

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK MANYETİK NANOTELLERİN ÜRETİMİ
VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

HARUN KAYA

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**MALATYA
Temmuz 2011**

Tezin Başlığı ELEKTROKİMYASAL OLARAK MANYETİK NANOTELLERİN
ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
Tezi Hazırlayan : Harun KAYA
Sınav Tarihi : 05.07.2011

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değeriendirilerek FİZİK Ana Bilim Dalında
Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Bülent ULUĞ

Doç. Dr. Funda ATALAY

Prof. Dr. Ergun EKİNCİ

Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL

Doç. Dr. Hüseyin GENCER

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Elektrokimyasal Olarak Manyetik Nanotellerin Üretimi Ve Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Harun KAYA

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTROKİMYASAL OLARAK MANYETİK NANOTELLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Harun KAYA

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

158 + xviii sayfa

2011

Danışman: Doç. Dr. Funda Ersoy ATALAY

Gelişen teknoloji ile birlikte mümkün olduğu kadar küçük ölçeklerde malzeme üretimi kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu amaçla nano boyutta malzeme üretimi için birçok yeni çalışma alanı oluşturulmuş ve nano kavramı bilimin neredeyse her alanına girmiştir.

Elektrokimyasal olarak üretilen nikel, demir ve kobalt içeren 3d geçiş metal alaşımları, eşsiz manyetik ve termo-fiziksel özelliklerinden dolayı ilgi çekici malzemelerdir. Hafıza, kayıt, depolama aletlerinde ve sensör uygulamalarında kullanılmaktadır.

Bu tezde, öncelikle değişik boyutta (30-200 nm) nanogözeneklere sahip Al_2O_3 tabanlar (AAO) iki aşamalı anodik oksidasyon yöntemi ile üretildi. Farklı anodik oksidasyon ve kimyasal aşındırma süreleri ve potansiyelleri, farklı boyutta nanogözenekleri üretmek için araştırıldı.

İkinci olarak, NiFe ve CoNiFe nanotel ve nanotüpler, elektrokimyasal toplanma yöntemi ile AAO tabanlar kullanılarak üretildi. Nanoyapıların morfolojik ve manyetik

özelliklerine, elektrokimyasal banyo parametrelerinin (pH, toplanma potansiyeli, toplanma süresi) etkisi araştırıldı. Voltametrik ve potansiyostatik sonuçlar, nanotüp veya nanotel yapıların elde edilmesinde kullanılan arka elektrot malzemesinin önemli etkisi olduğunu gösterdi.

AAO üzerinde oluşturulan nanoyapıların elektrokimyasal çekirdeklenme ve büyüme mekanizması, Scharifker-Hills modeli temel alınarak tartışıldı.

Taramalı elektron mikroskobu, geçirimli elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu çalışmalarından nanotel/nanotüplerin birbirlerine paralel ve çaplarının yaklaşık 200-250 nm, boylarının 5-25 μm olduğu gözlemlendi. Tel/tüp çapı taban olarak kullanılan nanogözeneklerin çapı ile sınırlı kalırken, tellerin boyunun toplama süresi ile değiştiği belirlendi. Manyetizasyon eğrileri nanotel/nanotüp düzenlerinin kolay eksenleri, nanotellerin uzun eksenine paralel olduğunu gösterdi.

Anahtar Kelimeler: NiFe, CoNiFe, nanogözenek, AAO, nanotel, nanotüp, elektrokimyasal toplama, manyetik.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PRODUCTION of MAGNETIC NANO WIRES BY ELECTRODEPOSITION TECHNIQUE and THEIR PROPERTIES

Harun KAYA

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

158 + xviii pages

2011

Supervisor: Doç. Dr. Funda Ersoy ATALAY

The production of materials as small as possible has become inevitable with developing technology. Therefore, the production of nano-sized materials has been created many new areas and the nano concept has entered almost every field of science.

Electrodeposited 3d transition metal alloys such as nickel, cobalt and iron are of interest for their unique magnetic and thermo-physical properties. They have been used for recording, memory, storage devices and sensor applications.

In this thesis, first, the anodic aluminum oxide (AAO) templates were prepared by the conventional two-step anodic oxidation procedure. Different times of anodic oxidation and wet etching were investigated to find conditions suitable for the production of ordered high-density nanopores of various diameters (30-200nm).

Second, NiFe and CoNiFe nanowires and nanotubes were grown into highly ordered AAO templates by dc electrodeposition method. The effect of electrochemical bath

parameters (pH, deposition potential, deposition time) to magnetic and morphological properties of nanostructures were investigated. Voltammetric and potentiostatic results indicate that the back electrodes placed on AAO play the main role in obtaining nanowire or nanotube structured materials.

Electrochemical nucleation and growth mechanism of nanostructures on AAO were discussed on the basis of Scharifker-Hills model.

The scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM) images showed that nanowires/nanotubes are almost parallel and their diameter and lengths are around 200-300nm, 5-25 μ m, respectively. Magnetization curves showed that the easy axis of magnetization of these samples is close to the long axis of the nanotube or nanowire.

Keywords: NiFe, CoNiFe, nanopore, AAO, nanowire, nanotube, electrodeposition, magnetic.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında çok değerli yardım ve desteklerini esirgmeden beni yönlendiren, hiçbir şekilde maddi manevi desteğini esirgemeyen ve her konuda bana yardımcı olan tez yöneticisi hocam Sayın Doç. Dr. Funda Ersoy ATALAY'a;

Yine çalışmalarım süresince gösterdikleri yoğun ilgi ve desteklerinden dolayı Bölümümüz Öğretim Üyelerinden Sayın Prof. Dr. Selçuk ATALAY'a;

Ayrıca her fırsatta yardım ve desteklerinden dolayı Bölümümüz Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL'e, Doç. Dr. Hüseyin GENCER'e, Yrd. Doç.Dr. Nevzat BAYRI'ya, Yrd. Doç.Dr. V. Serkan KOLAT'a ve Yrd. Doç.Dr. Tekin İZGİ'ye;

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı çalışma arkadaşım Vedat YAĞMUR'a, Duygu AVŞAR'a, ve tüm mesai arkadaşlarıma;

Manyetik ölçümlerimin alınmasında bana yardımda bulunan İzmir Yüksek teknoloji Enstitüsü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Süleyman TARI'ye,

SEM ve EDX ölçümlerimin alınmasında bana yardımda bulunan İBTAM personeli Uzm. Murat ÖZABACI'ya;

Bana her zaman yardımcı olan babam Cumali KAYA'ya, annem Müzeyyen KAYA'ya, kardeşlerim Tayfun ve Süleyman KAYA'ya, ve de sevgili eşim Zişan KAYA'ya;

Ayrıca bu projeye olan maddi desteğinden dolayı İnönü Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine ve TÜBİTAK'a;

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATUR ÖZETİ.....	7
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	41
3.1 Nano Yapıların Üretim Yöntemleri.....	41
3.2. Elektrokimyasal Olarak Nanoyapıların Üretimi.....	43
3.2.1. Elektrokimyasal toplamayı etkileyen faktörler.....	44
3.2.2. Elektrot Kinetiği.....	48
3.3. Deneysel Yöntemler.....	50
3.3.1. Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Nano Gözenek Üretimi.....	50
3.3.2. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi ile Nanotel Üretimi.....	55
3.3.2.1. Potansiyostat Sistemi.....	55
3.3.2.2. Elektrokimyasal Hücre.....	57
3.3.2.3. Elektrotların Hazırlanması.....	58
3.3.2.4. Çözelti Hazırlanması.....	58
3.3.3. pH Ölçümü.....	59
3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	59
3.3.5. EDX Analiz Yöntemi.....	61
3.3.6. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	61

3.3.7.	Hysteresis Eğrisi Ölçüm Sistemi (M-H).....	63
3.3.8.	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	64
4.	DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	66
4.1.	Nanogözeneklerin Üretilmesi İçin Yapılan Çalışmalar.....	66
4.2.	NiFe Nanotellerinin Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi.....	72
4.2.1.	NiFe Nanotellerine Toplanma Potansiyelinin Etkisi.....	72
4.2.2.	NiFe Nanotel Oluşumuna Çözelti pH' ı ve Toplanma Süresinin Etkisi.....	85
4.3.	CoNiFe Nanotellerinin Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi.....	99
4.4.	NiFe ve CoNiFe Nanotel Düzenlerinin Yapısal ve Manyetik Özelliklerine Isıl İşlem Etkisi.....	119
4.5.	CoNiFe Nanotel ve Nanotüp Oluşumuna Taban Etkisi.....	123
4.6.	NiFe Nanoteller İçin Yapılan TEM Çalışmaları.....	137
4.7.	CoNiFe Nanotelleri İçin Yapılan AFM Çalışmaları.....	140
5.	SONUÇ VE YORUM.....	142
6.	KAYNAKLAR.....	146
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	154

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Doğal yapıların boyutlarının karşılaştırılması, a) Aspirin Molekülü, b) Kan hücresi, c) Bakteri, d) Virüs.....	1
Şekil 1.2.	Lycurgus kupaları.....	2
Şekil 1.3.	Manyetik kristalleri içeren magnetospirillum bakterisinin SEM fotoğrafı.....	3
Şekil 1.4.	Çift duvarlı karbon nanotüpten oluşan nanomotorun, a) şematik resmi, b) SEM resmi.....	5
Şekil 1.5.	SPM ile Xe atomların Ni taban üzerine taşınması ve IBM harflerinin yazılması.....	6
Şekil 2.1.	X-Işını kırınım deseni, a) anodik alimüna içerisinde $Fe_{26}Ni_{74}$ nanotelleri, b) Cu taban üzerinde $Fe_{26}Ni_{74}$ ince filmi.....	7
Şekil 2.2.	a-) 1.5 μm uzunluklu $Fe_{26}Ni_{74}$ nanotellerin, b-) 0.5 μm uzunluklu $Fe_{26}Ni_{74}$ nanotellerin, c-) $Fe_{26}Ni_{74}$ ince filminin manyetizasyonlarının alanla değişimi.....	8
Şekil 2.3.	a-) AAO, b-) Si taban içerisinde üretilmiş Ni nanotellerinin SEM fotoğrafı.....	9
Şekil 2.4.	Ortalama kristal boyutunun farklı kaplama sürelerine göre değişimi 60 $^{\circ}C$ 'de a-) 30 dk., b-) 60 dk., c-) 120 dk., 40 $^{\circ}C$ ' de d-) 30 dk., e-) 60 dk., f-) 120 dk.	9
Şekil 2.5.	40 $^{\circ}C$ ' de pH 2 çözeltisinden AAO tabanlardan elde edilen Ni nanotellerinin manyetizasyonlarının alanla değişimi, a-) 30 dk., b-) 120 dk.....	10
Şekil 2.6.	Empedansın frekansın fonksiyonu olarak değişim grafiği a-) 200 nm' lik Ni nanotel için, b-) 20 nm' lik Ni nanotel için.....	10
Şekil 2.7.	Ni nanotellerin koersivitilerinin çözelti pH' sı ile değişimi.....	11
Şekil 2.8.	a-) Ni nanotellerin TEM resmi, b-) tek bir Ni nanotelin TEM resmi, c-) b' deki Ni nanotelin SAED deseni.	12
Şekil 2.9.	Farklı sıcaklıklarda hava ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş Ni nanotellerinin, a) vakum ortamı, b) hava ortamında elde edilmiş XRD eğrileri.....	12
Şekil 2.10.	Farklı çaplardaki AAO tabanlarda elde edilmiş Co nanotellerinin manyetizasyonlarının alanla değişimi. a-) 30 nm $H_{c\perp}=1850$ Oe, $H_{c\parallel}=450$ Oe, b-) 50 nm $H_{c\perp}=450$ Oe, $H_{c\parallel}=275$ Oe, c-) 200 nm $H_{c\perp}=210$ Oe, $H_{c\parallel}=205$ Oe	13
Şekil 2.11.	Farklı çaplarda elde edilmiş Co nanotellerin XRD eğrileri.....	14
Şekil 2.12.	a-) Ni nanotellerin TEM resmi, b-) tek bir Ni nanotelin TEM resmi, c-) tek bir Ni nanotelin elektron kırınım deseni.....	15
Şekil 2.13.	Elektrokimyasal olarak elde edilmiş Ni nanotellerin manyetizasyonlarının alanla değişimi.....	15
Şekil 2.14.	25 nm çaplı Co nanotellerin XRD spektrumu.....	16
Şekil 2.15.	a-) Co nanotellerinin TEM görüntüsü, b-) Tek bir Co nanotelin TEM görüntüsü ve SAED spektrumu.....	16
Şekil 2.16.	Co nanotellerinin vakum altında değişik sıcaklıklarda ki XRD ölçümleri. a-) 25 $^{\circ}C$, b-) 350 $^{\circ}C$, c-) 400 $^{\circ}C$, d-) 410 $^{\circ}C$, e-) 420 $^{\circ}C$, f-) 430 $^{\circ}C$, g-) 440 $^{\circ}C$, h-) 500 $^{\circ}C$	17
Şekil 2.17.	a-) hcp yapı, b-) fcc yapının şematik gösterimi.....	17

Şekil 2.18.	a-) AC elektrokimyasal depolama, b-) basamaklı elektrokimyasal depolama.....	18
Şekil 2.19.	Kaplama süresi ile koarsivitenin değişimi a-) uygulanan alan tel eksenine paralel, b-) uygulanan alan tel eksenine dik.....	18
Şekil 2.20.	Elektrokimyasal depolama süresinin değiştirilmesiyle kristal yapıda oluşan değişim a-) 30 sn, b-) 240 sn, c-) 600 sn.....	19
Şekil 2.21.	a-) α -Fe nanotel ve b-) nanoşeritlerin FESEM görüntüleri, c-) HRTEM görüntüsü, d-) γ -Fe ₂ O ₃ nanotel ve e-) nanoşeritlerin FESEM görüntüleri, f-) HRTEM görüntüsü.....	21
Şekil 2.22.	AAO üzerine elektrokimyasal depolamadan önce uygulanan ön işlemler.....	21
Şekil 2.23.	Co nanotüplerin SEM görüntüleri a-) üstten görünüşü, b-) yandan görünüşü, c-) EDX grafiği, d-) Co nanotellerin üstten çekilmiş SEM görüntüsü.....	22
Şekil 2.24.	Cu nanotüplerin SEM görüntüleri a-) üstten görünüşü, b-) EDX grafiği.....	22
Şekil 2.25.	Ni nanotüplerin SEM görüntüleri a-) üstten görünüşü, b-) EDX grafiği.....	23
Şekil 2.26.	Ni nanorodların FESEM görüntüleri. a-) kimyasal sıyırma yapılmadan önce, b-) kimyasal sıyırma yapıldıktan sonraki SEM resmi ve XRD spektrumu.....	23
Şekil 2.27.	Ni nanoçubukların yanal kesitten farklı büyötmelerde SEM görüntüleri. Daire içindeki alanlar farklı şekilde büyömuş nanoçubukları göstermektedir.....	24
Şekil 2.28.	20 dakika depolama süreci sonunda elde edilen Ni nanoçubuklar....	24
Şekil 2.29.	Ni nanotüplerin TEM görüntüsü.....	25
Şekil 2.30.	Ni nanoçubukların M-H eğrileri. Alan tabana paralel ve dik olarak uygulanmıştır.....	25
Şekil 2.31.	Tek bir Ni nanotelin HRTEM görüntüleri ve SAED spektrumu.....	26
Şekil 2.32.	Ni nanotellerin değişik sıcaklıklar için XRD spektrumu.....	26
Şekil 2.33.	a-) Ni nanotüplerin TEM görüntüsü. Siyah parçacıklar, tabana uygulanan ön işlemler sırasında kalan Sn parçacıkları. b-) Taban tamamen çözüldükten sonra, Ni nanotüplerin SEM görüntüsü, c-) ve d-) Eş eksenli Ni/CoNiFe nanotüplerin SEM görüntüsü.....	27
Şekil 2.34.	Ni/CoNiFe nanotüplerin M-H eğrileri. a-) Uygulanan alan tel eksenine dik, b-) Uygulanan alan tel eksenine paralel.....	28
Şekil 2.35.	20, 50 ve 100 sn için NiFe nanotellerin akım-zaman eğrileri.....	29
Şekil 2.36.	100 sn depolama sonucu oluşmuş NiFe nanotellerin SEM görüntüsü.....	29
Şekil 2.37.	a) 20 sn, b) 50 sn, c) 100 sn, depolama sürelerinde elde edilmiş NiFe nanotellerin M-H eğrileri.....	30
Şekil 2.38.	Fe nanotellerin XRD spektrumları. a-) Çözelti pH' ı 3,7. Fe-1: 60 nm, Fe-3: 30 nm. b-) Çözelti pH' ı 2,6. Fe-2: 60 nm, Fe-4: 60 nm., küçük resim-) Çözelti pH' ı ilk iki dakika 3,7 daha sonra 2,6 iken elde edilmiş nanotellerin XRD spektrumları.....	31
Şekil 2.39.	AAO' dan tam olarak ayrıştırılmış tek Fe nanotelin HRTEM görüntüleri. a-) Fe-2, b-) Fe-3.....	31

Şekil 2.40.	Fe nanotellerin 5 K' de elde edilmiş M-H eğrileri 1.a-) Fe-1 ve 1.b-) Fe-2: 60 nm; 2.a-) Fe-3 ve 2.b-) Fe-4: 30 nm. Uygulanan alan tele —○— dik, —●— paralel.....	32
Şekil 2.41.	Nikelin atomik yüzdesine bağlı olarak koersivitesindeki değişim. Manyetik alan nanotellere dik ve paralel olarak uygulanmıştır.....	33
Şekil 2.42.	Tek CoNi nanotelin TEM görüntüsü. Nanotelin çapı 49,5 nm.....	33
Şekil 2.43.	Ni ve Ni ₈₀ Fe ₂₀ nanotellerinin üretimi sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafiği.....	34
Şekil 2.44.	Ni ve Ni ₈₀ Fe ₂₀ nanotellerinin iki nokta kontak yöntemiyle elde edilmiş R-T eğrisi.....	35
Şekil 2.45.	a-) Ni, b-) Ni ₈₀ Fe ₂₀ nanotellerin manyetizasyon eğrileri.....	35
Şekil 2.46.	Pt-Pd ile kaplanmış PC tabanın a-) kaplanmış yüzü, b-) kimyasal sıyırma sonucunda açığa çıkan Pt-Pd nanotüpler.....	36
Şekil 2.47.	Cu ve Ni' in elektrokimyasal kaplama sırasında elde edilen akım-zaman grafiği.....	36
Şekil 2.48.	a) Farklı çaplara sahip PC tabanlar için Cu kaplamasının akım-zaman grafiği, b) elde edilen numunelerin SEM fotoğraflarını göstermektedir. Gözenek Çapları, a: 50 nm, b: 80 nm, c: 100 nm, and d:200 nm.....	37
Şekil 2.49.	Cu nanotellerin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	38
Şekil 2.50.	200nm çaplı PC tabanda elde edilen Ni kaplamasının akım-zaman eğrisi ve numunelerin SEM fotoğrafı görülmektedir.....	38
Şekil 2.51.	a-c) Şekil 2.49' da verilen kaplama sürelerinde oluşmuş Ni nanoyapılarının SEM fotoğrafları (PC tabanlar diklorometan ile çözülmüştür), d) Ni nanotel oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.52.	a) Serbest haldeki nanotellerin yönlendirilmesinin şematik gösterimi, Manyetik alanın uygulanması ile elde edilen farklı düzenlenişler, b) paralel, c-) 30°, d-) 90° lik düzenlenişleri.....	40
Şekil 3.1.	Nanolitografinin çalışma aralığının şematik gösterimi.....	41
Şekil 3.2.	Çift tabakanın yapısı.....	48
Şekil 3.3.	Taban üzerinde film oluşum adımları.....	49
Şekil 3.4.	Gözenekli ve gözeneksiz oksit filmin oluşumu sırasında elde edilen akım yoğunluğu zaman grafiği.....	51
Şekil 3.5.	Anodik oksidasyon sırasında alüminyum üzerinde gerçekleşen olayların şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.6.	İki aşamalı anodik oksidasyon işleminin şematik gösterimi.....	54
Şekil 3.7.	İki elektrotlu anodik oksidasyon sisteminin şematik gösterimi.....	54
Şekil 3.8.	a) Potansiyostatın eşdeğer devresi, b) elektrokimyasal hücredeki direnç.....	55
Şekil 3.9.	Nanotel üretiminde kullanılan üç elektrotlu potansiyostat sistemi...	57
Şekil 3.10.	Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.....	57
Şekil 3.11.	Emitech K550X marka kaplama cihazının resmi.....	58
Şekil 3.12.	Jenway 3520 pH metre.....	59
Şekil 3.13.	Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu.....	60
Şekil 3.14.	Nanotel düzenlerinin kısmi kimyasal sıyırma işleminin şematik gösterimi.....	60

Şekil 3.15.	Al_2O_3 taban içerisinde bulunan nanotel düzenlerinin tabandan sökülmesi işleminin şematik gösterimi.....	61
Şekil 3.16.	TEM cihazının resmi.....	62
Şekil 3.17.	Lakeshore 7407 marka VSM sistemi.....	63
Şekil 3.18.	AFM'nin çalışma prensibi.....	64
Şekil 3.19.	AFM sistemi.....	65
Şekil 4.1.	20 V sabit dc potansiyel altında elde edilmiş alüminanın SEM fotoğrafı.....	67
Şekil 4.2.	% 6'lık fosforik asit % 1.8 kromik asitte 1. kimyasal aşındırma süresi 15 dk. olan numunelerin farklı 2. aşındırma süreleri için çekilen SEM fotoğrafları, a) 5 dk, b) 25 dk, c) 50 dk, d) 75 dk, e) 100 dk.	68
Şekil 4.3.	% 6'lık fosforik asit % 1.8 kromik asitte 1. kimyasal aşındırma süresi 30 dk. olan numunelerin farklı 2. aşındırma süreleri için çekilen SEM fotoğrafları, a) 5 dk, b) 25 dk, c) 50 dk, d) 75 dk, e) 100 dk.	69
Şekil 4.4.	a) 40V, b) 100 V sabit dc potansiyel altında üretilmiş alüminanın 100 dk ikinci kimyasal aşındırmadan sonraki farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafı.....	71
Şekil 4.5.	Ni_xFe_y nanotellerinin üretimi süresince geçen akıma toplanma potansiyelinin etkisi.....	73
Şekil 4.6.	-4 V toplanma potansiyeli altında üretilen Ni_xFe_y nanotellerinin akım-zaman eğrisi.....	74
Şekil 4.7.	Farklı kaplama potansiyellerinde, 230 dakika boyunca pH 2.6 çözeltisinden AAO taban üzerinde büyütülen NiFe nano yapılarının çekirdeklenme ve büyüme mekanizması.....	75
Şekil 4.8.	-1 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi, b-d) 10 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları, e) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	77
Şekil 4.9.	-2 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a-b) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	78
Şekil 4.10.	-3 V toplanma potansiyeli altında Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi, b-d) 10 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları, e) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	79
Şekil 4.11.	-4 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi, b-d) 10 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları, e) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	80
Şekil 4.12.	-5 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi, b-d) 10 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları, e) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	81

Şekil 4.13.	-5 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a-c) 10 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemine tabi tutulduktan sonra çekilmiş yan yüzeylerinin farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.....	82
Şekil 4.14.	a) -2 V, b) -5 V potansiyelde üretilen Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin VSM ile ölçülmüş M-H eğrisi.....	84
Şekil 4.15.	230 dk boyunca -2 V potansiyel altında, pH 2 ve 2.6 çözeltilerinden elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin akım-zaman grafiği.....	85
Şekil 4.16.	pH 2 çözeltilisinden, -2 V' ta 30 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b-c) 50000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.....	86
Şekil 4.17.	pH 2 çözeltilisinden, -2 V' ta 60 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b-c) 50000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.....	87
Şekil 4.18.	pH 2 çözeltilisinden, -2 V' ta 120 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.....	87
Şekil 4.19.	pH 2 çözeltilisinden, -2 V' ta 230 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b-c) 50000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.....	88
Şekil 4.20.	pH 2.6 çözeltilisinden, -2 V' ta 30 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.....	88
Şekil 4.21.	pH 2.6 çözeltilisinden, -2 V' ta 60 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.....	89
Şekil 4.22.	pH 2.6 çözeltilisinden, -2 V' ta 120 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.....	89
Şekil 4.23.	pH 2.6 çözeltilisinden, -2 V' ta 230 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 20000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.....	90
Şekil 4.24.	EDX analiz sonuçları a) 30 dk, b) 60 dk, c) 120 dk, d) 240 dk. boyunca -2 V sabit gerilimde elde edilmiş Ni_xFe_y nanoteller, çözelti pH'ı 2.....	91
Şekil 4.25.	EDX analiz sonuçları a) 30 dk, b) 60 dk, c) 120 dk, d) 240 dk. boyunca -2 V sabit gerilimde elde edilmiş Ni_xFe_y nanoteller, çözelti pH'ı 2,6.....	93
Şekil 4.26.	Ni/Fe oranının toplanma süresine göre değişimi.	95
Şekil 4.27.	-2 V potansiyel altında, 230 dakika süresince pH 2 ve pH 2.6 çözeltilisinden elde edilmiş, Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin manyetizasyonlarının manyetik alanla değişimi (Manyetik alan tel düzlemine paralel olarak uygulanmıştır.).....	95
Şekil 4.28.	Farklı toplanma süreleri için Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin manyetizasyonlarının uygulanan alanla değişimi. Toplanma potansiyeli -2 V. a) pH 2 (Manyetik alan nanotel düzlemine paralel), b) pH 2.6 (toplanma süresi 230 dk.).....	96

Şekil 4.29.	-2 V potansiyel altında, pH 2.6 çözeltisinden farklı sürelerde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin manyetizasyonlarının manyetik alanla değişimi. (Manyetik alan tel düzlemine paralel olarak uygulanmıştır.).....	97
Şekil 4.30.	Tablo 4.5' de verilen elektrokimyasal banyo içeriğini kullanarak, gözenekli Al_2O_3 taban içinde $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotellerinin 230 dk boyunca -2 V' ta farklı pH' larda oluşturulması sırasında elde edilen akım zaman eğrileri.....	100
Şekil 4.31.	30 dakika süresince pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	101
Şekil 4.32.	60 dakika süresince pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	102
Şekil 4.33.	120 dakika süresince pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	103
Şekil 4.34.	230 dakika süresince pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	104
Şekil 4.35.	30 dakika süresince pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	105
Şekil 4.36.	60 dakika süresince pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	106
Şekil 4.37.	120 dakika süresince pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	107
Şekil 4.38.	230 dakika süresince pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	108
Şekil 4.39.	Farklı pH ve sürelerde -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin M-H eğrileri, a) pH 2, i) 30dk, ii) 120 dk, b) pH 2.6, i) 30dk, ii) 60 dk, iii) 120 dk.....	109
Şekil 4.40.	-2V toplama potansiyelinde, 60 dakika süresince elde edilen $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin % Atomik oranlarının pH ya göre değişimi.....	111

Şekil 4.41.	pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	112
Şekil 4.42.	pH 2.4 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu, d) M-H eğrisi.....	113
Şekil 4.43.	pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu, d) M-H eğrisi.....	114
Şekil 4.44.	pH 2.8 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 75000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	115
Şekil 4.45.	pH 3 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu, d) M-H eğrisi.....	116
Şekil 4.46.	pH 3.5 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	117
Şekil 4.47.	pH çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	118
Şekil 4.48.	Protherm PTF 12/60/700 model tüp fırın.....	119
Şekil 4.49.	a) 200 °C, b) 400 °C, c) 600 °C'de ısıtıl işlem görmüş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	121
Şekil 4.50.	a) 200 °C, b) 400 °C, c) 600 °C'de ısıtıl işlem görmüş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.....	122
Şekil 4.51.	Yalıtkan Al_2O_3 gözenekli yapının elektrokimyasal kontak direncinin düşürülmesi için yapılan işlemlerin şematik gösterimi...	123
Şekil 4.52.	a) Farklı tabanlar üzerinde 25 mV/sn tarama hızı ile alınmış CV eğrileri, b,c) a' daki CV eğrilerinde belirgin olmayan verilerin düşük akım bölgesinde tekrar çizilmiş hali.....	125
Şekil 4.53.	Farklı arka elektrot malzemeli AAO tabanlar üzerinde -2 V toplanma potansiyeli altında elde edilmiş akım-zaman grafikleri, (içte yer alan grafik düşük akım bölgesinin detaylı gösterimidir)....	126
Şekil 4.54.	Katot arka elektrot malzemesi olarak Au kaplanarak Cu ve karbon yapıştırılmış AAO taban içerisindeki $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin 1M NaOH ile tamamen çözülmesi sonucunda elde edilmiş farklı büyütmelemlerdeki SEM fotoğrafları.....	128
Şekil 4.55.	Katot arka elektrot malzemesi olarak Au kaplı AAO taban içerisindeki $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotüp düzenlerinin 1M NaOH ile kısmen ve tamamen çözülmesi sonucunda elde edilmiş farklı büyütmelemlerdeki SEM fotoğrafları.....	129

Şekil 4.56.	-2 V toplanma potansiyeli altında, 180 dakika boyunca pH 2.6 çözeltisinden elde edilmiş a) $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, b) $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotüp düzenlerinin EDX nokta analizleri ve spektrumları.....	130
Şekil 4.57.	-2 V toplanma potansiyeli altında, 180 dakika boyunca pH 2.6 çözeltisinden farklı arka elektrot malzemeli AAO üzerinde büyüyen $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nano yapılarının çekirdeklenme ve büyüme mekanizması.....	132
Şekil 4.58.	$\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel ve nanotüp yapısının TEM resmi.....	133
Şekil 4.59.	-2 V kaplama potansiyeli altında 180 dakika boyunca pH 2,6 çözeltisi kullanılarak a) Au ile kaplı gözenekli AAO taban, b) iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli AAO taban, c) bakır plaka ve iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli AAO taban kullanılarak elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel-tüp düzenlerinin manyetizasyonlarının alanla değişimi. Manyetik alan nanotellere (■) paralel ve (■) dik olarak uygulanmıştır.....	134
Şekil 4.60.	a,b,c) Ni_xFe_y nanotellerinin TEM fotoğrafları.....	138
Şekil 4.61.	a) Şekil 4.56 da seçilen bölgenin HRTEM fotoğrafı ve b) SAED deseni, c) HRTEM fotoğrafının yüzey profili.....	139
Şekil 4.62.	$\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotellerinin a) AFM görüntüsü, b) Üç boyutlu AFM görüntüsü, c) Yüzey profilinden elde edilen kalınlık ölçümü.....	140

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 2.1	Puls sayısı ve puls aralıkları arasında geçen zamanın, Co nanotellerin koersivitesi üzerine etkisi.....	20
Tablo 3.1.	Bazı elementlerin standart elektrot potansiyelleri.....	47
Tablo 4.1.	Alüminyumun anodik oksidasyonu sırasında uygulanan farklı potansiyel ve kimyasal aşındırma süreleri.....	67
Tablo 4.2.	Ni_xFe_y nanotellerinin üretiminde kullanılan elektrokimyasal banyo şartları.....	73
Tablo 4.3.	Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin EDX analizinden elde edilmiş ortalama atomik yüzde değişimleri.....	83
Tablo 4.4.	pH 2.6 çözeltisinden elde edilen Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin manyetik ölçüm sonuçları.....	98
Tablo 4.5.	$\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin üretiminde kullanılan elektrolit derişimleri ve elektrokimyasal banyo parametreleri.....	99
Tablo 4.6.	$\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin EDX ve SEM analizi sonuçları...	101
Tablo 4.7.	Nanotel düzenlerinin bileşimine ısı işlemin etkisi.....	119
Tablo 4.8.	$\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ 'in farklı tabanlar üzerindeki indirgenme potansiyelleri	125

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

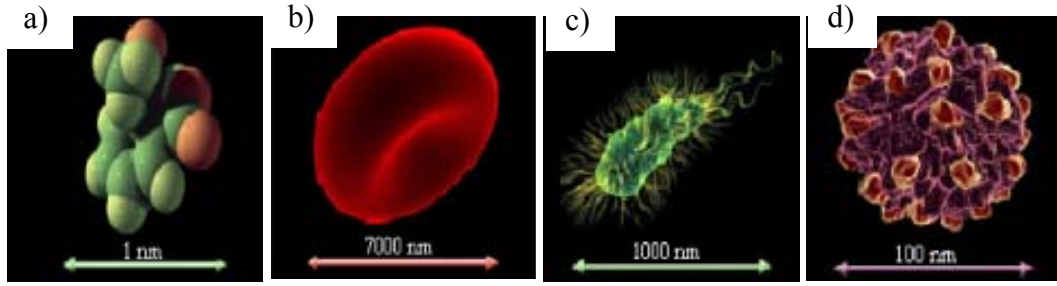
RF	Radyo frekansı
G	Reaksiyona giren madde miktarı
e	Eşdeğer gram
Q	Yük
J	Akım yoğunluğu
CE	Akım etkisi
E	Elektrot potansiyeli
E°	Standart elektrot potansiyeli
R	Gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
J ₀	Değiş-tokuş akım yoğunluğu
n	Değerlik elektron sayısı değişimi
F	Faraday sabiti
α	taşıma katsayısı
η	denge potansiyeli ile uygulanan potansiyel arasındaki fark
$\Delta\Phi$	Ara yüzeydeki iç potansiyel farkı
E _h	Çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasına uygulanan gerilim
iR	Akım düşmesi
I _{max}	deney süresince geçen maksimum akım değeri
t _{max}	akımın maksimum olduğu andaki süre
H _c	koercivite
V	Voltaj
I	Akım
t	Zaman
Q _m	İndirgenen yük
Q _{top}	Toplam yük
h	Kaplama kalınlığı
V	Kaplama hacmi
a	Kaplama kesit alanı
d	Kaplama yoğunluğu
z	Elektrokimyasal orantı sabiti
a	Metal iyon aktifliği
IHD	İç helmholtz tabakası
DHE	Dış helmholtz tabakası
R _S	karşı elektrot ile referans elektrot arasındaki direnç
R _U	Çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki direnç
E _R	Referans elektrot potansiyeli
DC	Doğru akım
AC	Alternatif akım
PVD	Fiziksel Buhar Kaplaması
CVD	Kimyasal Buhar Kaplaması
VLS	Buhar-Sıvı-Katı
SLS	Çözelti-Sıvı-Katı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
STM	Taramalı Tunelleme Mikroskobu
NIL	Nanobaskı Litografi

NSL	Nanoküre Litografisi
EBL	Elektron Işını Litografisi
XRL	X-Işını Litografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
SAED	Seçici Alan Elektron Kırınımı
SPM	Taramalı Uç Mikroskobu
SQUID	Süper iletken kuantum girişim cihazı

Sergili Aileme...

1.GİRİŞ

Latince “cüce” anlamına gelen ‘nano’ kelimesi, metrenin milyarda birine karşılık gelen uzunluk birimidir. On hidrojen atomunun yan yana getirilmesiyle bir nanometre boyundaki uzunluğa ulaşılır. Günümüz teknolojisinde mümkün olduğu kadar küçük ölçeklerde üretilebilen aletler istenilmektedir. Bu amaçla nano boyutlardaki aletlerin üretilmesi için birçok yeni çalışma alanları oluşturulmuş ve nano kavramı bilimin neredeyse her alanına girmiştir. Günümüzde boyutları 1-100 nm aralığında değişen yapıların üretilmesi, günümüz teknolojisi olan nanoteknolojinin doğuşunu ve gelişimini sağlamıştır.



Şekil 1.1 Doğal yapıların boyutlarının karşılaştırılması, a) Aspirin Molekülü, b) Kan hücresi, c) Bakteri, d) Virüs [1].

Nanoparçacıkların gözlemlenmesi ve boyutlarının belirlenmesi ilk olarak yirminci yüzyılın ilk yarısında gerçekleştirilmiştir. Bunu 10 nm altındaki Au nano parçacıkları içeren çözeltilerle alakalı detaylı bir çalışma yapan Richard Adolf Zsigmondy’nin gerçekleştirdiği bilinmektedir. 1914 yılında yayınladığı kitabında ışığın dalga boyundan çok daha küçük boyutlara sahip olan Au parçacıklarını, karanlık bölge yöntemiyle çalışan ultramikroskopla gözlemlediğini belirtmiştir [2]. Zsigmondy, parçacık boyutunu nanometre skalasında karakterize eden ilk kişidir.

Nanoteknoloji kelimesi ilk olarak, 1974 yılında, Tokyo Bilim Üniversitesinden Norio Taniguchi’ nin yayınladığı bir makalede yer almıştır. Makalede nanoteknoloji, yapıların molekül molekül ya da atom atom bir araya getirilmesi, ayrılması olarak tanımlanmaktadır [3]. 1974 yılına kadar nanoteknoloji kelime olarak ifade edilmemesine rağmen, fikir ve içerik açısından belirtilmiştir. Bu anlamda ilk olarak, 1959 yılında Amerikan Fizik topluluğunun düzenlemiş olduğu bir toplantıda “aşağıda daha çok yer var” adlı konuşmayı yapan, fizik Nobel Ödüllü Richard Feynman nanoteknolojiden bahsetmiştir [4]. 1981 yılında K.E. Drexler, daha önceden de Feynman ve Taniguchi’ nin bahsettiği aşağıdan yukarıya (bottom-up) tekniğini öne

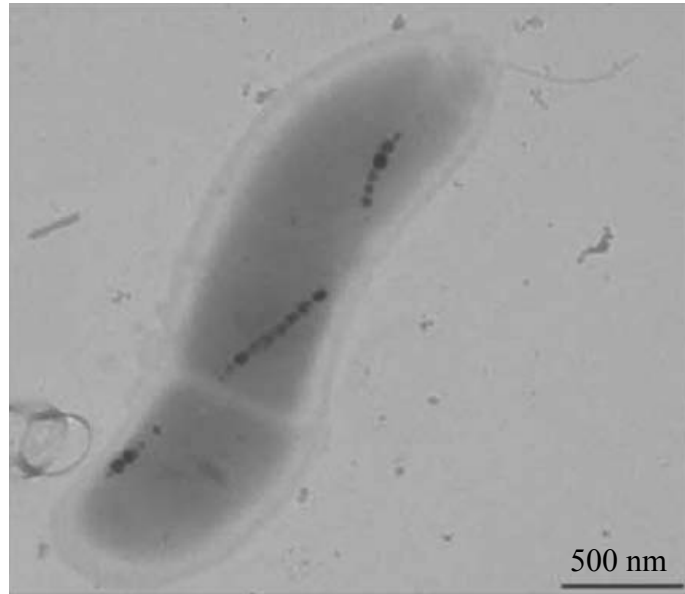
sürmüş ve bu yolla yapıları en küçük yapı taşları olan atom ve moleküllerin birleştirilmesiyle, moleküler makinelerin oluşturulabileceğini öngörmüştür [5]. Drexler 1986 yılında nanoteknoloji kelimesinin yaygınlaşmasını sağlayan “Engines of Creation” (Yaradılış Motorları) isimli ilk nanoteknoloji kitabını yayınlamıştır [5]. Richard Feynman’ın konuşması ve ondan sonra yapılan çalışmalar nanoteknoloji alanında yapılan ilk çalışmalar olarak bilinmesine rağmen, insan ve doğa nanoteknolojiyi çok daha önceden kullanmaya başlamıştır. MS 4. yy’ da 1-60 nm çaplı altın ve gümüş nanoparçacıkları içinde barındıran kadehler yapıldığı bilinmektedir [5]. Bu kadehler Lycurgus kupaları olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 1.2). Kupa kendisine yönelen ışığın yönüne göre renk değiştirmektedir. Eğer ışık kupaya dışarıdan gelirse kupa yeşil, ışık kaynağı kupa içine yerleştirilirse kupa kırmızı görünmektedir.



Şekil 1.2. Lycurgus kupaları [5].

İnsanoğlu her dönemde doğadan birçok yeni ve büyüleyici bilgiyi almayı başarmıştır. Doğadaki yaşam şekillerinin ve farklılıkların incelenmesi bilim dünyasında yeni buluşların kaynağı olmaktadır. Buna çok derin ve özel sulara yaşayan bir bakteriyi örnek verebiliriz. Sözü edilen bakteri nerede olduğunu anlayabilmek için, vücudunda bulunan her biri 35-120 nm çaplı yaklaşık 20 tane manyetik kristalden oluşan şeridi, pusula iğnesi gibi kullanmaktadır. Manyetik kristallerden oluşan şerit

dünyanın manyetik alanı ile etkileşerek bakterinin yönünü bulmasını sağlamaktadır. Manyetik kristallerinin boyutlarının çok küçük olması şeridin tek domain gibi davranmasını ve bu sayede yerin manyetik alanıyla kolay etkileşmesini sağlamaktadır. Şekil 1.3’ de, 35–120 nm çaplı manyetik kristalleri içeren magnetospirillum bakterisinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı görülmektedir. Magnetospirillum bakterinin incelenmesi sonucunda, insan vücudunda hastalıklara neden olan mikro organizmaların tespiti için manyetik nanoparçacıkların kullanılabileceği düşünülmüştür. Vücuda gönderilen manyetik nanoparçacıklar kan yoluyla kolaylıkla dolaşabilmekte ve hastalıklı olan hedef bölgelere rahat bir şekilde ulaşp hedef organizmalarla çiftlenmektedir. Bu durumda nanoparçacıkların manyetizasyon vektörleri güçlü bir manyetizasyon verecek şekilde paralel olarak sıralanır ve hasta olan bölge başka bir görüntüleme cihazı yardımıyla tespit edilmiş olunur. Hastalığın olmadığı durumlarda ise manyetik nanoparçacıkların manyetizasyon vektörleri hiçbir etkileşime girmediklerinden dolayı zayıf sinyal verecek şekilde yönelirler ve kişinin hasta olmadığı



Şekil 1.3. Manyetik kristalleri içeren magnetospirillum bakterisinin SEM fotoğrafı [5].

anlaşılır. Manyetik nano parçacıkların başka bir uygulama alanı ise, kanser ve tümör tedavisinde kullanılmasıdır [6-11]. Vücuda gönderilen manyetik nanoparçacıklar hasta olan bölgelerin manyetizasyon değerlerinden faydalanarak kanserli ya da tümürlü bölgeye yapışır ya da doktorlar tarafından doğrudan hastalığın olduğu bölgeye yerleştirilirler. Parçacıkların manyetizasyon değerleri ve de dışarıdan uygulanan

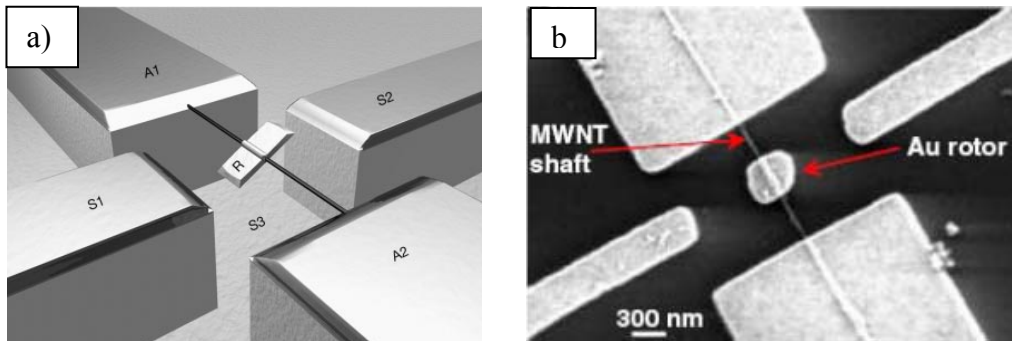
manyetik alan sayesinde hasta bölgelerde lokal ısınmalar yaratılır. Bu sıcaklık değişimleri hasta olan bölgelerin ısınarak yok olmasını sağlar.

Günümüzde birçok ilaç şirketi bu tür manyetik nanoparçacıkları kullanarak hastalıklar için tedavi yöntemleri geliştirmeye çalışmaktadır. Bu yöntemler manyetik nanoparçacıkların sağlık ve ilaç sektöründeki kullanım alanlarındandır. İlham kaynağı ise yukarıda bahsettiğimiz, halen doğada mevcut olan ve yaşamını sürdüren manyetik bakterilerdir.

Almanya’ da “New Materials” enstitüsünde yapılan çalışmalar sonucunda gümüş nanoparçacıklarıyla kaplanmış yüzeylerde mantar ve bakterilerin yaşayamadığı tespit edilmiştir. Bu, insan sağlığı için oldukça önemli bir buluş olmakla beraber, günümüzde gümüş nanoparçacıkları kıyafetler de dahil olmak üzere, insanların kullandığı ve dokunduğu tüm yüzeylerde kullanılabilir [5,7,12-16]. Ayrıca nano boyutlardaki gümüş kristalleri cilt hastalıklarında anti mikrobiyal özelliğinden dolayı, cilt rahatsızlıklarının tedavisinde de kullanılmaktadır. Ciltteki iltihap, yanma ve alerjik rahatsızlıkları kolaylıkla tedavi eden gümüş nanokristalleri içeren kremler üretilmiş ve etkisi kanıtlanmıştır. Ayrıca, gümüş nanoparçacıkların yaraların tedavisinde iyileşme sürecine oldukça fazla etkisi vardır. Gümüş nanoparçacıkların kullanıldığı ilaçlarda iyileşme süreci oldukça hızlı gerçekleşmektedir.

İnsanlığın yaradılışından itibaren insanoğlu sürekli bir gelişim içerisinde. Bu gelişim insanoğlunun ihtiyaçlarının ve isteklerinin doğrultusunda günlük hayatlarını rahat ve daha verimli geçirmesine yöneliktir. Bu da bilimin ve teknolojinin gelişimini sağlamaktadır. Yapılan ilk bilgisayarın bir oda büyüklüğünde olduğunu ve bu bilgisayarın günümüz bilgisayarlarına oranla çok yavaş ve sınırlı işlemler yapabildiğini hepimiz biliyoruz. Eskiye oranla günümüzdeki bilgisayarlar çok küçük boyutlu, yüksek verim ve bilgi depolama kapasitesine sahiptir. Bu ise, günümüz teknolojisinin sürekli bir evrim geçirerek kendini geliştirmesinden kaynaklanmaktadır. Teknolojinin bu denli küçük ve yüksek verimli olması, cihazlarda kullanılan araç gereçlerinin boyutlarındaki küçülmeden ve daha fazla verim sağlayan maddelerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin 1980’ lerde kullanılan veri depolama aygıtları bir sayfa büyüklüğünde olup, 1 Mbit/in² lik veri depolayabilirken, günümüzde bu 500 Gbit/in² i geçmiştir. Geçtiğimiz yıllara kadar mikro teknoloji ağırlıklı olarak kullanılmasına rağmen, günümüzde nanoteknolojik ürünlerin üretilmesi ve bunların günlük hayatta kullanılması hedeflenmektedir.

Nano boyutlarda üretilen motorlara, Fennimore ve arkadaşlarının yaptığı ve Şekil 1.4’ de görülen yapı başka bir örnek olarak verilebilir [17]. Çapı 20 ile 40 nm arasında değişen çift duvarlı karbon nanotüpe 300 nm genişliğinde altın plaka rotor olarak eklenmiştir. Bu yapı destek shaftı olarak davranır. Elektrik kontağı Şekil 1.4-a’ da da görülen çok duvarlı karbon nanotüpün bulunduğu A_1 ve A_2 tabanları üzerinden yapılmıştır. Üç tane stator elektrottan iki tanesi (S_1 ve S_2) SiO_2 taban üzerine ve bir tanesi de (S_3) taban içerisine gömülmüştür. Elde edilen bu yapıya potansiyel fark uygulanması sonucunda R ile simgelenen 300 nm çaplı Au plaka kendi eksenini etrafında dönmüştür [17].

