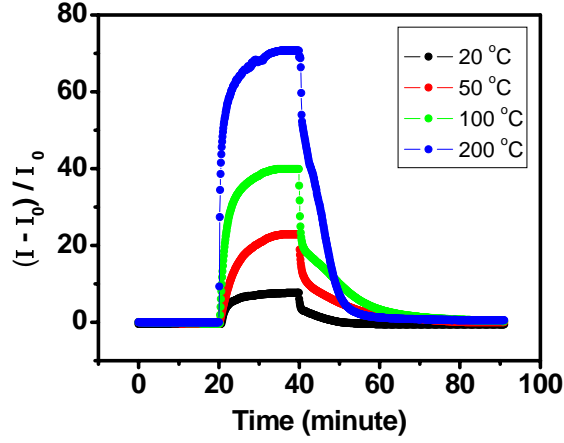
Şekil 7.5.  $150^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim.



Şekil 7.6.  $200^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ortama gönderilen farklı konsantrasyonlardaki hidrojen gazı için titanya nanotüplerin elektriksel akımında zamanla oluşan değişim.

Burada  $I_0$ , taban akımı (algılanacak gaz ortama henüz gönderilmeden önce),  $I$  ise ortamda algılanacak olan gazın varlığındaki ölçülen akım değeri olacak şekilde

oluşturulan sensörün hidrojen gazına duyarlılığı;  $(I - I_0)/I_0$  şeklinde verilmektedir. Buna göre titanya nanotüplerin 1000ppm'lik H<sub>2</sub> gazına göstermiş olduğu duyarlılık sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır.



**Şekil 7.7.**Sıcaklık değişimine bağlı olarak titanya nanotüplerin 1000 ppm'lik hidrojen gazına göstermiş oldukları hassasiyet.

Elde edilen bulgular neticesinde titanya nanotüplerin artan sıcaklıkla duyarlılığının arttığı söylenebilir. Yukarıdaki şekillerde gösterildiği üzere sıcaklık artışıyla birlikte akımında da yaklaşık 30 katlık bir değişim olmuştur. Bununla birlikte titanya nanotüplerin uzun süre azot ortamında temizlenmesi durumunda oda sıcaklığında 40 katlık artış gözlemlenmesi mümkün olmuştur. Esasında anodizasyon ile oluşturulan titanya nanotüplerin hidrojen gazı ölçümü oldukça yüksek sıcaklıklarda incelenmektedir. Bu yüzden oda sıcaklığında gerçekleştirilen ölçümlerde böylesi güzel bir algılama gayet iyi bir sensör imalinin işaretidir.

Oluşturulan titanya nanotüplerin hidrojen gazını algılamasının şu şekilde olabileceği düşünülmektedir. Bu yapıda metal oksit yarıiletken ile gaz etkileşiminin algılama mekanizması esas faktördür. Özellikle nano porozlanma sonucu gaz algılayan yüzey alanının artırıldığından sensör hassasiyetini artmıştır. Hidrojen moleküllerinin titanya yüzeyi ile etkileşimi sonucu moleküller burada ayrılarak titanya nanotüp duvarlarının kristal örgüsünde düfize olur. Başka bir deyişle, titanya

yüzeyinin ayrıışan hidrojen moleküllerini kimyasal absorpsiyonu algılama mekanizmasının altında yatan esas nedendir. Hidrojen moleküllerinin kimyasal absorpsiyonu sırasında hidrojenden, nanotüplerin iletim bandına yük transferi olmaktadır. Bu ise nanotüplerin yüzeyinde elektriksel iletimin artışına neden olan elektron zengini bir tabaka doğurmaktadır. Hidrojenin ortamdaki ayrılması ile birlikte, hidrojen moleküllerine geri elektron transferi olmakta bu da elektriksel direncin eski haline geri dönmesine neden olmaktadır. Sensör imalinde bu çok önemli birçok faktördür. Yani algılanan gazın ortamdaki çekilmesi sonucu yine  $TiO_2$  nanotüplerin başlangıç durumuna en kısa sürede ulaşması ve aynı zamanda sensörün gaza çabucak cevap vermesi ideal bir sensör için olması gerekmektedir.