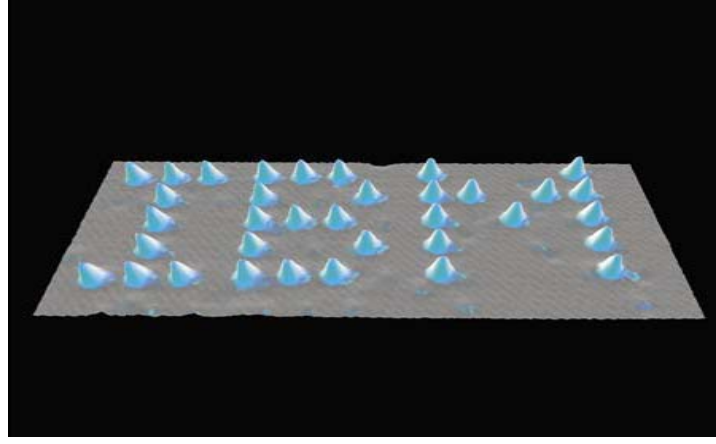


Şekil 1.4. Çift duvarlı karbon nanotüpten oluşan nanomotorun, a) şematik resmi, b) SEM resmi [17].

1981 yılında, Gerd Binnig ve Heinrich Rohre tarafından yapılan taramalı tünelleme mikroskobu (STM) nanoteknolojinin gelişimi ve Feynman’ ın öngörülerinin gerçekleşmesini sağlayan en önemli gelişmelerden biridir [5]. STM cihazı incelediği yüzey ile kendi bileşeni olan uç arasında oluşan tünelleme akımlarını kullanarak iletken yüzeylerin görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. STM in keşfinden sonra araştırmacılar taramalı uç mikroskoplarını (SPM) üreterek teknolojinin gelişimine hız katmışlardır. Feynman 1959 yılındaki konuşmasında atomların hareket ettirilebileceğinden bahsetmişti, bu SPM mikroskoplarının üretilmesiyle mümkünleşmiştir. IBM’ de çalışan Donald Eigler ile Erhard Schweizer, SPM mikroskopunu kullanarak 35 tane Xe atomunu Ni kristalinin üzerine hareket ettirerek Şekil 1.5’ de görülen IBM yazısını yazmışlardır [5].

SPM mikroskopunun üretimi ve geliştirilmesi nanoteknolojik çalışmalara çok fazla miktarda bir hız kazandırmıştır. 1914 yılında başlayan ve yavaş bir şekilde gelişen nanoteknoloji 1980’lerde tamamen şekillenmiş ve hızlanmıştır. Dünya ülkeleri bu

gelişime kayıtsız kalmayarak bu alandaki araştırmalara oldukça yüksek miktarlarda bütçe ayırmaya başlamışlardır.



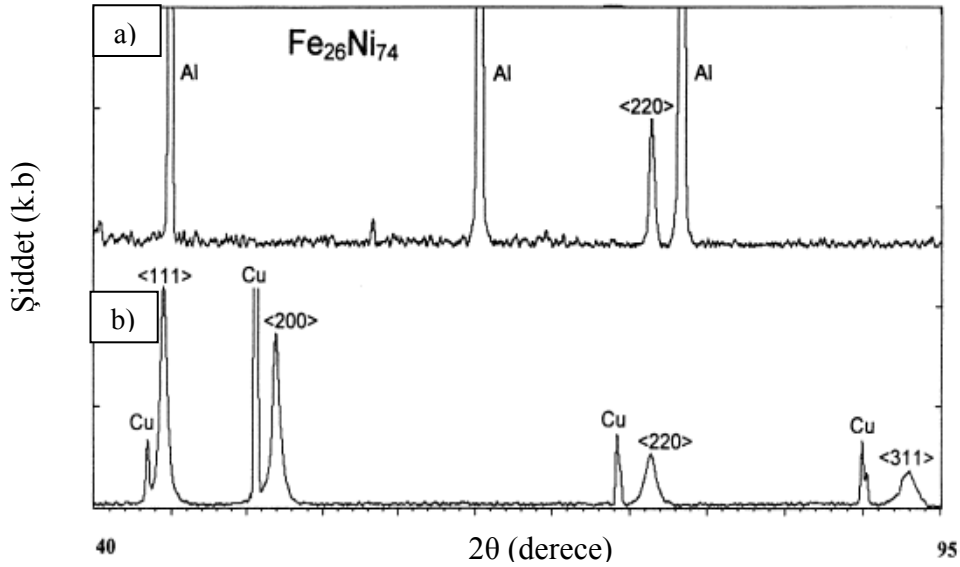
Şekil 1.5. SPM ile Xe atomların Ni taban üzerine taşınması ve IBM harflerinin yazılması [5].

Günümüz bilgisayar teknolojisinde küçük boyutlara inmek oldukça önemli olduğundan işlemcilerde ve daha birçok alanda kullanılan manyetik ve manyetik olmayan tellerin nano ölçeklerde üretilmesine başlanmıştır.

2. LİTERATUR ÖZETİ

Nanoteller ve nanotüplerle ilgili ilk çalışmalar 1990' lı yıllarda başlamıştır [18,19]. Nanotellerin üretilmesi teorik olarak mümkün görünse de deneysel olarak üretilmeleri oldukça zor ve çok yüksek maliyetler gerektirmekteydi. Fakat günümüzde nanoteller ve nanotüplerin üretilmesi için, birçok yöntem geliştirilmiştir [20,21]. Ayrıca, elde edilen nanotellerin özelliklerinin incelenmesi için birçok yeni ölçüm cihazı üretilmiştir. Aşağıda Fe, Co, Ni ve bunların alaşımlarından oluşmuş nanotel ve nanotüplerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalardan örnekler verilmiştir.

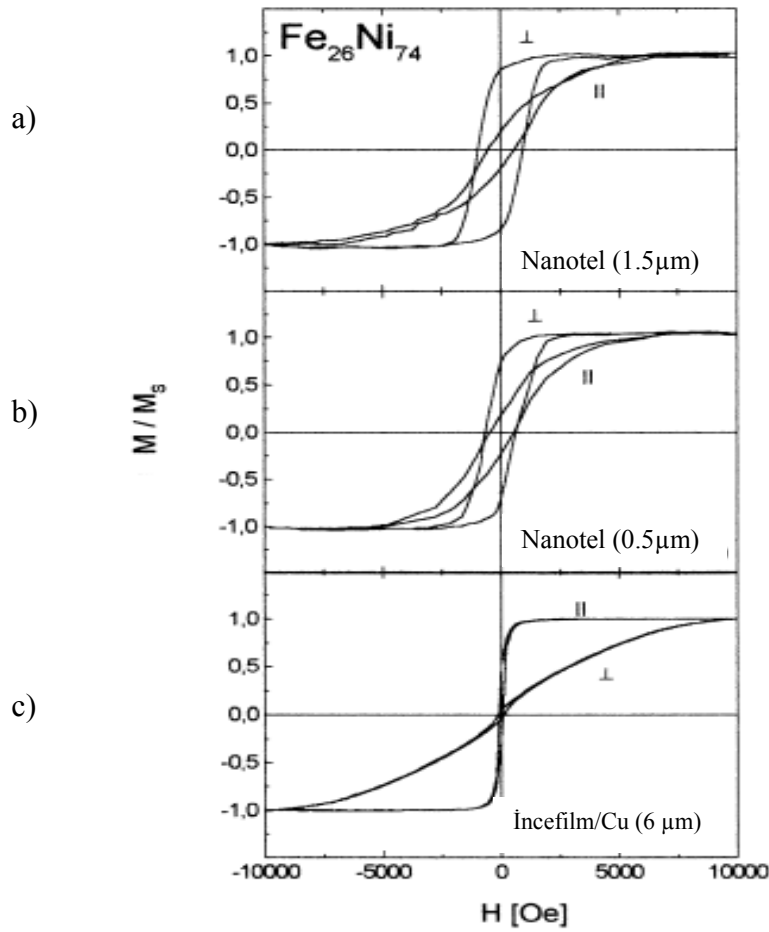
Khan ve Petrikowski, elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak 18 nm çaplı ve farklı uzunluklara sahip $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ nanotelleri anodik alümina tabanlar içerisinde büyüttüklerini bildirmişlerdir [22]. Nanotelleri Fe^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarını içeren, pH 3.6 çözeltisinde, 50 Hz' de 14 Volt luk AC potansiyel değerinde üretmişlerdir. Elde ettikleri nanotellerin kimyasal bileşenlerini enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analiziyle, kristal yapısını ise X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlemişlerdir.



Şekil 2.1. X-ışını kırınım deseni, a) anodik alimüna içerisinde $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ nanotelleri, b) Cu taban üzerinde $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ ince filmi [22].

Şekil 2.1' de $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ nanotellerinin X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Cu üzerine büyütülmüş $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ katmanı rastgele yönelimli çoklu-kristal FCC yapıya sahipken $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ nanotellerinin $\langle 220 \rangle$ yönelimli FCC yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.2' de gösterilen manyetizasyon eğrilerinden $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ ince filminin manyetik

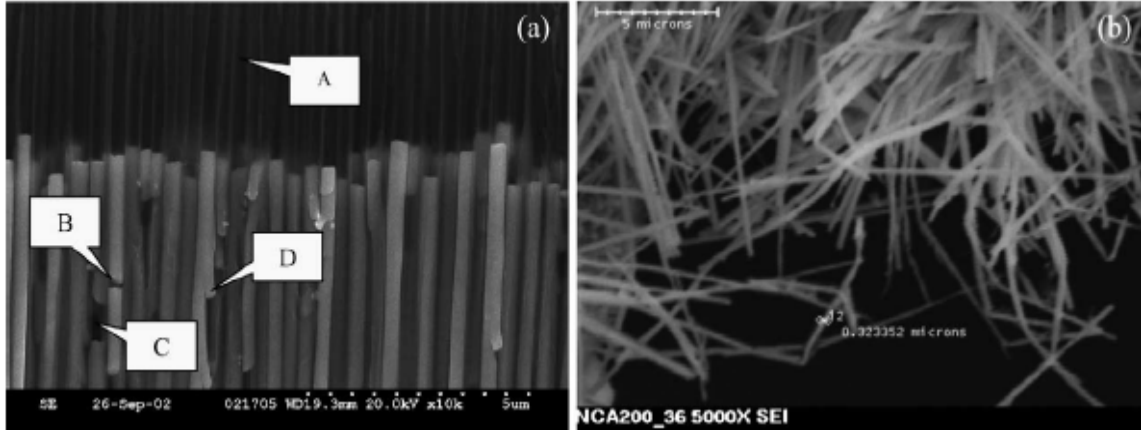
anizotropiye sahip olduğu ve koersivitesinin 1 Oe ten küçük olduğu söylenebilir. 0.5µm uzunluklu ve 18 nm çaplı Fe₂₆Ni₇₄ nanotellerinin manyetizasyonlarının kolay eksenini tel eksenine paralel olarak yönelmiştir. 0.5µm uzunluklu nanotellerin koersiviteleri H_c=738 Oe, Mr/Ms değeri ise 0.75 olarak ölçülmüştür. 1.5 µm uzunluğundaki nanotellerin koersiviteleri H_c=967 Oe, Mr/Ms değeri ise 0.85 olarak ölçülmüştür. Manyetizasyon eğrisinden de görüldüğü gibi nanotellerin uzunluğu arttıkça koersivite ve doyum manyetizasyon değerleri artmıştır.



Şekil 2.2. a-) 1.5 µm uzunluklu Fe₂₆Ni₇₄ nanotellerin, b-) 0.5 µm uzunluklu Fe₂₆Ni₇₄ nanotellerin, c-) Fe₂₆Ni₇₄ ince filminin manyetizasyonlarının alanla değişimi [22].

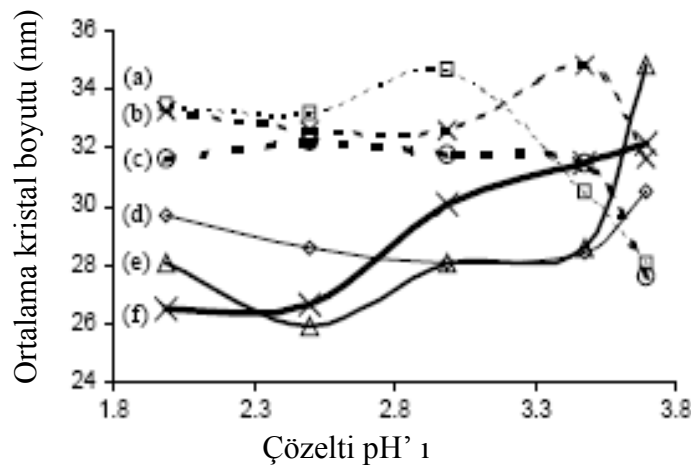
Rahman ve arkadaşları Ni nanotelleri, 20-200 nm çaplı kanallara sahip anodik alümina (AAO) ve Si tabanlar içerisinde elektrokimyasal kaplama yöntemiyle büyüttüklerini bildirmiştir [23]. Kaplama 10mA/cm²'lik akım yoğunluğu altında 40 ve 60 °C' lik kaplama sıcaklığında, pH 2-3.7 aralığında değiştirilerek yapılmıştır. Şekil 2.3' de silisyum ve AAO tabanlar içerisinde ayırt edilmiş Ni nanotellerinin SEM fotoğrafı

görülmektedir. Şekil 2.3-a' da Ni nanotellerinin bazı bölgelerinde (A-D ile gösterilmiş) kırıklar olduğu görülmektedir. AAO taban çözelti içerisindeyken gözenekler içerisinde kalan hava kabarcıklarının buna yol açtığı düşünülmektedir.



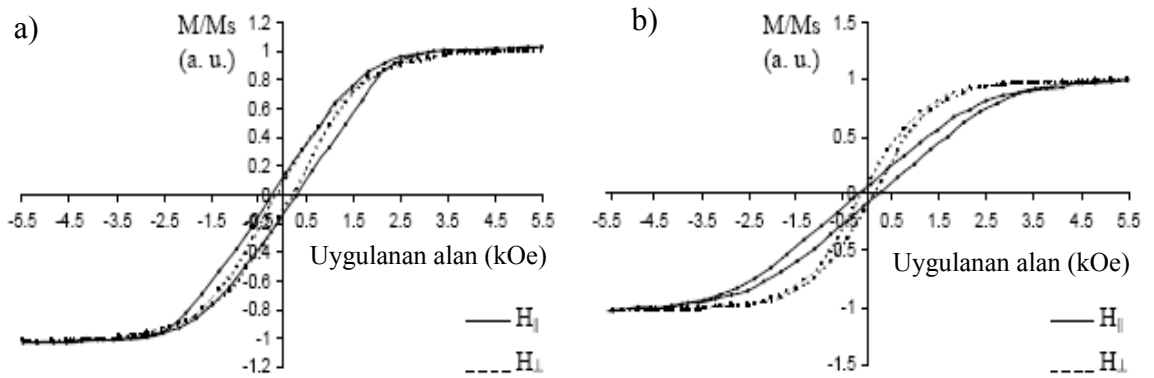
Şekil 2.3. a-) AAO, b-) Si taban içerisinde üretilmiş Ni nanotellerinin SEM fotoğrafı [23].

XRD faz analizi sonuçları Ni nanotellerinin (111) düzlemine sahip çoklu kristal yapıda olduklarını göstermiştir. 40 °C' de elde edilen tellerin yönelimleri (220) iken, sıcaklığı 60 °C olan çözeltiden elde edilen tellerin yöneliminin (200) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çözelti pH' ı kristal yönelimlerini etkilememiş, kristal büyüklüklerini değiştirmiştir. Şekil 2.4' de kristal büyüklüğünün çözelti pH' sı ile değişim eğrisi görülmektedir. 60 °C' de elde edilen Ni nanotellerin süre ve pH arttıkça ortalama kris-

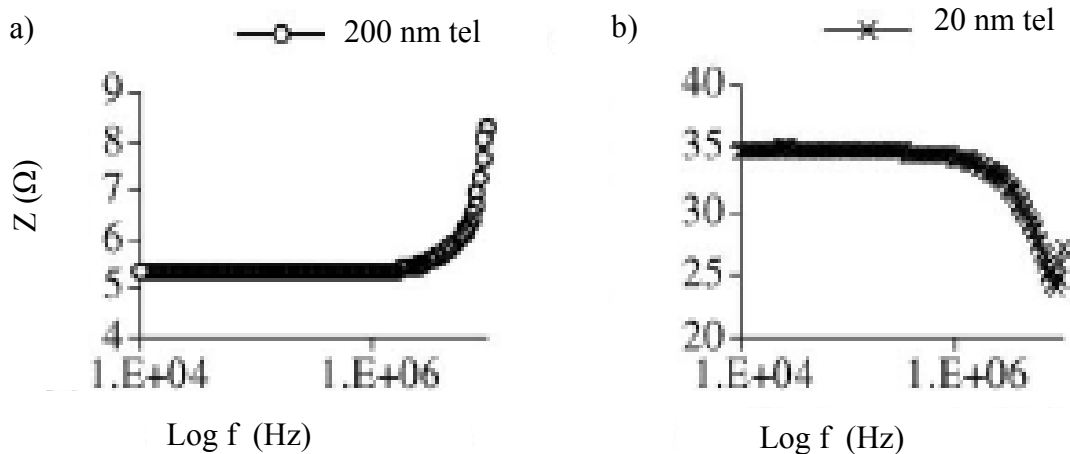


Şekil 2.4. Ortalama kristal boyutunun farklı kaplama sürelerine göre değişimi 60 °C' de a-) 30 dk., b-) 60 dk., c-) 120 dk., 40 °C' de d-) 30 dk., e-) 60 dk., f-) 120 dk. [23].

tal boyutu sabit iken, pH 3 ve 3.6 dan sonra aniden azalmaktadır. 40 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde pH ve süre arttıkça ortalama kristal boyutu artmıştır. Şekil 2.5’ de elde edilen Ni nanotellerinin manyetizasyonunun alanla değişim eğrisi görülmektedir. Elde edilen tüm numunelerde koersivite değerleri artan kaplama süresi ile ters orantılı olacak şekilde azalmıştır. 40 °C’ de 30 dakikada elde edilen Ni nanotellerinin dik ve paralel koersivite değerleri $H_{c\perp}= 104$ Oe, $H_{c\parallel}=195$ Oe, 120 dakikada elde edilen Ni nanotelleri için $H_{c\perp}= 97$ Oe, $H_{c\parallel}=160$ Oe olarak belirlenmiştir.

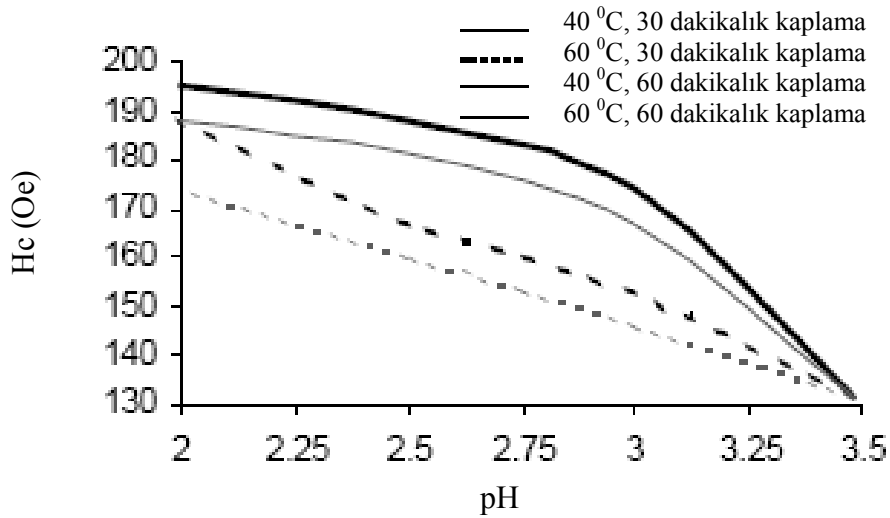


Şekil 2.5. 40 °C’ de pH 2 çözeltisinden AAO tabanlardan elde edilen Ni nanotellerinin manyetizasyonlarının alanla değişimi, a-)30 dk., b-) 120 dk. [23]



Şekil 2.6 Empedansın frekansın fonksiyonu olarak değişim grafiği a-) 200 nm’ lik Ni nanotel için, b-) 20 nm’ lik Ni nanotel için [23].

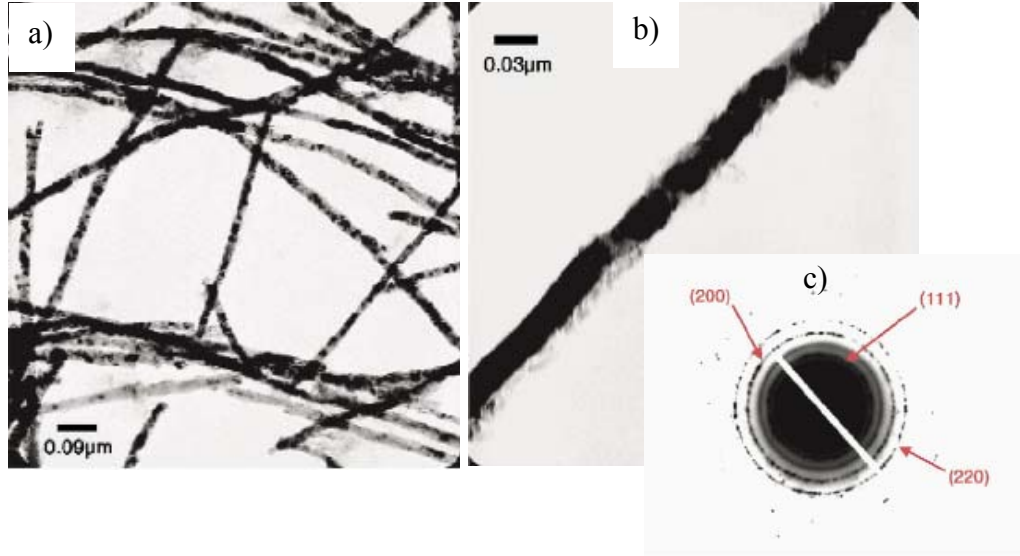
Şekil 2.6’ da DC manyetik alan altında, empedansın frekans ile değişimi görülmektedir. 200 nm çaplı teller için empedansın 1 MHz civarında exponansiyel olarak artmasına, elektromanyetik yüzey etkisinin sebep olduğu düşünülmektedir. 20 nm çaplı tellerde ise 1 MHz’ in üstünde empedans azalmaya ve 10 MHz civarında aniden artmaya başlamaktadır. Bu ise, paralel olarak üretilen nanoteller arasındaki kapasitans etki ile açıklanmaktadır. Yine Rahman ve arkadaşlarının yapmış oldukları başka bir çalışmada farklı elektrolit sıcaklıkları ve farklı kaplama sürelerinde elektrokimyasal olarak üretilen Ni nanotellerinin koersivitelerinin çözelti pH’ ı arttıkça, azaldığı (Şekil 2.7) tespit edilmiştir [24].



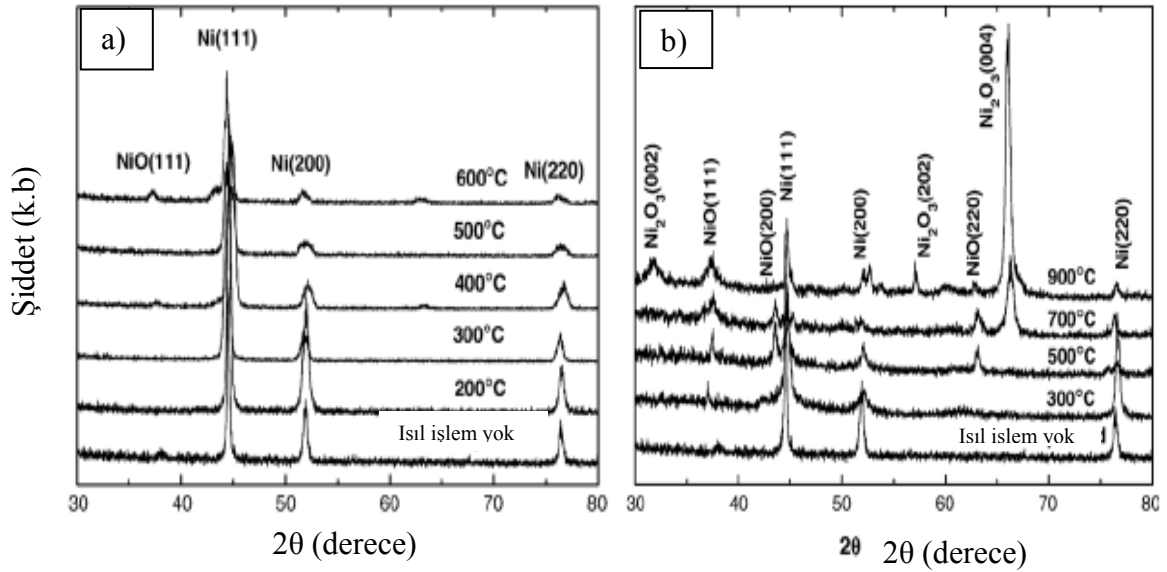
Şekil 2.7. Ni nanotellerin koersivitelerinin çözelti pH’ ı ile değişimi [24].

Han ve arkadaşları, Ni nanofiberleri elektrokimyasal kaplama yöntemiyle anodik alümina tabanlar içerisinde büyütüp, farklı ısıtma işlemleriyle NiO ve Ni₂O₃ nanofiberleri elde ettiklerini bildirmişlerdir [25]. Şekil 2.8’ de elde edilen Ni nanotellerinin taramalı elektron mikroskobu (TEM) ve elektron deseni (SAED) resmi görülmektedir. Şekil 2.8c’ den de görüldüğü gibi elde edilen Ni nanotelleri (111), (200) ve (220) düzlemlerinden yansıma göstermektedirler. Bu da elde edilen yapının çoklu kristal yapıya sahip olduğunu işaret etmektedir. Şekil 2.9’ da, Ni nanotellerinin farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanan XRD eğrileri görülmektedir. Ni nanotellerin NiO fazına dönüşümü 600 °C civarında başlamakta ve Ni₂O₃ fazı ise 700 °C civarında ortaya çıkmaktadır. 900 °C civarında Ni₂O₃ (004) piki tamamen baskın faz olmaktadır. Ni nanotellerinin 500 °C civarında oksitlenmeye başladıkları Şekil 2.9b’ den

görülmektedir. Saf oksijen ortamında yapılan ısıtım sonuçları, hava ortamında yapılan ısıtım sonuçları ile uyuyşmaktadır [25].



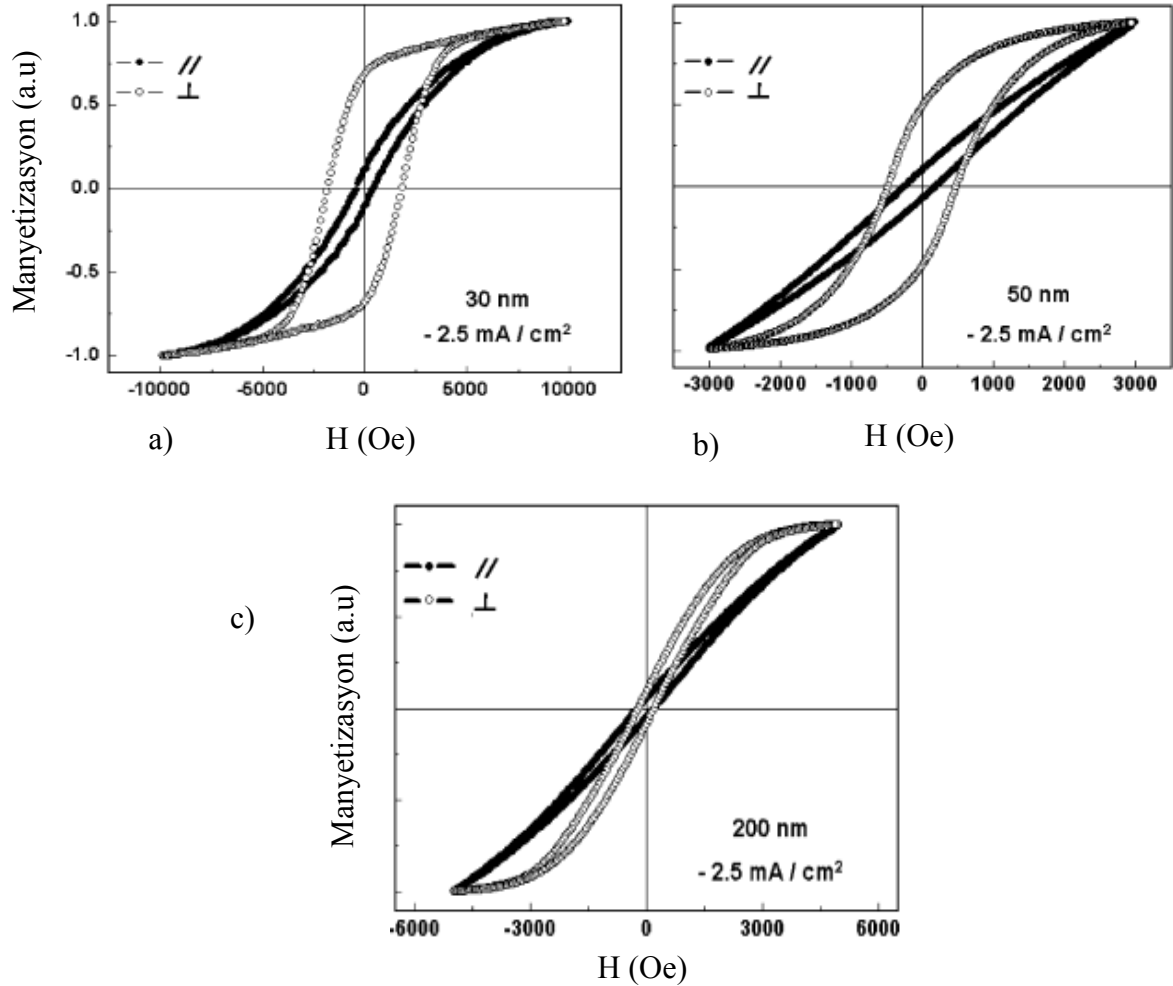
Şekil 2.8. a-) Ni nanotellerin TEM resmi, b-) tek bir Ni nanotelin TEM resmi, c-) b' deki Ni nanotelin SAED deseni. [25]



Şekil 2.9. Faklı sıcaklıklarda hava ortamında ısıtım tabi tutulmuş Ni nanotellerinin, a) vakum ortamı, b) hava ortamında elde edilmiş XRD eğrileri [25].

Cho ve arkadaşları, farklı çaplardaki Co nanotelleri, DC elektrokimyasal kaplama yöntemi ile anodik alümina tabanlar üzerinde elde etmişlerdir [26]. Bazı deneylerde 400 Oe' lik dış manyetik alanı tabana dik olacak şekilde uygulamışlardır. Elde edilen Co nanotelleri 1 saat boyunca, 400 °C' de tel eksenine paralel 1 kOe lik dış

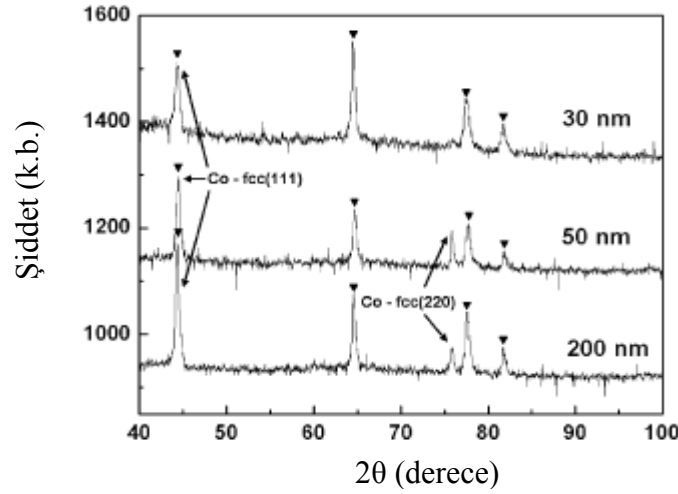
manyetik alan altında ısıtılma tabi tutmuşlardır. Şekil 2.10’ da farklı çaplarda elde edilen Co nanotellerinin manyetizasyonlarının alanla değişim eğrileri görülmektedir. Tel kalınlığı arttıkça koersivite ve anizotropinin azaldığını göstermiştir.



Şekil 2.10. Farklı çaplardaki AAO tabanlarda elde edilmiş Co nanotellerinin manyetizasyonlarının alanla değişimi. a-) 30 nm $H_{c\perp}=1850$ Oe, $H_{c\parallel}=450$ Oe, b-) 50 nm $H_{c\perp}=450$ Oe, $H_{c\parallel}=275$ Oe, c-) 200 nm $H_{c\perp}=210$ Oe, $H_{c\parallel}=205$ Oe [26]

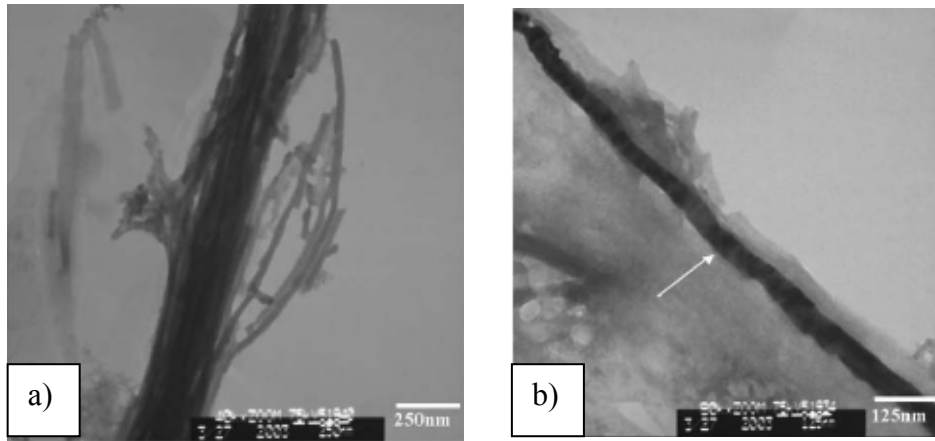
30 ve 50 nm’ lik AAO’ lardan elde edilen tellerde manyetizasyon kolay eksenini nanotel eksenine paralel iken 200 nm gözenek çaplı tabandan elde edilen tellerde ise tam tersi bir durum söz konusudur. Yani manyetizasyon kolay eksenini tel eksenine dik yönelmiştir. Bu ise, Şekil 2.11’ de verilen XRD eğrisinden de görüleceği gibi, 30 nm’ lik teller tek kristal formatında oluşurken, 50 ve 200 nm’ lik teller çoklu kristal yapıda oluşmaktadır. Yapıdaki manyetokristal ve şekil anizotropisinden dolayı 200 nm’ lik tellerin kolay eksenleri tel eksenine dik olarak yönelebileceği düşünülmektedir. Ayrıca çözelti pH’ sının değişimi oluşan Co nanotellerinin fcc kristal yapıdan hcp kristal

yapıya dönüşümünde etkisi olduğu düşünülmektedir. Deney sırasında uygulanan dış manyetik alanın oluşan nanotellerin manyetik özelliklerini değiştirdiği bulunmuştur.

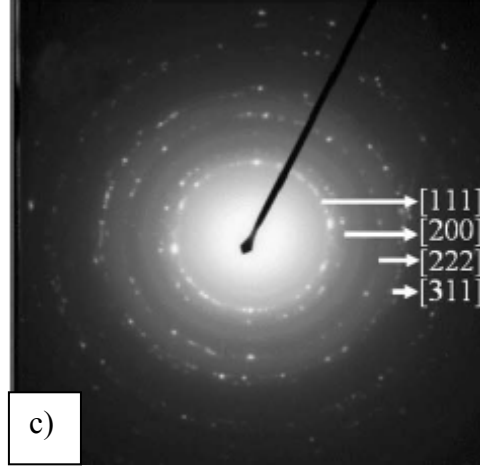


Şekil 2.11. Farklı çaplarda elde edilmiş Co nanotellerin XRD eğrileri [26]

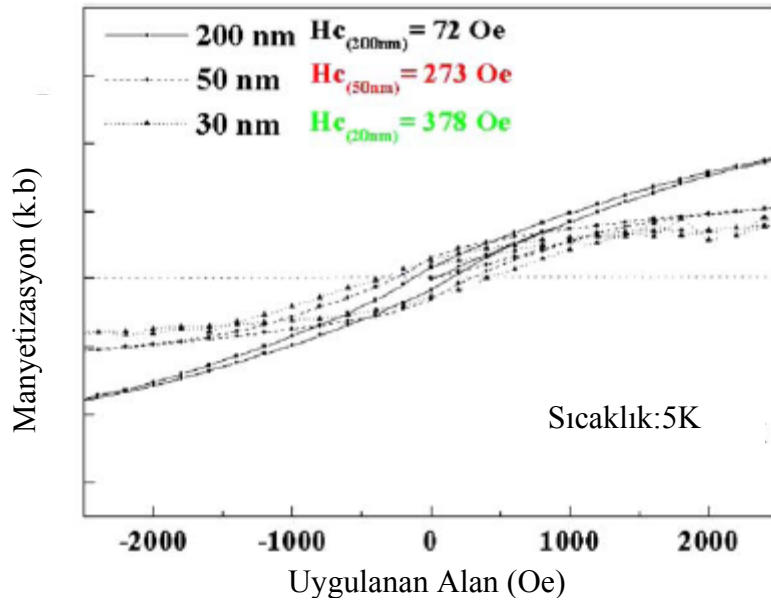
Lin ve arkadaşları, anodik alümina tabanlar içerisinde Ni nanotelleri elektrokimyasal kaplama yöntemiyle ürettiklerini bildirmişlerdir [27]. Şekil 2.12’ de elde edilen Ni nanotellerin farklı büyütmelerdeki TEM resmi görülmektedir. Ni nanotelleri çoklu kristal yapıya sahip olduğu Şekil 2.12c’ den görülmektedir. Ni nanotellerine ait elektron kırınım deseninden tellerin birçok yansıma düzlemine sahip fcc örgüde oldukları söylenmektedir. Şekil 2.13’ de, farklı çaplarda üretilen bu nanotellerin manyetizasyonlarının alanla değişimi görülmektedir. Bu çalışmada da, Cho ve arkadaşlarının [26] yaptığı çalışmaya benzer olarak, Ni nanotellerinin koersivite değerleri artan gözenek çapıyla ters orantılı olarak azalmıştır. Manyetik özelliklerin araştırılmasında kullanılan SQUID ölçümleri, Ni nanotellerin dik anizotropiye sahip olduklarını ve nanotel çapı ile koersivitenin ilişkili olduğunu göstermiştir.



(şekil 2.12 devam ediyor)



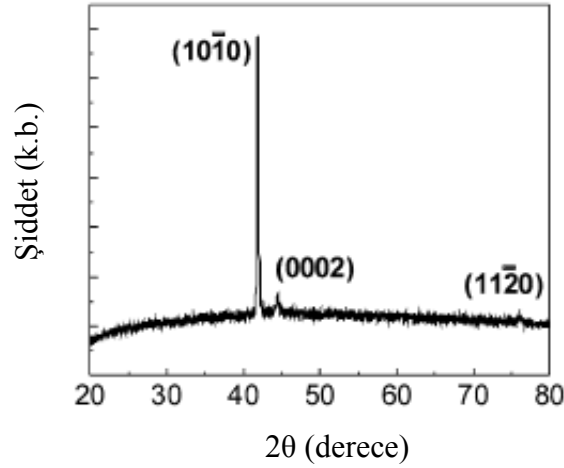
Şekil 2.12. a-) Ni nanotellerin TEM resmi, b-) tek bir Ni nanotelin TEM resmi, c-) tek bir Ni nanotelin elektron kırınım deseni [27].



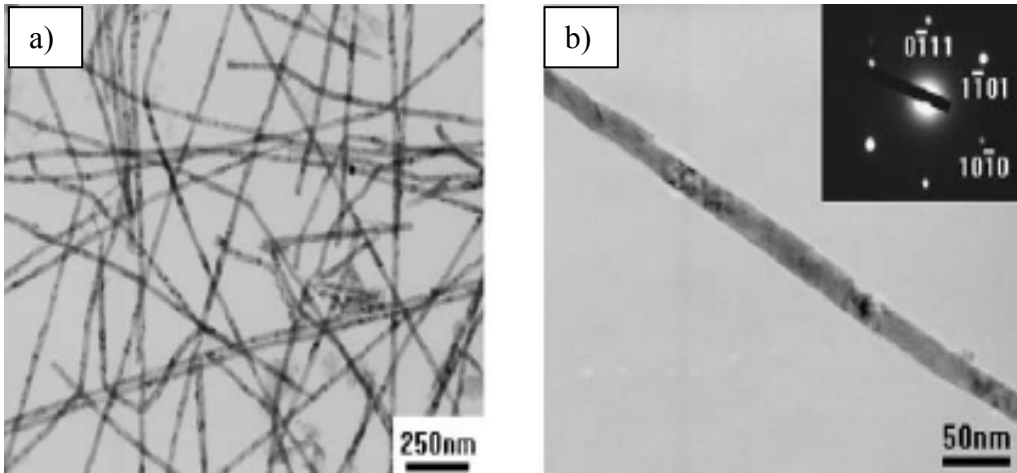
Şekil 2.13. Elektrokimyasal olarak elde edilmiş Ni nanotellerin manyetizasyonlarının alanla değişimi [27].

Wang ve arkadaşları, 25 nm çaplı gözeneklere sahip AAO tabanlar üzerinde elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak, Co nanotellerini ürettiklerini ve yapısal kararlılıklarını araştırdıklarını bildirmişlerdir [28]. Şekil 2.14’ de gösterilen XRD spektrumundan Co nanotellerin hcp fazına sahip oldukları ve (1010) pikinin diğer piklerden daha yüksek olması, Co nanotellerin eksen doğrultusunun c eksenine dik olduğunu göstermektedir. Şekil 2.15’ te elde edilen Co nanotellerin farklı

büyütmelerdeki TEM ve SAED resmi görülmektedir. Şekil 2.15b’ de görülen SAED spektrumu elde edilen nanotellerin tek kristal yapıda olduğunu göstermektedir. TEM görüntülerinden nanotellerin çapının 25 nm olduğu ve yüzeylerinin pürüzsüz olduğu belirlenmiştir.



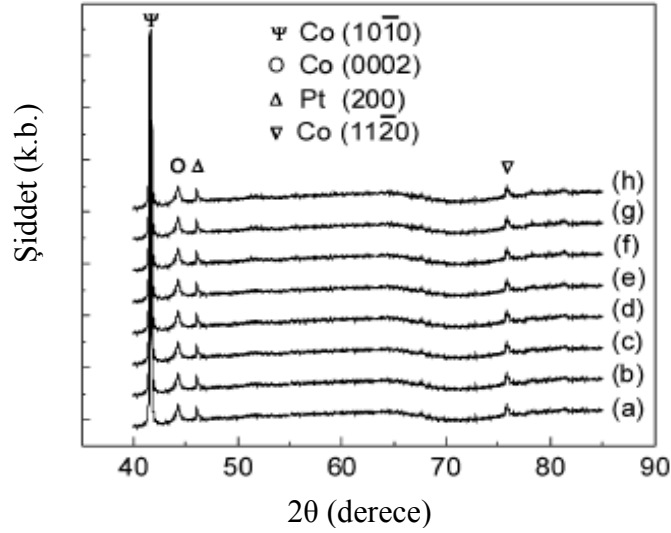
Şekil 2.14. 25 nm çaplı Co nanotellerin XRD spektrumu [28].



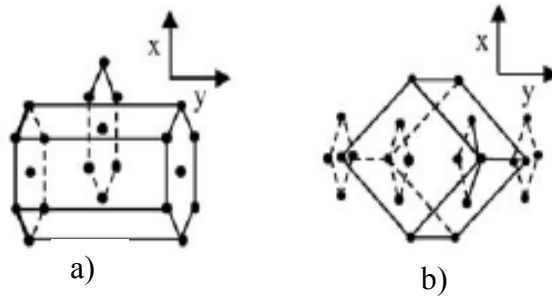
Şekil 2.15. a-) Co nanotellerinin TEM görüntüsü, b-) Tek bir Co nanotelin TEM görüntüsü ve SAED spektrumu [28].

Co nanoteller 500 °C’ ye kadar farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuştur. 500 °C’ ye kadar yapı hcp fazda kalmıştır (Şekil 2.16). Farklı sıcaklıklardaki ısıtılma işlemleri sonucunda, (10-10) pikinin en yüksek pik olması kristal yöneliminde bir değişikliğin olmadığını göstermiştir. fcc yapının düzlemleri arasındaki uzaklık, hcp yapıya göre % 0,3 daha büyüktür. hcp yapıdan fcc yapıya bir dönüşüm gerçekleştiğinde,

hcp yapının c eksenine doğrultusunda bir genişleme gerçekleşmektedir. hcp ve fcc yapının şematik gösterimi Şekil 2.17’ de sunulmuştur. Co nanotellerde yüksek sıcaklıkta faz değişiminin gerçekleşmemesi de bu sebeptir. Nanoteller AAO taban içini tamamen doldurduğundan, genişleme AAO taban tarafından engellenmektedir.



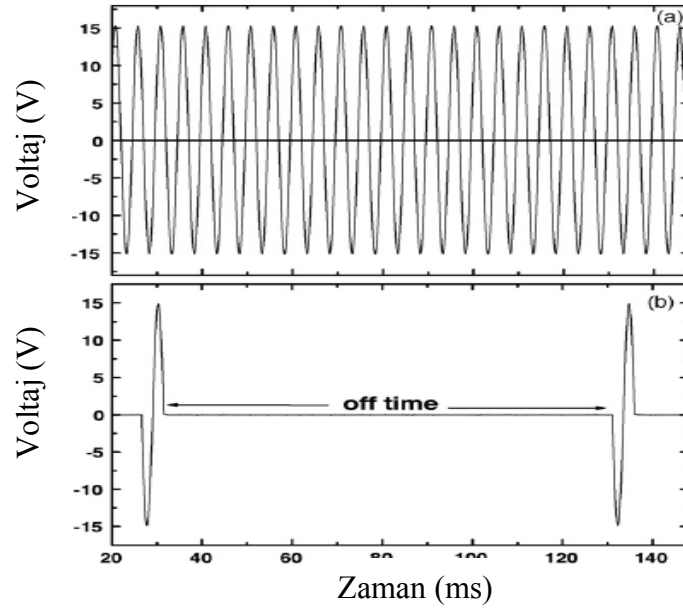
Şekil 2.16. Co nanotellerinin vakum altında değişik sıcaklıklarda ki XRD ölçümleri. a-) 25 °C, b-) 350 °C, c-) 400 °C, d-) 410 °C, e-) 420 °C, f-) 430 °C, g-) 440 °C, h-) 500 °C [28].



Şekil 2.17. a-) hcp yapısı, b-) fcc yapının şematik gösterimi [28].

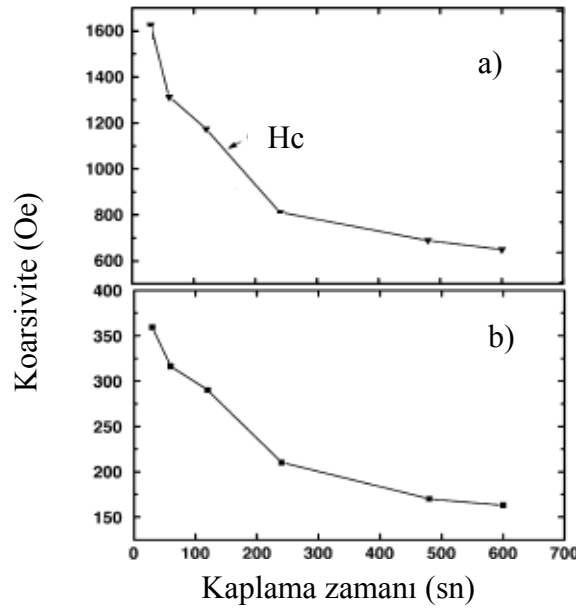
Ramazani ve arkadaşları, AC ve basamaklı (puls) elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak Co nanotel düzenlerinin özellikleri üzerine kaplama süresinin etkisini araştırmışlardır [29]. Co nanotelleri 30 °C elektrolit sıcaklığında ve pH 4 ortamında üretilmiştir. Kaplama potansiyel koşulları Şekil 2.18’ de verilmiştir. AC elektrokimyasal depolama yöntemi ile farklı uzunluklarda Co nanoteller elde edilmiş ve kaplama zamanı 30 sn, 60 sn, 120 sn, 240 sn, 480 sn ve 600 sn olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal kaplama zamanı ile Co nanotellerin koersivitesindeki değişim, Şekil 2.19’ da sunulmuştur. Koersivite değeri kaplama zamanının artışı ile azalmıştır [26,27];

30 sn depolama sonunda koersivite 1625 Oe' ken, 240 sn kaplama sonunda 811 Oe' te azalmış, son olarak 600 sn sonunda koersivite 650 Oe' te azalmıştır. Genel olarak



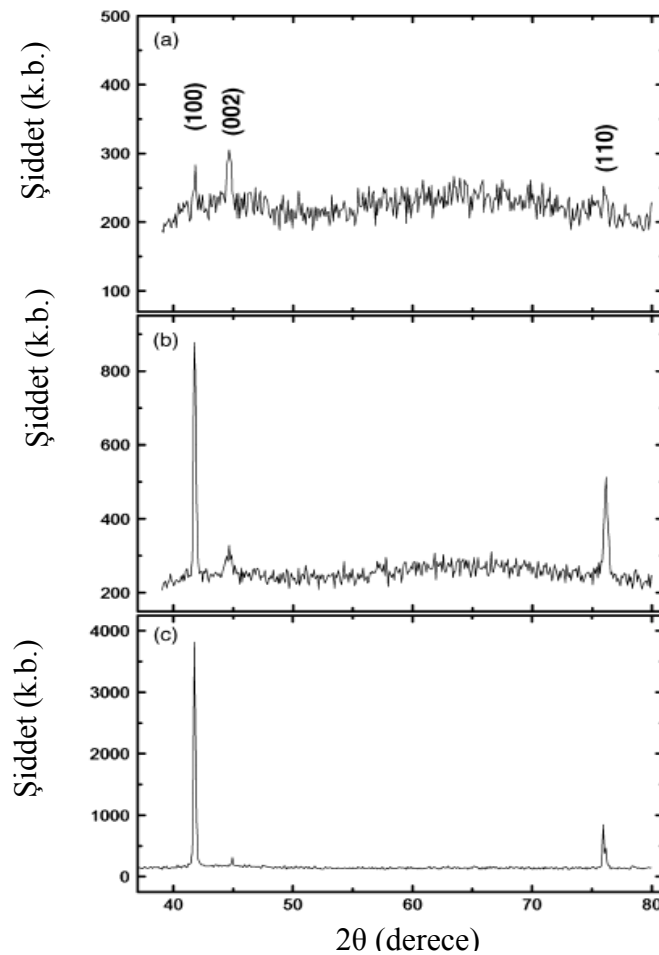
Şekil 2.18. a-) AC elektrokimyasal depolama, b-) basamaklı elektrokimyasal depolama [29].

bakıldığında, magnetik nanotellerin etkin anizotropisi, geometrik anizotropi ve magneto kristal anizotropi arasındaki çekişmenin sonucu ortaya çıkmıştır. Nanoteller arasındaki magnetostatik etkileşmeler de tellerin manyetik özelliklerini etkilemektedir. Ancak bu



Şekil 2.19. Kaplama süresi ile koersivitenin değişimi a-) uygulanan alan tel eksenine paralel, b-) uygulanan alan tel eksenine dik [29].

çalışmada teller arası uzaklık ve çaplar bütün düzen boyunca eşit olduğundan magnetostatik etkileşmeler göze alınmamıştır. 30, 240 ve 600 sn kaplama zamanı sonunda elde edilmiş nanotellerin XRD spektrumları karşılaştırılmış (Şekil 2.20); 30 sn sonunda kristal yönelimi rastgele iken, 600 sn sonunda (100) pikinin yapıya egemen olduğu görülmektedir. Başlangıçta Co iyon derişimi veya pH, gözenek tabanında yüksek değerde iken parçacık yönelimindeki büyüme c eksenine paralel gerçekleşmiş, kaplama süresi uzatıldıkça difüzyonun kısıtlama etkisinden dolayı pH veya derişim azalmış, büyüme c eksenine dik olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir. AC elektrokimyasal kaplama süresince, derişim ve pH değişimi nanotellerin kristal yapısını değiştirdiği gibi, manyetik özelliklerini de etkilemiştir. Kaplama süresince derişim ve pH değişimini engellemek için basamaklı elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanmışlardır. Basamaklar arasındaki potansiyelin sıfır olduğu sürede pH ve derişim kararlı hale gelmiştir. Bu yöntemde uygulanan basamak sayısı ve basamaklar arasında



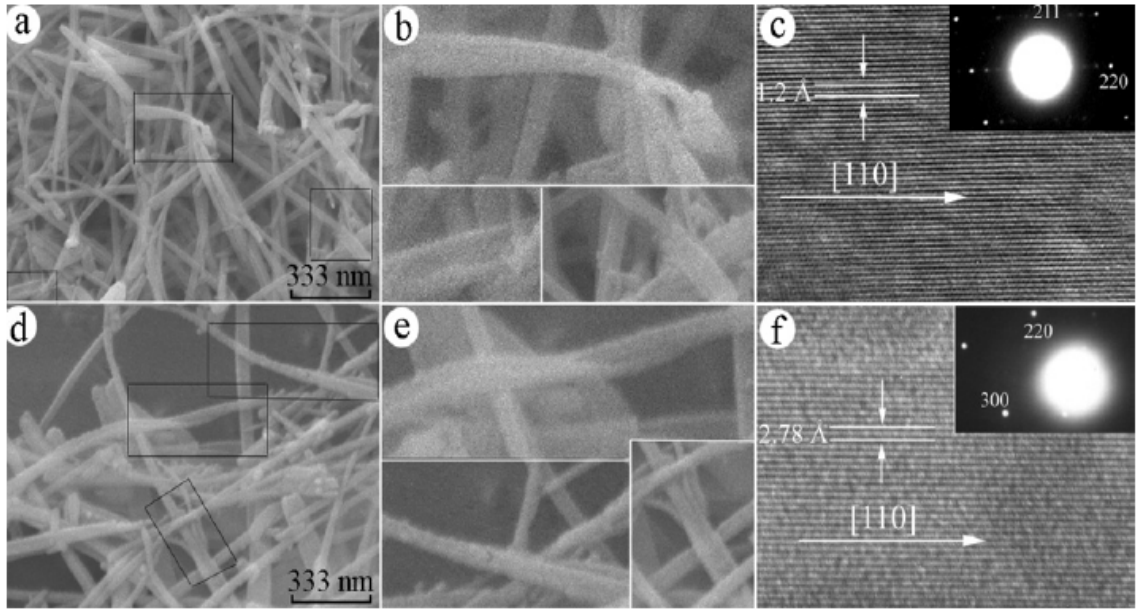
Şekil 2.20. Elektrokimyasal depolama süresinin değiştirilmesiyle kristal yapıda oluşan değişim a-) 30 sn, b-) 240 sn, c-) 600 sn [29].

sıfır potansiyel uygulama süresinin, Co nanotellerin kristal yapısı ve manyetik özellikleri üzerine etkisi araştırılmış, depolama şartları ve sonuçları Tablo 2.1’ de sunulmuştur. Tablo 2.1’ deki veriler, belirli bir basamak sayısında, basamaklar arasındaki süreyi artırdıkça, koersivite de artmıştır. Basamaklar arasındaki süre sabit tutulup, basamak sayısı artırıldıkça, koersivite azalmıştır.

Tablo 2.1 Puls sayısı ve pulslar arasında geçen zamanın, Co nanotellerin koersivitesi üzerine etkisi [29].

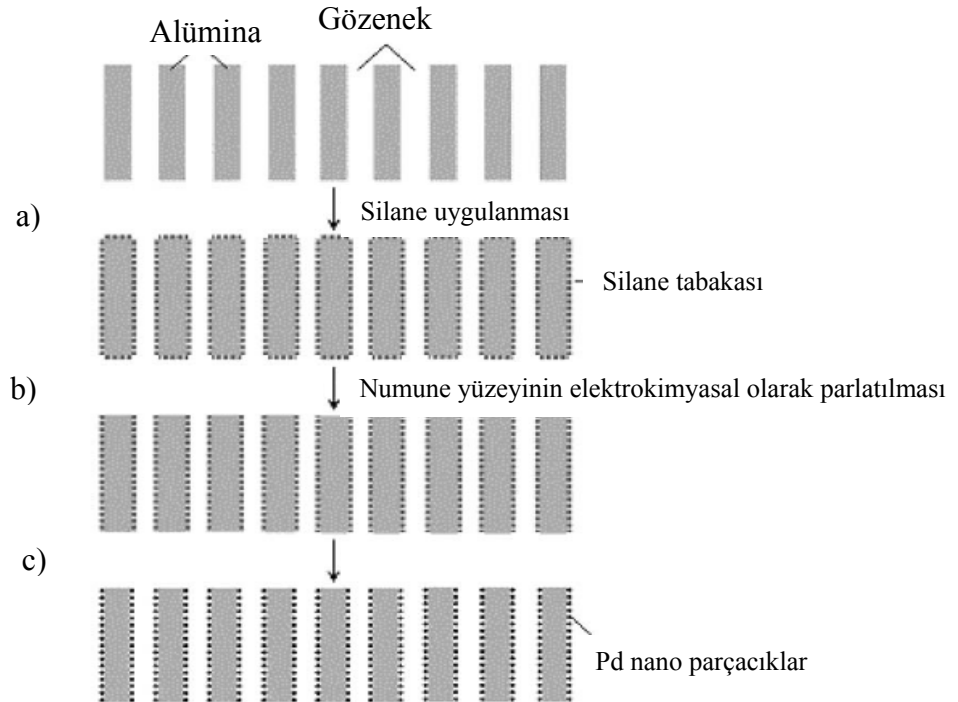
Basamak Sayısı	Koersivite (Oe) (iki basamak arasındaki süre= 200 ms)	Koersivite (Oe) (iki basamak arasındaki süre= 100 ms)	Koersivite (Oe) (iki basamak arasındaki süre= 50 ms)
1430	1180	980	29
1415	1145	855	58
1405	1030	775	116

Xiong ve arkadaşları, α -Fe ve γ -Fe₂O₃ nanotellerini kompleks reaktifler yardımıyla ürettiklerini bildirmişlerdir [30]. α -Fe ve γ -Fe₂O₃ nanotellerinin üretim sürecinde, FeCl₂ (0.500 g, 2.5 mmol) ve 1,10-phenanthroline (1.485 g, 7.5 mmol) kimyasalları uygun bir tepkime kabına yerleştirilmiş ve 50 ml su ile tamamlandıktan sonra, tepkime kabının sıcaklığı, saniyede 4 °C artırılarak, 60 °C’ de 6 saat bekletilmiştir. Başlangıçta kırmızı renkte olan çözelti, yavaşça beyazlaşmış ve sonra tekrar kırmızı renge dönmüştür. Renk değişimi [Fe(phen)₃]²⁺ in oksitlenerek [Fe(phen)₃]³⁺ e dönüşmesi, daha sonra ise hidrolize olarak β -FeOOH’ ye dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Tepkime kabı daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen çözeltiye nitrojen ortamında 5 mL HCl ve 2 mL sulu NaBH₄ çözeltisinden birkaç damla damlatılarak, Fe kolloidler oluşturulmuştur. 20 dakika tepkime sürecinden sonra oluşan α -Fe filtrelenmiştir. Reaksiyon süresi uzatılması ile (örneğin 2 gün) γ -Fe₂O₃ nanotellerinin olduğu gözlenmiştir. Şekil 2.21’ de, α -Fe ve γ -Fe₂O₃ nanotellerin alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) çalışmalarından 3-6 μ m uzunluklu ve 20 nm çapa sahip ürünlerin elde edildiği gözlenmiştir. Detaylı FESEM çalışmalarından nanotellerin yanında şerit benzeri nanoyapıların olduğu da belirlenmiştir. Nanotel ve nanoşeritlerin oluşumunda etkili olan parametrenin kompleks reaktifler olduğu anlaşılmıştır. Kompleks reaktifin eklenmediği tepkime sonucunda oluşan üründe nanotel veya nanoşerit benzeri yapılar gözlenmemiştir.



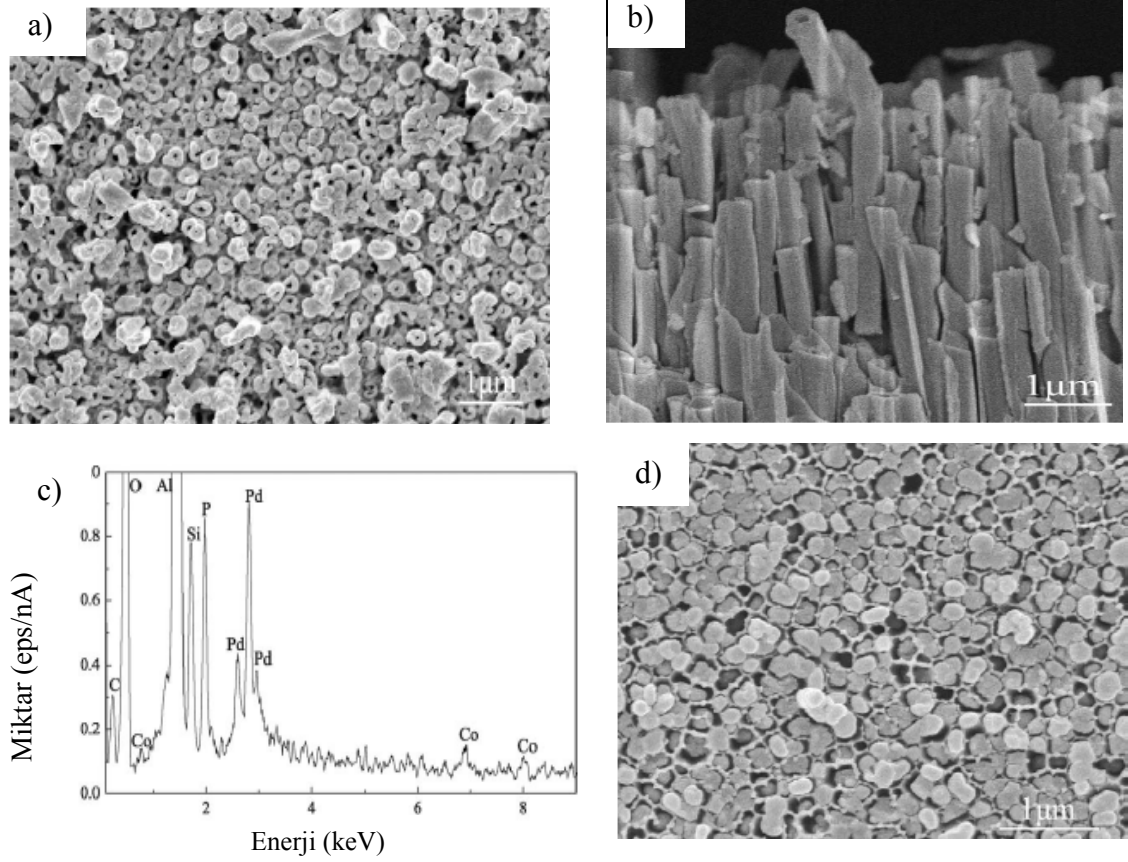
Şekil 2.21. a-) α -Fe nanotel ve b-) nanoşeritlerin FESEM görüntüleri, c-) HRTEM görüntüsü, d-) γ -Fe₂O₃ nanotel ve e-) nanoşeritlerin FESEM görüntüleri, f-) HRTEM görüntüsü [30].

Wang ve arkadaşları, elektroless kaplama yöntemi ile Cu, Co ve Ni nanotüp ve nanotellerini AAO taban içinde elde ettiklerini bildirmişlerdir [31]. Gözenekli alümina tabanlar nanotüp elde edebilmek için, Şekil 2.22’ de de gösterilen bir dizi işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra Co, Ni, Cu iyonlarını içeren farklı çözeltiler hazırlanarak işlem görmüş AAO tabanlar çözeltiliye daldırılmıştır.



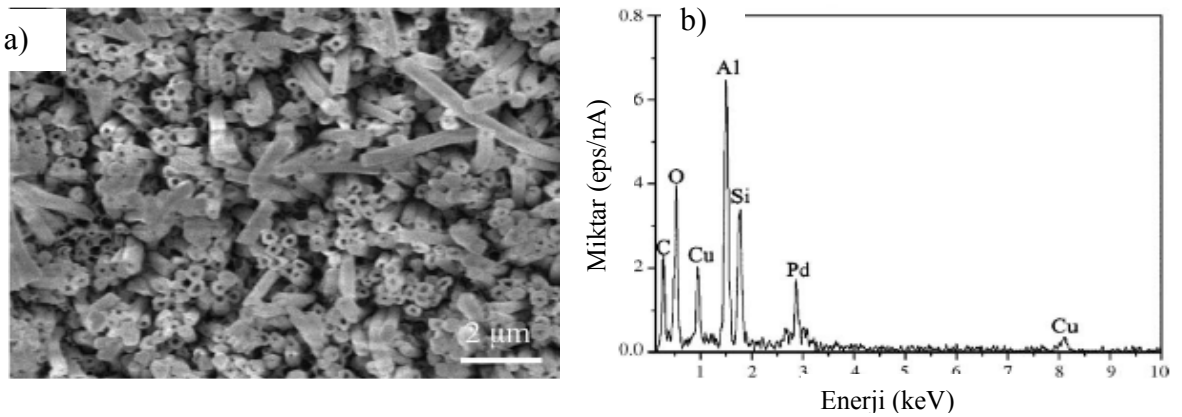
Şekil 2.22. AAO üzerine elektrokimyasal depolamadan önce uygulanan ön işlemler [31].

EDX analizi sonuçları Co, Cu ve Ni nanotüplerin oluştuğunu göstermiştir. Şekil 2.23-25’ de verilen SEM görüntülerinden nanotüp ve nanotellerin oluştuğu anlaşılmıştır.

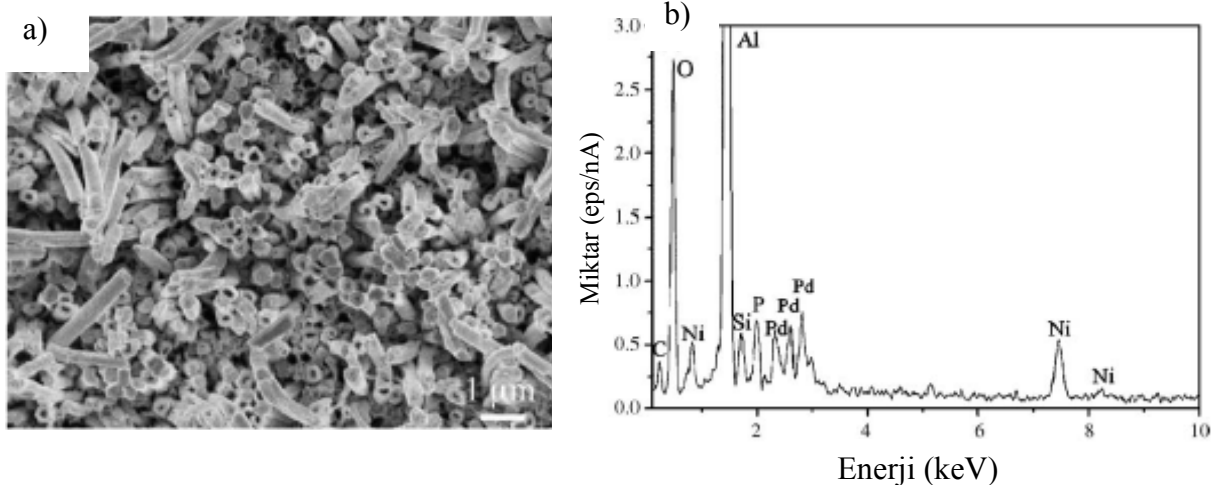


Şekil 2.23. Co nanotüplerin SEM görüntüleri a-) üstten görünüşü, b-) yandan görünüşü, c-) EDX grafiği, d-) Co nanotellerin üstten çekilmiş SEM görüntüsü [31].

Çözelti pH’ı, nanotüp ve nanotel oluşumunda önemli bir faktör olup deneylerde pH değeri 7-8 civarında ayarlanmıştır. Çok yüksek pH değerleri, çok düşük pH değerlerinde olduğu gibi AAO tabanda bulunan gözeneklere zarar verirken, metal kaplama oranını da hızlandırmaktadır. Bu da nanotüplerin iç çaplarının kontrolünü zorlaştırmaktadır.

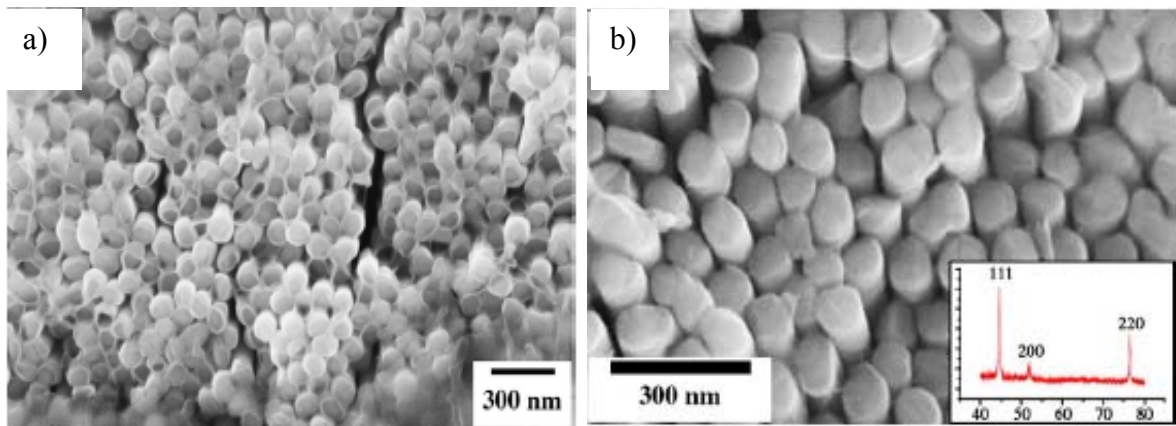


Şekil 2.24. Cu nanotüplerin SEM görüntüsü, a-) üstten görünüşü, b-) EDX grafiği [31].

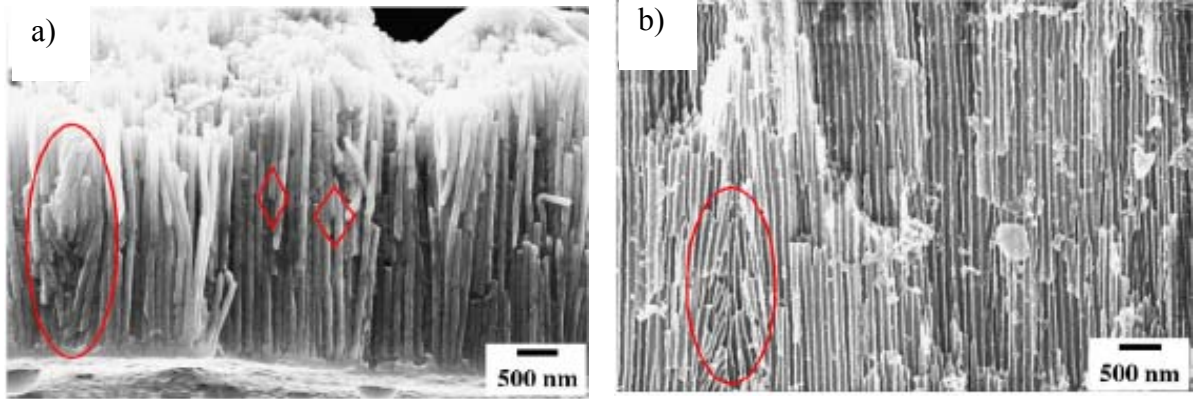


Şekil 2.25. Ni nanotüplerin SEM görüntüsü, a-) üstten görünüşü, b-) EDX grafiği [31].

Zhou ve arkadaşları, anodik oksidasyon yöntemiyle ürettikleri AAO tabanlar üzerine, elektrokimyasal kaplama yöntemiyle Ni nanoçubukları ürettiklerini bildirmişlerdir [32]. AAO üretiminde normal yöntemden farklı olarak, gözenek oluşumunun sonunda anodik oksidasyon potansiyeli kademeli olarak düşürülmüştür. Böylelikle AAO taban üzerindeki direncin daha düşük olmasını sağlamıştır. 6 dakika depolama süresi sonunda oluşan Ni/AAO nanoçubuklar kimyasal aşındırmaya uğratılarak, FESEM ile incelenmiştir. Ni nanoçubuklar genellikle 2-3 μm uzunluklu ve birbirine paralel olarak yöneldikleri görülmektedir (Şekil 2.27). Şekil 2.27’ de Ni nanoçubukların yanal kesitlerinin incelemesinin sonucunda dallanmış ağaç benzeri yapıların olduğu gözlenmiştir. XRD analizinden Ni nanoçubukların fcc yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Ni nanoçubukların örgü sabiti $a=3523\text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır.

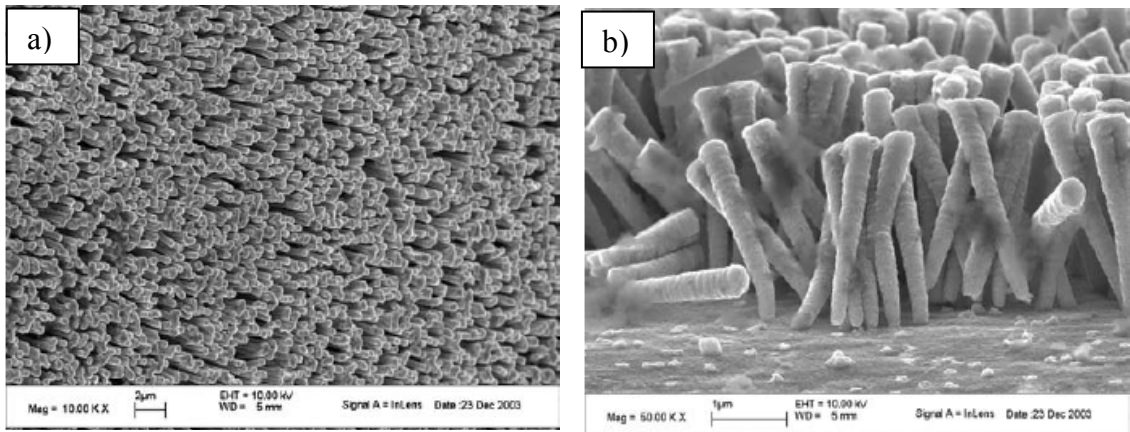


Şekil 2.26. Ni nanorodların FESEM görüntüleri. a-) kimyasal sıyırma yapılmadan önce, b-) kimyasal sıyırma yapıldıktan sonraki SEM resmi ve XRD spektrumu [32].

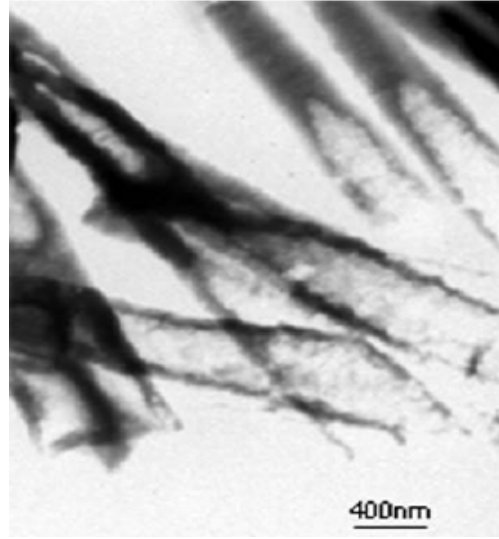


Şekil 2.27. Ni nanoçubukların yanal kesitten farklı büyütmelede SEM görüntüleri. Daire içindeki alanlar farklı şekilde büyümüş nanoçubukları göstermektedir [32].

Xue ve arkadaşları, elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak polikarbonat tabanlar üzerinde Ni nanoçubuk ve nanotüplerin oluşumunu incelemişlerdir [33]. Elektrokimyasal deneyler oda sıcaklığında Ar gazı akışında, akım yoğunluğu $1,5 \text{ mA/cm}^2$ de sabit tutularak, kaplama süresi 20 dakika ile 1 saat aralığında değiştirilerek yapılmıştır. Şekil 2.28’ de de görüldüğü gibi nanoçubuklar yaklaşık olarak $5\text{-}6 \text{ }\mu\text{m}$ uzunluklu ve 400 nm çaplıdır. Nanotüp eldesi için nanogözeneklerin yüzeyi vinyl triethoxylated silane ile kaplanmıştır. Bu kaplamadan sonra Şekil 2.29’ da da görüldüğü gibi Ni nanotüp düzenlerinin poli-karbonat (PC) tabanlar içerisinde oluştuğu gözlenmiştir. Kaplama süresince yüzey enerjisi minimum olduğundan konik şekilli nanoçubuklar oluşmuştur. Ni nanoçubukların manyetik özelliklerini incelemek için

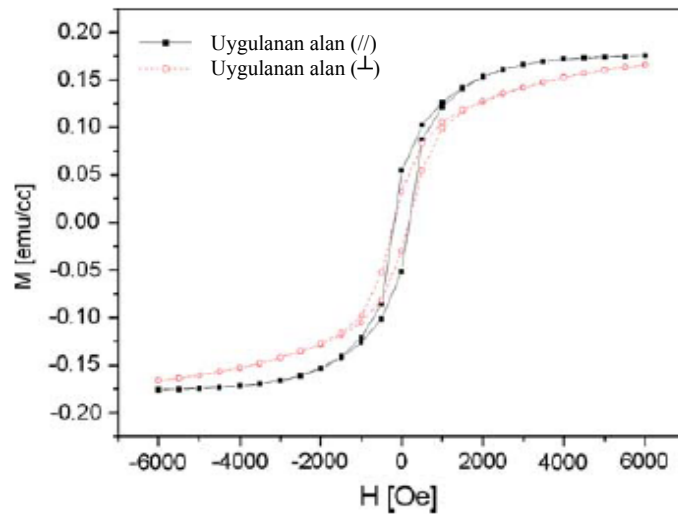


Şekil 2.28. 20 dakika depolama süreci sonunda elde edilen Ni nanoçubuklar [33].



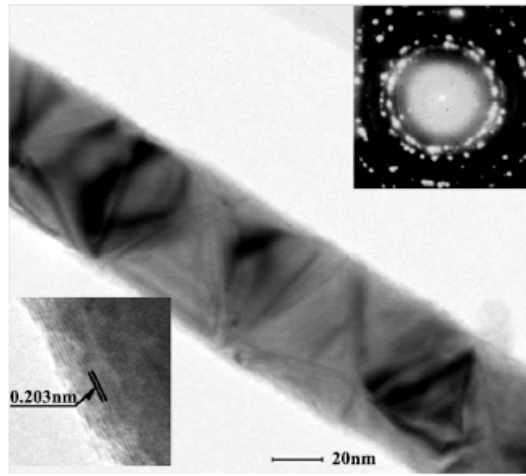
Şekil 2.29. Ni nanotüplerin TEM görüntüsü [33].

yapılan manyetizasyon çalışmalarında manyetik alan, kullanılan tabana dik ve paralel olarak uygulanmış ve koersivite değerleri alan dik ve paralel iken sırası ile 174 Oe ve 183 Oe' dir, doyum manyetizasyonları ise $1.782E-1$ emu/cc ve $1.713E-1$ emu/cc dir. Şekil 2.30' da görülen manyetizasyonun alanla değişim eğrilerinden, Ni nanoçubukların manyetizasyonunun kolay eksenini nanoçubuk düzlemine dik olarak yöneldiği anlaşılmıştır. Eş yüksekliğe sahip olan Ni nanoçubuklar AFM tipi olarak kullanıma özelliğine sahiptir. Yine bu çalışmada, ayrıca elde edilen Ni nanotüplerin oldukça küçük hacme sahip kapsül özelliği ve manyetik özelliğinden dolayı, ilaç ve kataliz parçacıkları için taşıyıcı olarak kullanılacağı belirtilmiştir.

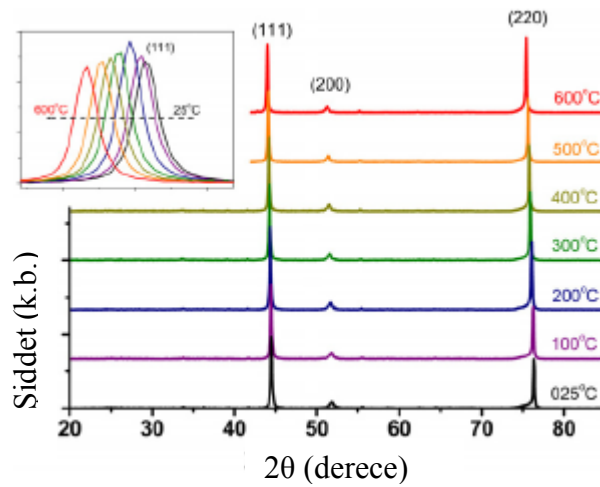


Şekil 2.30. Ni nanoçubukların M-H eğrileri. Alan tabana paralel ve dik olarak uygulanmıştır [33].

Cai ve arkadaşları, DC elektrokimyasal kaplama yoluyla sabit potansiyel altında Ni nanotelleri oluşturdıklarını bildirmişlerdir [34]. Ni nanotellerin Şekil 2.31’ de görülen HRTEM görüntülerden, ortalama boyutu 40 nm olan düzenli tetrahedral nanoparçacıklardan oluştuğu anlaşılmıştır. fcc yapıda olan Ni nanotellerin kenar bölgesindeki (111) düzlemleri arasındaki mesafe 0,203 nm’ dir. Nanotellerin merkezinde ise nanokristaller gelişigüzel bir yönelime sahip olduğundan, polikristal yapıya sahiptir. Değişik ısı işlemler sonucu alınan XRD spektrumlarında da bu yapının korunduğu Şekil 2.32’ de görülmektedir. Polikristal Ni nanoteller içindeki nanokristallerin termal genleşme katsayıları, yığın (bulk) Ni yapı ile uyumlu olarak

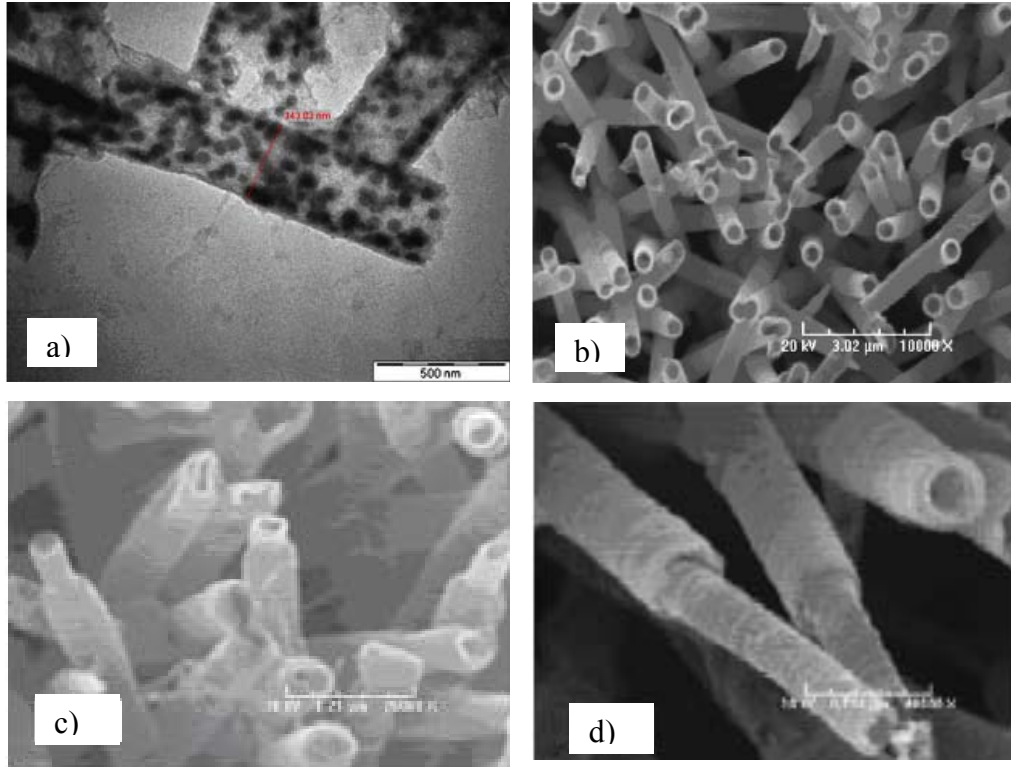


Şekil 2.31. Tek bir Ni nanotelin HRTEM görüntüleri ve SAED spektrumu [34].



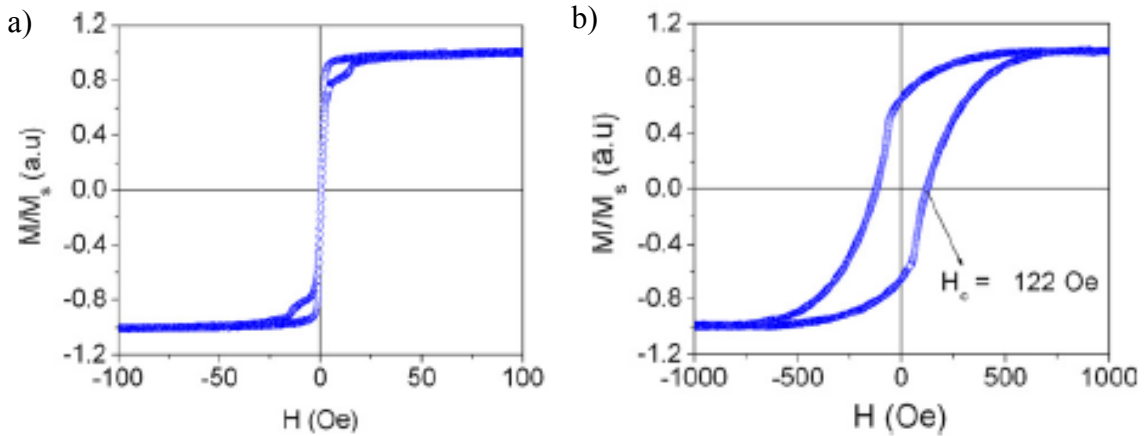
Şekil 2.32. Ni nanotellerin değişik sıcaklıklar için XRD spektrumu [34].

$1,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ değerinde ölçölmüştür. Ni nanotellerin bu davranışı, AAO içinde elde edilen diğer nanotellerden açıkça farklı olduğu belirlenmiştir. Tek kristal Cu nanotellerin merkezinden yüzeyine doğru olan boşlukların difüzyonundan dolayı, hiçbir termal genleşme görölmemiştir. Tek kristal Bi nanotellerde, çaptaki değişlikle termal genleşmede değişiklik gözlenirken, Ag nanoteller için oda sıcaklığından $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye ısıtıldığında iki farklı termal genleşme katsayısı bulunmuştur. Cu, Ag ve Bi nanoteller yığın (bulk) halleriyle karşılaştırıldığında tamamen farklı termal genleşme özelliği göstermektedir. Ni nanotellerin bu tellerden farklı özellik göstermesi polikristal yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Metal nanoteller alümina taban ile çevrili olduğundan, alüminanın genleşmesi, nanoteller üzerinde radyal bir basınç oluşturmaktadır. Ni, Ag ve Cu nanoteller izotropik termal davranışa sahip, oldukça yüksek simetriye sahip fcc yapıdadırlar. Bu yüzden AAO tarafından yaratılan radyal basınç, oldukça yüksek simetriye sahip tek kristal nanotellerin termal genleşmesini ortadan kaldırır. Bi nanoteller de tek kristal olmasına rağmen, Bi nanotelleri oluşturan hegzagonal birim hücreler, anizotropik yapıya sahiptir. Bu sonuçlardan metal nanotellerin termal genleşmesinin, nanotellerin morfolojisine ve atomik yapısına bağlı olduğu sonucu çıkarılmıştır.



Şekil 2.33. a-) Ni nanotüplerin TEM görüntüsü. Siyah parçacıklar, tabana uygulanan ön işlemler sırasında kalan Sn parçacıkları. b-) Taban tamamen çözöldükten sonra, Ni nanotüplerin SEM görüntüsü, c-) ve d-) Eş eksenli Ni/CoNiFe nanotüplerin SEM görüntüsü [35].

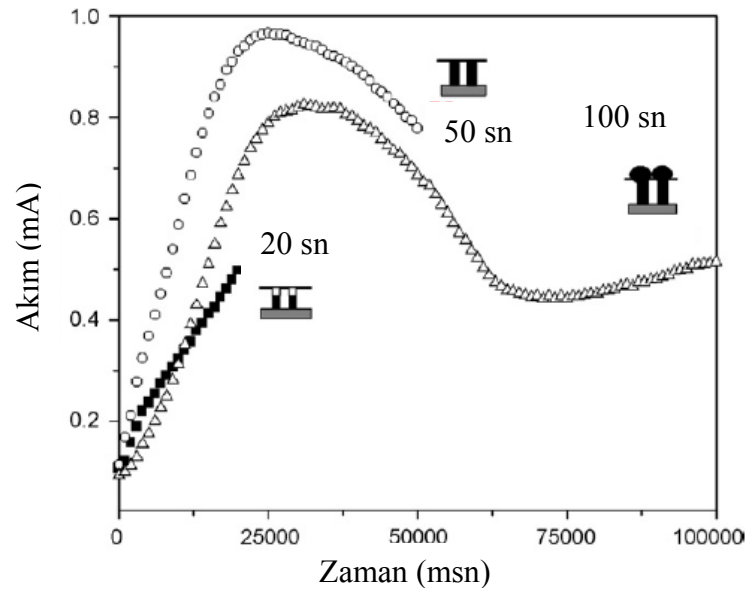
Rohan ve arkadaşları, elektroless kaplama yöntemini kullanarak polikarbonat taban üzerinde, Ni ve eş eksenli Ni/CoNiFe nanotüplerini elde ettiklerini bildirmişlerdir [35]. Elde edilen Ni ve Ni/CoNiFe nanotüplerin TEM ve SEM görüntüsü Şekil 2.33’de görülmektedir. Nanotüp eldesinden önce kullanılan tabana Wang ve arkadaşlarının [31] yaptığı gibi bazı ön işlemler uygulanmıştır (Şekil 2.22). CoNiFe nanotüpleri elde etmek için hazırlanan çözeltinin pH’ı 9’ a, sıcaklığı 65 °C’ ye ayarlanmıştır. Ni nanotüplerin duvar kalınlığı 70 nm’ dir. Taban ikinci defa farklı bir metal çözeltisine daldırıldığında duvar kalınlığı 100 nm’ ye ulaşmıştır. Bu şekilde eş eksenli farklı bileşenlerden oluşan nanotüpler elde edilmiştir. Şekil 2.34’ de görülen histeresis eğrilerinde manyetizasyonun kolay ekseninin, tel eksenine dik olduğu görülmektedir, bu da geometrik anizotropinin tüplerin manyetik özelliği üzerinde baskın olduğunu göstermiştir. Bu materyaller yüksek doyum manyetizasyonuna ($\mu_0 M_s = 2,15$ T) ve düşük koersiviteye ($H_c = 1,22$ Oe) sahiptir. Alan tel eksenine paralel olduğunda ise koersivite 100 kat daha artmaktadır.



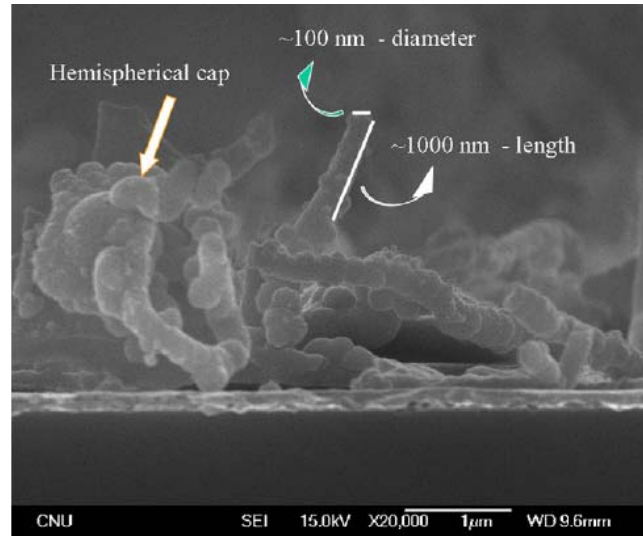
Şekil 2.34. Ni/CoNiFe nanotüplerin M-H eğrileri. a-) Uygulanan alan tel eksenine dik, b-) Uygulanan alan tel eksenine paralel [35]

Rani ve arkadaşları, DC elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak NiFe nanotellerini diblok kopolimer tabanlar içerisinde elde ettiklerini bildirmişlerdir [36]. Deneyler pH 3,82’ de, -1 V’ luk sabit potansiyel altında 20, 50 ve 100 saniyede gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.35’ de gösterilen akım-zaman eğrileri büyüme mekanizmasının araştırılmasında kullanılmıştır. Her üç depolama zamanı içinde nanogözeneklerdeki büyüme oranı Şekil 2.35 üzerinde resimlendirilmiştir. Akımdaki değişimler, nanogözeneklerin kütle aktarımını sınırlamasından ve indirgenme

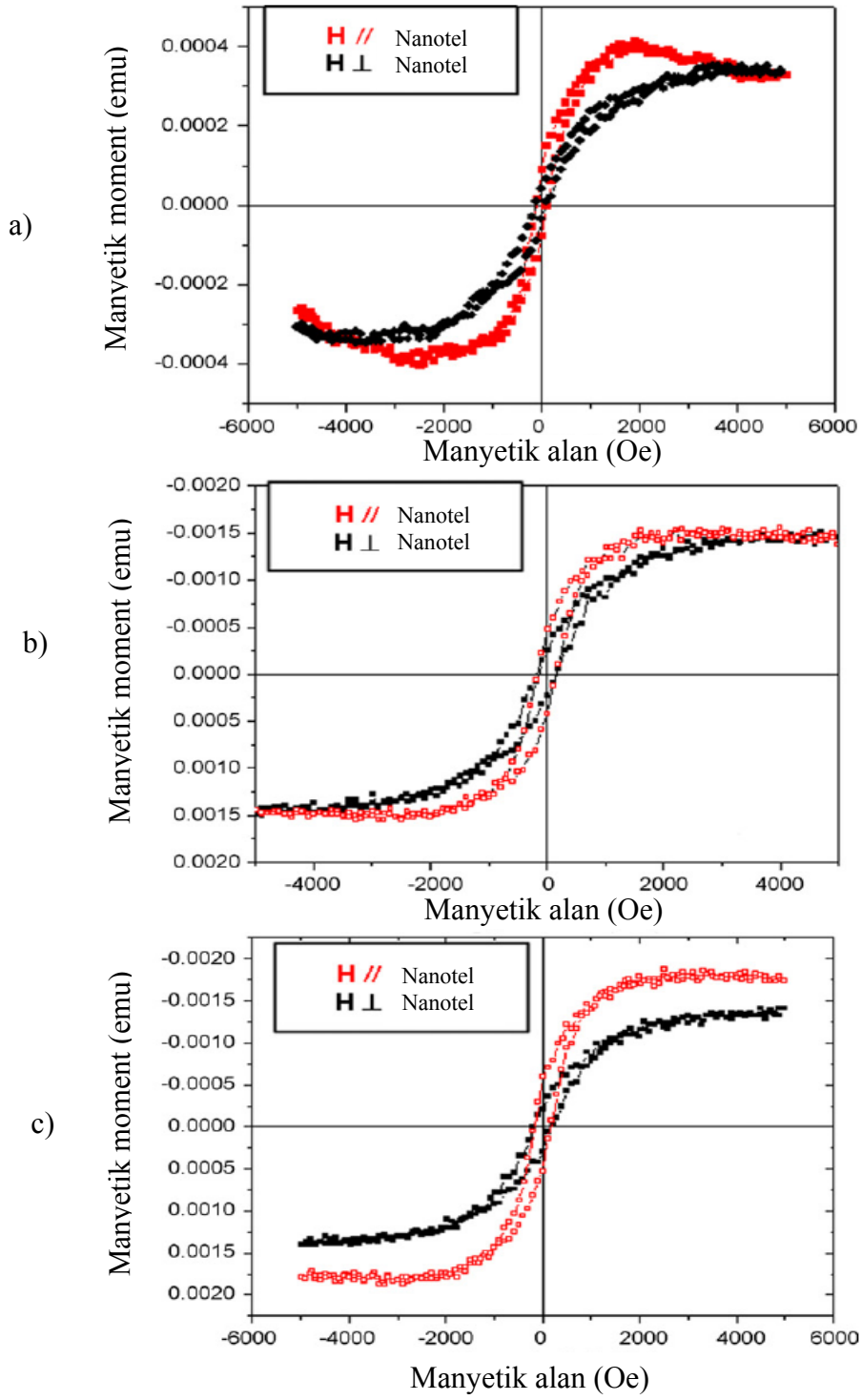
potansiyelinde oluşan azalmadan kaynaklanmaktadır. Akımdaki ikinci artış ise kaplamanın yüzeyde başladığını göstermiş ve tellerin üzerinde Şekil 2.36’ da görülen üç boyutlu yapılar oluşmuştur. Şekil 2.37’ de her üç depolama süreci sonucu oluşan nanotellerin manyetik özellikleri incelenmiştir. Kaplama süresinin artması ile manyetik momentlerde de artış gözlenmiştir. Elektrokimyasal toplanma süreci arttıkça koersivite de artmıştır. Manyetik alan tel eksenine paralel uygulandığında, geometrik anizotropi kristal anizotropiye az da olsa baskın hale gelmiştir.