Hidrojen gazının algılanmasındaki diğer bir neden ise hidrojene karşı hassasiyeti yüksek olan katalizör görevi gören Platin elektrotlarıdır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda hidrojen çözünmesi platin yüzeyinde de gerçekleşmekte bu ise iletkenliği olumlu ölçüde etkilemektedir. Bunların yanı sıra kristallenmiş nanoölçekli tüp duvarları ve tüpleri birbirine bağlayan bağlantı noktalarının da titanya nanotüp dizinlerinin diğer hidrojen sensörlerine göre daha iyi bir sonuç elde edilmesine katkısı vardır. Bu ise arınma böylesi (depletion layer ) ile ilişkilendirilebilir. Buna göre nanotüplerin kalınlığının belirli bir değerin üzerinde olması durumunda hidrojene karşı duyarlılığın azalacağı düşünülmektedir.

## SONUÇ

Gerçekleştirilen bu çalışmada amaç anodik oksidasyon yöntemiyle büyütülen titanya nanotüplerin hidrojen gazını algılama özelliklerinin incelenmesiydi. Bu doğrultuda sulu ve yüksek viskoziteli elektrolitlerde gerçekleştirilen anodizasyon sonucu boyları 250 nm-34  $\mu$ m, çapları ise 50 nm-120 nm aralığında değişen farklı ebatlarda titanya naotüpler imal edilmiştir.

Oluşturulan bu nanotüplerden 100 nm çap ve 950 nm boya sahip örnekte tavlama ile tüp duvarları anataz kristal yapısına kavuşturularak hidrojen gazı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Nanotüplerin akım değişiminin kaydedildiği hidrojen gazı ölçümlerinde nanotüplerin duyarlılığının artan sıcaklık değeri ile doğru orantılı

olarak arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte 1000ppm konsantrasyonundaki hidrojen gazı için oda sıcaklığında, akımda yaklaşık 40 katlık bir artış gözlemlenmiştir.

## KAYNAKLAR

1. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey and C. A. Grimes, *Advanced Materials*, 15, (2003), 624.
2. Oomman K. Varghese, Dawei Gong, Maggie Paulose, Keat G. Ong, Craig A. Grimes *Sensors and Actuators B* 93, (2003), 338–344.
3. M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, Y. Yoshikawa, *Chem. Lett.* 29, (2000), 942.
4. S.Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu, *J. Phys. Chem. B* 107, (2003), 6586.
5. G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Lett.* 6, (2006), 215.
6. Ketul C. Popat, Lara Leoni, Craig A. Grimes, Tejal A. Desai, *Biomaterials* 28, , (2007), 3188–3197.
7. Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* 354, 1991, 56-58.
8. Gong D, Grimes C. A., Varghese O. K., Chen Z, Dickey E. C., *J Mater Res.* (2001), 6, 3331.
9. W- M. Liu, Y-. X. Chen, G-. T. Kou, T. Xu and D. C. Sun, *Wear*, 254, (2003), 994 .
10. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego (1990).
11. P. Hoyer, *Langmuir* 12 (1996) 1411.

12. L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, *Nature*, 410 (2001) 653.
13. *JCPS*, 21-1276, (1997).
14. G. Cerrato, L. Marchese ve C. Morterra, *Applied Surface Science*, 70/71, (1993), 200–205.
15. Y. G. Borodko, L. Ioffe, T. Halachev, P. Bosch, A. Cuan, I. N. Ivleva, Y. M. Shulga, *Materials Chemistry and Physics*, 58, (1999), 199–203.
16. G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
17. M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, H. J. Whitfield, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99, (2002), 6476.
18. Morikawa, T., Asahi, R., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y., *Jpn J Appl Phys* 2 40, (2001), L561-L563.
19. Umebayashi T. Yamaki, T., Itoh, H., Asai, K., *Applied Physics Letters* 81, (2002), 454-456.
20. Umebayashi T., *Journal of Applied Physics* 93, (2003), 5156-5160.
21. H. Z. Zhang and J. F. Banfield, *Journal of Physical Chemistry B*, (2000), 104, 3481.
22. J. P. Wightman and J. A. Skiles, *Sample Journal*, (1988), 24, 21.
23. H. Hirashima, H. Imai, M. Y. Miah, I. M. Bountseva, I. N. Beckman and V. Balek, *Journal of Non-crystalline Solids*, (2004), 350, 266.