Şekil 2.35. 20, 50 ve 100 sn için NiFe nanotellerin akım-zaman eğrileri [36].



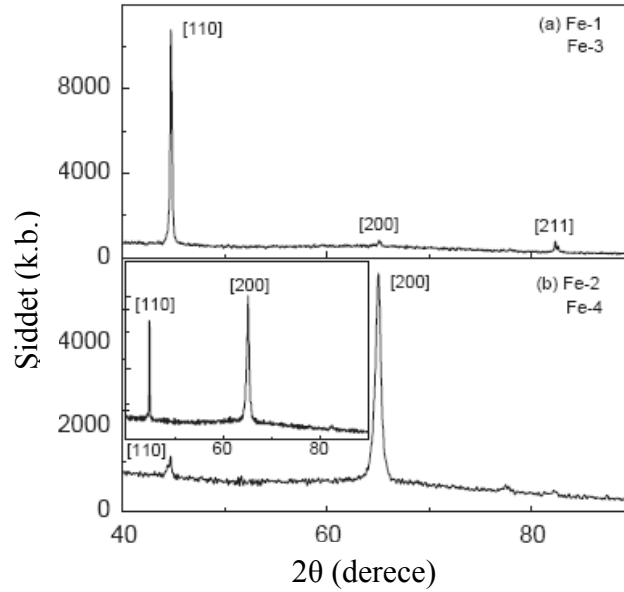
Şekil 2.36. 100 sn depolama sonucu oluşmuş NiFe nanotellerin SEM görüntüsü [36]



Şekil 2.37. a) 20 sn, b) 50 sn, c) 100 sn, depolama sürelerinde elde edilmiş NiFe nanotellerin M-H eğrileri [36].

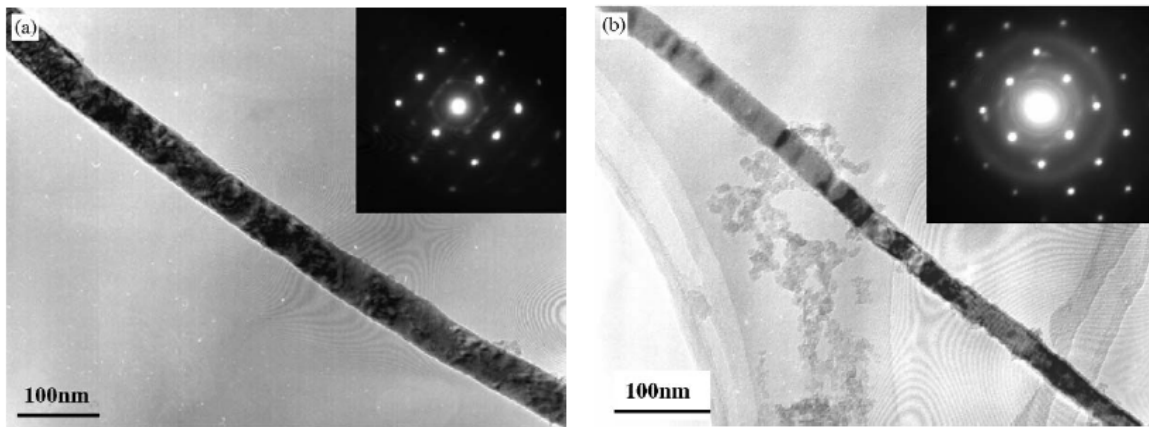
Hu ve arkadaşları, elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak, (110) ve (200) düzlemlerinden oluşan Fe nanotellerini ürettiklerini bildirmişlerdir [37]. Nanoteller, 300 nm Cu ile kaplanmış 30 nm ve 60 nm gözenek çapına sahip anodik

alümina (AAO) tabanlar içerisinde -1,1 V' luk kaplama potansiyelinde üretilmiştir. Çözelti pH' ının nanotellerin kristal yapısına etkisi incelenmiştir.



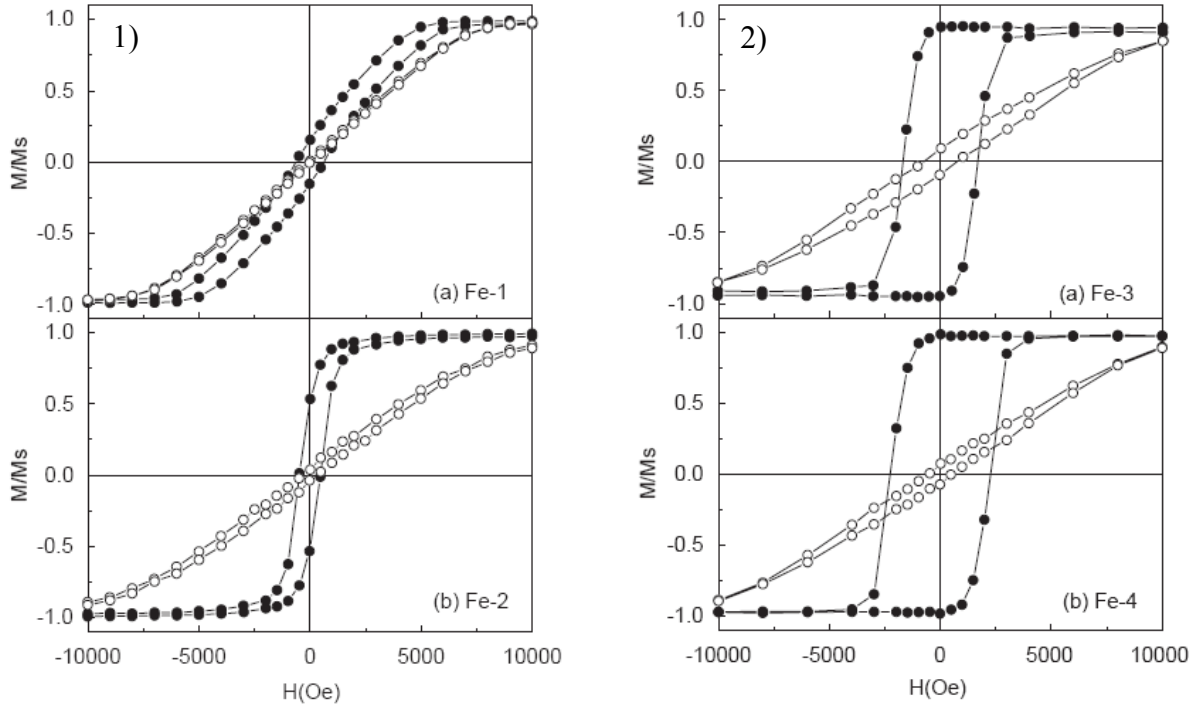
Şekil 2.38. Fe nanotellerin XRD spektrumları. a-) Çözelti pH' ı 3,7. Fe-1: 60 nm, Fe-3: 30 nm. b-) Çözelti pH' ı 2,6. Fe-2: 60 nm, Fe-4: 60 nm., küçük resim-) Çözelti pH' ı ilk iki dakika 3,7 daha sonra 2,6 iken elde edilmiş nanotellerin XRD spektrumları [37].

Şekil 2.38' de gösterilen XRD sonuçlarından çözelti pH' ı 3,7 olduğu durumda nanoteller (110) düzlemlerinden oluşurken, çözelti pH' ı 2,6 olduğunda nanotellerin (200) düzlemlerinden oluştuğu anlaşılmıştır. Şekil 2.39' da gösterildiği gibi, bazı noktalarda kusurlar ve iki farklı yönelim oluşsa da HRTEM resimleri Fe nanotellerin tek kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 2.40' da gösterilen ve 5 K' de elde



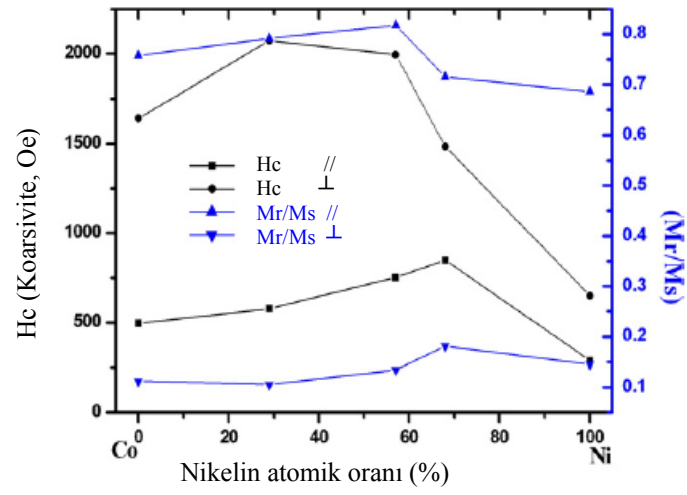
Şekil 2.39. AAO' dan tam olarak ayrıştırılmış tek Fe nanotelin HRTEM görüntüleri. a-) Fe-2, b-) Fe-3 [37].

edilen M-H eğrilerinden 60 nm çaplı ve (200) yönelimli Fe nanotellerin, (110) yönelimli tellere göre daha kolay manyetize olduğu belirlenmiştir. [220] doğrultusu, zor magnetizasyon doğrultusudur. 30 nm çaplı nanotellerin (110) yönelimlilerinin koersivitesinin ise, (200) yönelimli (30 nm çaplı) nanotellere göre %30 daha düşük olduğu görülmektedir. pH değişimi elde edilen nanotellerin kristal yapısını etkilemekle birlikte, manyetik parametreleri de değişmektedir.

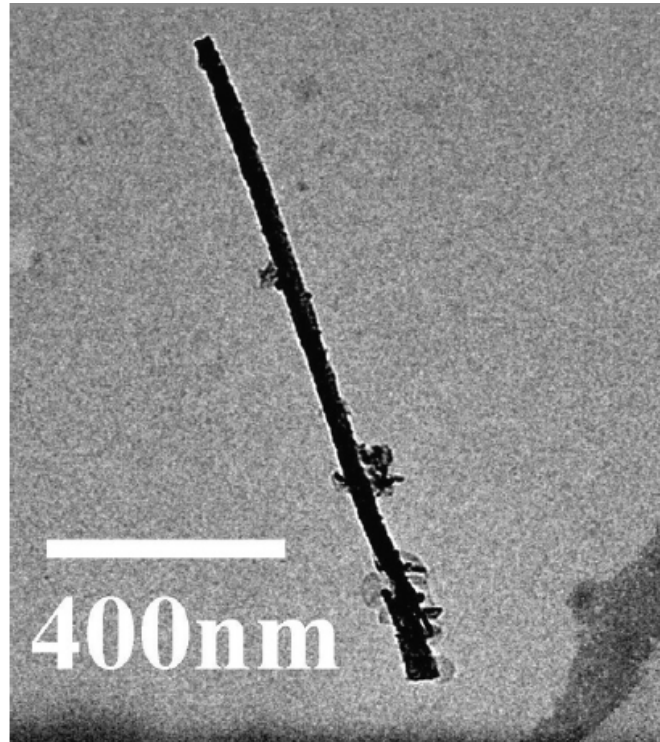


Şekil 2.40. Fe nanotellerin 5 K’ de elde edilmiş M-H eğrileri 1.a-) Fe-1 ve 1.b-) Fe-2: 60 nm; 2.a-) Fe-3 ve 2.b-) Fe-4: 30 nm. Uygulanan alan tele— dik, — paralel [37].

Xu ve arkadaşları, AC elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak, AAO tabanlar üzerinde CoNi nanotellerini elde ettiklerini bildirmişlerdir [38]. Şekil 2.41’ de koersivitenin nanotellerdeki Ni derişimine bağılılığı verilmiştir. M-H eğrilerinden, magnetizasyonun kolay ekseninin, nanotel eksenini boyunca yöneldiği görülmüştür. Koersivite, Ni oranının belirli değerinden sonra aniden azalmıştır. TEM çalışmalarından çapın uzunluğa oranı 30 olarak belirlenmiştir (Şekil 2.42).

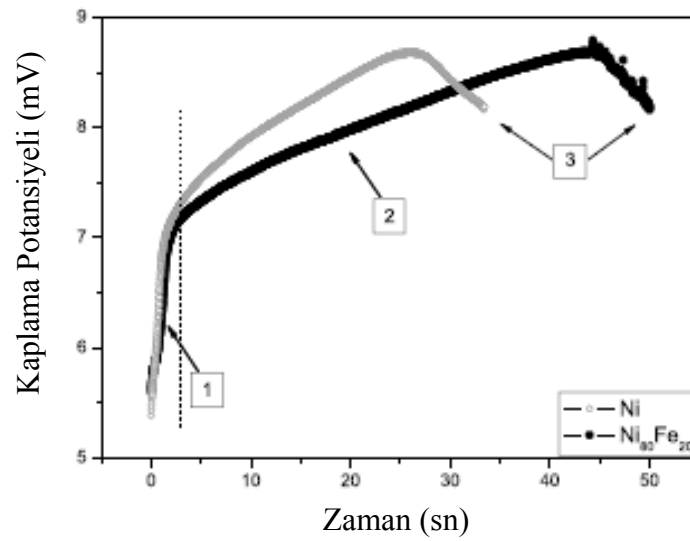


Şekil 2.41. Nikelin atomik yüzdesine bağlı olarak koersivitesindeki değişim. Manyetik alan nanotellere dik ve paralel olarak uygulanmıştır [38].



Şekil 2.42. Tek CoNi nanotelin TEM görüntüsü. Nanotelin çapı 49,5 nm [38].

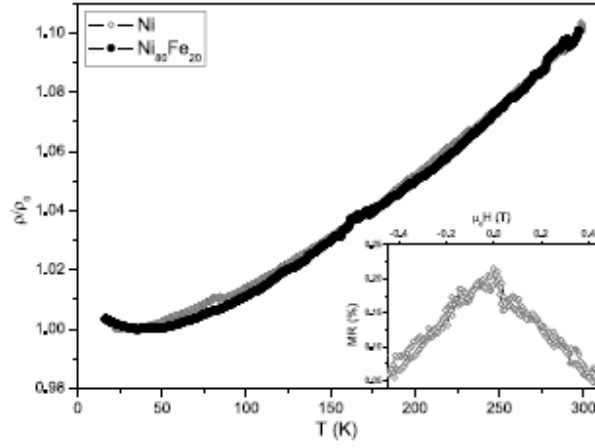
Leiteo ve arkadaşları basamaklı elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak anodik oksidasyon yöntemiyle üretilen AAO tabanlar üzerinde Ni ve $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanotellerini ürettiklerini bildirmişlerdir [39]. AAO tabanların üretilmesinde uygulanan potansiyelin oluşan gözenek çapıyla orantılı olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada sabit akım pulsu, (membran çatlaklarının onarımı için) ve sabit potansiyel basamağının (bariyer tabakasının yüklenmesini önlemek için) bir arada uygulanmasıyla, malzeme elde edilmiştir. Akım ya da potansiyel uygulanmadığında, gözeneklerin tabanındaki iyon derişiminin düzenlendiği bulunmuştur. Şekil 2.43’ de üç farklı bölgeden oluşan potansiyel-zaman karakteristiği görülmektedir.



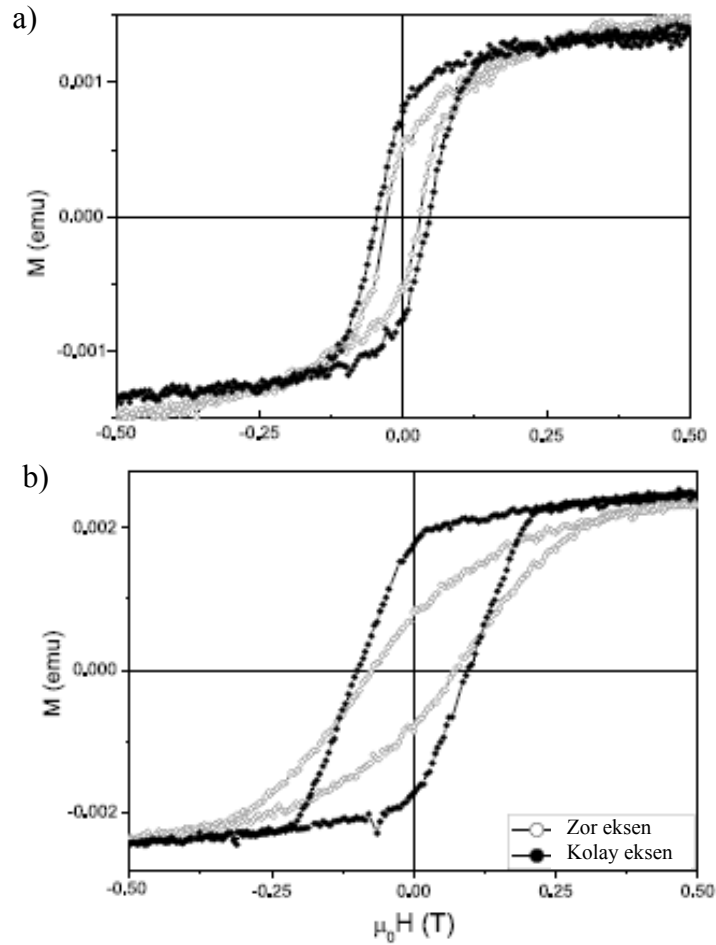
Şekil 2.43. Ni ve $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanotellerinin üretimi sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafiği[39].

Şekil 2.43’ de görülen 1. bölgede, taban içerisinde bulunan ve tabanın üretimi sırasında oluşan küçük kusurların dolumu, 2. bölgede potansiyeldeki lineer artışın yavaşlaması gözeneklerin dolmasıyla uyushmaktadır ve 3. bölgede ise potansiyelin aniden azalması ve gürültüdeki artış nanotellerin tamamen oluştuğunu ve gözeneklerden dışarı çıkması ile ilişkilendirilmiştir. Şekil 2.44’ de görülen direnç-sıcaklık eğrisinden, nanotellerin AAO taban içerisinde bulunmasının ve yapı içerisinde bulunan kusurların olmasının direnç değişimini etkilemediği görülmektedir. İçte yer alan grafikte ise $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanotellerinin lineer manyeto direnç (MR) değişimi görülmektedir. Yapılan manyetizasyon ölçümleri sonucunda Ni nanotellerin izotropik özellik gösterdiğini ve uygulanan alan kolay eksene paralel olduğunda, koersivite ve doyum manyetizasyonu değerinin, zor eksene paralel olduğu durumdan daha yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.45). $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanotelleri için uygulanan alan kolay eksene paralel

olduğunda, doyum manyetizasyon ve koersivite değerinin zor eksene paralel olduğu durumdan daha yüksek değerde olduğu belirlenmiştir.

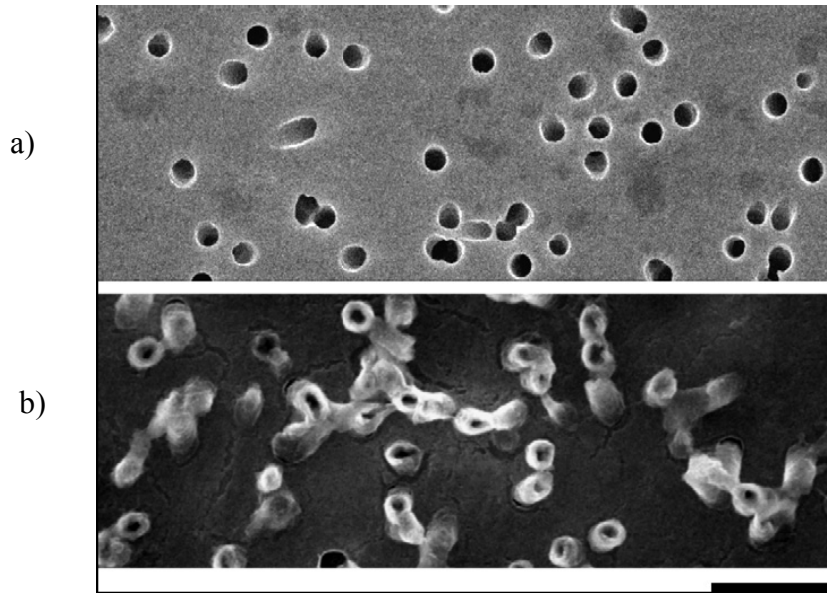


Şekil 2.44. Ni ve Ni₈₀Fe₂₀ nanotellerinin iki nokta kontak yöntemiyle elde edilmiş R-T eğrisi [39].

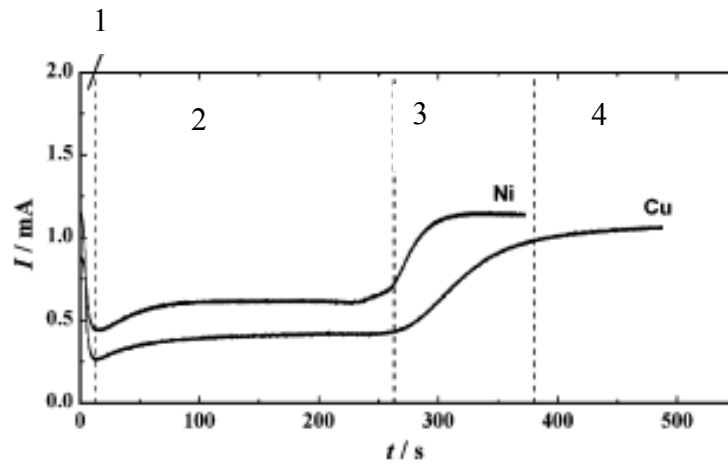


Şekil 2.45. a-) Ni, b-) Ni₈₀Fe₂₀ nanotellerin manyetizasyon eğrileri [39].

Motoyama ve arkadaşları çapları 50 ile 200 nm arasında değişen poli-karbonat ve iyon izli tabanlara elektrokimyasal kaplama yöntemiyle Cu ve Ni nanotellerini büyüttüklerini bildirmişlerdir [40]. Şekil 2.46' da elektrokimyasal kaplama deneylerinde kullanılan ve Pt-Pd ile kaplanmış poli-karbonat tabanın ön ve arka yüzeyleri görülmektedir. Poli-karbonat (PC) tabanların Ni ve Cu ile doldurulması sırasında elde edilen akım-zaman grafiğinde dört farklı bölge (Şekil 2.47) oluşmuştur [41,42]. Birinci bölgede akım 20 sn gibi kısa bir zamanda 1.2 mA' den 0.2 mA' e düşmüştür. İkinci bölgede Cu ve Ni kaplaması gözenek uzunluğu boyunca gerçekleşmiştir. Üçüncü bölge-

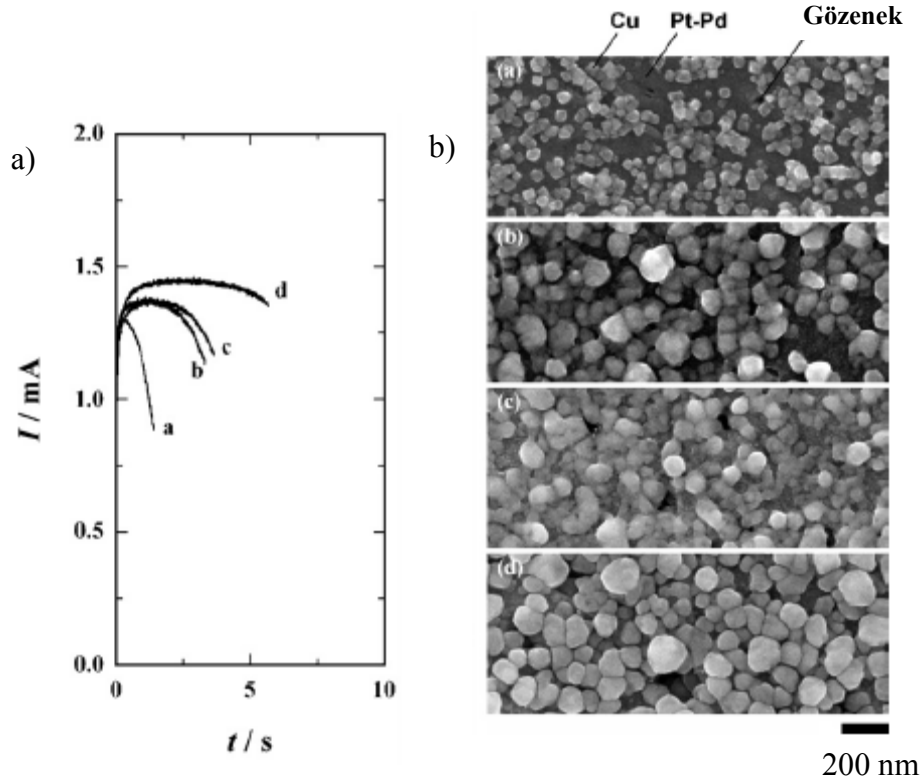


Şekil 2.46. Pt-Pd ile kaplanmış PC tabanın a-) kaplanmış yüzü, b-) kimyasal sıyırma sonucunda açığa çıkan Pt-Pd nanotüpler [40].



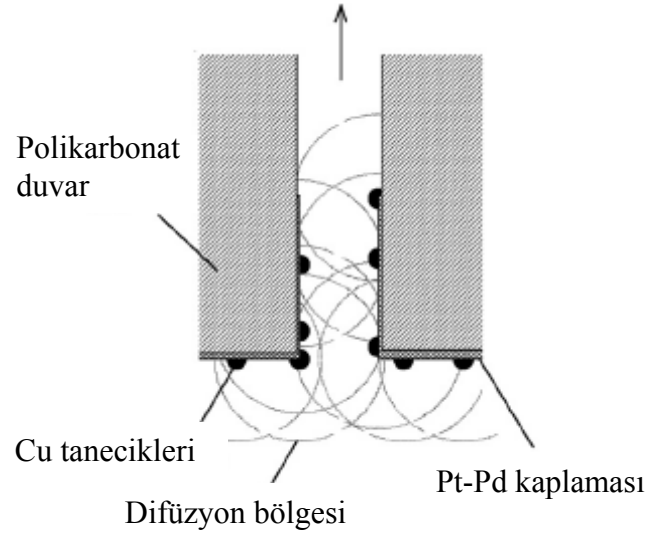
Şekil 2.47. Cu ve Ni' in elektrokimyasal kaplama sırasında elde edilen akım-zaman grafiği [40].

de etkili elektrot yüzey alanının artışı, akımı 1mA' e yükseltirken Cu nanotelleri yüzeye çıkmaktadır. Dördüncü bölgede ise Cu nanotelleri tamamen yüzeye çıkmıştır.

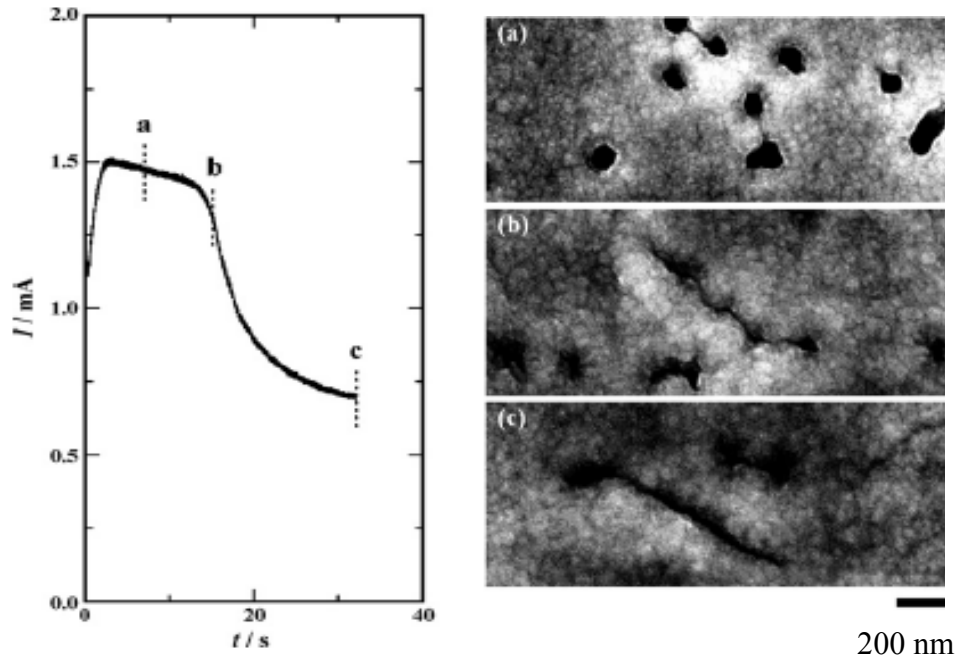


Şekil 2.48. a) Farklı çaplara sahip PC tabanlar için Cu kaplamasının akım-zaman grafiği, b) elde edilen numunelerin SEM fotoğraflarını göstermektedir. Gözenek Çapları, a: 50 nm, b: 80 nm, c: 100 nm, and d:200 nm [40].

Şekil 2.48' de farklı çaplarda Cu kaplamasının katodik akım geçişleri görülmektedir. Her bir kaplama 5 sn' de kesilmiştir ve her durumda akım hızlıca 1.3-1.5 mA' e yükseldikten sonra ansızın azalmaktadır. Katodik akım gözenek çapı azaldıkça azalmaktadır. Şekil 2.48b, a' daki eğrilerden elde edilmiş numunelerin SEM fotoğraflarını göstermektedir. Çevredeki birçok üç boyutlu difüzyon bölgesindeki çekirdeklenme, tabana paralel düzlemsel difüzyon bölgesinin oluşumunu başlatmaktadır. Şekil 2.49' da görüldüğü gibi Cu demetleri gözeneklerin kenarlarında Pt-Pd yüzeyinde çekirdeklenmiştir. Uzun kaplama süresi büyük çaplı, her bir gözenekte 2 boyutlu difüzyon bölgesinin oluşumunu sağlamaktadır. Katodik akımın ani azalışı, gözeneklerin Cu tanecikler ile tılandığını göstermektedir. Cu elektrokaplaması, Pt-Pd yüzeyinde gerçekleşir. Fakat önce gözenek içinden başlayıp sonra yüzeye ilerler.



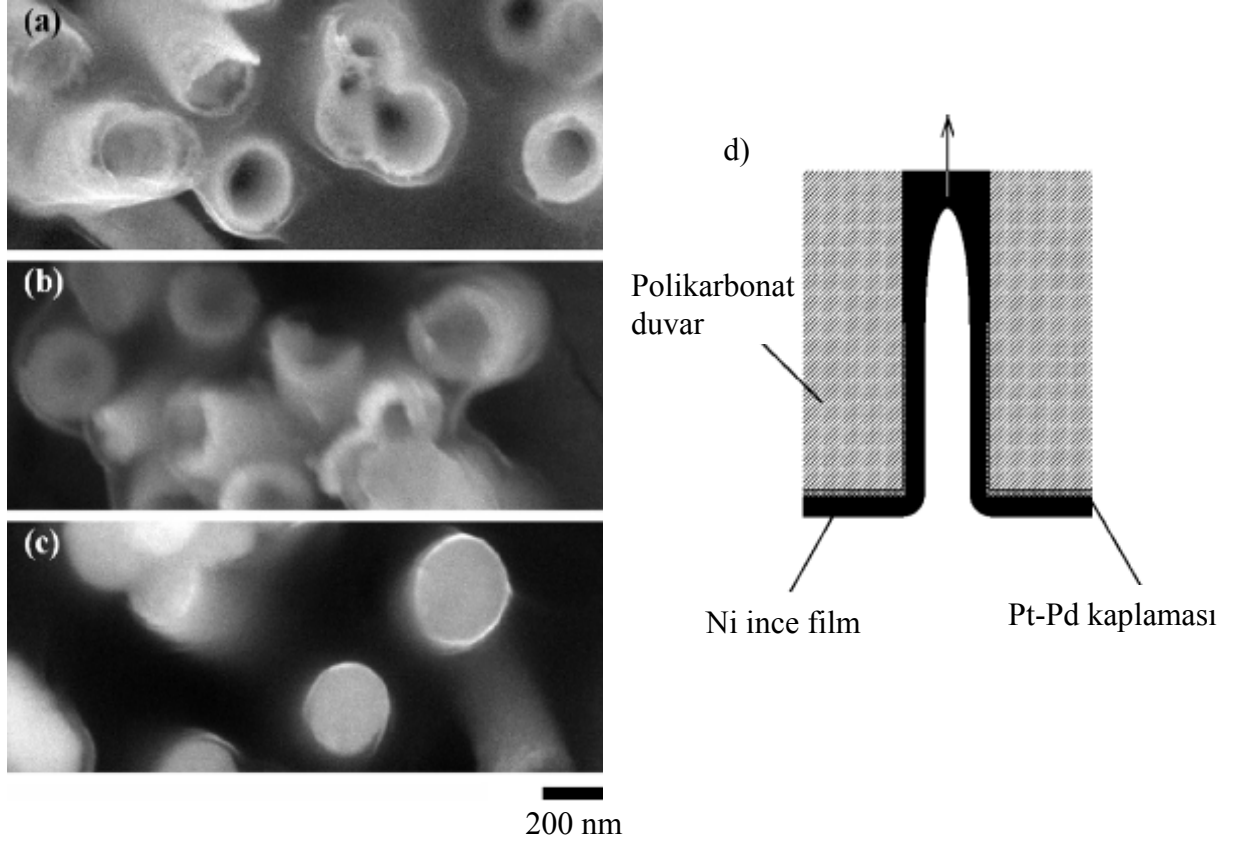
Şekil 2.49. Cu nanotellerin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi [40].



Şekil 2.50. 200nm çaplı PC tabanda elde edilen Ni kaplamasının akım-zaman eğrisi ve numunelerin SEM fotoğrafı görülmektedir [40].

Ni kaplamasının SEM fotoğrafları (Şekil 2.50) incelendiğinde $t=7$ sn' de gözenek ağız çapı yaklaşık 100 nm iken, $t=15$ ve $t=32$ sn' de gözenekler tamamen görünmez hale gelmiştir. Bu şekiller kaplama yönteminin gözenek ağızını kapattığını ve residual stresin gözenek çevresinde kırıklar oluşturduğunu göstermektedir. Elde edilen numunelerin

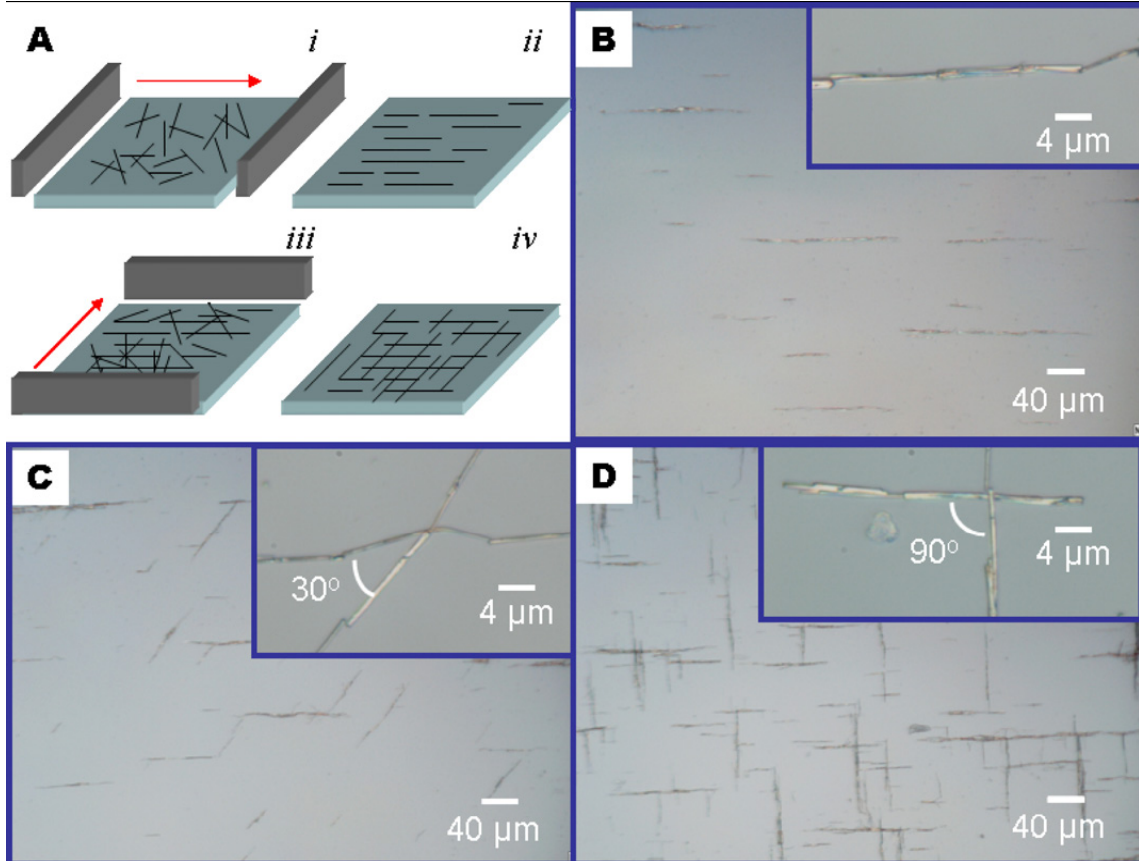
tamamen çözülmesi sonucunda 7 sn' lik kaplamada Ni nanotüpler oluşurken, 15 sn de tüplerin dolup 32 sn de ise tamamen Ni nanotellerinin oluştuğu Şekil 2.51' de görülmektedir. Ni elektrokaplama sürecinde öncelikle Ni grainleri tabandan ve gözeneklerin yan yüzlerinden başlayarak nanotüpü oluşturur. Kaplama süresi arttıkça, tabandaki kaplama yüzeye doğru ilerleyerek nanoteller oluşmaktadır.



Şekil 2.51. a-c) Şekil 2.49' da verilen kaplama sürelerinde oluşmuş Ni nanoyapılarının SEM fotoğrafları (PC tabanlar diklorometan ile çözülmüştür), d) Ni nanotel oluşum mekanizmasının şematik gösterimi [40].

Hangarter ve arkadaşları Co, Ni, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanotellerini elektrokimyasal kaplama yöntemiyle, AAO tabanlar üzerinde elde ettiklerini bildirmişlerdir [43]. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen numuneler için uygulanan elektrokimyasal şartlar altında kaplama oranlarının Ni için $11\mu\text{m/saat}$, Co için $45\mu\text{m/saat}$, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ için $1,5\mu\text{m/saat}$ olarak değiştiği söylenmektedir. AAO tabanlar içerisinde bulunan nanoteller kimyasal sıyırma işlemleri ile tabandan ayrılmış ve askıda kalabilmeleri için izopropanal çözeltisinde bekletilmişlerdir. Serbest halde elde edilen nanoteller, seramik

mıknatıslar yardımı ile yönlendirilmiştir. Nanotellerin herhangi bir taban üzerinde yönelimlerinin kontrolü nanoteknolojide büyük bir problem olan kontak problemine çözüm getirebilmektedir. Şekil 2.52’ de çözelti içerisinde askıda kalan nanotellerin, mikro üretim yöntemleri ile elde edilmiş cam ve silisyum tabanlar üzerinde, manyetik alan yardımıyla yönlendirilmesinin optik mikroskop resimleri görülmektedir.



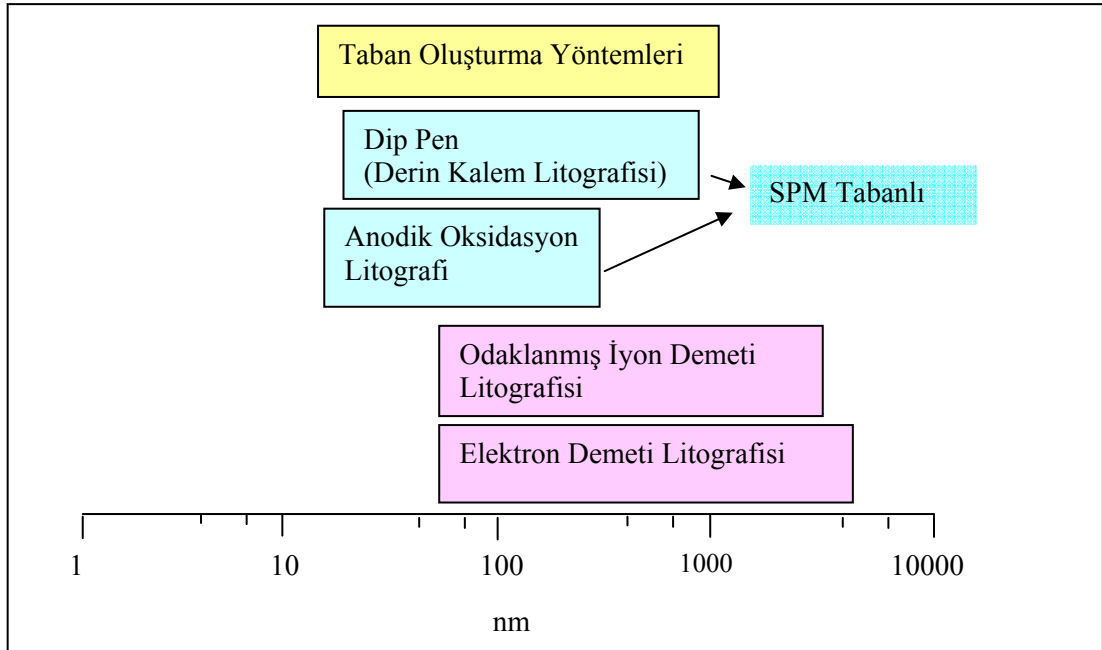
Şekil 2.52.a) Serbest haldeki nanotellerin yönlendirilmesinin şematik gösterimi, Manyetik alanın uygulanması ile elde edilen farklı düzenlenişler, b) paralel, c-) 30°, d-) 90°' lik düzenlenişleri [43].

3. METARYAL VE YÖNTEM

3.1. Nano Yapıların Üretimi

Mikro elektronikte geniş çapta kullanılan bir yöntem olan litografi istenilen desenleri kimyasal ya da mekanik yöntemlerle elde etme tekniğidir. Nano yapıların üretimi içinde litografinin tanımı yapılmak istenirse, nano yapıları ve düzenlenişlerini içeren aşağıdan yukarı bir tanım olmalıdır. Litografinin bu tanımı, oluşturulan desen üretim sürecini işaret eder ve büyümeyi 1 nm' den 100 nm' ye sınırlar [44].

Son beş yılda nanolitografi önemli ölçüde büyümüş ve nanofabrikasyon alanında yaratıcı uygulamalar bulunmuştur. Nanolitografi alanı mikro-litografinin bittiği yerden başlar. Nanolitografi kendi içerisinde barındırdığı sistemleri kullanarak nano boyutlarda aletler, devreler, işlemciler, şekiller, ilaçlar gibi ürünler elde ederek, insan hayatını maksimum güvenli ve rahat hale getirmeyi amaçlar. Şekil 3.1' de nanolitografide kullanılan bazı yöntemlerin çalışma aralığı gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Nanolitografinin çalışma aralığının şematik gösterimi [44].

Nanolitografide en ucuz ve en popüler yöntem, nanotellerin üretiminde kullanılan nanometre boyutundaki tabanların üretimidir. Bu yöntemle elde edilen tabanlar farklı metodlarla nanotellerin üretiminde kullanılır. Sentez için kullanılan tabanlar genellikle anodik alüminalar [45-46], asitle yakılmış iyon izli polikarbonatlar [44] veya benzer polimerik yapılardır [44,47-48]. Kaplama için çok sayıda taban olmasına rağmen anodik alümina ve polimerik tabanlar en çok kullanılanlardır. Bu tabanlar spesifik çalışmalar için üretilebilir veya üretici şirketlerden de satın alınabilmektedir. Tabanlar 5-20 nm kadar küçük yarıçaplı silindirik gözeneklerden oluşmaktadır. Bazı durumlarda bu silindirik gözenekler altıgen olarak da üretilebilir. Ortalama gözenek yoğunluğu 10^{12} - 10^{14} m⁻² civarındadır.

Düzenli nanogözeneklerin oluşturulmasından sonra, bu gözeneklerin istenilen maddelerle doldurulması ile nanoteller üretilebilir. Gözeneklerin doldurması işleminde birkaç yaygın yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler elektrokimyasal kaplama (ED), kimyasal buhar kaplaması (CVD), fiziksel buhar kaplaması (PVD), püskürtme, döküm ve sol-jel [49-50] dir.

Ayrıca nanoteller herhangi bir gözenekli yapıya ihtiyaç duyulmadan Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Buhar-Sıvı-Katı (VLS), Çözelti-Sıvı-Katı (SLS) gibi yöntemlerin kullanımı ile üretilebilmektedir.

Son birkaç yılda taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi taramalı uç mikroskopları (SPM), kullanılan yüzey üzerinde nano boyutlarda desen ve şekillerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. STM' i kullanarak atomların istenilen şekilde hareket ettirildikleri ispatlanmıştır [51]. SPM tabanlı litografik yöntemlerde hiçbir maskeye ya da gözenekli yapıya ihtiyaç duyulmadan yüzey üzerinde nano ve mikro boyutlarda litografik çalışmalar yapılabilmektedir. Bu özelliği ile diğer yöntemlerden büyük ölçüde farklılaşır. Fakat bu yöntemde kullanılan sistemlerin çok pahalı oluşu yöntemin dezavantajıdır. Yöntem kendi içerisinde AFM Oksidasyon Litografisi [52], AFM Sıyırma Litografisi, AFM Dinamik Yol Açma Litografisi, STM Litografisi, Dip Pen Nanolitografi [53-54] olarak beşe ayrılır.

Bu yöntemlerin dışında nanobaskı (NIL) [55-57], nanoküre (NSL) [58-63], elektron ışını (EBL) [64-66] ve x-ışını litografisi (XRL) [67-68] yöntemlerinin kullanımı ile de istenilen yüzeylerde istenilen desenler ve yapılar elde edilebilmektedir.

3.2. Elektrokimyasal Olarak Nanoyapıların Üretimi

Çoğunlukla ince filmlerin üretilmesinde kullanılan elektrolizle kaplama tekniği son yıllarda nano boyutlarda yapıların üretiminde, özellikle nanotel ve nanotüp üretiminde oldukça önem kazanmıştır. Yöntemin düşük maliyetli oluşu ve diğer tekniklerdeki gibi yan donanımlara (örneğin yüksek vakum ünitesi gibi aletlere) ihtiyaç duymaması uygun tabanlara istenilen yapının oluşturulmasında avantaj sağlar. Elektrokimyasal olarak inorganik filmlerin eldesi, maddenin ya metalik ya da metalik olmayan tabanlar üzerinde toplanmasıyla gerçekleştirilir [69-72]. Özellikle istenilen şekillerin elde edilmesi ve büyük alanların kaplanmasında bu yöntem avantajlıdır [73].

Denetlenen değişkenin potansiyel ya da akım olmasına göre elektroliz yöntemleri potansiyel kontrollü ve akım kontrollü elektrolizler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Akım denetli elektrolizlerde, elektroliz süresince azalan madde derişimine rağmen akımın sabit tutulması uygulanan potansiyelin artırılması ile mümkün olur. Bu potansiyel artışının sebep olacağı sakıncaları gidermek amacıyla genellikle tüketilen madde sürekli olarak ilave edilerek derişim sabit tutulur.

Potansiyel kontrollü elektrolizle toplanma tekniği ardı ardına elektron değişimi gerektiren durumlarda üstünlük sağlar [74]. Ayrıca geleneksel analitik tekniklerin uygulamasında belirlenmek üzere yeterli miktarda reaksiyon ürünü hazırlamakta da kullanılır. Elektroliz ortamında farklı potansiyellerde farklı tepkimelerin meydana gelme olasılığı varsa, potansiyel denetli bir elektroliz ile istenilen ürünün meydana gelmesi sağlanabilir.

Potansiyel kontrollü elektrolizde bir maddenin elektrolizi sırasında geçen akım ve onun integrali yük, zamanın fonksiyonu olarak başlangıç değerinin %1' ine düşene kadar gözlenebilir. Bu yöntemde herhangi bir zamanda ölçülen akım, ortamda elektroliz edilmeden kalan maddenin derişimi ile orantılı olup, sabit bir karıştırma olduğu düşünülürse (sabit kütle aktarım katsayısı) akım üstel olarak düşmelidir.

3.2.1. Elektrokimyasal toplamayı etkileyen faktörler

Faraday' ın 1883' de geliştirmiş olduğu elektroliz yasaları günümüzde de geçerliliğini korumaktadır. Bu yasalara göre;

1. Elektriksel akımın neden olduğu kimyasal değişimin miktarı, geçen elektrik miktarıyla orantılıdır.
2. Uygulanan elektriğin neden olduğu farklı serbest maddelerin miktarı, bunların eşdeğer ağırlıklarıyla orantılıdır.

Bundan dolayı, geçen elektrik akımı miktarının belirlenmesiyle üretilecek kimyasal değişimin miktarı hesaplanabilir. Eğer elektrot üzerindeki kimyasal değişim sadece metal kaplamasıysa, kaplanan metalin kütle miktarı belirlenebilir. Numune kütlesinin kimyasal eşitliği biliniyorsa, bu numunenin çözeltide serbest kalacak miktarı, verilen coulomb sayısıyla hesaplanabilir. Numunenin serbest kalacak miktarının hesaplanabilmesi için numune ağırlığının eşdeğer-gr' ının bilinmesi gerekir. Bir elementin ya da bileşiğin eşdeğer-gr' ı, onun atomik ya da moleküler ağırlığının reaksiyonda içerdii elektron sayısına bölünmesiyle elde edilir. Çözeltiden 0,00118 gr Ag kaplayan elektrik miktarı, 1 coulomb olarak tanımlanmıştır. Faraday yasalarından faydalanarak herhangi bir elementin 1 gr kaplaması için gerekli olan elektrik miktarı gümüşün (Ag) atomik ağırlığının 0,00118 veya 96,483 C ile bölünmesiyle bulunur. Bu miktar Faraday , (F) olarak tanımlanır.

Reaksiyona giren madde miktarı, G olmak üzere;

$$G = \frac{iet}{95.500} \quad (3.1)$$

ile hesaplanır. Burada i devreden geçen akım (A) , e eşdeğer-gr ve t zaman (sn) dır.

Elektrolizle toplanmayı etkileyen faktörlerden birisi akım etkinliğidir. Elektrolizle kaplama sisteminde devreden geçen akımın tamamı sadece çözelti içerisindeki metal iyonlarının indirgenmesi için değil çözeltide bulunan hidrojen, nitrat ve sülfat gibi iyonların da indirgenmesine harcanır. Ve akımın büyük bir çoğunluğu hidrojen iyonlarını indirger. Bir metal için akım etkisi, metalin indirgenmesinde kullanılan yük miktarının toplam yük miktarına oranı olarak verilmiştir [69-70,75].

$$CE = \frac{Q_m}{Q_{top}} * 100 \quad (3.2)$$

şeklindedir. Akım etkinliği % formunda verilir ve genellikle %100' ün altındadır. Nikel ve bazı bakır kaplamalarında akım etkisi %100' dür. Ama diğer metal kaplamaları için örneğin Cr kaplamasında %25' dir.

Elektrolizle toplanmayı etkileyen faktörlerden akım yoğunluğu elektrolizle kaplamadaki temel değişkenlerden biridir. Elektrot alanı tarafından bölünen akım miktarı olarak tanımlanır.

$$J = \frac{i}{A} \quad (3.3)$$

Akım yoğunluğu kaplamanın gerçekleşip gerçekleşmediğini, hangi formda gerçekleştiğini belirler. Akım yoğunluğu elektrot geometrisinin şekline bağlı olarak değişir. Akım köşelerde ve noktalarda daha yoğunken, girinti ve boşluklarda azalır. Akımın yoğunlaştığı bölgelerde metal kaplaması daha kalındır.

Elektrolizle toplanmada kaplama kalınlığı kaplama hacmine göre belirlenebilir. Kaplama hacmi V , kaplama yüzey alanı a ve kalınlık h olmak üzere kaplama kalınlığı;

$$h = \frac{V}{a} \quad (3.4)$$

ile verilir.

Kaplama yoğunluğu d , kaplama ağırlığı w ve kaplama hacmi (V) arasındaki ilişki $d = \frac{w}{V}$ ile verilir. Bu iki denklemi birleştirirsek;

$$h = \frac{w}{ad} \quad (3.5)$$

elde edilir. Bu durumda istenilen kaplama kalınlığını elde etmek için akım yoğunluğunu ve zamanı hesaplamamız gerekmektedir. Faraday yasalarından kalınlık ve zaman arasındaki ilişki;

$$h = \frac{zQ}{ad} = \frac{zit}{ad} \quad (3.6)$$

$$t = \frac{had}{zi} \quad (3.7)$$

ile verilir [74]. Burada z , elektrokimyasal orantı sabitidir. Eş (3.7), istenilen kalınlıkta kaplama yapabilmek için gerekli süreyi belirlememizi sağlar.

Bazı durumlarda, elektrokimyasal kaplamayı potansiyel kontrolü altında gerçekleştirmek daha uygun olabilir. Kaplama alanı hızlı bir şekilde değişiyorsa veya istenmeyen yan reaksiyonlar oluşuyorsa, elektrokimyasal kaplamayı potansiyel kontrollü yapmak daha sağlam sonuçlar elde edilmesini sağlar. Elektrokimyasal değişimin oranı potansiyele üstel olarak bağlıdır. Kütle-taşıma sınırlamasının olmadığı durumlarda elektrot kinetiği Butler-Volmer modeli ile açıklanmaktadır.

$$J = J_0 [\exp(-Fa\eta/RT) - \exp((1-\alpha)F\eta/RT)] \quad (3.8)$$

Burada J_0 değiş-tokuş akım yoğunluğu, F Faraday sabiti, R evrensel gaz sabiti, α taşıma katsayısı, η denge potansiyeli ile uygulanan potansiyel arasındaki fark yani aşırı potansiyel olarak bilinir. Denklem 3.8' deki ilk terim katodik yöntem ikinci terim ise anodik yöntem ile ilgilidir. Katodik aşırı potansiyelin büyük olduğu yerde tersinmez elektrokimyasal yöntem için anodik bileşenler önemsizdir ve Butler-Volmer denklemi aşağıda verilen Tafel denklemine dönüşür.

$$\eta = a + b \log J \quad (3.9)$$

$$a = (2.3 RT/\alpha F) \log J_0 \quad (3.10)$$

$$b = -2.3 RT/\alpha F \quad (3.11)$$

Elektrokimyasal kaplama esnasında gerçekleşen doğal kinetik basamaklarının anlaşılmasında ve kinetik parametrelerinin belirlenmesinde Tafel eğrileri kullanılmaktadır.

İki metal elektrot, metal iyonlarını içeren bir çözeltiye batırıldığında, metal elektrotlar ve çözelti arasında elektron alışverişini temel alan bir dinamik denge kurulur. Hiçbir dış elektriksel gerilim uygulanmadığında, çözelti içindeki iki elektrot arasına bir voltmetre bağlanırsa, bir elektrodun potansiyelinin diğerine göre pozitif olduğu görülür. Metaller ve çözelti arasındaki potansiyel, elektrot potansiyeli olarak isimlendirilir.

Elektrot potansiyeli Nerst eşitliği ile verilir:

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nf} \ln(a / a_m) \right) \quad (3.12)$$

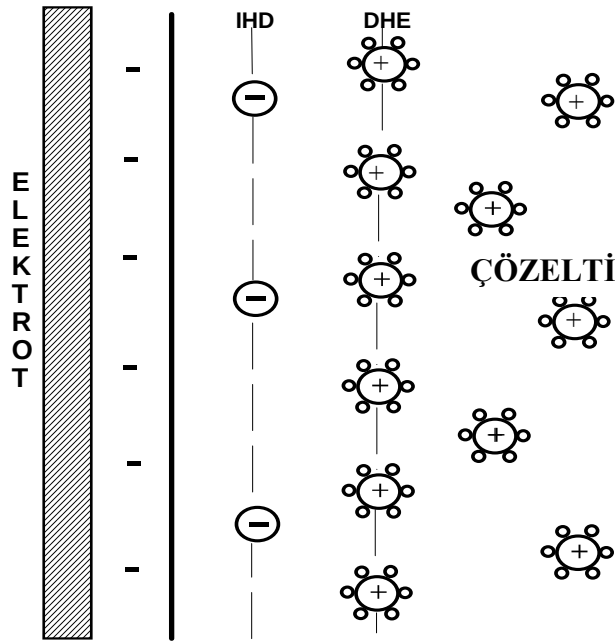
Burada E^0 metal elektrot için karakteristik bir sabit olup, R gaz sabiti (8.314 J/kmol), T mutlak sıcaklık, n değerlik değişimi (reaksiyonda yer alan elektronların sayısı), a metal iyonun aktifliği ve a_m metalin kendi aktifliğidir. Genellikle $a_m=1$ olarak alınırken, a aktifliği birçok çözelti için bilinemediğinden, metal iyonunun aktifliği (a) yerine metalin çözelti içerisindeki konsantrasyonu (c) kullanılır.

Tablo 3.1. Bazı elementlerin standart elektrot potansiyelleri [75].

Metal/Metal iyon çifti	Elektrot reaksiyonu	Standart indirgenme potansiyeli (V)
Au/Au ⁺	Au ⁺ + e → Au	1.692
Au/Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e → Au	1.498
Cu/Cu ⁺	Cu ⁺ + e → Cu	0.521
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e → Cu	0.3419
Fe/Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3e → Fe	- 0.037
Pb/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e → Pb	- 0.1262
Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e → Ni	- 0.257
Co/Co ²⁺	Co ²⁺ + 2e → Co	- 0.277
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e → Fe	- 0.447
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e → Zn	- 0.7618
Na/Na ⁺	Na ⁺ + e → Na	- 2.714

3.2.2. Elektrot Kinetiği

Bir elektrolit çözeltisine metal elektrodun daldırılması ve metalin negatif yükle yüklenmesi sonucu, çözeltideki pozitif yüklü iyonlar elektroda çekilir ve böylece ara yüzeyde bir $\Delta\phi$ iç potansiyel farkı, yani, bir elektriksel alan oluşur. Aynı şekilde, çözeltiyle temas halindeki ikinci elektrot için de bu geçerlidir. Ters işaretli yüklerin böylece arayüzeyin iki tarafında birikmesi ile bu bölgede bir elektriksel çift tabaka oluşur. $\Delta\phi$ potansiyel farkı bu geçiş bölgesi "elektriksel çift tabaka" olarak tanımlanır [76-78] ve tüm elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği yüksek gradient bölgesi ($\sim 10^6$ V) bu bölgededir. Çift tabaka iki bölgeye ayrılır. Elektroda yakın olan bölgede çözücü molekülleri ve seçimli olarak yüzeye tutunmuş iyonlar bulunur. İç Helmholtz (IHD) tabakası adını alan bölgede çözücü molekülleri ile sarılmamış iyonlar yüzeye tutunmuş halde bulunurlar (Şekil 3.2).



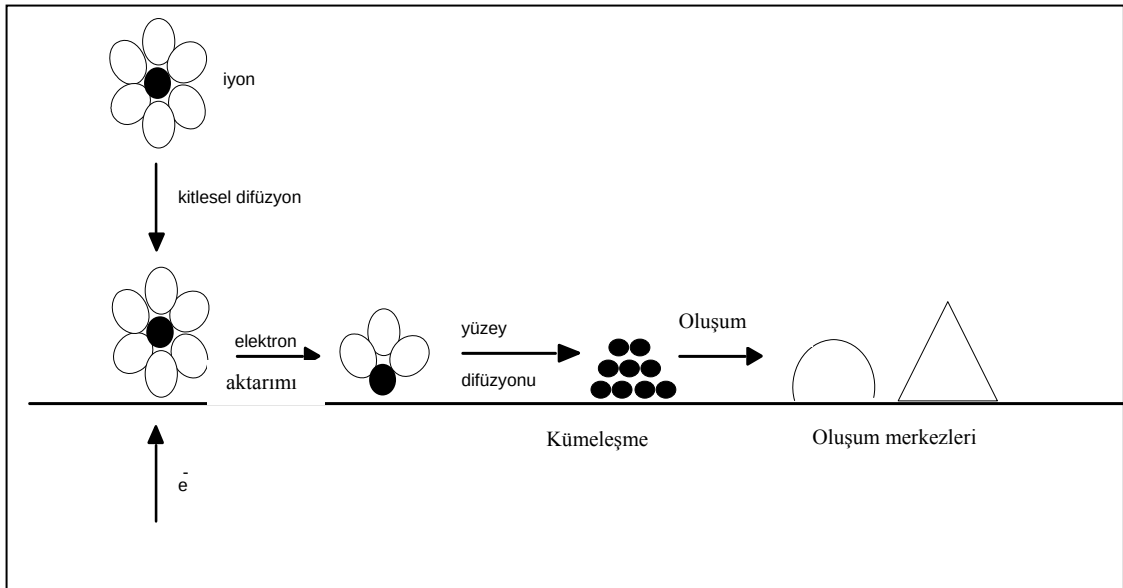
Şekil 3.2. Çift tabakanın yapısı [78].

Arayüzeyin çözeltiye doğru olan iç kısmında ise çözelti molekülleri ile sarılmış ve elektrot yüzeyinde biriken yükün tersi olan yüklü anyon veya katyonlar yer alır. Bu bölgeye de dış Helmholtz tabakası denir. Metal yüzeyi ile dış Helmholtz yüzeyi (DHE)

arasında kalan ve bir potansiyel farkının bulunduğu bölge olarak bilinen kondansatörlerle aynı özelliği taşır ve genellikle "çift tabaka kapasitansı" olarak bilinir.

Elektrot yüzeyinde film oluşumunun (elektrokristalleşme) aşağıdaki basamakları kapsadığı düşünülmektedir (Şekil 3.3) [69,75,78]:

- Elektrot arayüzeyine çözeltideki iyonların difüzyonu,
- Elektron aktarımı,
- Elektrot yüzeyi kenarındaki tüm çözünmüş iyonların, elektrot yüzeyinde indirgenerek iyonların yüzeye tutunması,
- Yüzeye tutunan atomların yüzey difüzyonu,
- Yabancı bir taban ya da düzgün bir yüzey üzerinde çekirdeği oluşturmak üzere yüzeye tutunan atomların kümeleşmesi,
- Örgü kenarlarında yüzeye tutunmuş atomların birleşmesi,
- Kristalografik büyüme ve filmlerin yüzey karakteristiklerinin oluşması.



Şekil 3.3. Taban üzerinde film oluşum adımları [78].

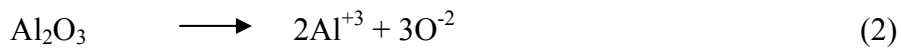
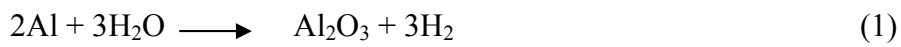
Şekil 3.3’ de iletken düzgün bir taban üzerinde iyonların indirgenmesi ve yapının oluşum mekanizması gösterilmiştir. Nano yapıların elektrokimyasal olarak oluşturulmasında katot olarak, nano yapıların oluşumuna izin veren uygun tabanların kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla, taban olarak nanogözeneklere sahip tabanlar kullanılmaktadır.

3.3. Deneysel Yöntemler

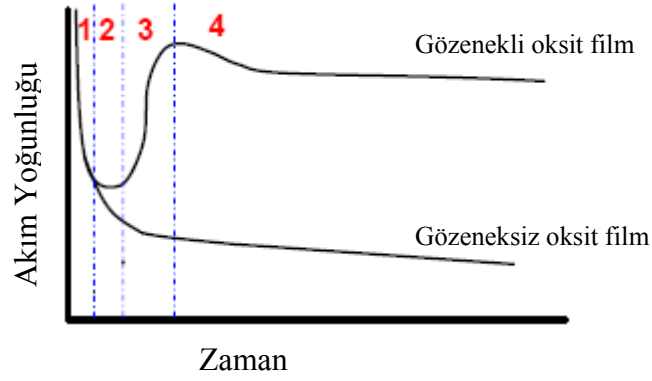
3.3.1. Anodik Oksidasyon Yöntemi ile Nano Gözenek Üretimi

Anodik oksidasyon yöntemi Al, Nb, Ta, Ti, W, Zr gibi metallerin yüzeylerinin yüksek potansiyel altında elektrokimyasal olarak oksitlenmesi şeklinde tanımlanmaktadır. Bu metaller üzerinde oluşturulacak oksit tabaka kalınlığı, elektrokimyasal şartlara bağlı olduğu kadar metalin cinsine de bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemle hazırlanan Al ve Ta, teknolojik ve ticari anlamda büyük bir önem taşımaktadır. Anodik oksidasyon yöntemi kullanarak korozyona karşı çok yüksek direnç gösteren maddeler elde edilebildiği gibi, nanoteknoloji alanında kullanılacak nanogözenekli yapıları elde etmekte mümkündür [79-85].

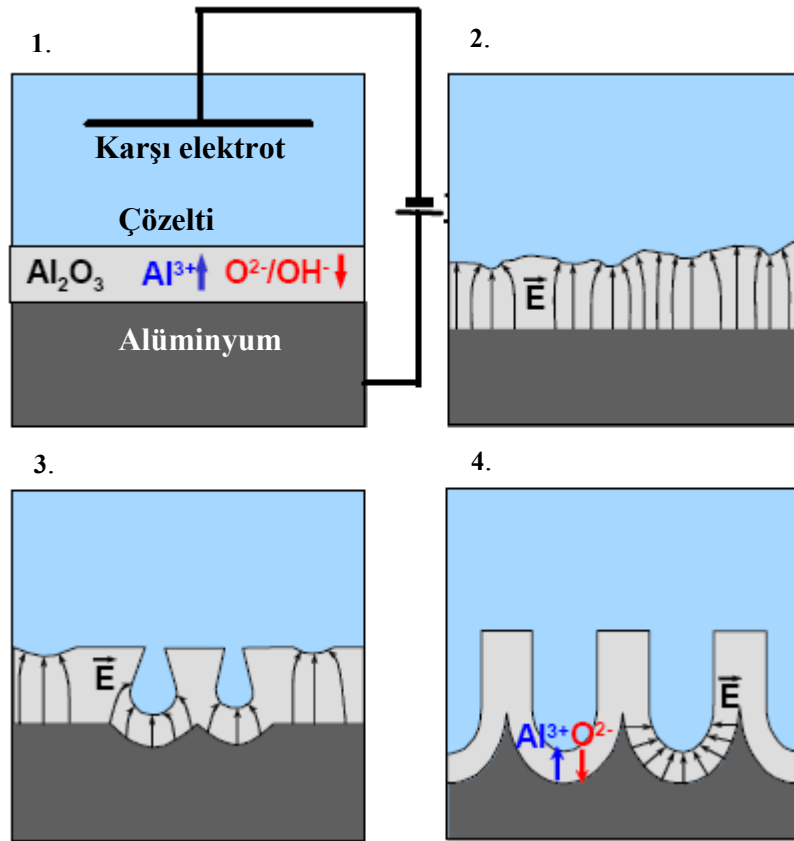
Alüminyumun anodik oksitlenmesi esnasında gözenek oluşumu ile oksit film oluşum mekanizması tam olarak anlaşılmış değildir. Fakat gözenekli oksit yapının oluşumu ile ilgili birçok teorik modelleme yapılmıştır [86-94]. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kullanılan çözeltinin pH' ının, oluşacak yapının özelliğini büyük ölçüde etkilediği bulunmuştur [95]. Anodik potansiyel altında sülfürik, oksalik, fosforik,... vb asit (pH<6) veya bazik (pH>10) çözeltileri kullanılarak, alüminyum üzerinde düzenli yönelimli gözenekler veya lif şeklinde yapılar oluşturulmaktadır [94-95]. Orta düzey pH (5<pH<7) değerlerinde gerçekleştirilen alüminyum oksidasyonu sonucunda gözenek oluşumu oldukça yavaş olduğundan alüminyum yüzeyinde ince oksit film tabakası oluşmaktadır [95-97]. Alüminyumun oksidasyonu sırasında;



tepkimleri gerçekleşmektedir. 1 ve 2 reaksiyonları alüminyum üzerinde oluşan yapının gözenekli ya da ince oksit film olduğunu belirlemektedir. (1) reaksiyonu (2) reaksiyonundan hızlı gerçekleşirse, ince oksit film, (2) reaksiyonu (1) reaksiyonuyla aynı hızda gerçekleşirse, gözenekli yapı oluşmaktadır. (2) reaksiyonu oluşan oksit filmdeki çözünmeyi yani gözenek oluşumunu sağlamaktadır. Alüminyumun anodik oksidasyonu sırasında elde edilen akım-zaman veya potansiyel-zaman eğrileri, oluşan yapının özelliği hakkında bilgi vermektedir [97,98].



Şekil 3.4. Gözenekli ve gözeneksiz oksit filmin oluşumu sırasında elde edilen akım yoğunluğu zaman grafiği [97].



Şekil 3.5. Anodik oksidasyon sırasında alüminyum üzerinde gerçekleşen olayların şematik gösterimi [97].

Şekil 3.4’ de anodik oksidasyon sırasında elde edilen akım yoğunluğu-zaman eğrisi görülmektedir. Şekil 3.5’ de ise alüminyumun anodik oksidasyonu süresince yüzeyde gelişen aşamaların şematik resmi görülmektedir. Akım yoğunluğu-zaman eğrisinde görülen 1. bölge, Şekil 3.5.1’ deki ince oksit filmin oluşumunu işaret etmektedir. Bu oluşum hem gözenekli alüminuma taban, hem de gözeneksiz oksit film oluşumu için aynı şekildedir. Akım yoğunluğundaki bu ani azalışın sürmesi ve sıfıra yaklaşması,

gözeneksiz oksit film oluşumunun sürdüğünü ve sonuçta oksit film elde edileceğini göstermektedir [95,97]. Ayrıca, akım yoğunluğunun sıfıra yaklaşması, çözelti içerisinde iyon hareketinin yok denecek kadar az olduğunu ve oksit filmin belirli bir kalınlık değerinden sonra büyümediğini göstermektedir. Akım yoğunluğunun, 2. bölgede sabitlenmesi, (2) reaksiyonu ile ilişkilendirilen sökûlmelerin başlamadığını gösterirken, 3. bölgede olduğu gibi artması oksit yüzeyinde oluşan çatlaklardan ve farklı yükseklikli oksit tabakalardan Al^{+3} iyonlarının sökûlmesinden, böylelikle çözelti içerisindeki iyon konsantrasyonunun ve akım yoğunluğunun arttığını göstermektedir. Bu artış en yüksek seviyeye geldiğinde, oksit film üzerinde gözenekler oluşmaya başlamaktadır. 4. bölgede akım yoğunluğundaki azalış kararlı bir değere kadar sürmekte ve daha sonra sabitlenmektedir. Bu bölgede, oksit tabaka üzerindeki gözeneklerin oluşumu tamamlanmış ve çözelti içerisindeki iyon konsantrasyonu sabitlenmiştir. Anodik oksidasyon süresinin arttırılması ile oluşan gözeneklerin derinliği artmaktadır [95].

Anodik oksidasyon yöntemi ile alüminyum üzerinde nano boyutlarda gözenek oluşumunu ve gözenek özelliklerini etkileyen parametreler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- Anodik oksidasyon sırasında çok zayıf veya nötr çözelti kullanımı, oksit film oluşumunu sağlar.
- Kuvvetli veya normal dereceli asit ve baz kullanımı, gözenekli oksit yapının oluşumunu sağlar.
- Anodik oksidasyon süresi arttıkça oluşacak gözenek yoğunluğu ve derinliği bir dereceye kadar artmaktadır.
- Anodik oksidasyon potansiyeli, oluşacak gözenek çapı ile doğru orantılıdır.
- Kullanılan çözelti sıcaklığı, gözenek oluşum hızını ve gözenek derinliğini etkilemektedir.

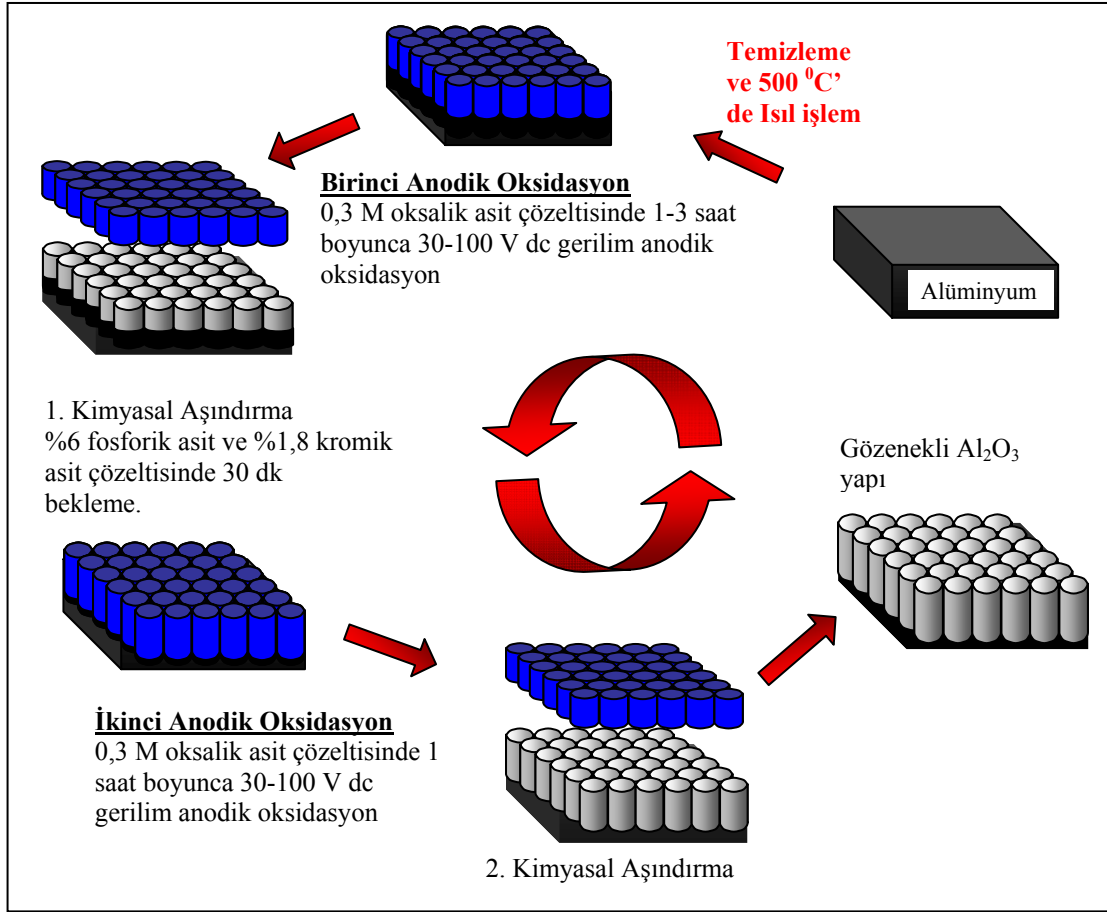
Alüminyum taban üzerine düzenli olarak gözeneklerin oluşumu, genellikle yüksek saflıklı alüminyum levhaların anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak elde edilir. Genel olarak gözenek boyutu 15-200 nm arasındadır ve bu gözeneklerin yoğunluğu 10^{10} - 10^{11} cm⁻² den daha fazladır. Alümina tabanlar, üzerinde gözenek oluşumunun kolaylığından dolayı değişik tipteki nanotellerin üretiminde kullanılmaktadırlar.

Anodik gerilim altında farklı çözeltiler kullanılarak alüminyum üzerinde gözenekli oksit tabakanın büyütülmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [95,98-103]. Alüminyum fosforik, okzalik veya sülfürik asit gibi belirli çözeltilerde anodizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra, kimyasal sıyırma işlemi yapılarak alüminyum üzerinde altıgen yapılı sıkı paketlenmiş gözenekler elde edilir.

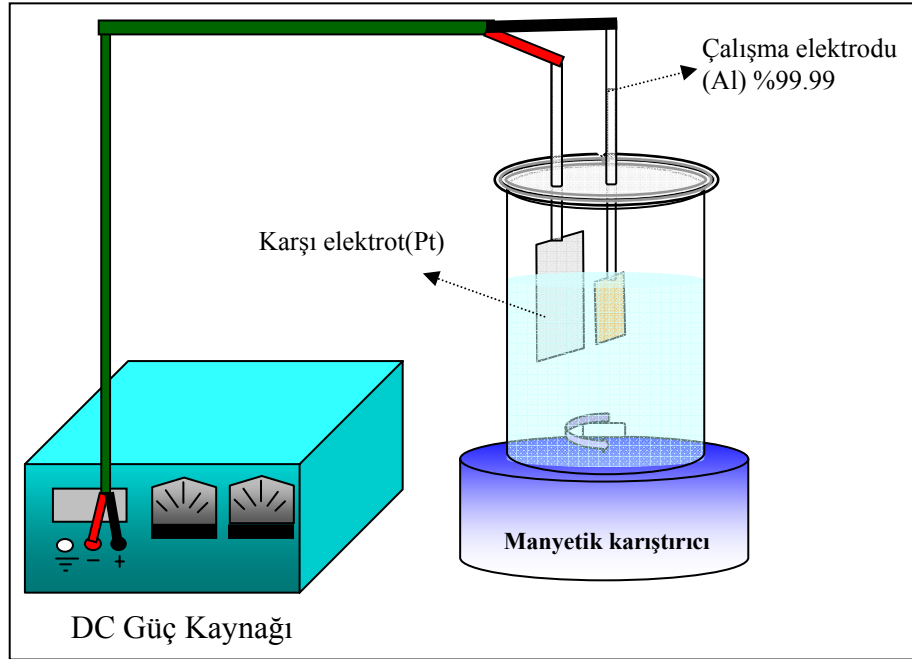
Anodik oksidasyon işleminden önce alüminyum levha aseton veya trikloro-etilenle yıkanır. Ayrıca bazı zamanlarda bu işlemden sonra alüminyum sodyum karbonat ile 80 °C’ de yıkanarak vakum ortamında 500 °C’ de ısıtılma tabi tutulur. Bu işlemi perklorik asit ve etanol karışımı gibi asidik çözeltiler kullanılarak yapılan elektrokimyasal parlatma işlemi takip etmektedir. Anodik oksidasyon işlemi, Şekil 3.6’ da görüldüğü gibi iki adımda gerçekleştirilen bir yöntemdir. Bu işlemlerden sonra yapılması gereken tabanda kalan alüminyum tabakanın $HgCl_2$ kullanılarak sökülmesidir. Böylelikle elde edilen yapı tamamen U şeklini alır ve tabandaki Al katmanı uzaklaştırılır. Tabanda kalan bariyer tabakası kimyasal yolla veya iyon ışını kullanılarak açılabilir. Alt kısmın kimyasal olarak çözülmesinde genellikle H_3PO_4 kullanılır ve bu işlem süresi Al_2O_3 tabakasının kalınlığına bağlıdır.

Anodik oksidasyon sırasında uygulanan gerilim gözenek dağılımından ziyade gözenek boyutunu kontrol eder. 30-150 V DC aralığında gerçekleştirilen anodik oksidasyon işlemi sonucu 20-150 nm yarıçaplı gözenekler oluşur. Gözenek çapı için her 1V 1nm’ye; boşluklar arası uzaklık olarak da her 1V yaklaşık olarak 2.5-2.7 nm’ lik azalmaya karşılık geldiği bulunmuştur [95].

Çalışmada anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak alüminyum üzerinde nanogözeneklerin oluşturulması Şekil 3.7’ de görülen iki elektrotlu elektrokimyasal sistemde gerçekleştirilmiştir. Alüminyumun anodik oksidasyonu, farklı çaplarda gözenekler elde edebilmek için farklı sabit potansiyellerde yapılmıştır.



Şekil 3.6. İki aşamalı anodik oksidasyon işleminin şematik gösterimi [46].



Şekil 3.7. İki elektrotlu anodik oksidasyon sisteminin şematik gösterimi

3.3.2 Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi ile Nanotel Üretimi

Elektrokimyasal yöntem ile nanotel oluşturulması temel bazı elemanları içerir.

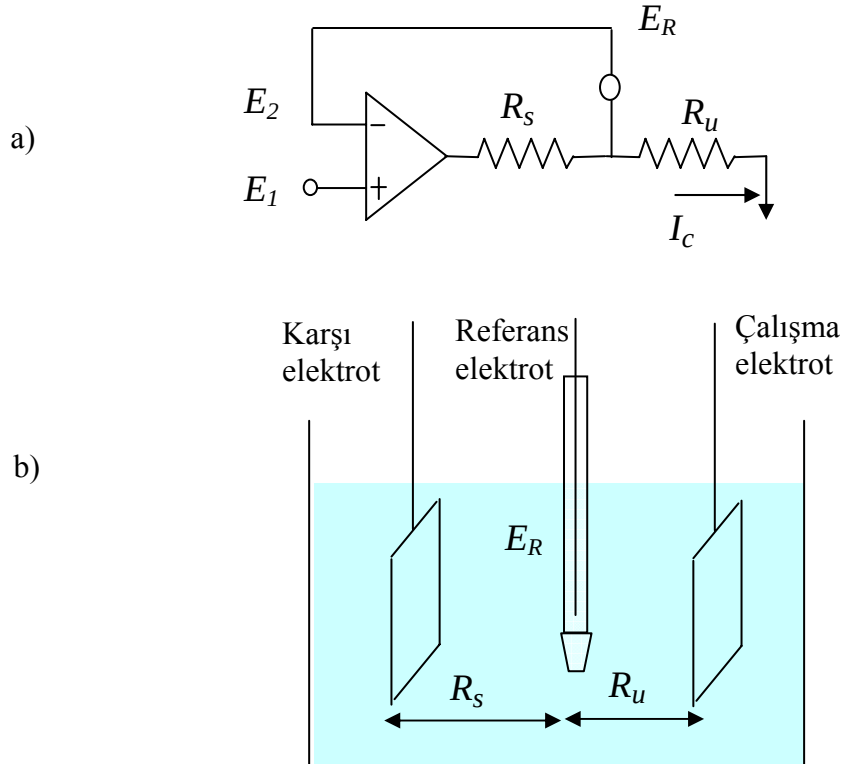
Bu elemanlar;

- potansiyostat sistemi
- elektrokimyasal hücre
- elektrotlar
- elektrolitik çözelti

şeklindedir.

3.3.2.1. Potansiyostat Sistemi

İlk potansiyostat, 1942 yılında, Hickling tarafından üretilmiştir [77,104]. 1950' lere kadar gelişimi sürdürülmüş ve birçok çeşit potansiyostat üretilmiştir [104]. Potansiyostat çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki potansiyel farkını ölçen elektronik bir alettir.



Şekil 3.8. a) Potansiyostatın eşdeğer devresi, b) elektrokimyasal hücredeki dirençler [105].

Potansiyeli kontrol edilen elektroda çalışma elektrodu, devreyi tamamlayan elektroda karşı elektrot, üzerinden akım geçmeyen ve sistemdeki potansiyelin kontrol

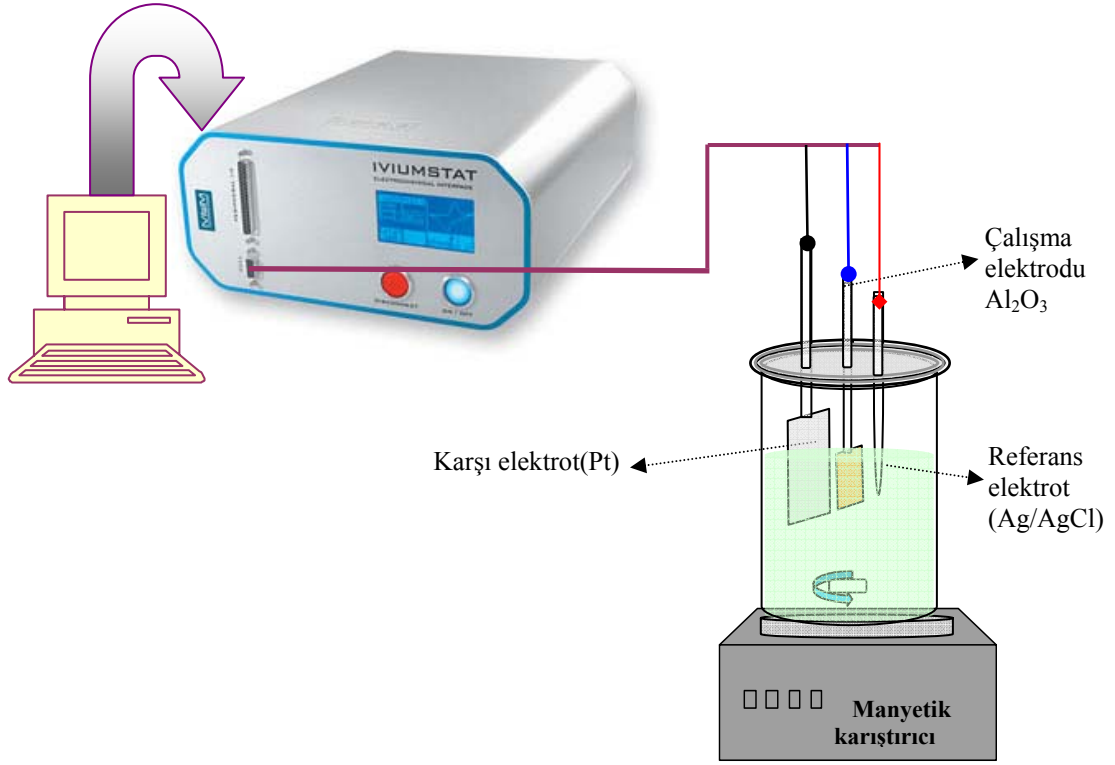
edilmesinde kullanılan elektroda ise referans elektrot denir. Şekil 3.8’ de elektrokimyasal deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre ve buna karşılık gelen potansiyostat eşdeğer devresi görülmektedir. Burada R_S , karşı elektrot ile referans elektrot arasındaki direnç ve R_U , çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki dirençtir, E_R ise referans elektrot potansiyelidir. Potansiyostat E_1 ve E_2 potansiyelini eşit tutmaya çalışmakta ve bunun için devreden I_c akımı geçmektedir. Devredeki potansiyel;

$$E_1 = E_2 = E_R + I_c R_u \quad (3.13)$$

şeklindedir. Bu eşitlik elektrokimyasal deney sırasında çalışma elektrodu üzerindeki potansiyelin sürekli sabit tutulmasını sağlamaktadır. Elektrokimyasal kaplama sırasında çözeltide bulunan R_U ve R_S dirençleri değişebileceğinden, çalışma elektrodu potansiyelinin sabit kalması için I_c akımı da potansiyostat tarafından değiştirilmektedir. I_c akımının değişimi çalışma elektrodu potansiyelinin başlangıç potansiyeline eşit olmasını sağlayacaktır. Referans elektrot sayesinde potansiyelin başlangıç değerine çekilmesi olayına geri besleme denir. Nanotellerin elektrokimyasal olarak üretimi Şekil 3.9’ da gösterilen IviumStat marka potansiyostat sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Deney sabit potansiyel altında yapılacaksa, programa girilen potansiyel değeri tüm deney boyunca aynı tutulur. Elektrot yüzeyinde oluşacak kimyasal olaylara göre çalışma elektrodunun referans elektroda göre gerilimi potansiyostat tarafından sürekli olarak kontrol edilir ve oluşan potansiyel fark cihaz içerisindeki gerilim kaynağı tarafından takviye edilir. Ve ölçülen akım değeri zamanın fonksiyonu olarak grafiği çizilir.

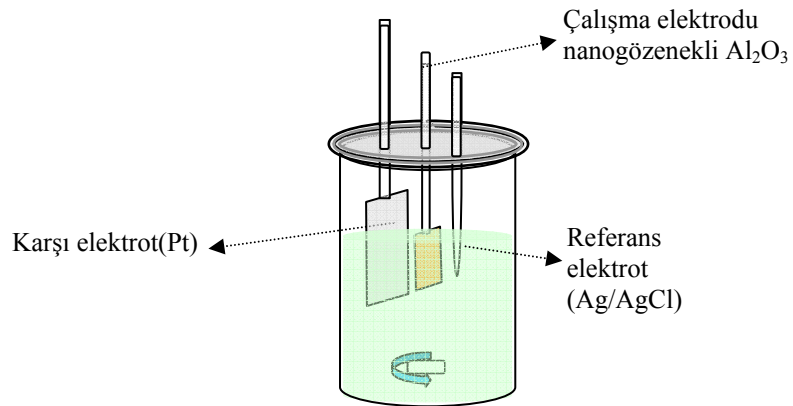
Çevrimli voltametri yapılıyorsa, başlangıç gerilimine ulaşıldıktan sonra, uygulanan gerilim, tarama yönüne bağlı olarak istenilen bir tarama hızıyla, bilgisayardan istenilen potansiyel aralığında azaltılır ya da artırılır. Ardından uygulanan her bir gerilim değerinde, çalışma elektrodunun referans elektroda göre gerilim ve akım okumaları yapılarak, veriler bilgisayardan akım-gerilim grafiği olarak gözlenir. Bu işlemlere tarama için girilen son değere ulaşıncaya kadar devam edilir ve bu değere ulaşıldığında, başlangıç gerilimine göre ters yönde tarama yapılır.



Şekil 3.9. Nanotel üretiminde kullanılan üç elektrotlu potansiyostat sistemi.

3.3.2.2. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal hücre 8.5 cm boyunda, 5.4 cm çapında pyreks camdan yapıldı. Deneyde kullanılacak elektrotların düzgün olarak yerleştirilmesine olanak veren bir teflon kapak, pyreks cam hücrenin üzerine yerleştirildi (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.

3.3.2.3. Elektrotların Hazırlanması

Tüm elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiş olup, çalışma elektrodu olarak yaklaşık 1cm^2 alanlı nanogözeneklere sahip Al_2O_3 yapı kullanıldı. Elektrokimyasal kaplama deneylerinde taban olarak kullanılan malzemelerin iletken ya da yalıtkan olmaları oluşacak yapıyı doğrudan etkilediğinden, yalıtkan Al_2O_3 tabanları iletken hale getirmek için, kalınlık kontrollü Emitech K550X (Şekil 3.11) marka kaplama cihazı kullanılarak, tabanlar 5 nm altın ile kaplanmıştır. Karşı elektrot olarak yüksek saflıkta $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ alanına sahip platin elektrot ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (BAS 3M NaCl, ve SCE ye göre -35 mV) elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Emitech K550X marka kaplama cihazının resmi.

3.3.2.4. Çözelti Hazırlanması

Elektrokimyasal olarak nanotellerin elde edilmesi çalışmaları için hazırlanan elektrolitlerin tümünde %99.99 saflıkta $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzları ve H_3BO_3 , NaCl, $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Çözeltinin oluşturulmasında kullanılan kimyasalların yüksek derecede saf olmaları, oluşacak yapının özelliklerini etkileyebilecek safsızlıkların azaltılmasına yöneliktir.

İstenilen konsantrasyona göre hesaplanan madde miktarlarının tartımı 0.1 mg hassasiyete sahip Precisa XB220A marka hassas terazi kullanılarak yapıldı. Çözeltiler, tartımı yapılan maddelerin Millipore Elix20 cihazından elde edilen, yaklaşık 15 MΩ direnç değerli deiyonize su içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır.

3.3.3. pH Ölçümü



Şekil 3.12. Jenway 3520 pH metre [106].

Stokiyometrik oranlarda hazırlanan çözeltilerin pH' ı Şekil 3.12' de görülen Jenway 3520 pH metre kullanılarak, çözeltiye mikropipet yardımıyla 0.1M HCl ve 0.1M NaOH damlatılarak, istenilen değere 10^{-3} lük hassasiyette ayarlanmıştır.