24. W. F. Zhang, M. S. Zhang, Z. Yin, *Physica Status Solidi A-Applied Research*, (2000), 179, 319.
25. S. E. Pratsinis, *Progress in Energy Combustion Science*, (1998), 24, 197
26. R. Dannenberg and P. Greene, *Thin Solid Films*, (2000), 360, 122.
27. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés and F. Lévy, *Sensor and Actuators B*, (1995), 26–27, 71.
28. E. Barborini, I. N. Kholmanov, A. M. Conti, P. Piseri, S. Vinati, P. Milani, C. Ducati, *The European Physical Journal D*, (2003), 24, 277.
29. H. Huang and X. Yao, *Surface Coatings and Technology*, (2005), 191, 54.
30. Keller F, Hunter MS, Robinson, DL. *J Electrochem Soc.* (1953)100, 411.
31. Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin MY, Aucouturier M. *Surf Interface Anal* (1999) 27, 629.
32. G. Sheveglie (Ed.), *Gas Sensors*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
33. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, 1st ed., Edited by P. Pascal (Massonet Cie, Paris, France, 2002). Vol IX, Chapter 1: Titane, P. Albert, A. Chrétien, J. Flahaut, W. Freundlich, J.-P. Langeron and P. Lehr, p 1-210.
34. W. Schmickler and J. W. Schultze, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Edited by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, and R. E. White (1986), 357-410.
35. A. Despic and V. P. Parkhutik, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Edited by J.O'M. Bockris, R. E. White, and Conway B.E. (1989), 401-503.

36. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th ed., Edited by R. C. Weast, M. J. Astle and W. H. Beyer (CRC press, Boca Raton, Florida, U.S.A., 2002).
37. Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd ed., 2002
38. N. Cabera and F. Mott, Rept. Progr. Phys. 12, 163 (1948).
39. G. Kalyani and K. S. Sastry, Bull Electrochem. 7, 22 (1991).
40. R. Nageshawara, C. Ajaneyulu, and K. S. Sastry, J Electrochem Soc. India 37, (1988), 49.
41. Jean Paul Gueneau, Ph. D. Thesis, Université Libre de Bruxelles, Department of Materials Science and Electrochemistry, 2002.
42. P. J. Boddy, J Electrochem Soc. 115, (1968), 199.
43. G. Jouve and N. E. Derradji, Journal of Less-Common Metals. 86, (1982), 161.
44. K. Shimizu, G. E. Thompson, G. C. Wood, Thin Solid Films 81, (1981), 39.
45. J. J. Randall and J. W. Bernard, Electrochim Acta 10, (1965), 183.
46. Young L. Anodic oxide films. New York: Plenum; 1961.
47. Vermilyea DA. Anodic films. In: Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. London: Wiley; (1963) 248.
48. Dawei Gong, Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese, Wenchong Hu, R.S. Singh, Zhi Chen and Elizabeth C. Dickey, J. Mater. Res., Vol. 16, No. 12, Dec 2001.
49. Schultze JW, Lohrengel MM, Ross D. Electrochim Acta (1983), 28, 973.



50. Marchenoir JC, Loup JP, Masson J. *Thin Solid Films* (1980), 66, 357.
51. Arsov L, Froehlicher M, Froment M, Hugotle Go. A. *J Chim Phys* (1975), 3, 275.
52. Yahalom J, Zahavi J. *Electrochim Acta* (1970), 15, 1429.
53. Marchenoir J-C, Gautron J, Loup JP. *Metaux Corrosion-industrie* (1977), 83.
54. Delplancke J-L, Winand R. *Electrochim Acta* (1988);33, 1551.
55. Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2011–2075.
56. Taveira LV, Macak JM, Tsuchiya H, Dick LFP, Schmuki P. *J Electrochem Soc* (2005), 152, B405.
57. Jan M. Macak, Hiroaki Tsuchiya, and Patrik Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005), 44, 2100 –2102.
58. Jianling Zhao, Xiaohui Wang, Renzheng Chen, Longtu Li, *Solid State Communications* 134 (2005) 705–710.
59. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2007, in press.
60. Yasuda K, Schmuki P. *Electrochim Acta* 2007, 52, 4053.
61. Tsuchiya H, Macak JM, Ghicov A, Schmuki P. *Small* 2006, 2, 888.
62. Law, M., Greene, L.E., Johnson, J.C., Saykally, R. & Yang, P.D. Nanowire dyesensitized solar cells. *Nat Mater* 4, (2005), 455-459.
63. Mano Misra, University of Nevada, Project 1D, 2007.

64. Craig Grimes, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 1451–1457.
65. T. Takeuchi, *Sens. Actuators* 14, (1988), 109.
66. U. Kirner, K. D. Schierbaum, and W. Gopel, *Sens. Actuators B*, (1990), 1 103.
67. Y. Xu, K. Yao, X. Zhou, and Q. Cao, *Sens. Actuators, B* 13–14, (1993), 492.
68. V. Demarne, S. Balkanova, A. Grisel, D. Rosenfeld, and F. Levy, *Sens. Actuators, B* 13–14, (1993), 497.
69. S. Hasegawa, Y. Sasaki, S. Matsuhara, *Sens. Actuators, B* 13–14, (1993), 509.
70. A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, F. Cosandey, *Sens. Actuators, B* 67, (2000), 282.
71. G. Sakai, N. S. Baik, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sens. Actuators, B* 77, (2001), 116.
72. V. N. Misra and R. P. Agarwal, *Sens. Actuators, B* 21, (1991), 209.
73. O. K. Varghese, L. K. Malhotra, and G. L. Sharma, *Sens. Actuators, B* 55, (1999), 161.
74. V. A. Chaudhary, I. S. Mulla, and K. Vijayamohanan, *Sens. Actuators, B* , (1998), 50, 45.
75. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, and F. Levy, *Sens. Actuators, B* 26–27, (1995), 71.
76. S. A. Akbar and L. B. Younkman, *J. Electrochem. Soc.* 144, (1997), 1750.
77. Y. Shimizu, N. Kuwano, T. Hyodo, and M. Egashira, *Sens. Actuators, B* 83, (2002), 195.

78. M. C. Carotta, M. Ferroni, D. Gnani, V. Guidi, M. Merli, G. Martinelli, M. C. Casale, and M. Notaro, *Sens. Actuators, B* 58, (1999), 310.
79. N. O. Savage, S. A. Akbar, P. K. Dutta, *Sens. Actuators, B* 72, (2001), 239.
80. K. Kajihara, K. Tanaka, K. Horao, N. Soga, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, (1996), 6110.
81. B. O. Regan and M. Gratzel, *Nature* 353, (1991), 737.
82. A. Fujishima and K. Honda, *Nature* 238, (1972), 37.
83. K. Sato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, and Y. Butsugan, *J. Mater. Sci.* 29, (1994), 5911.
84. K. Sato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, and Y. Butsugan, *J. Mater. Sci.* 30, (1995), 837.
85. A. Manz and H. Becker, editors, *Microsystem Technology in Chemistry and Life Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, 1998.
86. E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Nature* 376, (1995), 581.
87. H. Kobayashi, K. Kishimoto, and Y. Nakato, *Surf. Sci.* 306, (1994), 393.
88. L. A. Harris, *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol.* 127, (1980), 2657.
89. K. D. Schierbaum, U. K. Kirner, J. F. Geiger, and W. Gopel, *Sens. Actuators, B* 4, (1991), 87.
90. L. D. Birkefeld, A. M. Azad, S. A. Akbar, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, (1992), 2964.