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

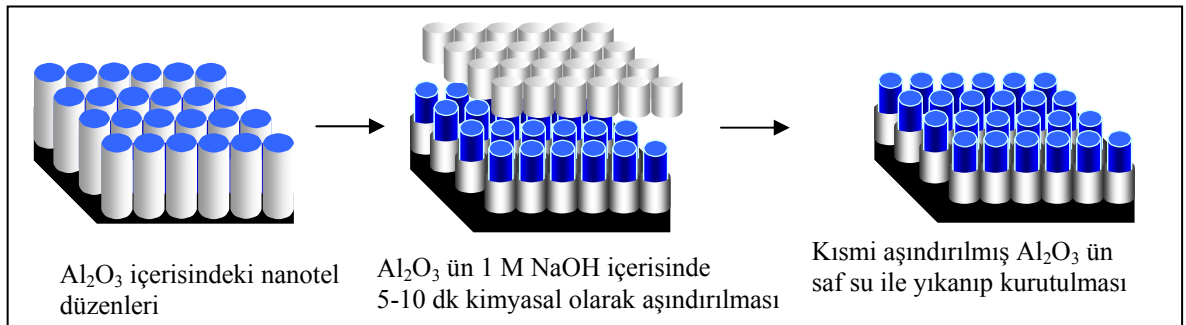
Elektron mikroskobu, yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların numune yüzeyine çarptırılıp yansıtılması prensibi ile çalışmaktadır. SEM analiz yönteminde elektron tabancası tarafından üretilen yüksek enerjili elektron demeti, manyetik lensler yardımıyla odaklanarak numune üzerine düşürülür. Elektron demetinin numune yüzeyine çarpması sonucunda X-ışınları, ikincil ve yansıyan elektronlar oluşur. Elektronlar ve X-ışınları bir dedektör yardımıyla tutulur ve uygun bilgisayar yazılımları

kullanılarak incelenen numunenin yüzey görüntüsü elde edilir. Taramalı elektron mikroskobu numunelerin parçacık boyutu ve yüzey özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

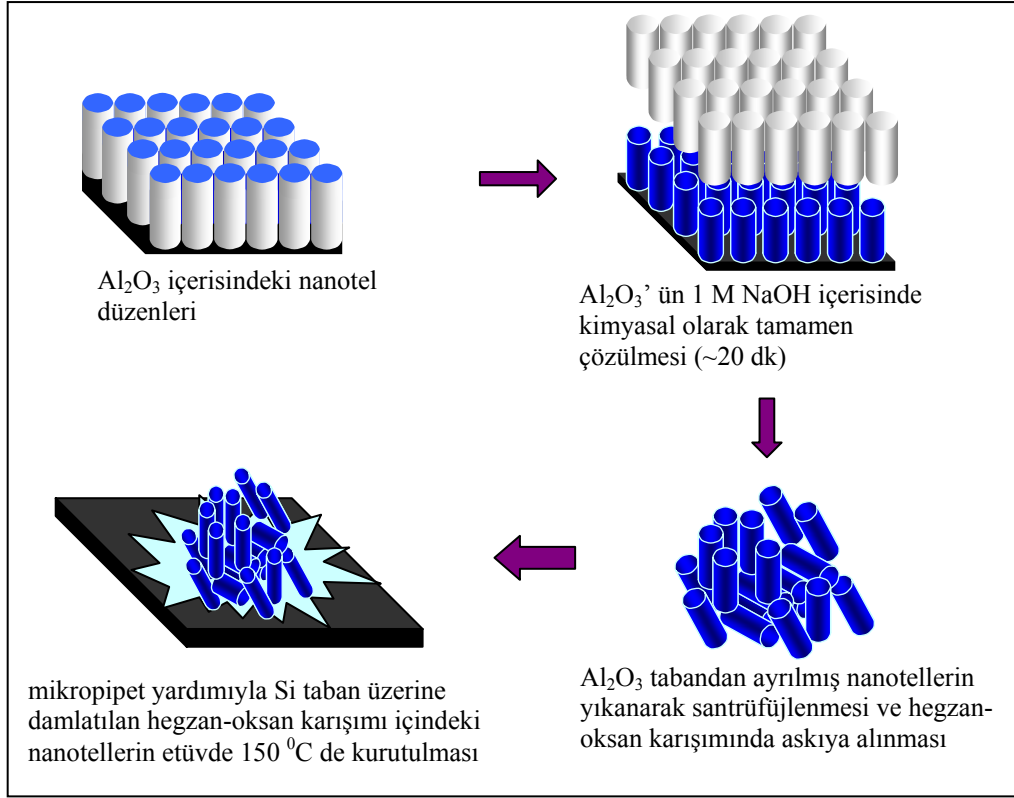


Şekil 3.13. Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu [107].

Elde edilen nanotel düzenlerinin yüzey özellikleri Leo Evo-40xVP model elektron mikroskobu (Şekil 3.13) kullanılarak yapıldı. Anodik alüminyum oksit (AAO) tabanlar içerisinde elde edilen nanotel düzenleri SEM analizi yapılmadan önce, nanotellerin serbest olarak (tabandan ayrılmış) ya da taban içerisinde görüntülenebilmesi için, birkaç seri işleme tabi tutulmuştur. Nanotel düzenlerinin AAO taban içerisinde görüntülenebilmesi için, Şekil 3.14’ de görülen kimyasal aşındırma adımları izlenmiştir. Nanotellerin AAO tabanlardan tamamen sökülerek görüntülenmesi için Şekil 3.15’ deki aşamalar izlenmiştir.



Şekil 3.14. Nanotel düzenlerinin kısmi kimyasal sıyırma işleminin şematik gösterimi



Şekil 3.15. Al₂O₃ taban içerisinde bulunan nanotel düzenlerinin tabandan sökülmesi işleminin şematik gösterimi.

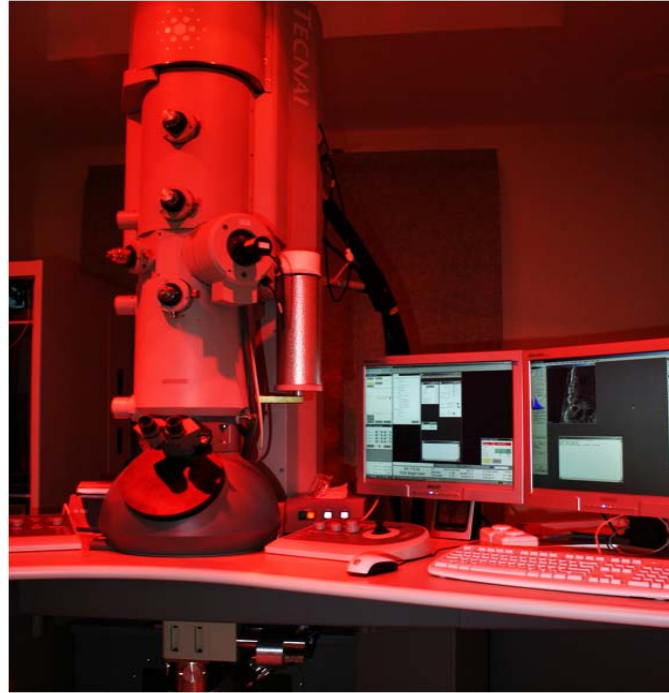
3.3.5. EDX Analiz Yöntemi

Temel olarak EDX sistemi, elektron mikroskobundan örnek yüzeyine gönderilen elektronların, numunenin atomlarıyla etkileşmesi sonucu oluşan farklı dalga boylarındaki X-ışınlarının tespiti prensibine göre işlemektedir. Elektronların örnek yüzeyine gönderilerek oluşturdukları X-ışınları, etkileştiği atomun cinsine bağlı olarak farklı dalga boyundadır ve farklı açılarda saçılmaktadır. Bu X-ışınları, algılayıcı tarafından yakalanarak bir yazılım tarafından işlenir. EDX analizi, Leo Evo-40xVP sistemi ile birlikte çalışan “Rontech Xflash Dedectör” aracılığıyla yapıldı. Sistem örnekte yer alan atomların yüzde oranının belirlenmesinde kullanıldı.

3.3.6. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu genel olarak optik mikroskoplara benzer olarak dizayn edilir. İçerisinde çeşitli manyetik mercekleri barındırmakla beraber ışık kaynağı olarak

elektron tabancasından elde edilmiş yüksek enerjili elektron demeti görüntünün elde edilebilmesinde kullanılmaktadır. Elektron tabancasına yüksek voltaj uygulayarak elde edilen elektron demeti yüksek vakum altında manyetik mercekler yardımıyla incelenen örnek yüzeyine odaklanır. İncelenen örneğin görüntüsü büyütmeli mercek sistemiyle floresan ekran üzerinde elde edildikten sonra, görüntü kontrastı gelen elektron demetinin çapının artırılıp azaltılması ile sağlanmaktadır. Kontrastı ve odaklanması yapılmış görüntünün büyütülmesi veya küçültülmesi ise difraksiyon merceği adı verilen elektromanyetik merceklerden geçen akım şiddetinin değiştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. TEM in kullanımı ile birkaç nanometre büyüklüğündeki bölgelerin görüntüsü, kristal yapısı, atomik düzenleniş gibi numunenin karakteristiğini oluşturan özellikleri belirlemek mümkündür. Ayrıca TEM' e takılacak EDX aparatı ile numunenin atomik boyuttaki kompozisyonun belirlenmesi de mümkündür. Şekil 3.16' da Bilkent Üniversitesi UNAM araştırma biriminde bulunan FEI marka Tecnai G2 F30 model numaralı TEM cihazının resmi görülmektedir.



Şekil 3.16. TEM cihazının resmi [108].

3.3.7. Hysteresis Eğrisi Ölçüm Sistemi (M-H)

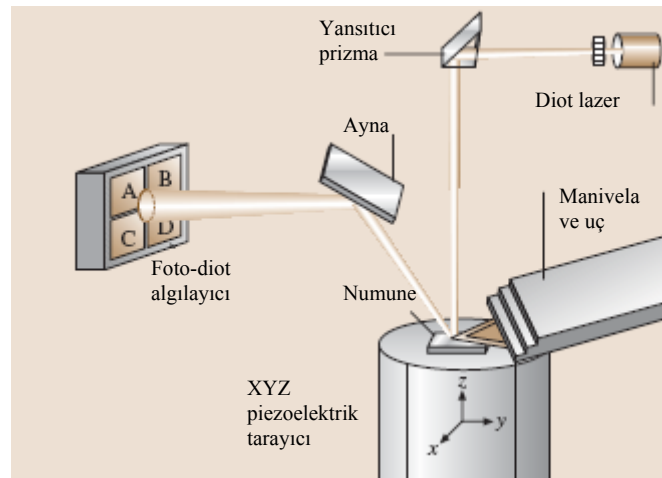
Elde edilen nanotellerin manyetik özellikleri, titreşimli numune manyetometresi (VSM) kullanılarak belirlenmiştir. Manyetik ölçümlerde kullanılan ve İzmir İleri teknoloji Enstitüsünde bulunan Lakeshore 7407 marka VSM sistemi, temel olarak iki tane elektromıknatıs, numuneyi titreştiren kafa ve algılayıcı bobinler ile sinyali analiz eden kısımdan oluşmaktadır. VSM sistemi, manyetik alan altında numunenin titreştirilmesi ve böylelikle numunenin manyetik özelliklerine bağlı olarak elektromıknatısa göre algılayıcı bobinlerde oluşan sinyalin analizi prensibine göre çalışmaktadır. Manyetik indüksiyon ilkesine göre algılayıcı bobinlerde oluşan sinyalin (voltajın) büyüklüğü, numunenin manyetizasyonu ile ilişkilidir. Manyetik ölçümler sırasında dış alan numune düzlemine dik ve paralel olacak şekilde uygulanmıştır. Şekil 3.17’ de manyetik ölçümlerde kullanılan Lakeshore 7407 marka VSM sistemi görülmektedir.



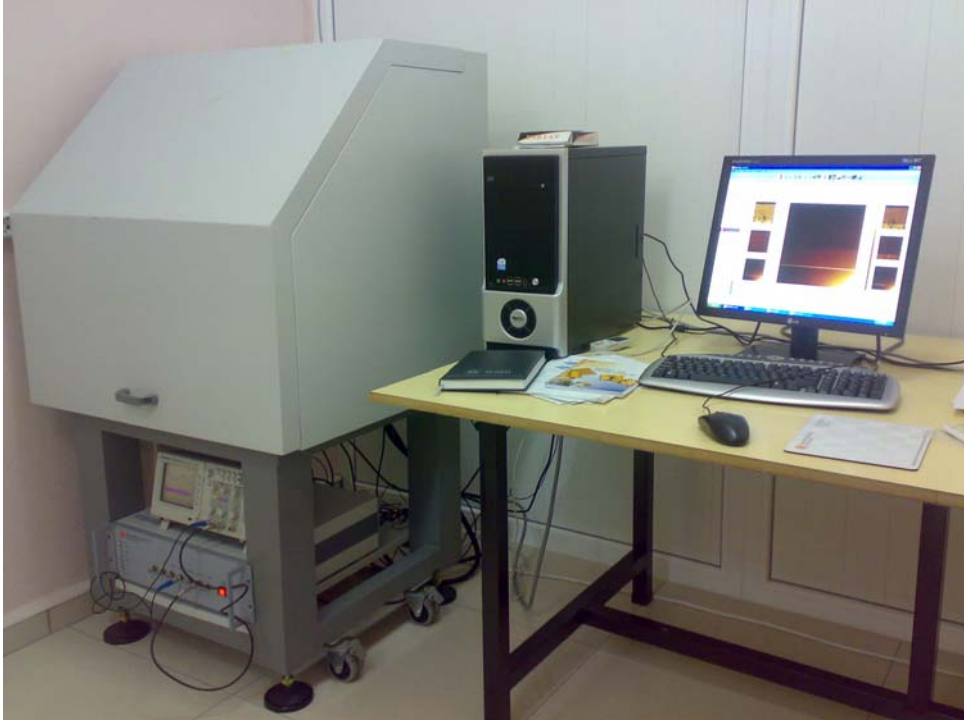
Şekil 3.17. Lakeshore 7407 marka VSM sistemi [109].

3.3.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Taramalı uç mikroskoplarından biri olan atomik kuvvet mikroskopları (AFM), numunelerin çok yüksek çözünürlükte üç boyutlu görüntülerini elde etmekte kullanılır. Manivela (Cantilever) denilen atomik seviyede sivri AFM ucu malzeme yüzeyine çok yakın tutulduğunda yüzey ile AFM ucu arasındaki 1 nN dan daha küçük olan çekme ve itme kuvvetinden dolayı eğilme ve bükülmeler meydana gelir. Manivelada meydana gelen bu titreşim, uca gönderilen ve uçtan yansıyan lazer ışınının bir foto-diyot yardımı ile tespit edilmesiyle belirlenmektedir. Maniveladaki bu titreşimler optiksel yolla ya da elektriksel yolla da belirlenebilir. Optik ya da elektriksel yolla belirlenen bu değişimler uygun bir bilgisayar programı yardımıyla görüntüye dönüştürülmektedir. Taramalı uç mikroskoplarından ilki olan, taramalı tünelleme mikroskopları (STM) ile incelenen numunelerin iletken olma şartı, yalıtkan numunelerin incelenmesinde engel teşkil ederken, AFM ile bu sınırlama ortadan kalkmıştır. AFM nin kullanılması ile yalıtkan ve iletken numunelerin nanoboyutta görüntüleri ve fiziksel özellikleri belirlenebilmektedir. Ayrıca AFM de kullanılan manivela yüzey ile uç arasındaki kuvvet değişimini belirlediğinden kuvvet sensörü olarak da kullanılabilir. AFM ile analiz yapılırken dışarıdan gelecek titreşimlerin minimize edilmesi gerekmektedir. Bu titreşimler numune ile manivela arasındaki nN mertebesinde olan etkileşmeyi etkileyecektir. Bu amaçla dışarıdan gelecek her türlü gürültüyü engelleyecek yalıtım kabinleri kullanılmalıdır. Şekil 3.18’ de AFM nin çalışma prensibi görülmektedir. Şekil 3.19’ da laboratuvarımızda kullanılan NanoMagnetics Instruments marka AFM cihazının resmi görülmektedir.



Şekil 3.18. AFM’nin çalışma prensibi[110].



Şekil 3.19. AFM sistemi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde, ilk olarak nanotellerin üretiminde taban olarak kullanılan nano gözeneklerin ve nanotellerin elektrokimyasal olarak üretimi ayrıntılı olarak verilmiştir. Elektrokimyasal banyo parametrelerinin (toplama potansiyeli, zaman, pH,... gibi) oluşturulmak istenen yapı üzerine etkileri ise bu bölümün ikinci kısmını oluşturmuştur.

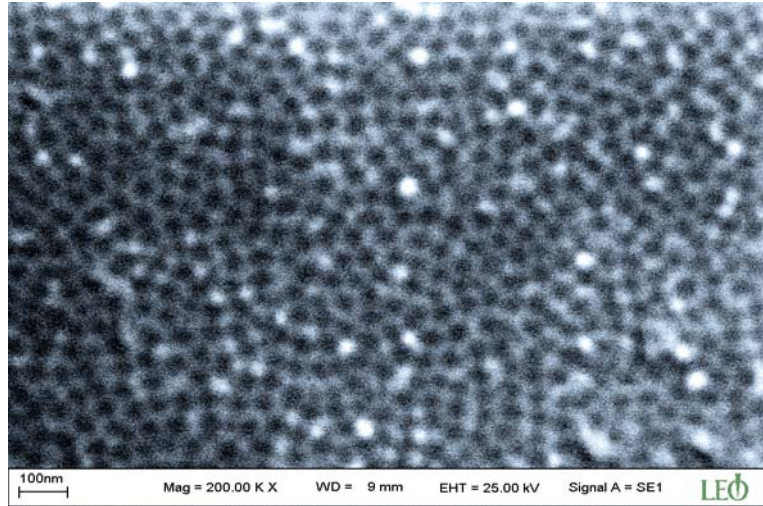
4.1. Nanogözeneklerin Üretilmesi İçin Yapılan Çalışmalar

Nanogözenekler, yüksek saflıklı alüminyumun asidik çözeltiler içerisinde anodik olarak oksitlenmesi sonucunda oluşmuştur ve oluşum mekanizması Bölüm 3.3.1' de detaylı olarak anlatılmıştır. Bu bölümde nanogözeneklerin üretimi için yapılan çalışmalar anlatılacaktır.

Nanogözeneklerin üretimi Şekil 3.7' de verilen iki elektrotlu anodik oksidasyon sistemi kullanılarak, Şekil 3.6' da şematik olarak gösterilen işlemler uygulanarak yapılmıştır. Öncelikle yüksek saflıklı alüminyum ethanol, aseton ve saf su ile yıkanarak temizlendikten sonra, yüzey stresinin alınması ve yüzeyinde bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla 500 °C' de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası elde edilen alüminyum tekrar saf aseton ve saf su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, 0.3 M oksalik asit çözeltisinde farklı oksidasyon süreleri ve potansiyellerinde anodik olarak oksitlenmiştir. Bu işlem sonucunda alüminyumun yüzeyinde düzensiz gözenekli yapılar oluşturulmuştur. Bu işlem, birinci anodik oksidasyon işlemi olarak isimlendirilmektedir. Elde edilen bu yapı alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakanın uzaklaştırılması amacıyla, % 6 fosforik asit ve % 1,8 kromik asit çözeltisinde 15 veya 30 dk. bekletilerek kimyasal aşındırma işlemine tabi tutulmuştur. Kimyasal aşındırma işleminden sonra daha düzenli ve istenilen çaplarda nanogözenekler elde etmek için birinci anodik oksidasyon işlemi bir saat boyunca tekrarlanarak, ikinci anodik oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci anodik oksidasyon işlemi sonucunda elde edilen Al₂O₃ tabakası farklı süreler için ikinci kimyasal aşındırma işlemine tabi tutulmuştur. Tablo 4.1' de alüminyumun anodik oksidasyonu sırasında uygulanan oksidasyon ve kimyasal aşındırma parametreleri verilmiştir.

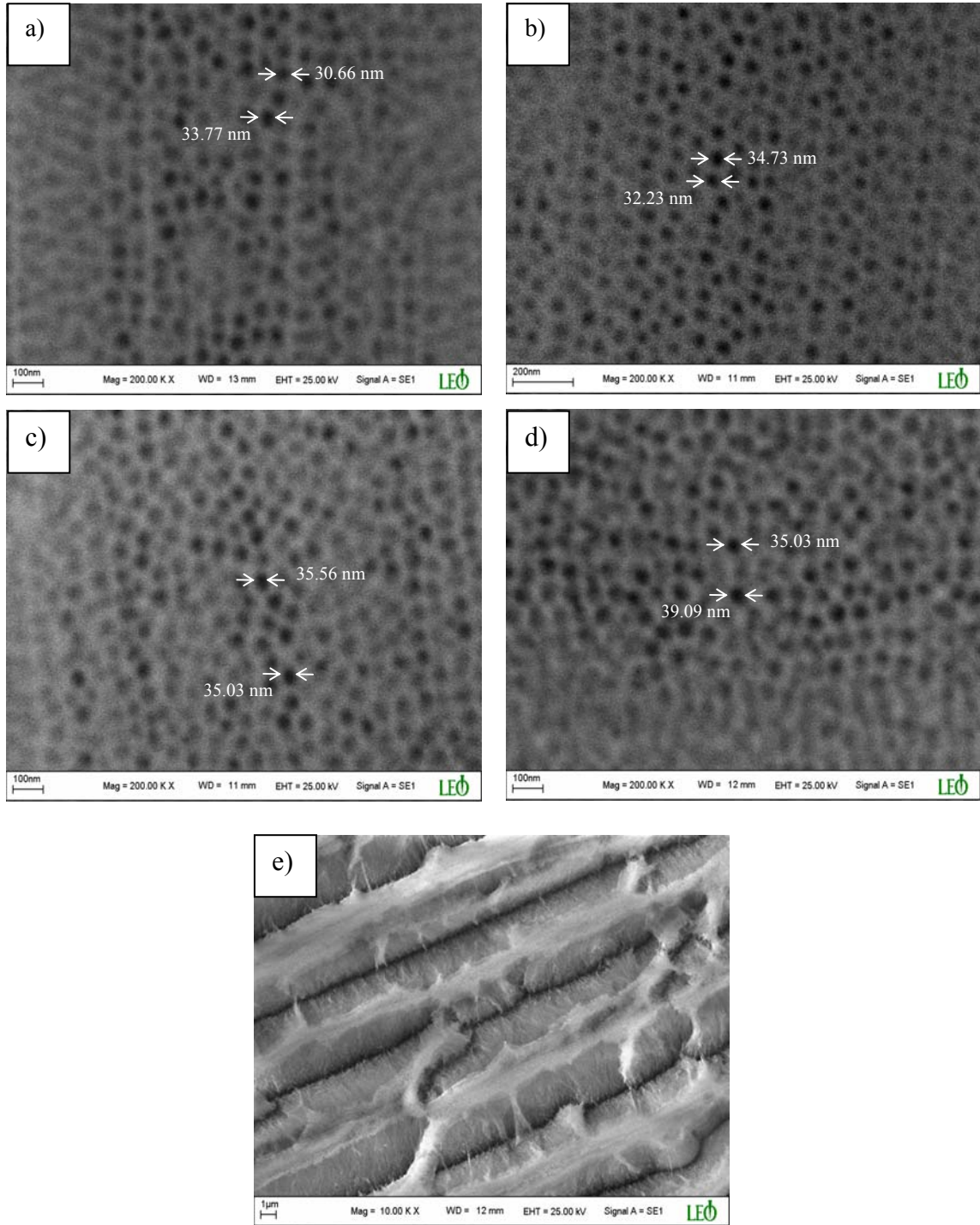
Tablo 4.1. Alüminyumun anodik oksidasyonu sırasında uygulanan farklı potansiyel ve kimyasal aşındırma süreleri.

Birinci Anodik Oksidasyon		Birinci Kimyasal Aşındırma Süresi (dk.)	İkinci Anodik Oksidasyon		İkinci Kimyasal Aşındırma Süresi (dk.)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)				
Oksidasyon Gerilimi (V)	Süre (saat)		Oksidasyon Gerilimi (V)	Süre (saat)						
20	3	30	20	1	100			20-30		
30	3	15	30	1	5	25	50	30	33	34
		30			75	100		39	0	
40	3	30	40	1	100			40-62		
100	3	30	100	1	100			90-110		

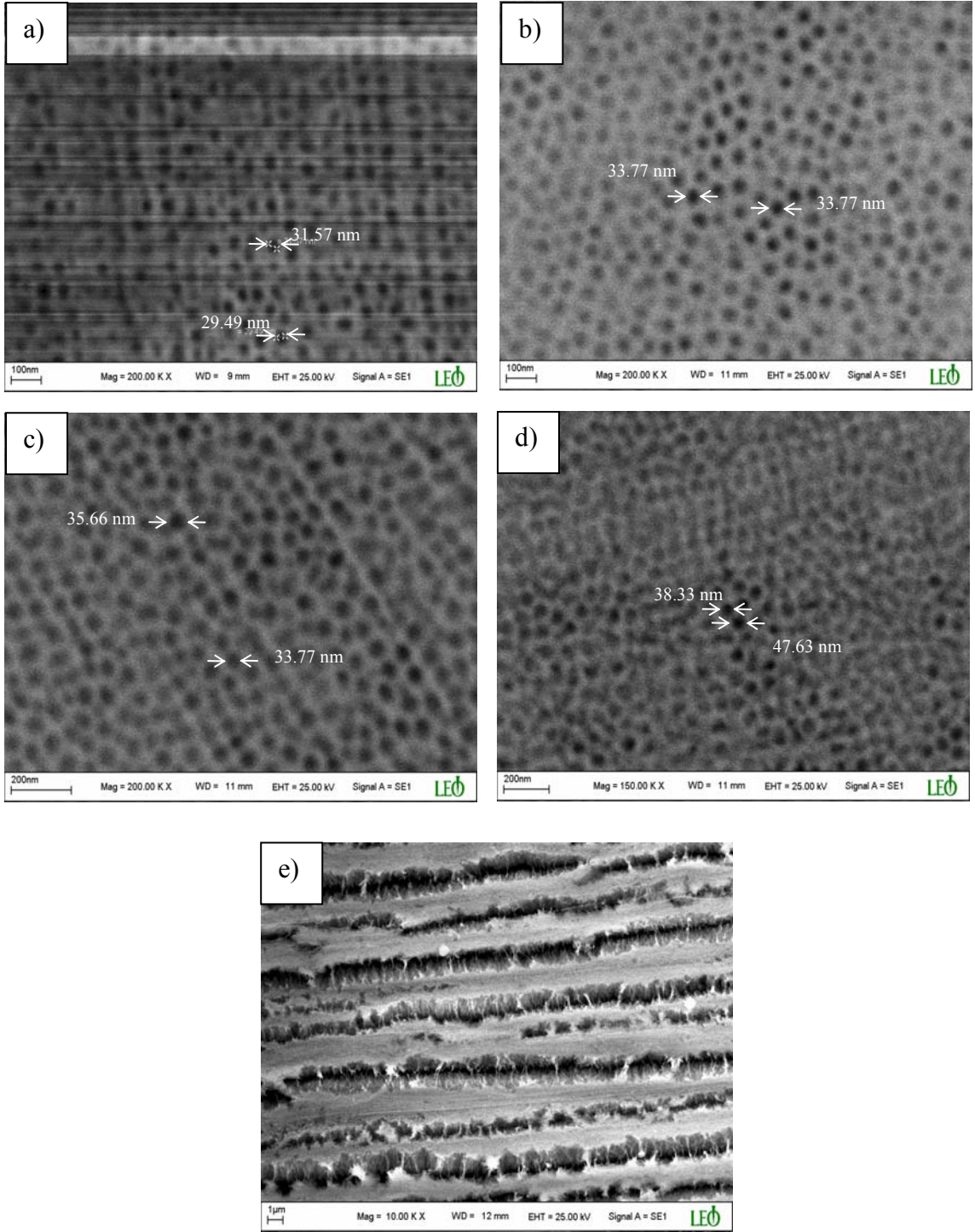


Şekil 4.1. 20 V sabit dc potansiyel altında elde edilmiş tabanın SEM fotoğrafı.

Şekil 4.1’ de, Tablo 4.1’ de verilen 20 V’ luk anodik oksidasyon sonucunda elde edilen alümina tabanın SEM fotoğrafı görülmektedir. 20 V potansiyel altında yapılan, anodik oksidasyon sonucunda elde edilen numunenin gözenek çapı, kimyasal aşındırma süresi arttıkça artmış ve yaklaşık 30 nm civarında olduğu SEM fotoğraflarından belirlenmiştir. Şekil 4.2 ve 4.3, birinci kimyasal aşındırma süresi 15 ve 30 dk. olan 30 V anodik gerilim altında yapılan oksidasyon sonucunda elde edilmiş numunelerde, ikinci kimyasal aşındırma süresinin gözenek çapına etkisini göstermektedir.



Şekil 4.2. % 6'lık fosforik asit % 1.8 kromik asitte bekletilen 1. kimyasal aşındırma süresi 15 dk. olan örneklerin farklı 2. aşındırma süreleri için çekilen SEM fotoğrafları, a) 5 dk, b) 25 dk, c) 50 dk, d) 75 dk, e) 100 dk.

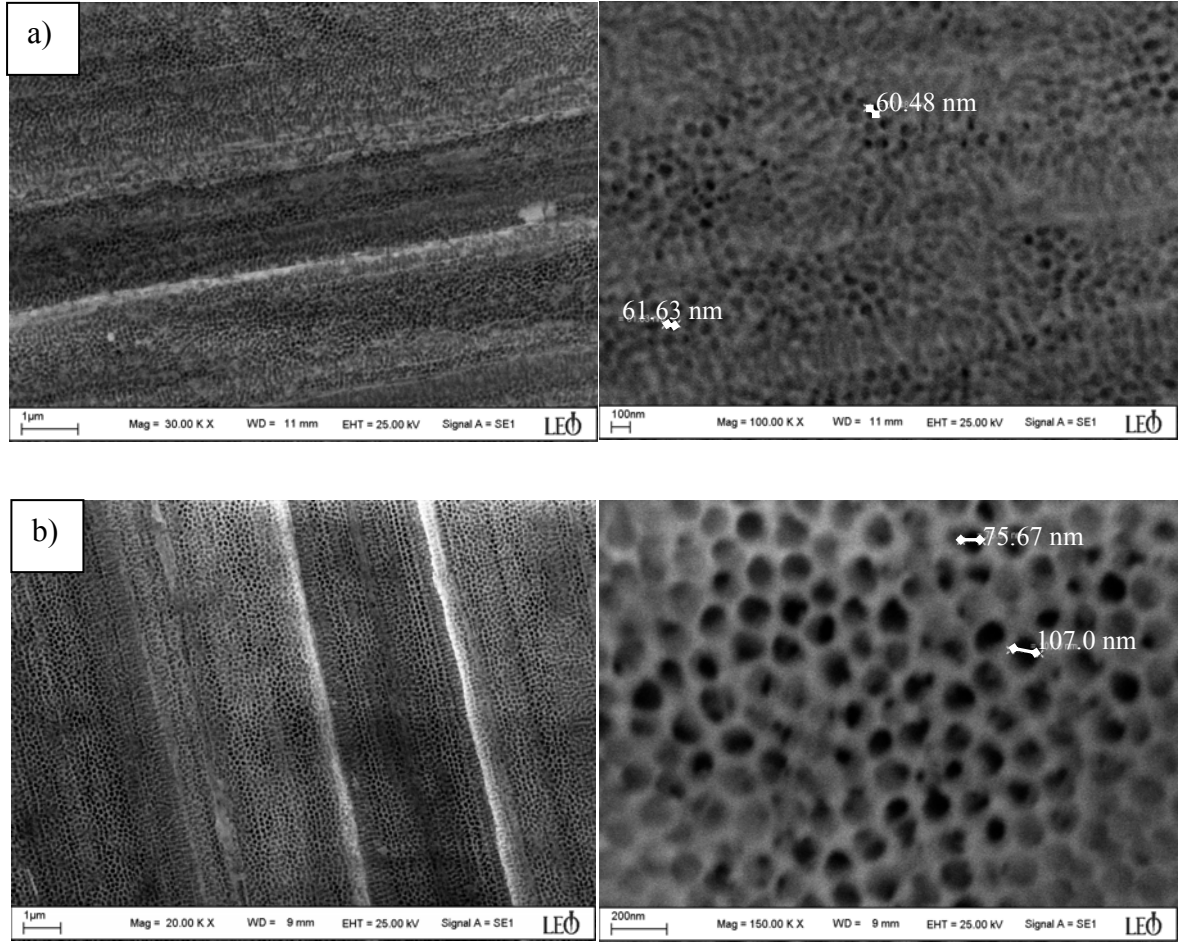


Şekil 4.3. . % 6'lık fosforik asit % 1.8 kromik asitte bekletilen 1. kimyasal aşındırma süresi 30 dk. olan örneklerin farklı 2. aşındırma süreleri için çekilen SEM fotoğrafları, a) 5 dk, b) 25 dk, c) 50 dk, d) 75 dk, e) 100 dk.

Şekil 4.2 de 5 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma sonucunda yaklaşık 30 nm çaplı gözenekler elde edilirken ikinci kimyasal aşındırma süresi 75 dakikaya ulaştığında gözenek çapı 40 nm civarına ulaşmıştır. Bununla birlikte iki gözenek arasındaki mesafe 5 dakikalık kimyasal aşındırma sonunda yaklaşık 52 nm olarak ölçülmüştür. 75 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma süresi sonunda iki gözenek arası uzaklık 34.45 nm olarak belirlenmiştir. Birinci kimyasal aşındırma süresi 30 dk. olan 30 V' luk anodik oksidasyon sonucunda elde edilen numunede, ikinci kimyasal aşındırma süresi 5 dakika iken gözenek çapı yaklaşık 29 nm, 75 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma süresinin sonunda yaklaşık 48 nm çaplı gözenekler elde edilmiştir. Ayrıca iki gözenek arasındaki mesafe 5 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma sonunda yaklaşık 45 nm iken bu değer 75 dakikalık kimyasal aşındırma sonunda yaklaşık 37 nm' ye inilmiştir. İkinci kimyasal sıyırma işlemi gözenek çapında artışa sebep olurken iki gözenek arasındaki mesafeyi de azaltmaktadır. İkinci kimyasal aşındırma süresi, kritik bir süreye kadar gözenek çapında artışa sebep olurken, bu kritik sürenin aşılması, oluşan gözeneklerin tamamen yok olmasına neden olmuştur. Gözeneklerin bozunma süreleri, her numune için farklılık göstermektedir. 30 V' luk anodik oksidasyon sonucunda elde edilen numuneler, 100 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma sürecinde bozunurken, 40 ve 100 V anodik potansiyel altında yapılan oksidasyon sonucunda elde edilen numunelerin 100 dakikalık ikinci aşındırma süresinin sonunda hala gözenekli yapıya sahip oldukları SEM fotoğraflarından tespit edilmiştir (Şekil 4.4).

Anodik oksidasyon çalışmalarında kullanılan çözelti, uygulanan gerilim, çözelti sıcaklığı, oksidasyon süresi, kimyasal aşındırma gibi birçok faktör alüminyum üzerinde oluşturulan gözeneklerin özelliklerini değiştirmektedir. Alüminyumun oksidasyonu sırasında uygulanan her 1 V' luk potansiyel gözenek çapında yaklaşık 1 nm' lik değişime sebep olmaktadır. Deneysel sonuçlar, yaygınlaşmış olan bu yargıyı doğrulamıştır (Tablo 4.1). Yapılan çalışmalar sonucunda anodizasyon koşullarını değiştirerek, istenilen çaplarda nano gözeneklerin üretilebileceği görülmüştür.

Anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak nanogözeneklerin oluşturulmasının uzun zaman almasından dolayı daha ucuz olarak temin edilen Whatman marka alümina tabanlar bundan sonraki deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 4.4. a) 40V, b) 100 V dc potansiyel altında üretilmiş alüminanın 100 dk ikinci kimyasal aşındırmadan sonraki SEM fotoğrafları.

4.2. Ni_xFe_y Nanotellerinin Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi

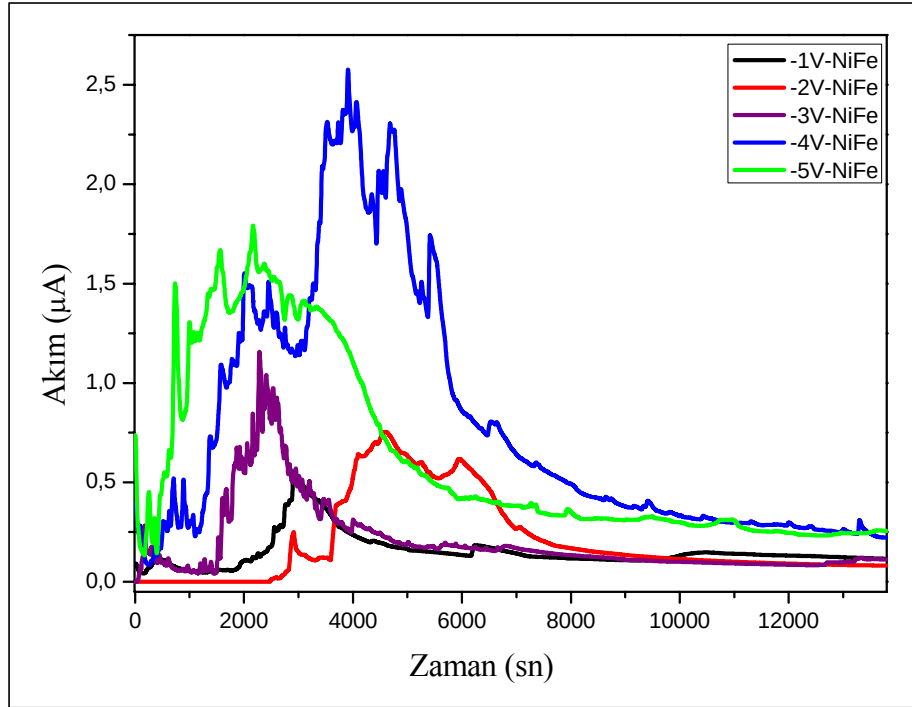
Ni ve Fe' den oluşan mikro boyutlardaki teller ve ince filmler teknolojinin birçok dalında göstermiş oldukları eşsiz manyetik özelliklerden dolayı, geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Günümüz teknolojisi, mikroteknolojiden nanoteknolojiye doğru hızlı bir geçiş gösterdiğinden, teknolojik uygulamalar açısından Ni, Fe, Co maddelerini içeren nano yapıların üretimi oldukça önemlidir. Teknolojik uygulamaların mümkün kılınması amacıyla bu yapıların üretimi ve özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir. Çalışmanın bu kısmında Ni^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} iyonlarından oluşan çözeltilerin kullanımıyla, Ni_xFe_y ve $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotelleri elektrokimyasal olarak üretildi ve elde edilen yapıların manyetik, yüzey ve kompozisyon özellikleri, titreşimli numune manyetometresi (VSM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) kullanılarak araştırıldı. Ayrıca Ni_xFe_y nanotellerinin üretimine, elektrokimyasal deney parametrelerinin (pH, potansiyel ve süre) etkisi araştırıldı.

4.2.1. Ni_xFe_y Nanotellerine Toplanma Potansiyelinin Etkisi

Bu kısımda elektrokimyasal olarak Ni_xFe_y nanotellerin üretimine toplama potansiyelinin etkisi araştırılmıştır. Ni_xFe_y nanotelleri Tablo 4.2' de verilen elektrokimyasal banyo parametreleri kullanılarak hazırlanmıştır. Çözeltide Ni^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarının yanı sıra, üretilecek yapının özelliklerini iyileştirecek farklı katkı malzemeleri de bulunmaktadır. Elektrokimyasal toplanma öncesinde belirli bir değere ayarladığımız pH değerinin, deney sırasında değişmesini engelleyecek pH tamponu (H_3BO_3) kullanılmıştır. Çözeltinin iletkenliği NaCl ile sağlanmıştır. Elektrot yüzeyine tutunarak nanotellerin büyümesini engelleyebilecek hidrojen baloncuklarının yüzeye tutunmasını engellemek için sodium lauryl sulfate ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) çözeltiliye eklenmiştir. Ayrıca çalışma elektrodu üzerindeki stresi azaltmak amacı ile de, toplanma çözeltisine sakkarin ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NNaO}_3\text{S}$) eklenmiştir. Ni_xFe_y nanotelleri pH 2.6' ya ayarlanmış çözeltiler kullanılarak -1V ile -5V aralığında değiştirilen farklı toplanma potansiyellerinde, arkası 5 nm' lik Au kaplı olan Al_2O_3 tabanlar içerisinde büyütülmüştür. Şekil 4.5' te farklı potansiyeller altında Ni_xFe_y nanotellerinin üretimi sırasında elde edilmiş akım-zaman grafikleri görülmektedir.

Tablo 4.2. Ni_xFe_y nanotellerinin üretiminde kullanılan elektrokimyasal banyo şartları.

Çözeltide kullanılan kimyasallar	Derişim
$Ni(SO_4)_2.6H_2O$	0.1 M
$Fe(SO_4)_2.6H_2O$	5 mM
H_3BO_3	0.2 M
NaCl	35 mM
$C_7H_4NNaO_3S.2H_2O$	7 mM
$C_{12}H_{25}NaO_2S$	0.1 g/lt
<u>Elektrokimyasal banyo parametreleri</u>	
Çözelti sıcaklığı	~25 °C
pH	2.6
Kaplama süresi	230 dk
Karıştırma Hızı	300 rpm

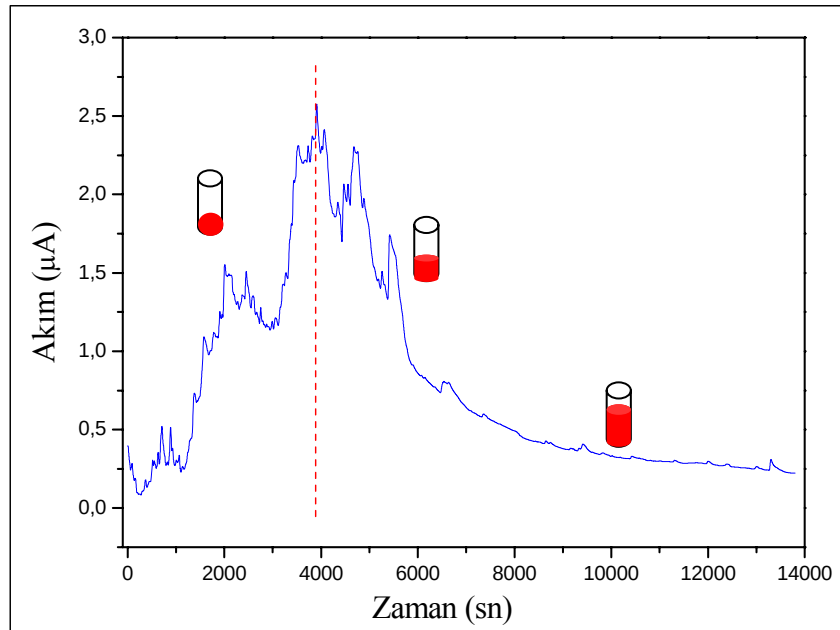


Şekil 4.5. Ni_xFe_y nanotellerinin üretimi süresince geçen akıma toplanma potansiyelinin etkisi.

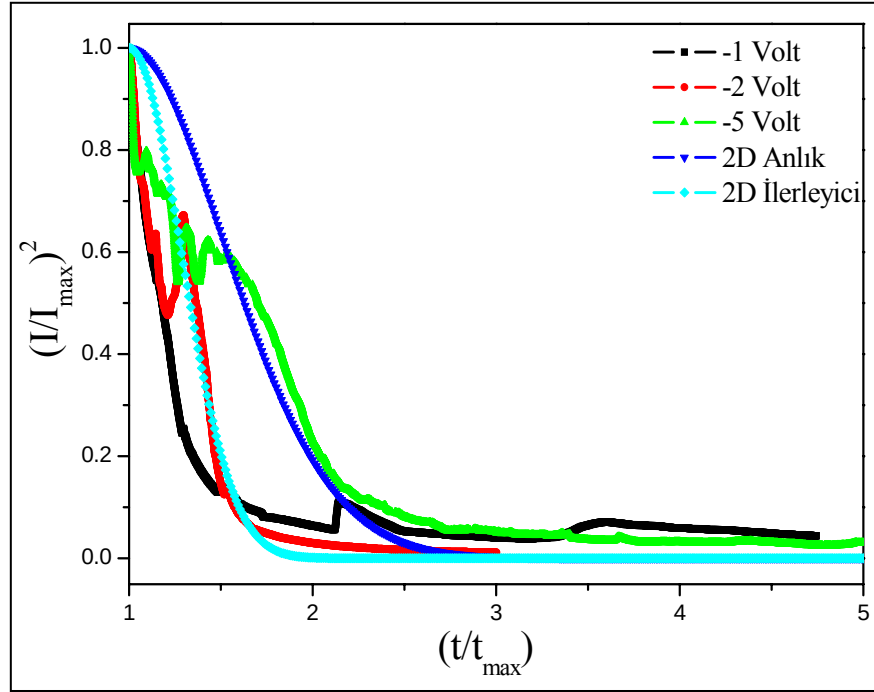
Şekil 4.5’ deki akım zaman grafiklerinden -1 ile -5 Volt aralığındaki toplanma potansiyelleri için elektrot yüzeyinde gerçekleşen olayların farklı olduğu görülmektedir.

Ayrıca akım zaman grafiği meydana gelen olayların bir kararlı durum yöntemi olmadığını, katot yüzeyinde önemli değişimlerin meydana geldiğini göstermektedir. -1 V için ~2000 sn' de, -2 V için ~1000 sn' de, -3 V için ~1500 sn' de, -4 V için ~3500 sn'de, -5 V için ~250 sn' den sonra gözlenen dalgalanmaların görülme nedenlerinden biri taban olarak kullanılan Al_2O_3 ' de yer alan bariyer tabakadaki sökûlmelerden kaynaklanmaktadır. Potansiyel arttıkça bu olayın başlangıç anı daha kısa sürelerde gözlenirken, dalgalanmanın şiddeti de artmıştır. -4 V' luk eğriye bakacak olursak, ~4000 sn' den itibaren nanogözenekler dolmaya başlamıştır. Nanogözenekler 13000 sn sonra artık tamamen dolmuş olup, kaplamaya devam edilmesi durumunda artık yüzey kaplaması gerçekleşecektir. Amacımız nanotel elde etmek olduğu için çalışmalarımızda süreyi 13800 sn olarak sınırladık.

Daha önceki çalışmalarda [46,111-121] akım zaman eğrilerinin ilk kısmında, metal kaplaması sırasında meydana gelen yan reaksiyonlardan kaynaklanan gözenekli bir toplanmanın meydana geldiği bildirilmiştir. Bu yan reaksiyonlardan ilki toplanmada yer alabilecek hidrojen yan reaksiyonlarıdır. İkincisi, pH değişimi kaynaklı yan reaksiyonlardan ileri gelen metal hidroksit çökmesi olabilir. Bu etki yukarıda anlattığımız bariyer tabakası çözümleri etkisi ile birlikte kendini gösterme olasılığı yüksektir.



Şekil 6.6. -4 V toplanma potansiyeli altında üretilen Ni_xFe_y nanotellerinin akım-zaman eğrisi.



Şekil 6.7. Farklı kaplama potansiyellerinde, 230 dakika boyunca pH 2.6 çözeltisinden AAO taban üzerinde büyütülen Ni_xFe_y nano yapılarının çekirdeklenme ve büyüme mekanizması.

Scharifker ve Hills elektrokimyasal toplanma sonucunda elde edilen ürünün oluşum mekanizmasını açıklamaya çalışan teorik bir model geliştirmiştir [122-123]. Bu model, iki veya üç boyutta gerçekleşen büyümenin, anlık çekirdeklenme veya ilerleyici çekirdeklenme sonucunda oluştuğunu açıklamaktadır. Anlık çekirdeklenmede büyüme hızı yüksekken büyümenin gerçekleştiği aktif bölge sayısı düşüktür. İlerleyici çekirdeklenmede ise büyüme hızı düşükken büyümenin gerçekleştiği aktif bölge sayısı oldukça yüksektir. İki boyutta anlık ve ilerleyici çekirdeklenme mekanizması için geçerli denklemler, sırası ile aşağıdaki gibi verilmiştir [122-123].

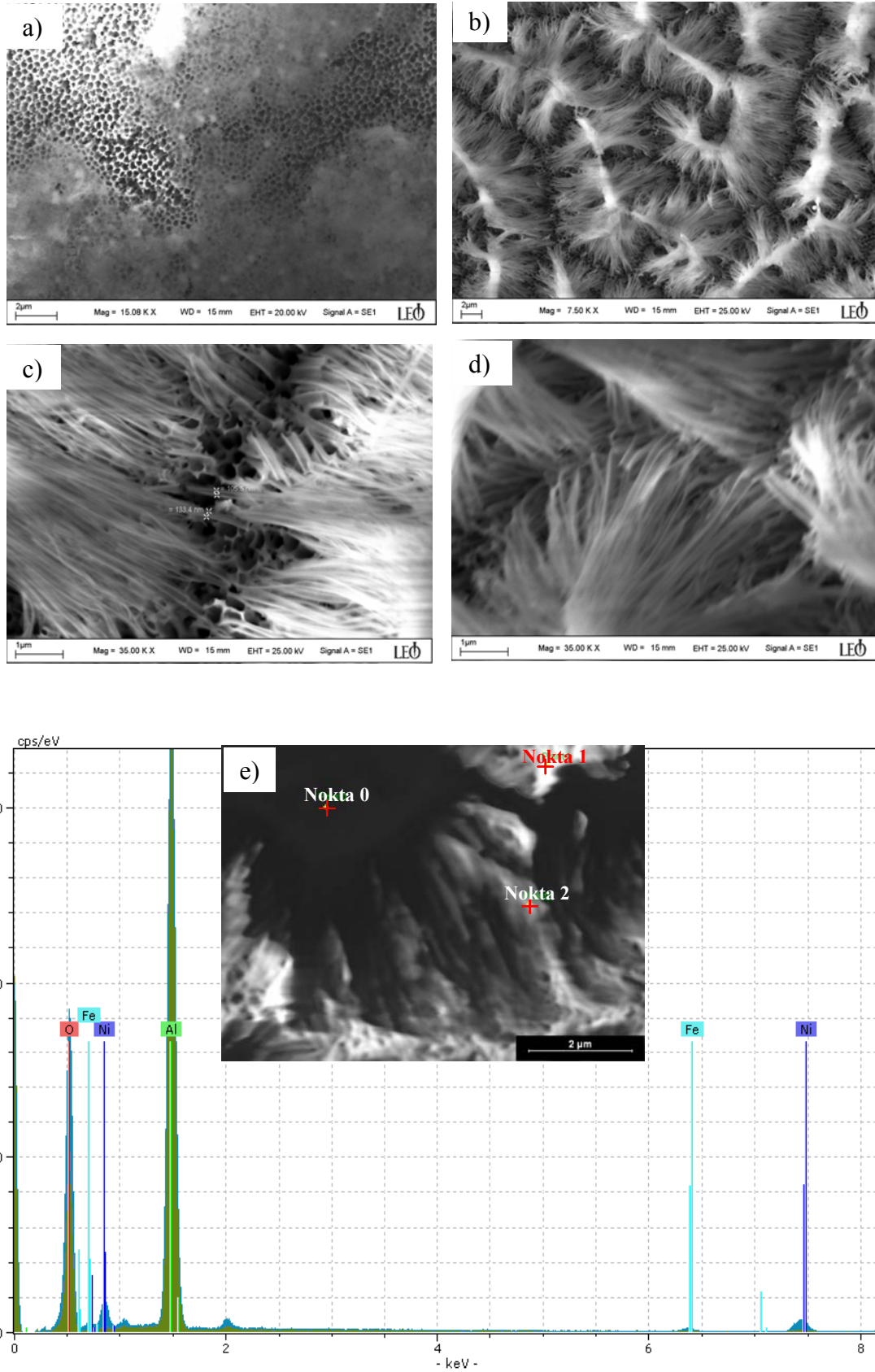
$$\frac{I}{I_{\max}} = \frac{t}{t_{\max}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t^2 - t_{\max}^2}{t_{\max}^2} \right) \right] \quad (4.1)$$

$$\frac{I}{I_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{t^3 - t_{\max}^3}{t_{\max}^3} \right) \right] \quad (4.2)$$

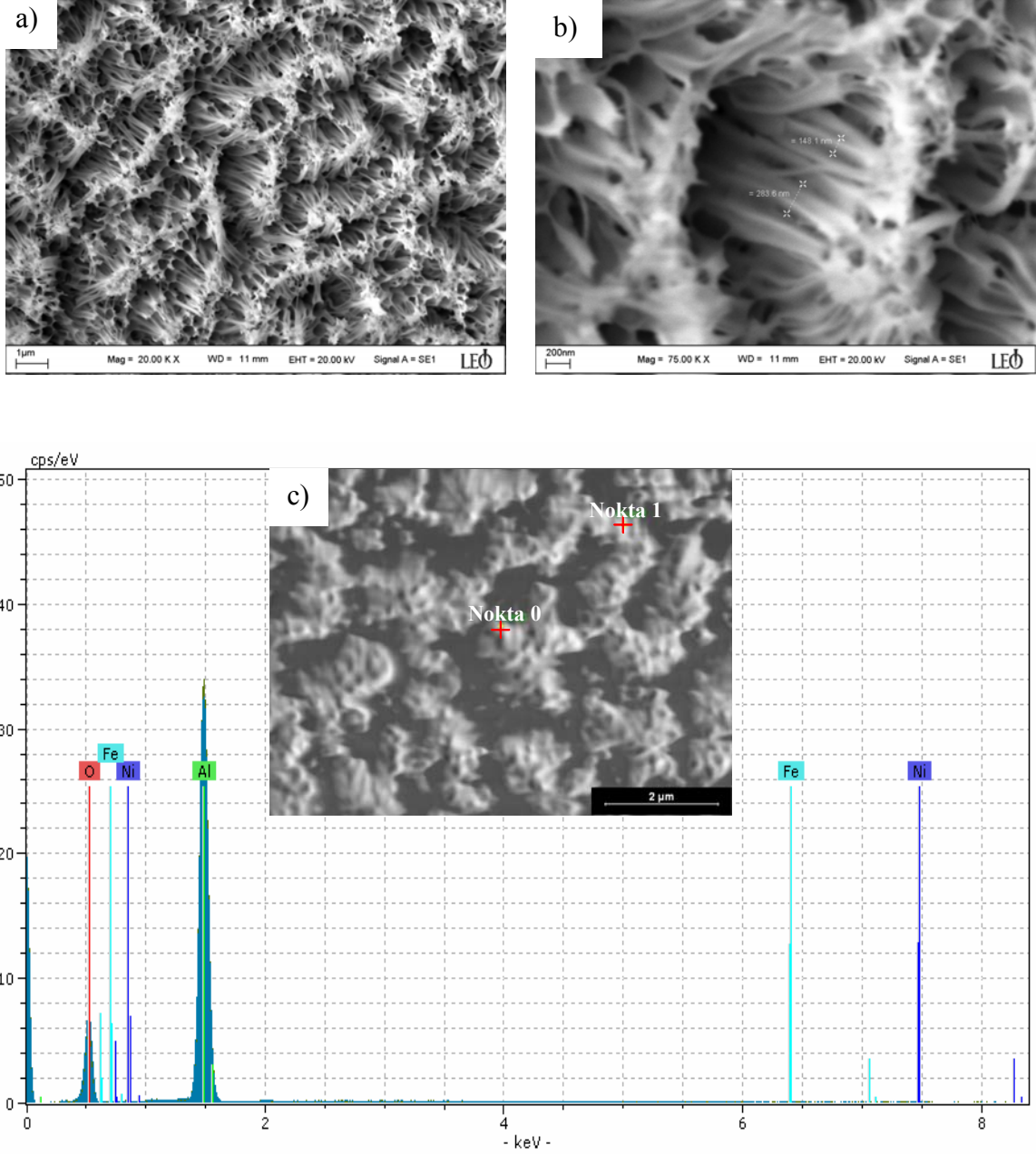
Burada $I_{\max}$ deney süresince geçen maksimum akım değerini, $t_{\max}$ ise akımın maksimum olduğu andaki süreyi ifade etmektedir.

Şekil 4.7’ de farklı toplanma potansiyellerinde 230 dakika boyunca AAO taban içerisinde elde edilen Ni_xFe_y nanoyapılarının akım zaman grafikleri Scharifker-Hills modeli ile karşılaştırılmıştır. Scharifker-Hills modeli elektrokimyasal ürünün oluşum mekanizmasının ilerleyici mi yoksa anlık büyüme mekanizması mı olduğu hakkında bilgi vermektedir. -1 ve -2 V’ luk potansiyeller altında elde edilen akım zaman davranışı Scharifker-Hills modeline uyarlandığında oluşan ürünlerin büyüme mekanizmasının iki boyutta ilerleyici büyüme mekanizması ile uyum içinde olduğu görülmektedir (Şekil 4.7). Toplanma potansiyelinin artırılması (-5 V) elde edilen nanoyapının oluşum mekanizmasını ilerleyici büyüme mekanizmasından anlık büyüme mekanizmasına dönüştürmüştür. Elektrokimyasal toplanma deneylerinde uygulanacak toplanma potansiyelinin iyi seçilmesi oldukça önemlidir. Uygulanacak aşırı potansiyeller deney süresince gerçekleşen yan reaksiyonların oluşma oranlarını ve de hızlarını arttırabilir. Yan reaksiyonlardaki değişimde oluşan yapının büyüme mekanizmasını değiştirmektedir. Burada toplanma potansiyelinin değiştirilmesi doğrudan büyüme mekanizmasını ilerleyici durumdan anlık duruma değiştirmiştir.

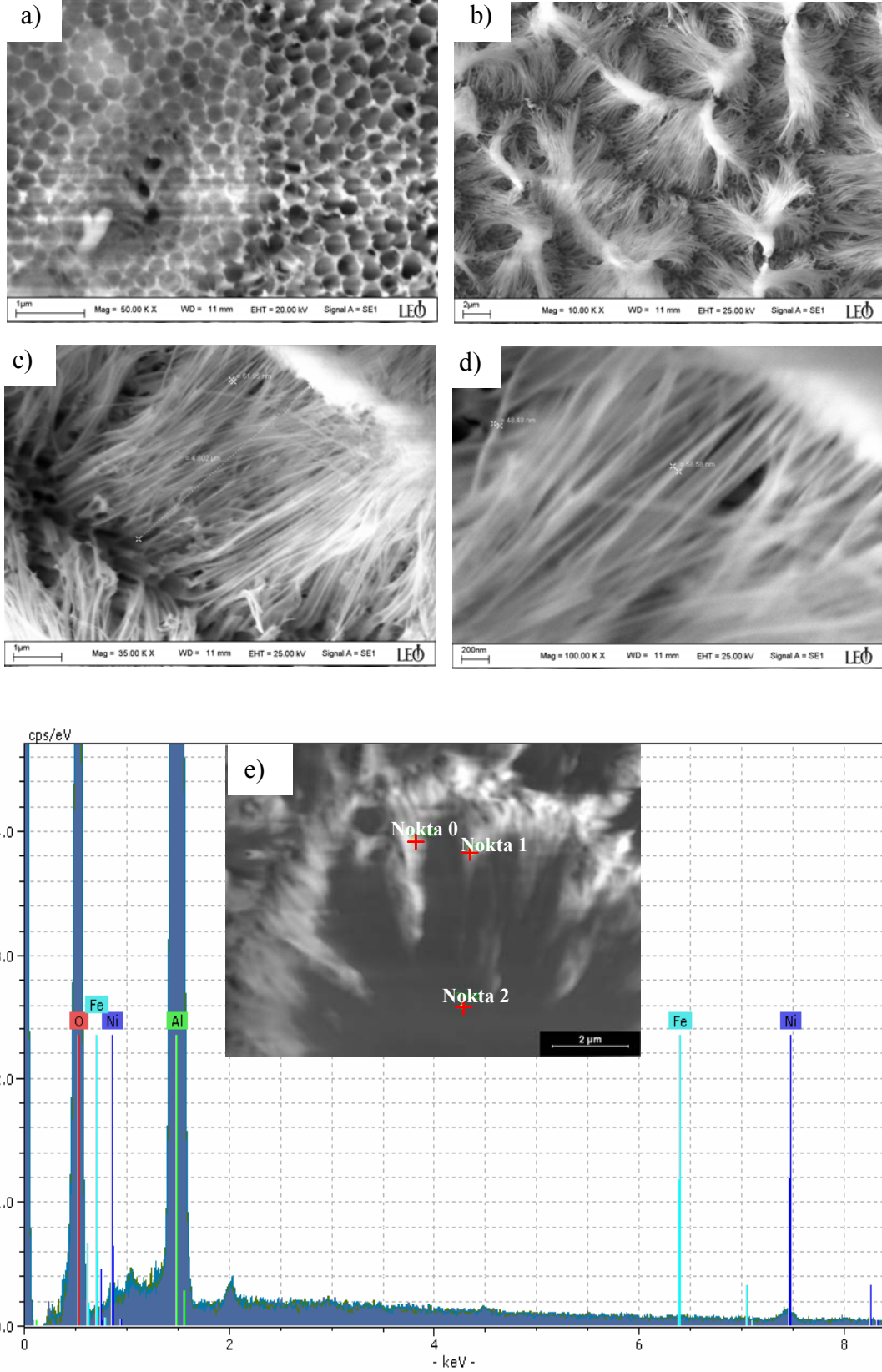
Farklı toplama potansiyellerinde elde edilen alümina tabanlar içerisindeki, Ni_xFe_y nanotellerinin yüzey özelliklerinin incelenebilmesi için, 5 ve 10 dakika kimyasal sıyırma işlemine tabi tutulup, yıkama işlemi yapıldıktan sonra taramalı elektron mikroskopunda farklı büyütmelerde fotoğrafları çekilerek EDX nokta analizi yapılmıştır (Şekil 4.8-4.12).



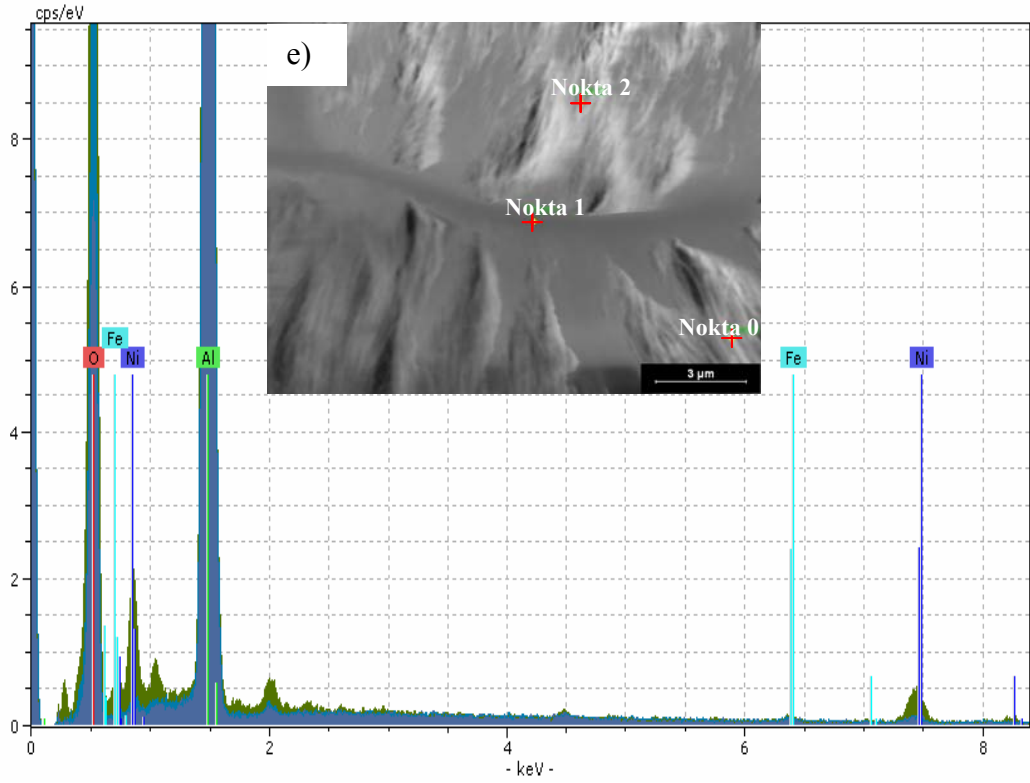
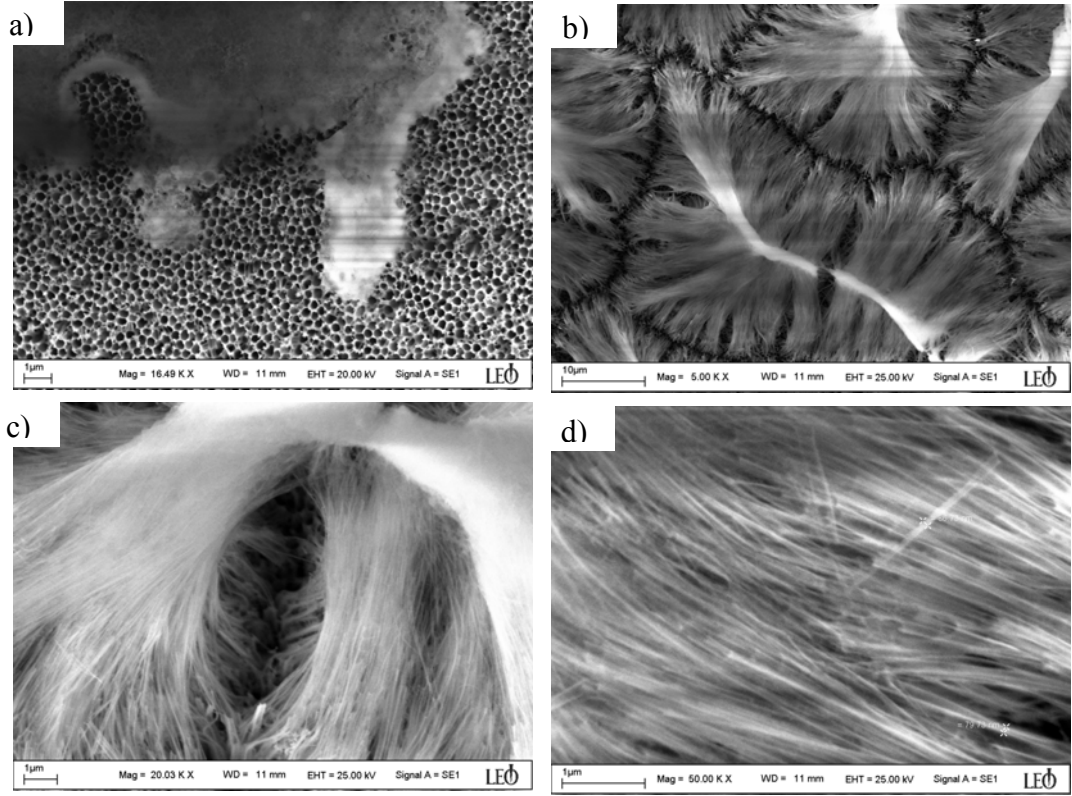
Şekil 4.8. -1 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi, b-d) 10 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları, e) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



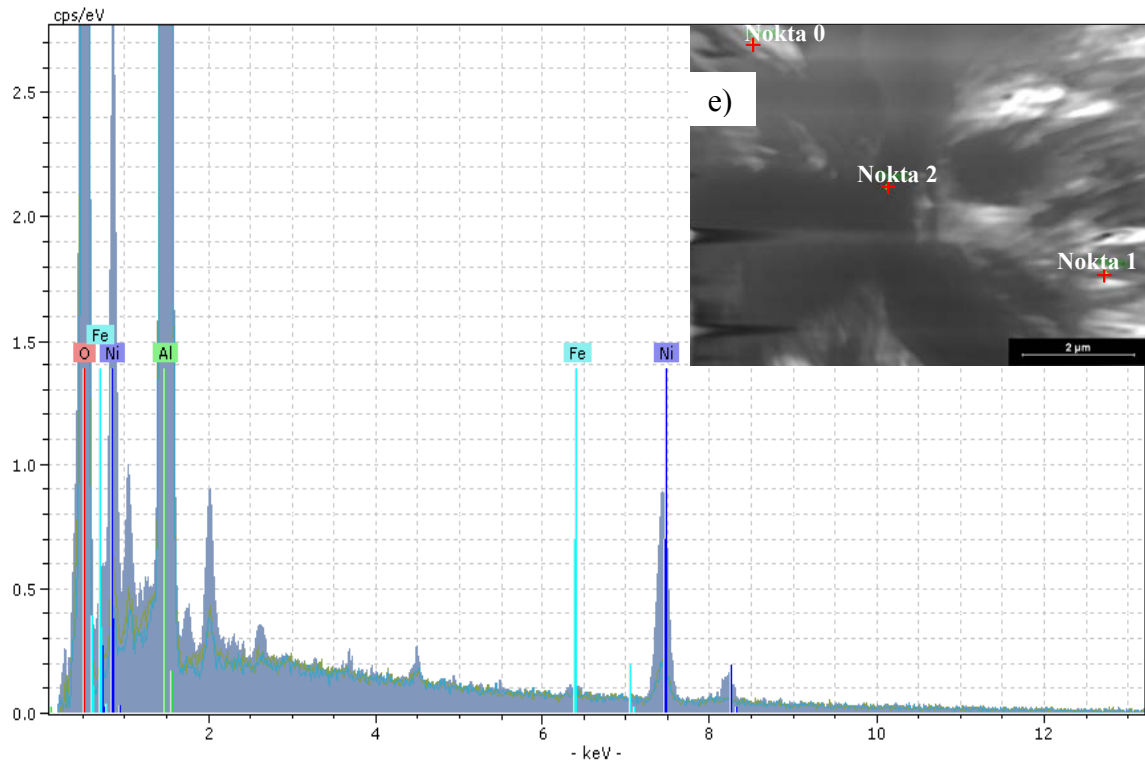
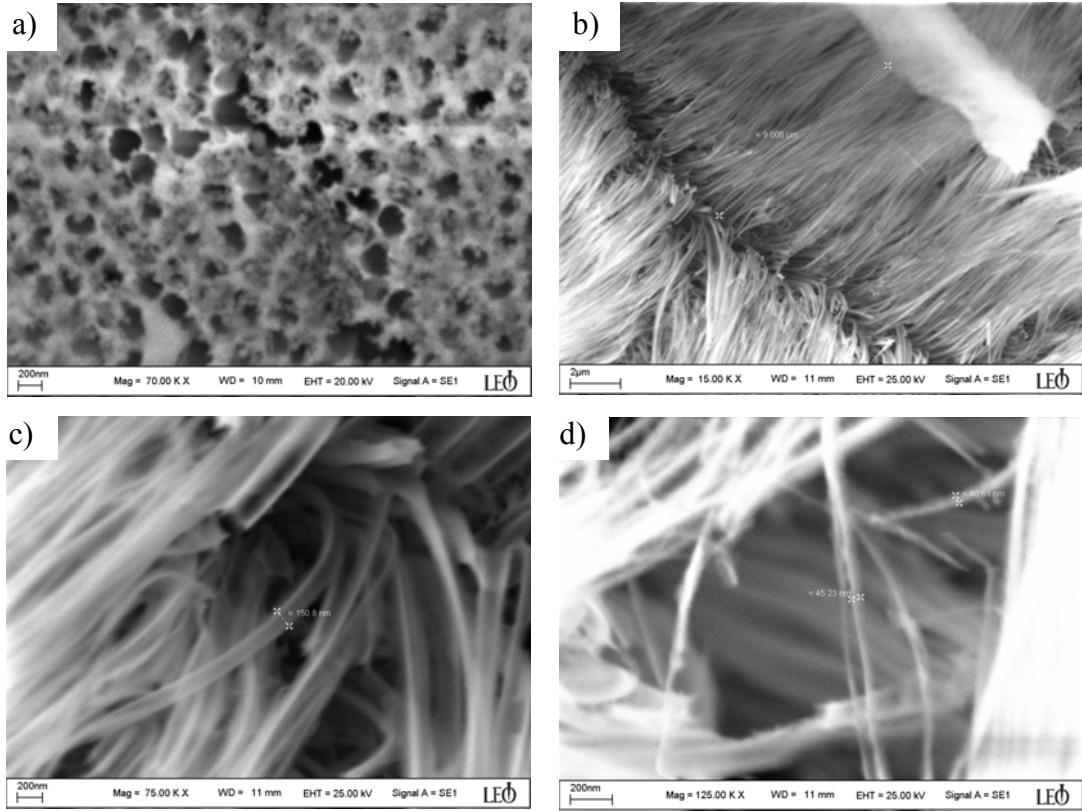
Şekil 4.9. -2 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a-b) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



Şekil 4.10. -3 V toplanma potansiyeli altında Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi, b-d) 10 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları, e) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.

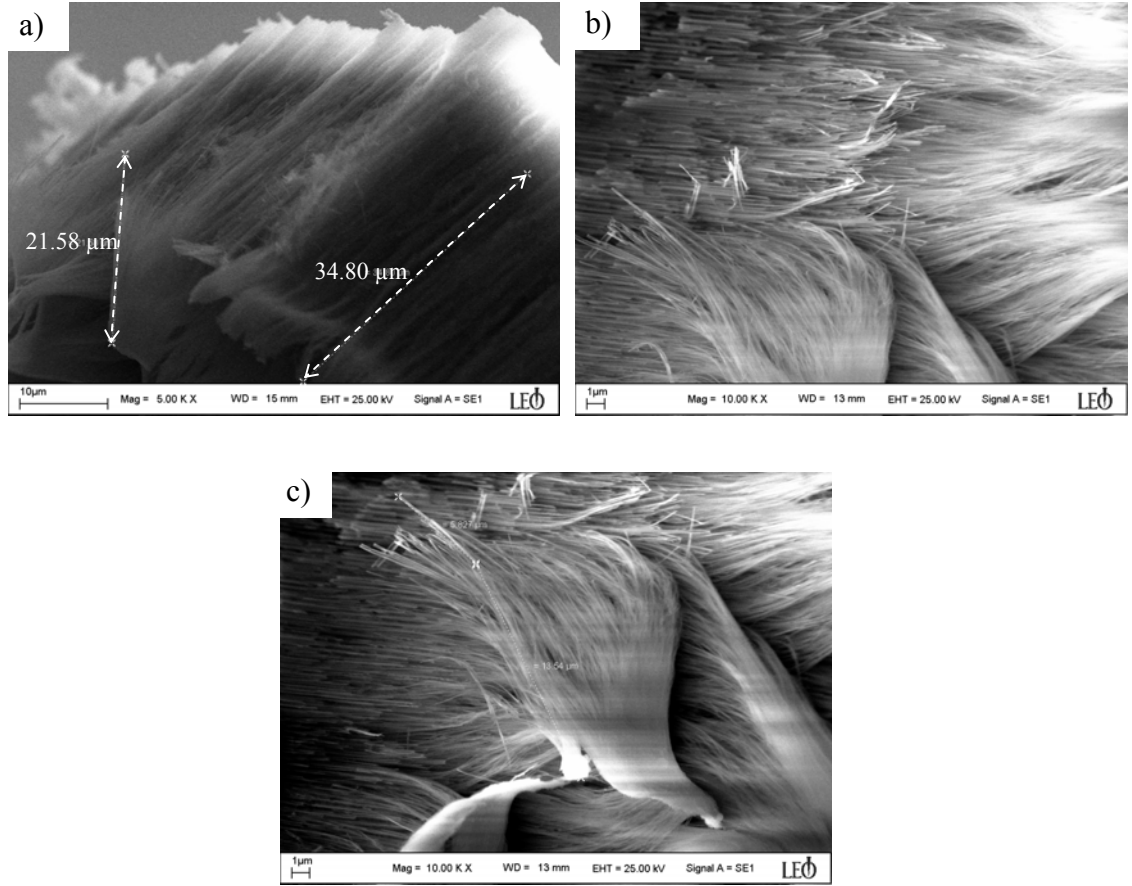


Şekil 4.11. -4 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi, b-d) 10 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütme ölçeklerindeki SEM fotoğrafları, e) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



Şekil 4.12. -5 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a) 5 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi, b-d) 10 dk NaOH' te kimyasal aşındırma işlemi sonrasında çekilmiş farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları, e) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.

Şekil 4.8-4.12’ de görülen SEM fotoğraflarından Ni_xFe_y nanotellerinin homojen olarak üretildiği belirlenmiştir. Şekil 4.13’ de, -5 V için elde edilen numunenin yan kesit alanının SEM fotoğrafı görülmektedir. Yan kesit alanından elde edilen SEM fotoğraflarında, nanotellerin taban boyunca oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.8-4.12’ de elde edilen görüntülerde nanotel boylarının ortalama 10 μm olduğu tespit edilmiştir. AAO tabanlarına uygulanan kimyasal sıyırma işleminin süresi artırılırsa, elde edilen nanotellerin boylarının daha uzun olduğu görülecektir.



Şekil 4.13. -5 V toplanma potansiyeli altında, Al_2O_3 taban içinde elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin, a-c) 10 dk NaOH ’ te kimyasal aşındırma işlemine tabi tutulduktan sonra çekilmiş yan yüzeylerinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM fotoğrafları.

Farklı toplanma potansiyellerinde elde edilen Ni_xFe_y nanotel düzenleri için yapılan EDX nokta analizi sonuçları Tablo 4.3’ te verilmiştir. Nanotel düzenleri üzerinde iki farklı noktada yapılan EDX sonuçlarına göre, -5 V potansiyel altında elde edilen nanotel düzenleri dışında hepsi yaklaşık olarak $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ oranına sahiptir. Bu orana sahip olan mikrotellerin yumuşak (soft) manyetik özelliğe ve de yüksek manyeto-empedans

değişimine sahip olduğu bilinmektedir [124-127]. Spektrumlarında yer alan yüksek şiddetli Al ve O pikleri taban olarak kullanılan Al_2O_3 ’ den kaynaklanmaktadır.

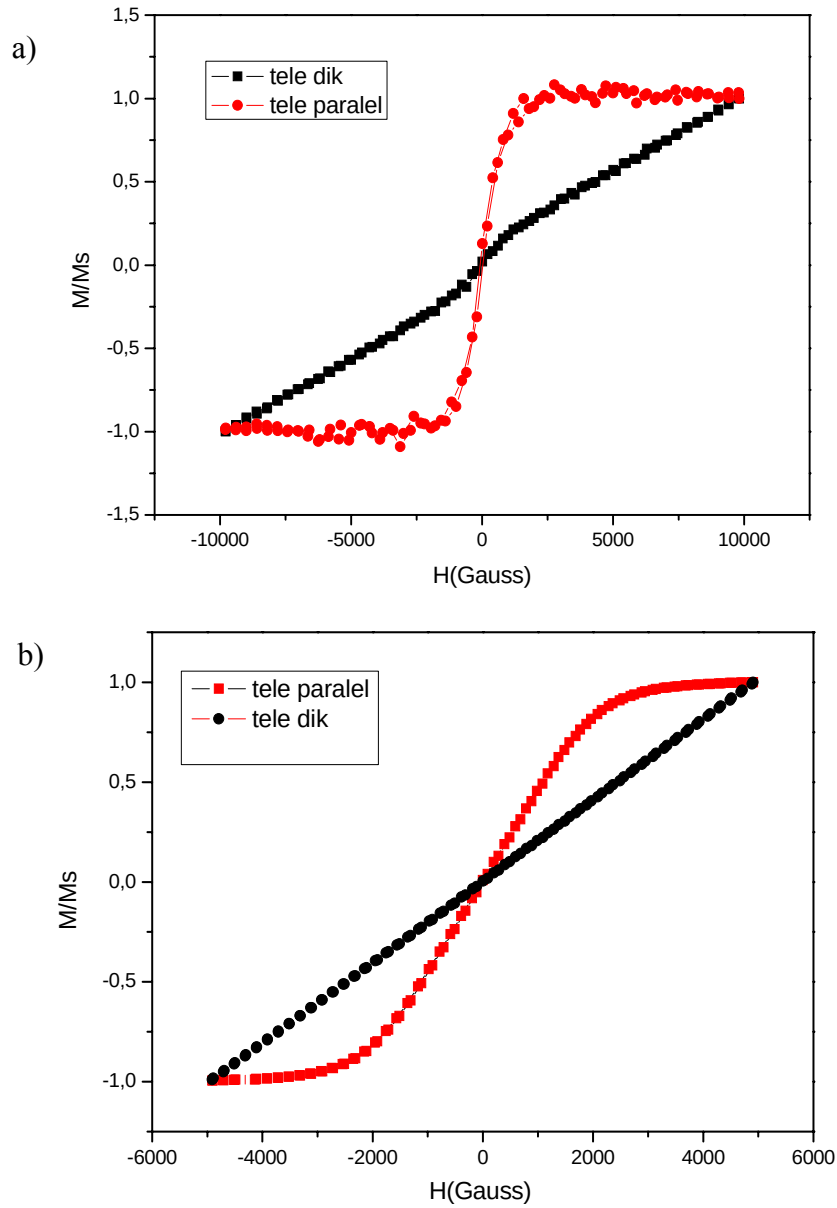
Tablo 4.3. Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin EDX analizinden elde edilmiş ortalama atomik yüzde değişimleri.

Toplama Potansiyeli	% Atomik Bileşim	
	Nokta 1	Nokta 2
-1V	$Ni_{91}Fe_9$	$Ni_{82}Fe_{18}$
-2V	$Ni_{79}Fe_{21}$	$Ni_{81}Fe_{19}$
-3V	$Ni_{82}Fe_{18}$	$Ni_{81}Fe_{19}$
-4V	$Ni_{80}Fe_{20}$	$Ni_{81}Fe_{19}$
-5V	$Ni_{91}Fe_9$	$Ni_{97}Fe_3$

-2 ve -5 V’ lik toplanma potansiyeli altında elde edilen numunelerin manyetizasyonlarının alanla değişimi, Şekil 4.14’ te görülmektedir. Yapılan manyetizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen numunelerin düşük alanlarda manyetize oldukları tespit edilmiştir. -2 V’ lik potansiyel altında elde edilen Ni_xFe_y nanotel düzenleri, uygulanan alan tel düzlemine paralel olduğu durumda, 2500 G’ lik dış alan altında doyuma ulaştığı ve koersivite değeri $H_c = 49.70$ G olarak bulunmuştur. -5 Volt’ luk potansiyel altında elde edilen nanotel düzenleri, uygulanan alan tel düzlemine paralelken 4000 G’ lik alan altında doyuma ulaşırken, koersivite değeri $H_c = 99.15$ G dir. -2 V’ lik potansiyel altında elde edilen nanotel düzenlerinin doyum manyetizasyonunun daha düşük oluşu ve -5 V’ lik numuneye oranla daha düşük anizotropi alanına sahip olması bu numunenin daha yumuşak (soft) manyetik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca uygulanan alan nanotel eksenine dik olduğu durumda her iki numunede manyetik olarak doyuma ulaşmamışlardır. Bu sonuçlardan numunelerin kolay eksen yönünün nanotel eksenine paralel olduğu söylenebilir. -2 V toplanma potansiyelinde elde edilen numunenin düşük manyetik anizotropi göstermesinden dolayı bundan sonraki deneylerde toplanma potansiyeli olarak -2 V seçilmiştir. Ayrıca -2 ve -5 V dışındaki potansiyellerde elde edile nanotel düzenleri için düzgün M-H eğrisi gözlenememiştir.

Leitao ve arkadaşları [128], elektrokimyasal toplanma yöntemini kullanarak, $Ni_{80}Fe_{20}$ nanotel düzenlerini, AAO tabanlar içerisinde ürettiklerini bildirmişlerdir.

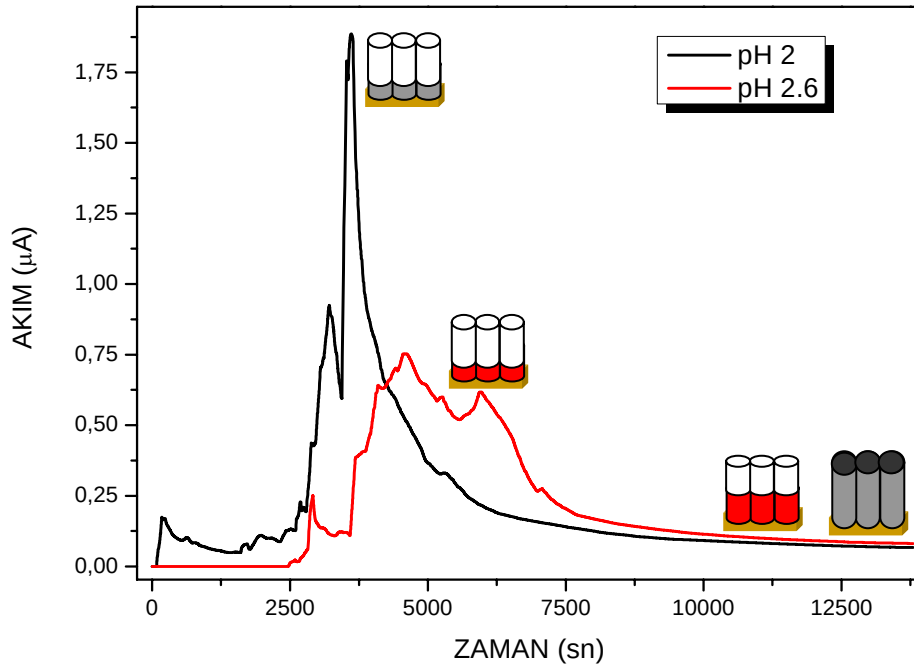
Nanotellerin üretiminde kullanılan elektrolit ve yöntem kullandığımız koşullarla benzerdir. Sonuçları da elde ettiğimiz sonuçlarla benzer özellikler göstermektedir. Elde ettikleri nanotel düzenlerinin uygulanan alan tel düzlemine paralel olduğu durumda koersivitesi $H_c \approx 950$ G, elde ettiğimiz nanotel düzenlerinin koersivite değeri $H_c \approx 100$ G olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, elde ettiğimiz nanotel düzenlerinin literatürde [128-130] yer alan birçok çalışmaya oranla, daha yumuşak manyetik özellik gösterdiğini ve teknolojik uygulamalar açısından daha verimli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. a) -2 V, b) -5 V potansiyelde üretilen Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin VSM ile ölçülmüş M-H eğrisi.

4.2.2. Ni_xFe_y Nanotel Oluşumuna Çözelti pH' ı ve Toplanma Süresinin Etkisi

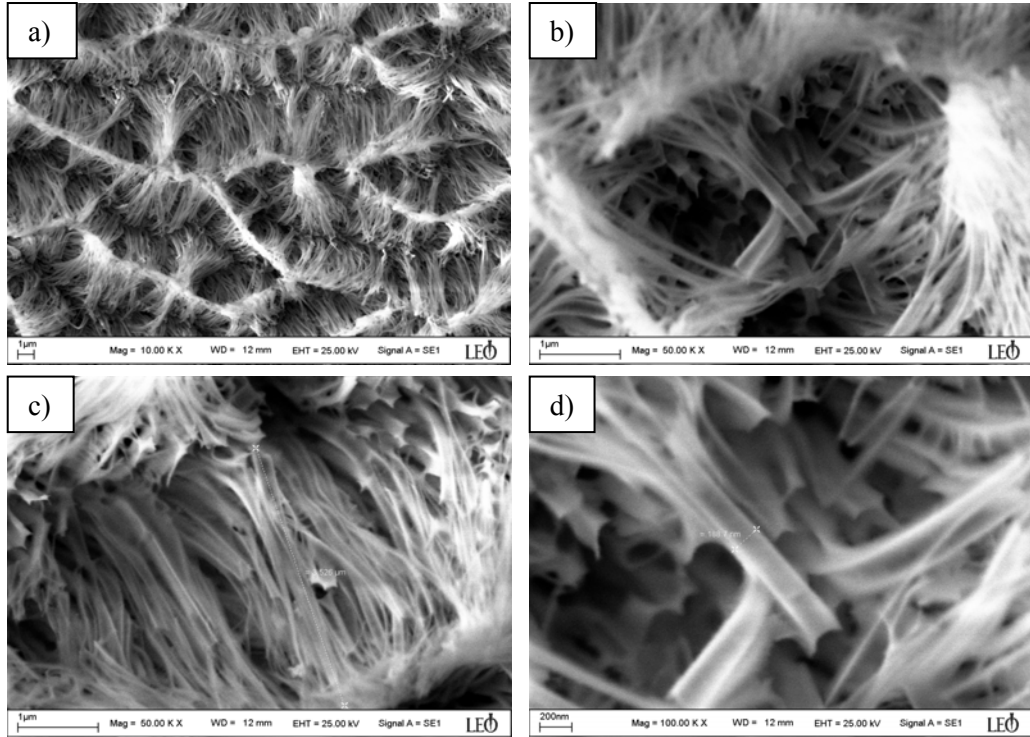
Çalışmalarımızın bu bölümünde elektrokimyasal olarak Ni_xFe_y nanotellerinin eldesine çözelti pH' ının ve toplanma süresinin etkisi araştırılmıştır. Ni_xFe_y nanotellerinin oluşturulmasında Tablo 4.2' de verilen elektrokimyasal banyo parametleri kullanıldı. Tüm elektrokimyasal toplanma işlemleri oda sıcaklığında, 300 devir/dakika sabit karıştırma hızında ve toplanma potansiyeli -2 V olacak şekilde pH 2 ve 2.6' da 30-230 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15' de 230 dakika boyunca pH 2.6 ve pH 2' de elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin akım-zaman eğrileri gösterilmiştir. Uygulanan potansiyel değerinde Ni_xFe_y nanotellerinin oluştuğu, akım-zaman eğrilerine bakılarak söylenebilir.



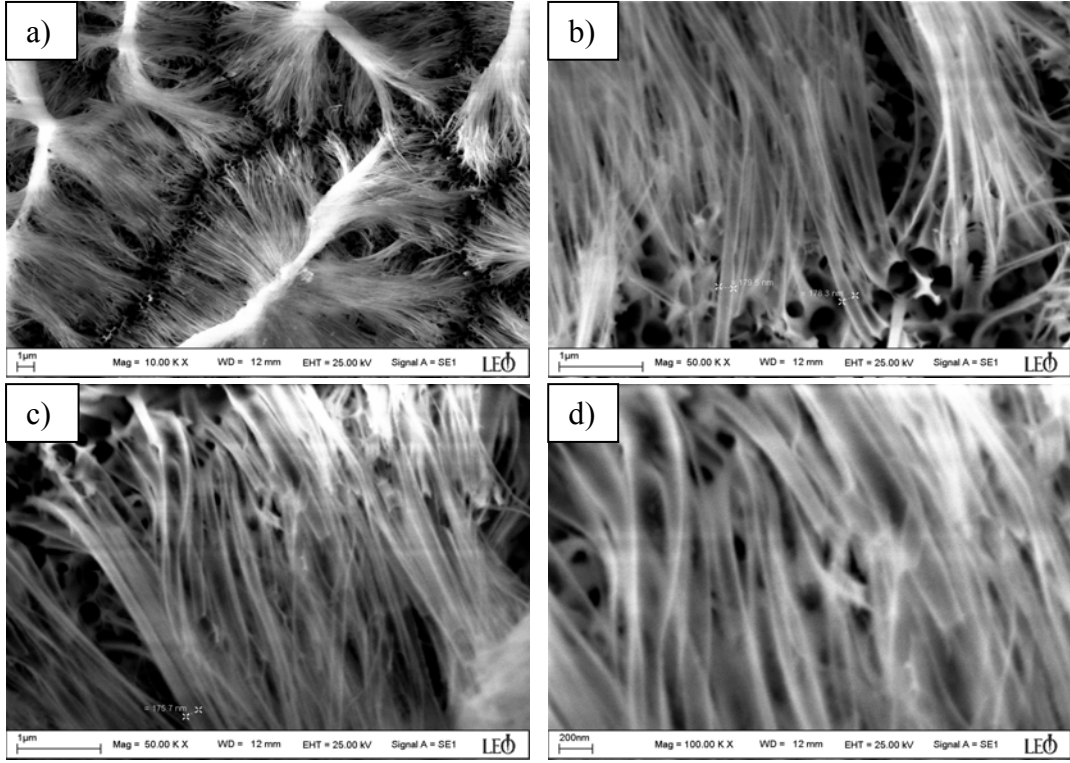
Şekil 4.15. 230 dk boyunca -2 V potansiyel altında, pH 2 ve 2.6 çözeltilerinden elde edilmiş Ni_xFe_y nanotellerinin akım-zaman grafiği.

Düşük pH değerlerinde çözelti içerisindeki H⁺ iyon derişimi fazla olduğundan, çözelti daha asidik bir durumdadır. Çözeltinin bu asidik durumu nanotellerin büyütüldüğü gözenekli Al₂O₃ yapının bazı bölgelerinde bozulmaların olmasına neden olduğundan, nanotel düzenlerinin büyümesini sağlayan akımdaki kararsızlık artmaktadır. Gözenekli yapının bazı bölgelerinin bozunması taban iletkenliğini değiştirdiğinden, düşük pH değerlerinde, akımdaki artış oranı daha fazla olmaktadır. Akımdaki bu dalgalanmaların artışı, nanotel oluşumunun kararsız bir işlev olduğunu göstermektedir. Akımın zamanla

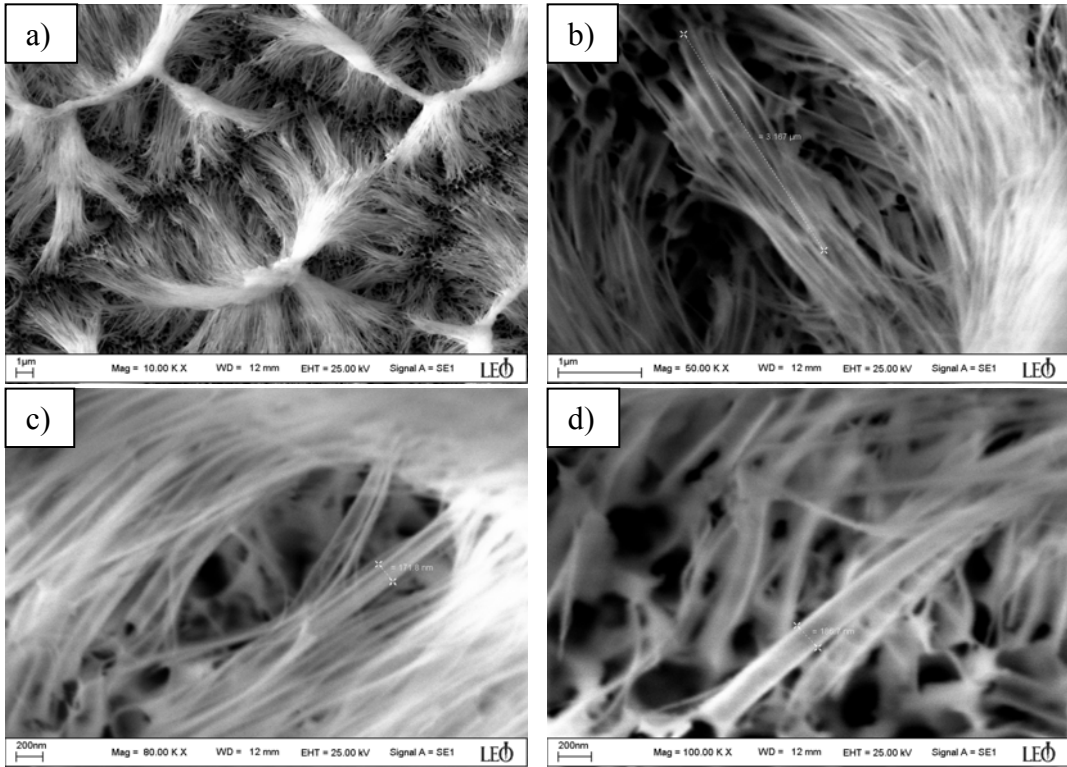
kararlı bir hal alması ile nanotel düzenlerinin büyümesinde kararlı bir hal alır. Bu negatif yönde akımdaki üstel artış ile kendini göstermiştir. pH 2 çözeltisinde yapılan deneyde gözenekler boş iken akım aniden artmış ve gözenekler dolmaya başlamışken, pH 2.6 için bu olayın gerçekleşmesi gecikmiştir. Çözelti pH'ının parçacık boyutunu etkilediğini, yani düşük pH değerlerinde daha küçük parçacık boyutuna ulaşılabildiği daha önceki çalışmalarımızdan ve literatürden [70, 131-132] bilmekteyiz. Bu nedenle, pH 2 çözeltisinden elde edilen akım-zaman eğrisinde, nanotel oluşum sürecinin pH 2.6'ya oranla daha hızlı gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Şekil 4.16 ve 4.23' de pH 2-2.6 çözeltilerinden, 30-230 dakika toplanma sürelerinde elde edilmiş NiFe nanotel düzenlerinin farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları görülmektedir.