91. G. Munuera, A. R. G. Elipe, A. Munoz, A. Fernandez, J. Soria, J. Conesa, and J. Sanz, *Sens. Actuators* 18, (1989), 337.
92. Oomman K. Varghese, Dawei Gong, Maggie Paulose, Keat G. Ong, Craig A. Grimes *Sensors and Actuators B* 93 (2003) 338–344.
93. N. Yamazoe, and N. Miura, *Chemical Sensor Technology*, Vol. 4, ed. S. Yamauchi, (Tokyo, Kodansha, 1992), 19.
94. N. Yamazoe, Y. Kurokawa, and T. Seiyama: *Sensors & actuator*, 4, (1983) 283.
95. G. S. V. Coles, K. J. Gallagher, and J. Watson: *Sensors & actuator*, 7 (1985) 89.
96. S. R. Morrison, *Sensors and Actuators*, 12 (1987) 425-440.
97. M. C. Carotta, C. Dallara, G. Martinelli, L. Passari and A. Camanzi, *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) 101-196.
98. A. Dieguez, A. Romano-Rodriguzi, J. R. Morante, U. Weimar. M. Schweizer Berberich and W. Gopel, *Sensors and Actuators B*, 31 (1996) 1-8.
99. [www.struers.com](http://www.struers.com).
100. Anderson Garbuglio de Oliveira; Fernando Carlos Giacomelli; Cristiano Giacomelli; Almir Spinelli, *J. Braz. Chem.* 2005.
101. Eric Mahe, Didier Devilliers : *Electrochimica Acta* 46 (2000) 629–636.
102. Alberto Cigada, CIRMIB Biomedical School, 2006.
103. Jan M. Macak, K. Sirotna, P.Schmuki, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3679-3684

104. R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) B12.
105. Yesudas Daniel Premchand, Thierry Djenizian, Florence Vacandio, Philippe Knauth, *Electrochemistry Communications*, (2006) 1840–1844.
106. Oomman K. Varghese, Dawei Gong, Maggie Paulose, Keat G. Ong, Craig A. Grimes, *Sensors and Actuators B* 93, (2003) 338–344.
107. Andrei Ghicov, Saule Aldabergenova, Hiroaki Tsuchiya and Patrik Schmuki, *Angew. Chem. Int Ed.* 6993–6996, 2006, 45.
108. Jan M. Macak, Patrik Schmuki, *Electrochimica Acta* 52, (2006) 1258–1264.
109. Yesudas Daniel Premchand, Thierry Djenizian, Florence Vacandio, Philippe Knauth, *Electrochemistry Communications* 8, (2006) 1840–1844.
110. Xiaofeng Yu, Yongxiang Li, Wanyin Ge, Qunbao Yang, Nanfei Zhu, Kourosh Kalantar-zadeh, *Nanotechnology* 17,(2006) 808–814.
111. Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Keat G. Ong, Craig A. Grimes, *Thin Solid Films* 496 (2006) 42 – 48.
112. J.M. Macak, H. Tsuchiya, S. Berger, S. Bauer, S. Fujimoto, P. Schmuki, *Chemical Physics Letters* 428 (2006) 421–425.
113. Oomman K. Varghese, Dawei Gong, Maggie Paulose, and Craig A. Grimes, Elizabeth C. Dickey, *J. Mater. Res.*, Vol. 18, 2003, No. 1.

## ÖZGEÇMİŞ

Zeliha ÇOLAK 18.11.1982 tarihinde, Rize’de dünyaya geldi. İlk öğretimine 9 Mart İlköğretim Okulu’ndan başlayıp, ardından Rize Anadolu Lisesi’nde eğitimine devam etti. 1999-2000 döneminde liseden mezun olduktan sonra aynı yıl Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü’nü kazandı. Marmara Üniversitesi’nde almış olduğu dört yıllık fizik eğitiminden sonra bölümü derece ile bitirip Gebze Yükek Teknoloji Enstitüsü Fizik bölümünde yüksek lisansa başladı. Master eğitiminin ilk döneminde Erasmus Bursu ile Bielefeld Üniversitesi’ne yedi ay süreliğine gitti. Bu üniversitede bulunduğu süre zarfında Biyosensör grubunda yer alıp nanolitografi ile hidrofilik ve hidrofobik yüzeyler üzerinde çalışmalar yaptı. Mart 2006 itibariyle “Nanoteknolojik Hidrojen Sensörlerinin İmal edilmesi” konulu TÜBİTAK projesinde çalışmaya başlayıp halen proje asistanı olarak görevine devam etmektedir.