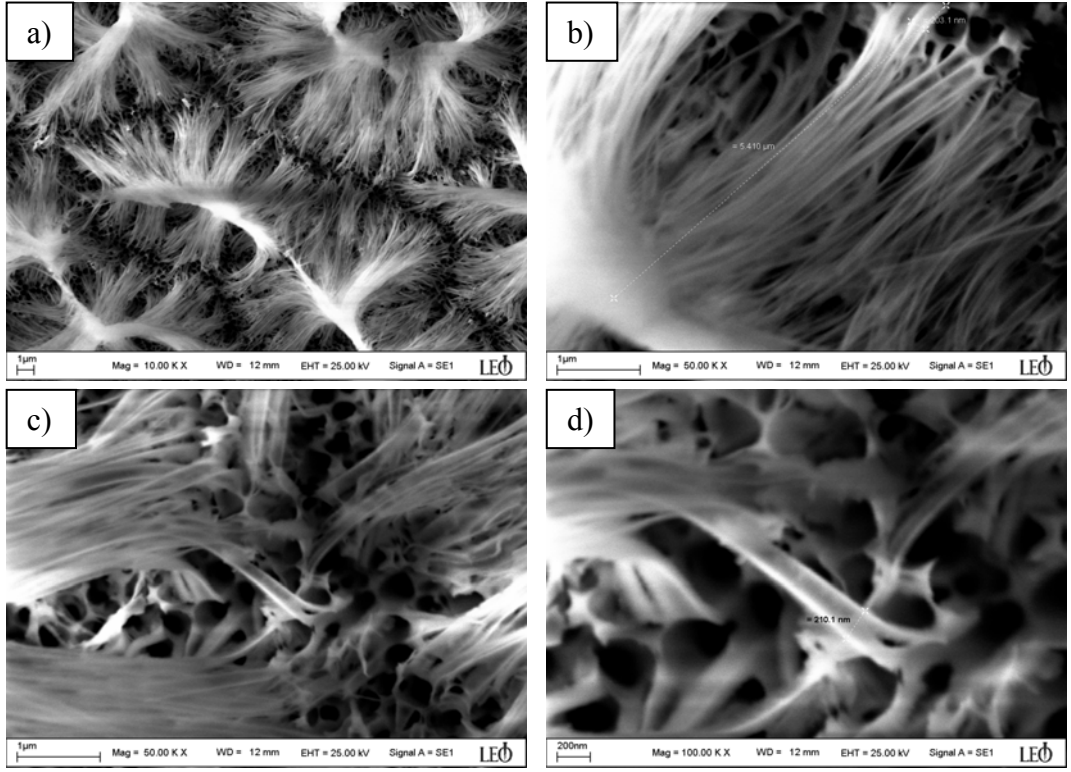
Şekil 4.16. pH 2 çözeltisinden, -2 V' ta 30 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b-c) 50000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.



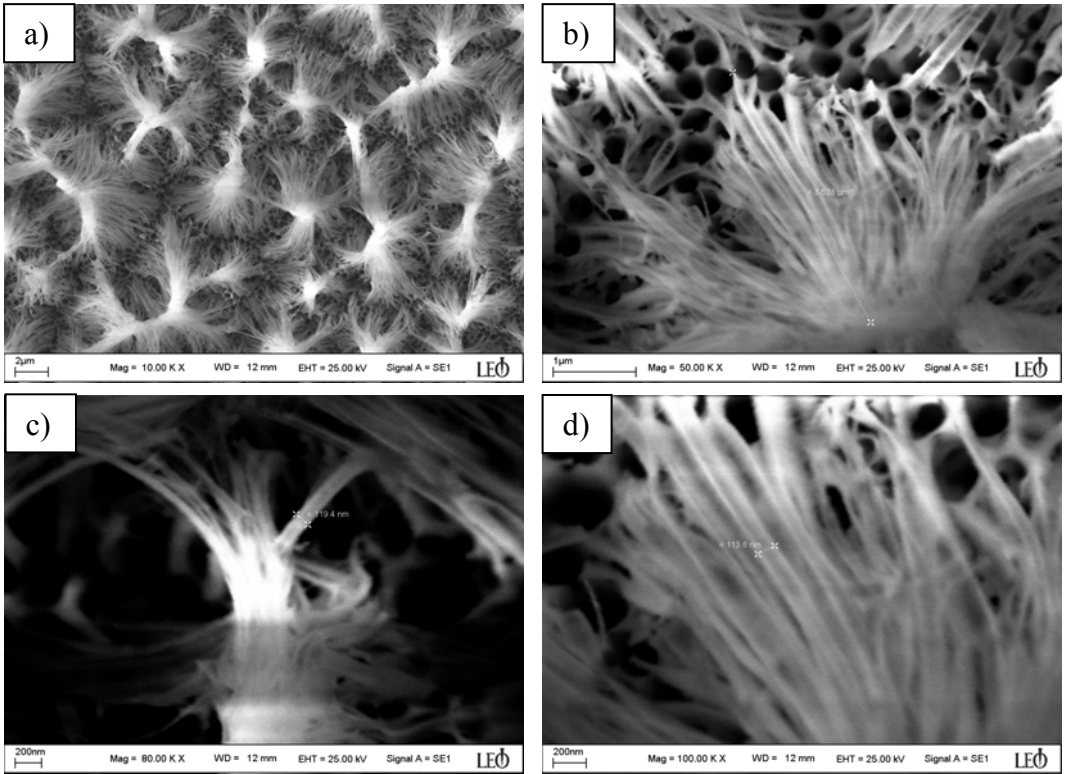
Şekil 4.17. pH 2 çözeltisinden, -2 V' ta 60 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b-c) 50000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.



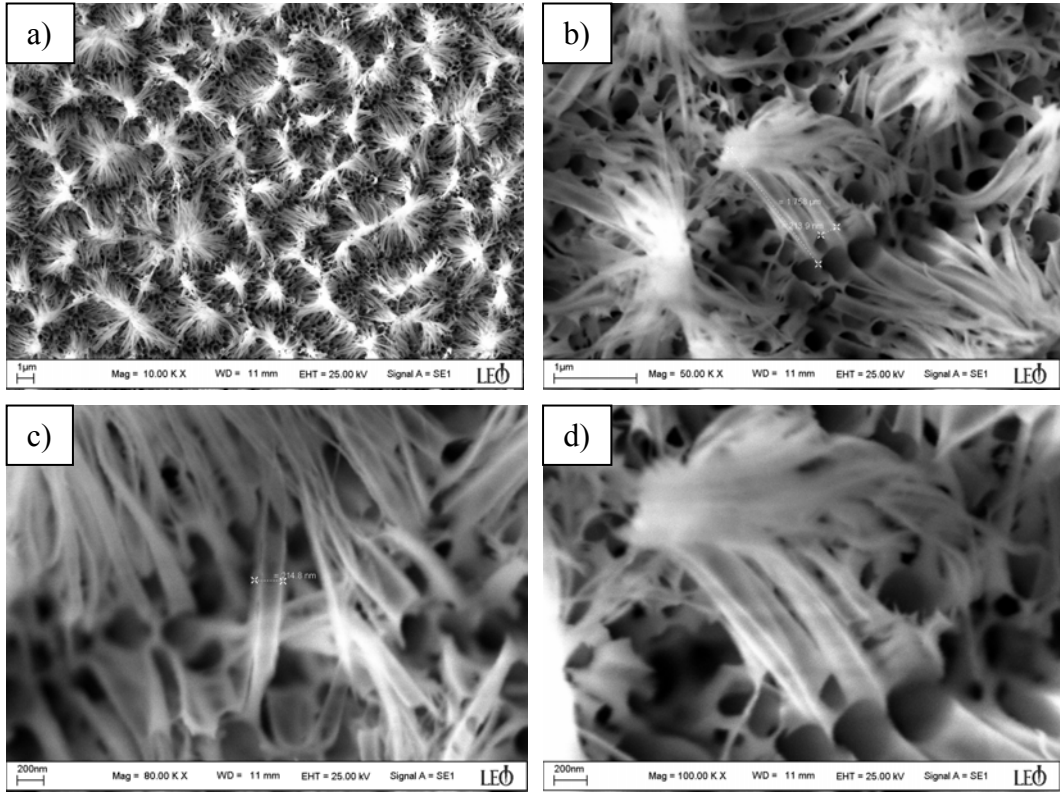
Şekil 4.18. pH 2 çözeltisinden, -2 V' ta 120 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.



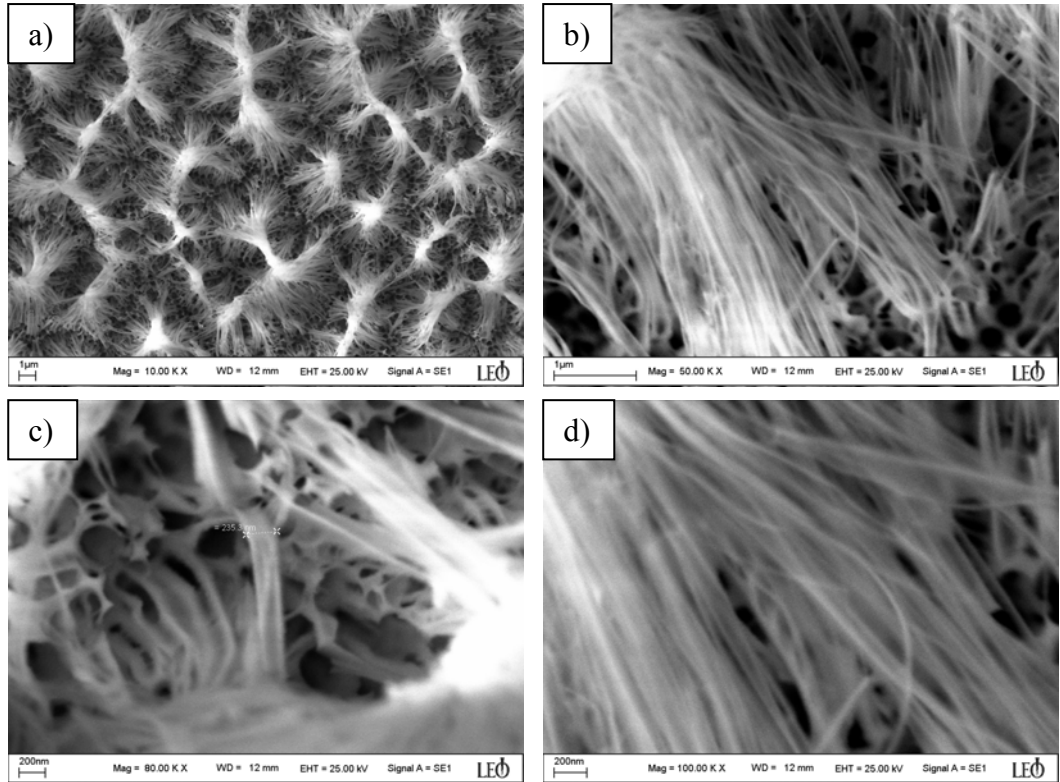
Şekil 4.19. pH 2 çözeltisinden, -2 V' ta 230 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b-c) 50000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.



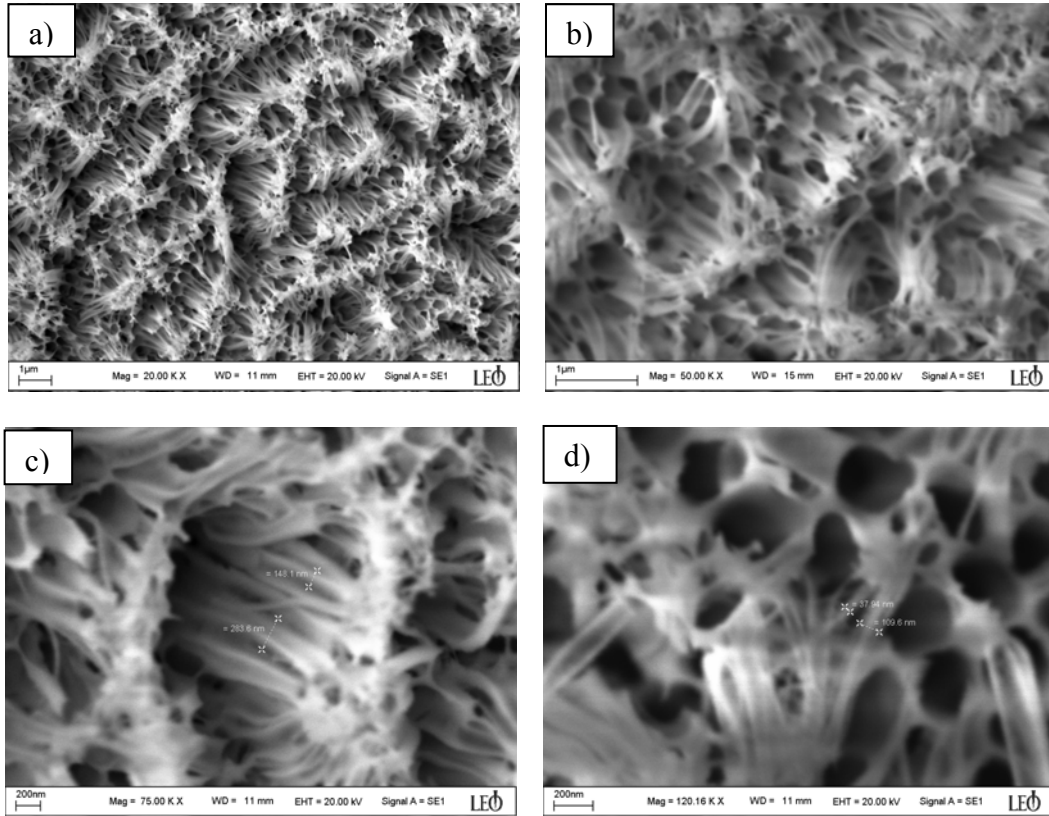
Şekil 4.20. pH 2.6 çözeltisinden, -2 V' ta 30 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.



Şekil 4.21. pH 2.6 çözeltisinden, -2 V' ta 60 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.



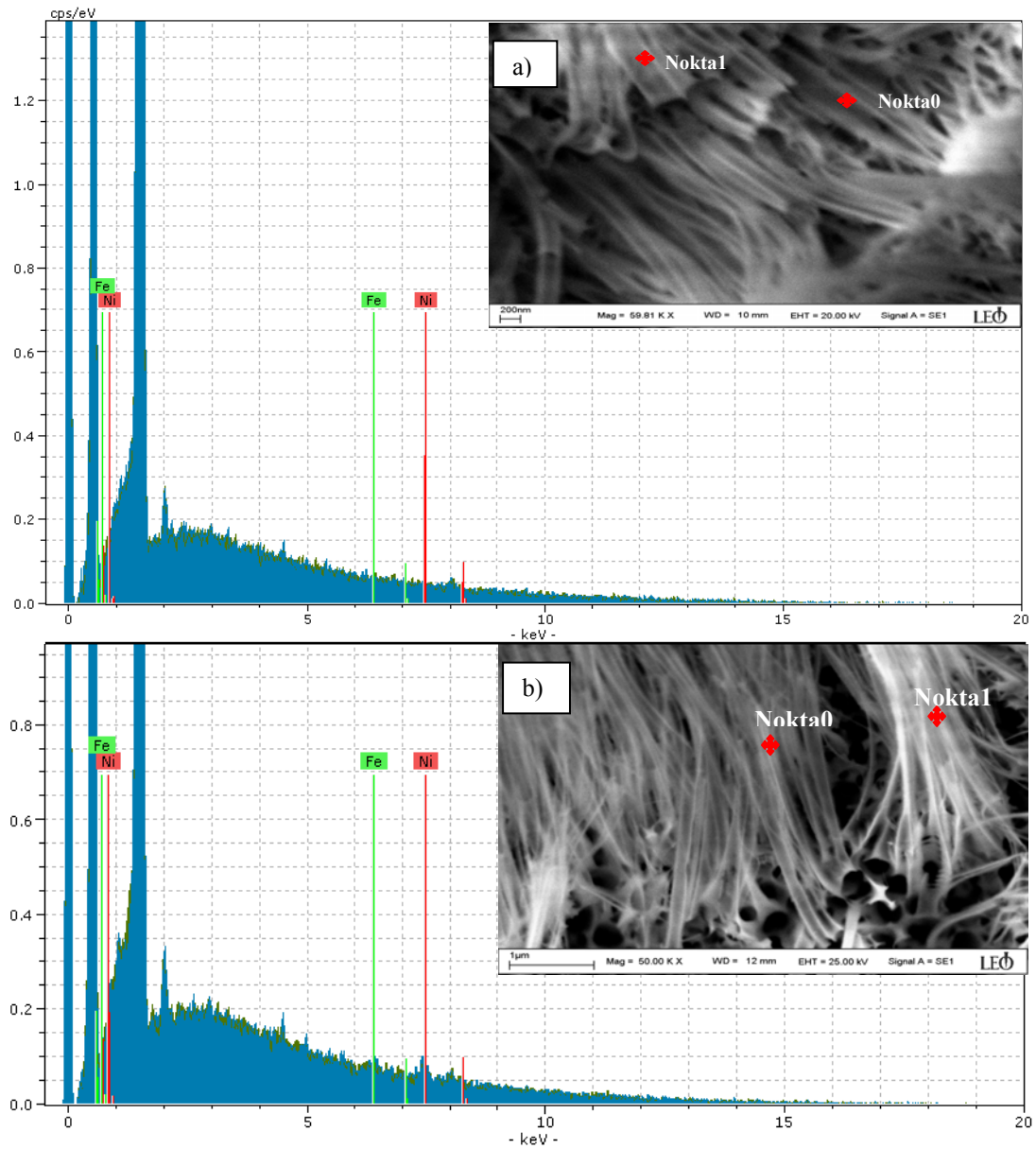
Şekil 4.22. pH 2.6 çözeltisinden, -2 V' ta 120 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.



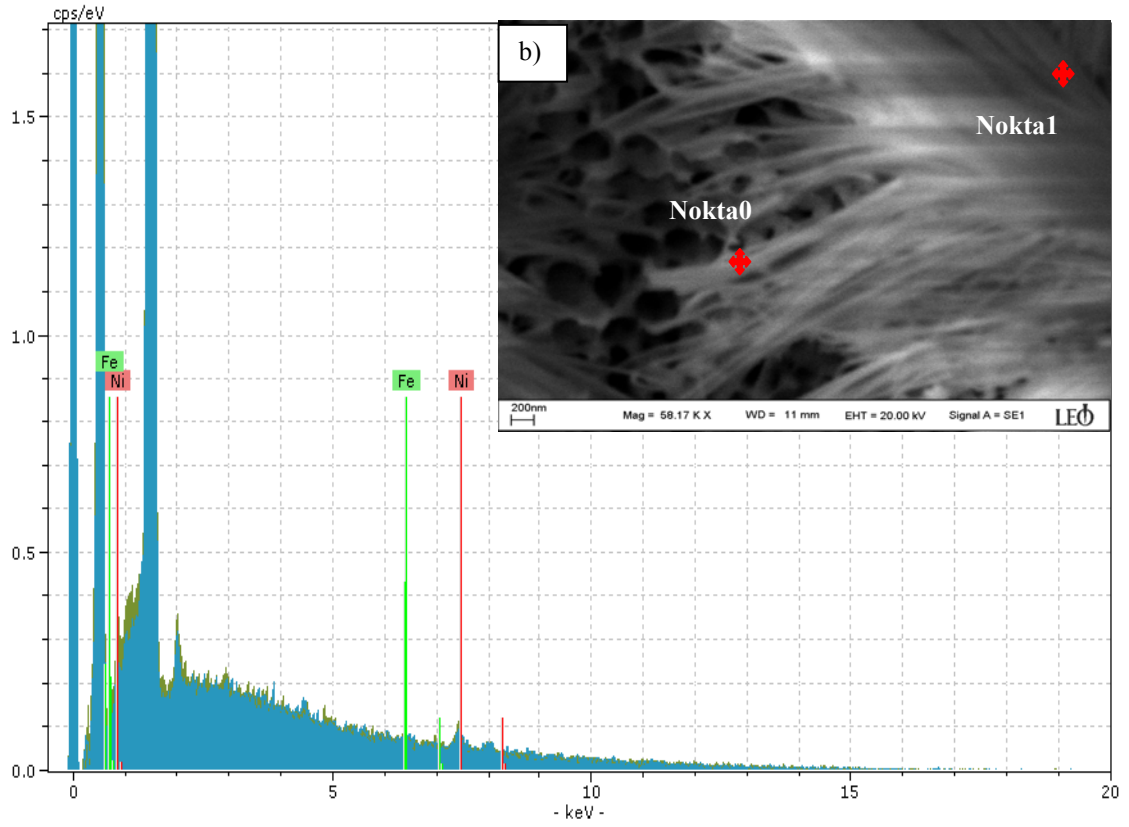
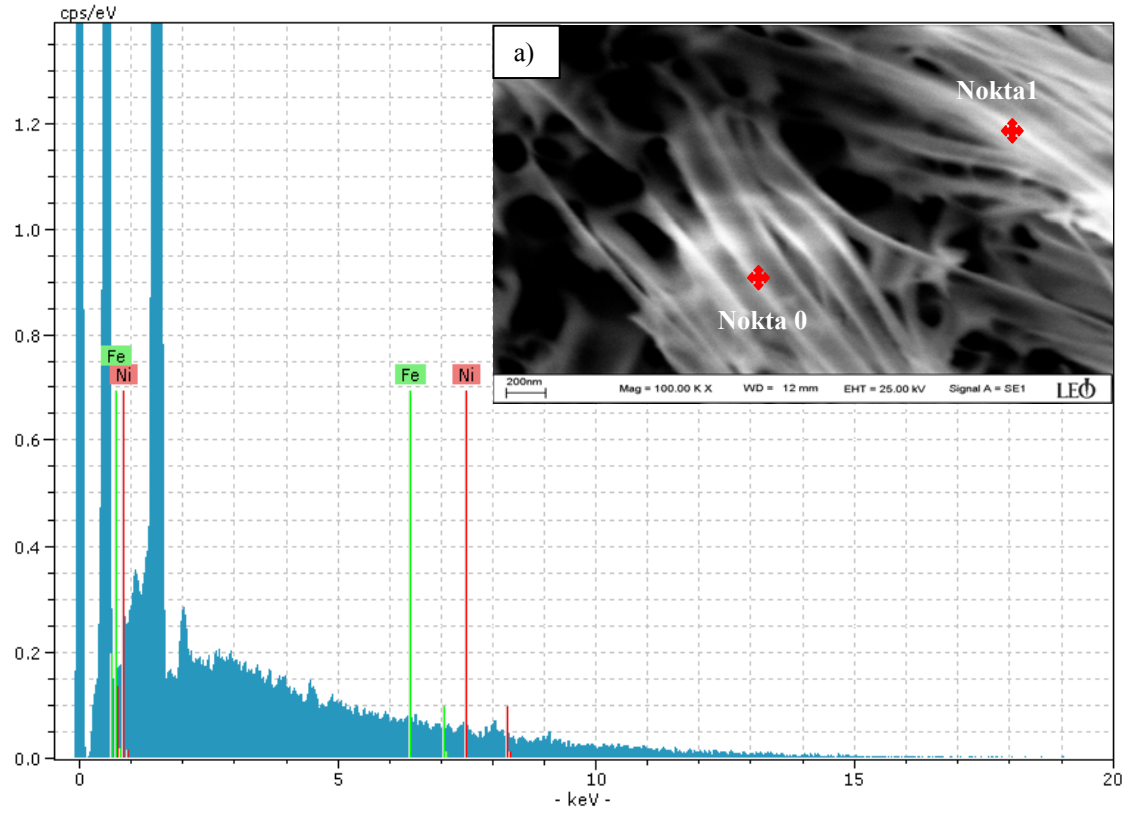
Şekil 4.23. pH 2.6 çözeltisinden, -2 V’ ta 230 dakika boyunca elde edilmiş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin, a) 20000 kat, b) 50000 kat, c) 80000 kat, d) 100000 kat büyütmedeki SEM fotoğrafları.

Elektrokimyasal parametrelere bağlı olarak alaşım bileşiminin değişimi, ikili alaşımlarda (permalloy) anormal toplanma (anomalous codeposition) etkisi olarak bilinmektedir [116]. Literatürde bu anomaliyi [117-121] açıklayan hipotezler arasında en yaygın olarak kabul edileni “hidroksit bastırma mekanizması” (HSM) dir [119-121]. Bu model öncelikle Dahms ve Croll [118] tarafından NiFe sistemi için önerilmiştir. Bu model de, toplanma süresince katotda oluşan metal hidroksit birikiminin daha az soy metal olan için, daha çok olana göre engelleneceğini öne sürülmektedir. Teoriye göre toplanma koşulları yüzey bölgesindeki pH’ yı arttırarak anormal toplanma (anomalous codeposition) miktarının artmasına neden olur [119-121]. Şekil 4.15’ te 60 dakikadan sonra akımdaki ani artış, difüzyon ile tükenen Fe türleri ile ilişkilidir. Toplanma süresinin artışı ile istenilen $Ni_{80}Fe_{20}$ kompozisyonunu elde etmek için Ni/Fe oranında bir artışa izin veren, Ni ve Fe toplanmasında bir denge kurulmuştur. 230 dakika sonunda, ulaşılan yüksek akımda gözlenen kararlı durum davranışı gözeneklerin dolduğuna işaret etmektedir. Toplanma süresinin değiştirilmesiyle yapılan deneylerin sonucunda,

toplanma süresi arttıkça, oluşan nanotellerin boylarının arttığı SEM fotoğraflarından tespit edilmiştir. 30 dakika boyunca yapılan deneylerde elde edilen nanotel düzenlerinin boyları ortama olarak $3.5 \mu\text{m}$ iken, 230 dakika sonunda elde edilen nanotel düzenlerinin boyları ortama olarak $14\text{-}15 \mu\text{m}$ civarındadır. Sonuç olarak, her iki pH değerinde süre arttıkça nanotellerin boyunda uzama görülürken tel çapları taban olarak kullanılan nanogözeneklerin çapı ile sınırlı kalmıştır. Çözelti pH'ının değiştirilmesi oluşan nanotel düzenlerinin boyları ve çapları üzerinde bir etki göstermemiştir. Şekil 4.24' te, pH 2 çözeltisine farklı toplanma sürelerinde elde edilen Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin EDX fotoğrafı ve spektrumu görülmektedir.

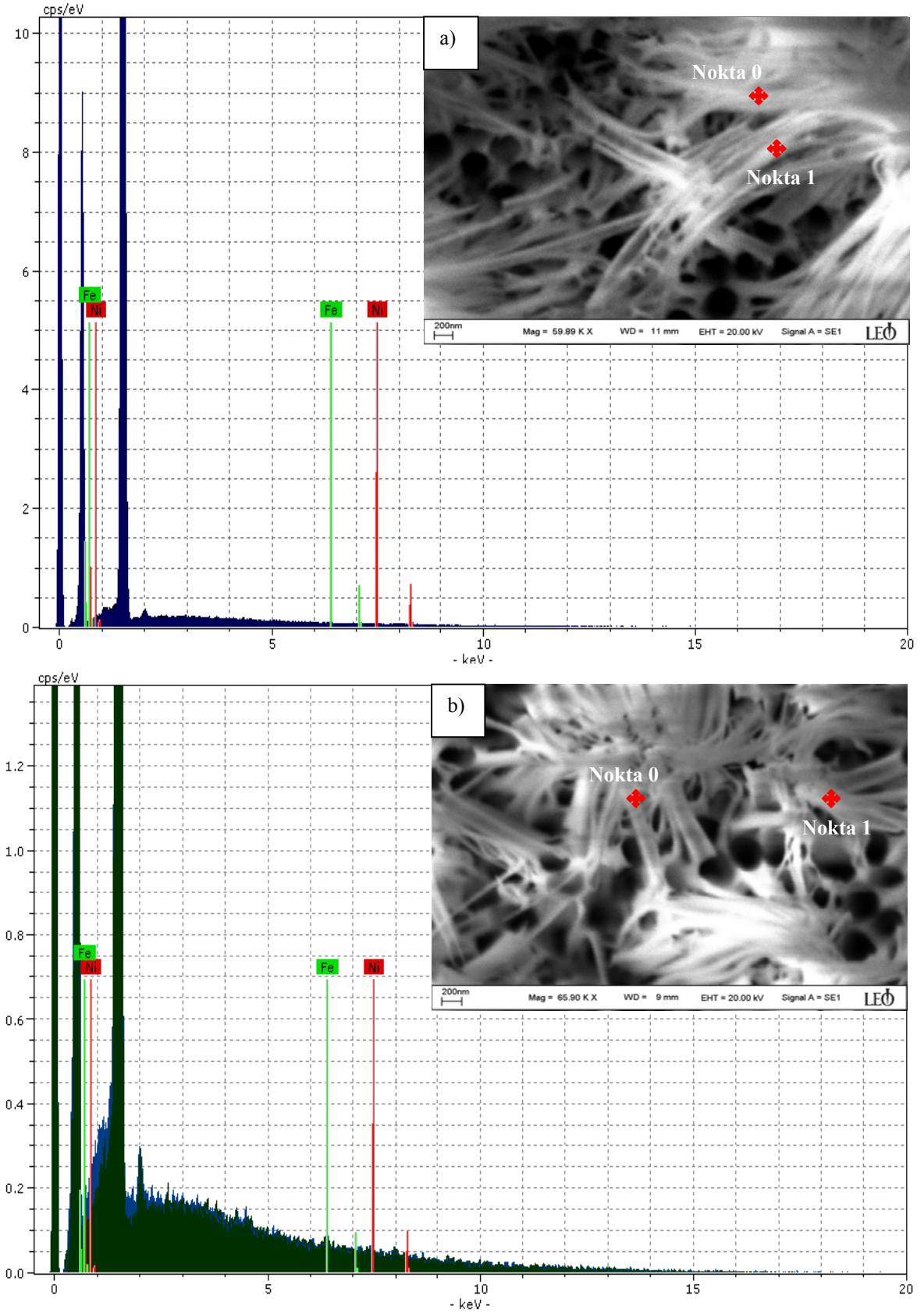


Şekil 4.24. EDX analiz sonuçları a) 30 dk, b) 60 dk, c) 120 dk, d) 240 dk. boyunca -2 V sabit gerilimde elde edilmiş Ni_xFe_y nanoteller, çözelti pH'ı 2.

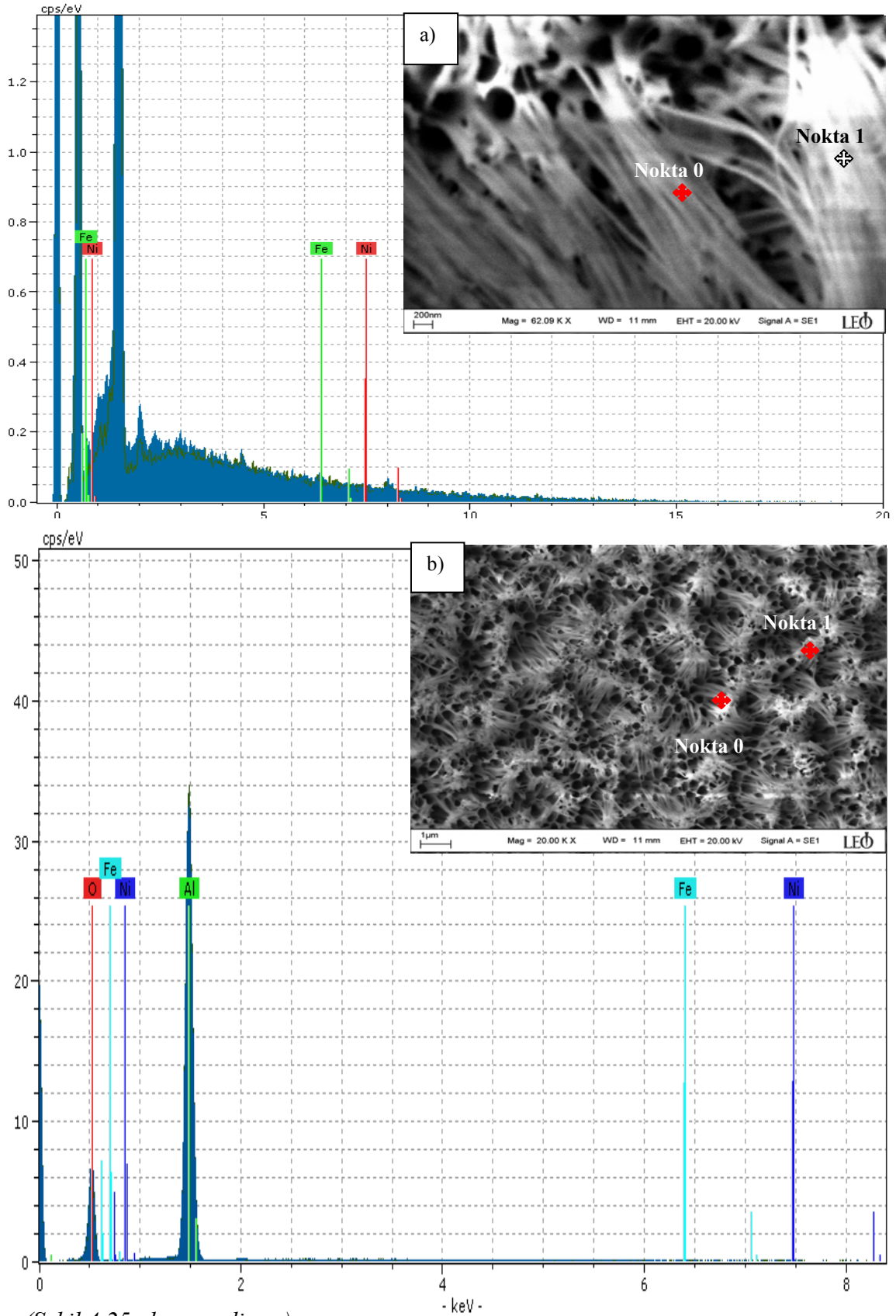


(Şekil 4.24. devam ediyor.)

Şekil 4.25’ de, pH 2.6 çözeltisinden farklı toplanma sürelerinde elde edilen NiFe nanotel düzenlerinin EDX fotoğrafları ve spektrumları görülmektedir.



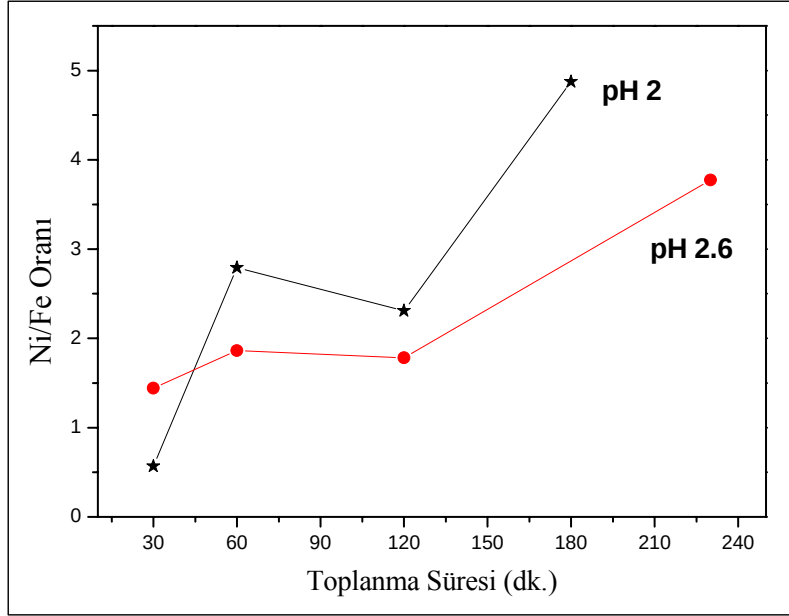
Şekil 4.25. EDX analiz sonuçları a) 30 dk, b) 60 dk, c) 120 dk, d) 240 dk. boyunca -2 V sabit gerilimde elde edilmiş Ni_xFe_y nanoteller, çözelti pH'ı 2,6.



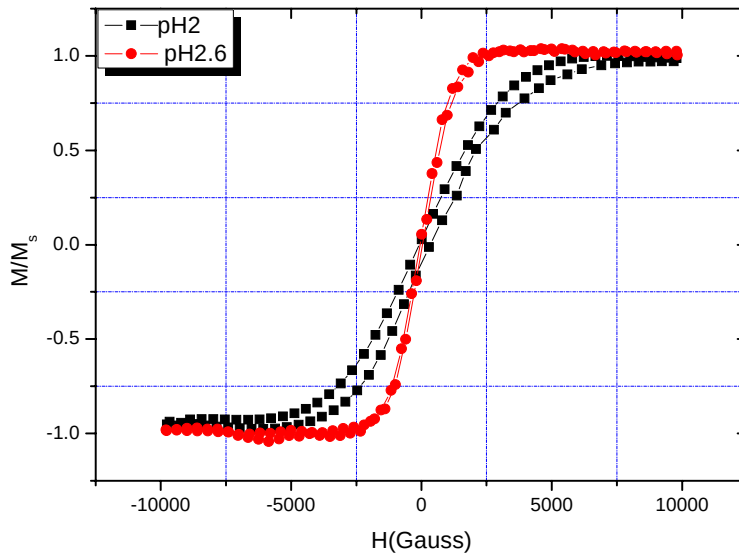
(Şekil 4.25. devam ediyor.)

EDX çalışmalarından elde edilen sonuçlar Şekil 4.26' da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, her iki pH değerinde de toplanma süresinin artışı, oluşturulan Ni_xFe_y

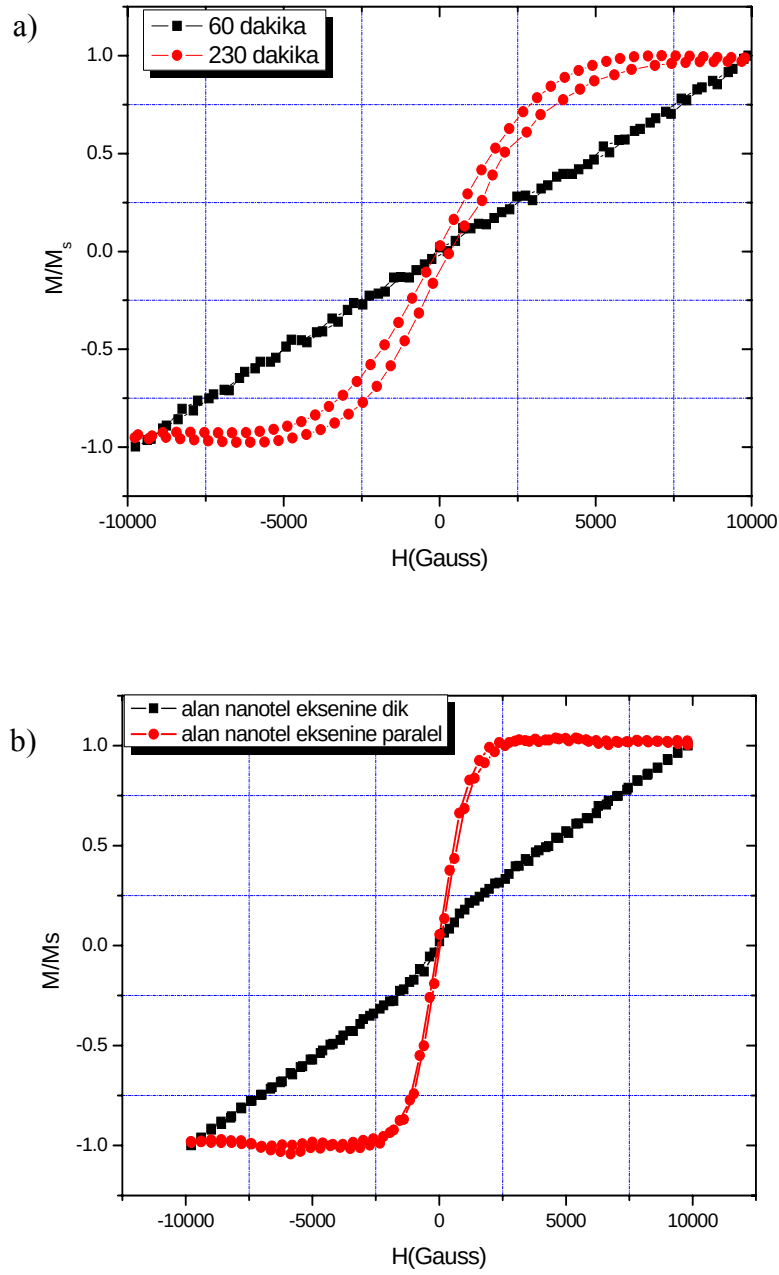
nanotel düzenlerinde bulunan Ni miktarını artırırken Fe miktarını azaltmıştır. pH 2 çözeltisinde Ni oranındaki artış 120 dakikalık numunede azalma gösterirken, 230 dakikalık numunede tekrar artmıştır. 230 dakikalık toplanma süresi sonunda, yaklaşık olarak $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ atomik bileşimine sahip nanoteller üretilmiştir. Elde edilen Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin manyetizasyonlarının manyetik alanla değişimleri Şekil 4.27’ de gösterilmiştir.



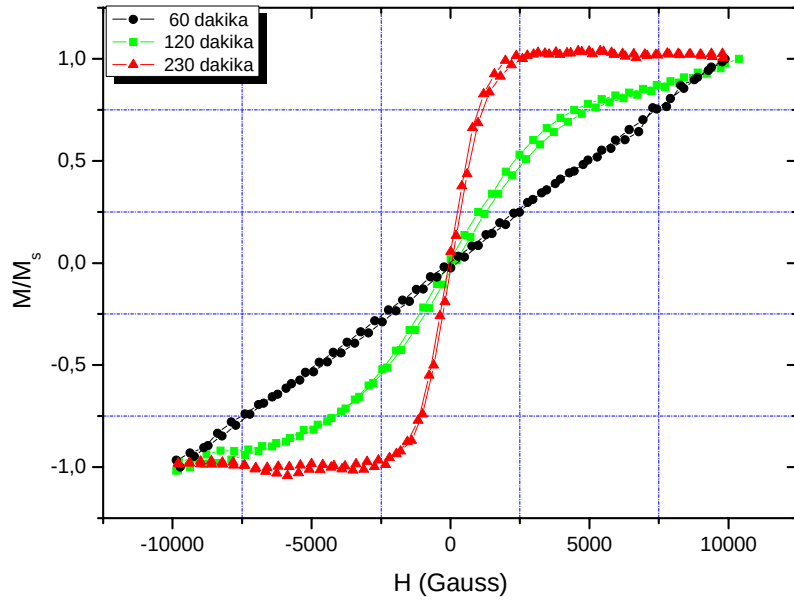
Şekil 4.26. Ni/Fe oranının toplanma süresine göre değişimi.



Şekil 4.27. -2 V potansiyel altında, 230 dakika süresince pH 2 ve pH 2.6 çözeltisinden elde edilmiş, NiFe nanotel düzenlerinin manyetizasyonlarının manyetik alanla değişimi (Manyetik alan tel eksenine paralel olarak uygulanmıştır.)



Şekil 4.28. Farklı toplanma süreleri için NiFe nanotel düzenlerinin manyetizasyonlarının uygulanan alanla değişimi. Toplanma potansiyeli -2 V.
a) pH 2 (Manyetik alan nanotel eksenine paralel), b) pH 2.6 (toplanma süresi 230 dk.)



Şekil 4.29. -2 V potansiyel altında, pH 2.6 çözeltisinden farklı sürelerde elde edilmiş NiFe nanotel düzenlerinin manyetizasyonlarının manyetik alanla değişimi. (Manyetik alan tel eksenine paralel olarak uygulanmıştır.)

Yapılan manyetizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin kolay eksenlerinin, nanotel eksenine paralel olduğu tespit edilmiştir. Her iki pH değeri için toplanma süresinin artışı Ni_xFe_y nanotellerin soft manyetik özellik kazanmasını sağlamıştır. Şekil 4.27’ de görüldüğü üzere, pH 2.6 çözeltisinden elde edilen nanotel düzenleri, pH 2 çözeltisinden elde edilen nanotel düzenlerinden daha düşük alan değerinde doyuma ulaşırken, uygulanan alana göstermiş olduğu zorluk yani koersivite değeri daha düşüktür. Bu sonuç pH 2.6 çözeltisinden elde edilen NiFe nanotel düzenlerinin, pH 2 çözeltisinden elde edilen nanotel düzenlerine kıyasla daha soft manyetik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. pH 2.6 çözeltisinden elde edilen Ni_xFe_y nanotel düzenleri için yapılan manyetik ölçüm sonuçları Tablo 4.4’ te verilmiştir. pH 2 çözeltisinden 230 dakika boyunca elde edilen NiFe nanotel düzenlerinin uygulanan alan, nanotel eksenine paralelken koersivite değeri $H_c = 216$ G olarak bulunmuştur. Rani ve arkadaşları, DC elektrokimyasal toplanma yöntemini kullanarak diblok kopolimer tabanlar içerisinde elde ettikleri Ni_xFe_y nanoteller için buldukları sonuçlar sonuçlarımızla uyum içindedir [36]. Deneyler pH 3,82’ de -1 V’ luk sabit potansiyel altında 20, 50 ve 100 saniye sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Toplanma süresinin artması

ile manyetik momentlerde de artış gözlenmiştir ve benzer olarak elde edilen Ni_xFe_y nanotel düzenleri daha soft özellik bulunmuştur. Ayrıca Rahman ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada [24], elektrokimyasal olarak Ni nanotellerinin üretiminde çözelti pH' ının üretilen nanotel düzenlerinin manyetik özelliklerine etkisi araştırılmış ve çözelti pH' ı arttıkça nanotel düzenlerinin koersivite değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç bulduğumuz sonuçlar ile uyum içindedir. Nanotellerin düzgün silindirik şeklinde olduğu varsayılırsa, zaman arttıkça nanotel boyu artacağından, demanyetizasyon faktör dolayısı ile de demanyetizasyon enerjisi, toplam manyetik anizotropiyi azaltacak şekilde azalacaktır.

Tablo 4.4. pH 2.6 çözeltisinden elde edilen Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin manyetik ölçüm sonuçları. (Manyetik alan tel eksenine paralel olarak uygulanmıştır.)

	Kaplama süresi	Koersivite (Gauss)	Doyum Manyetizasyonu
pH 2.6	60 dakika	135	Doyuma Ulaşmadı
	120 dakika	118	>10000 G
	230 dakika	71	~2000 G
pH 2	230 dakika	216	~7000 G

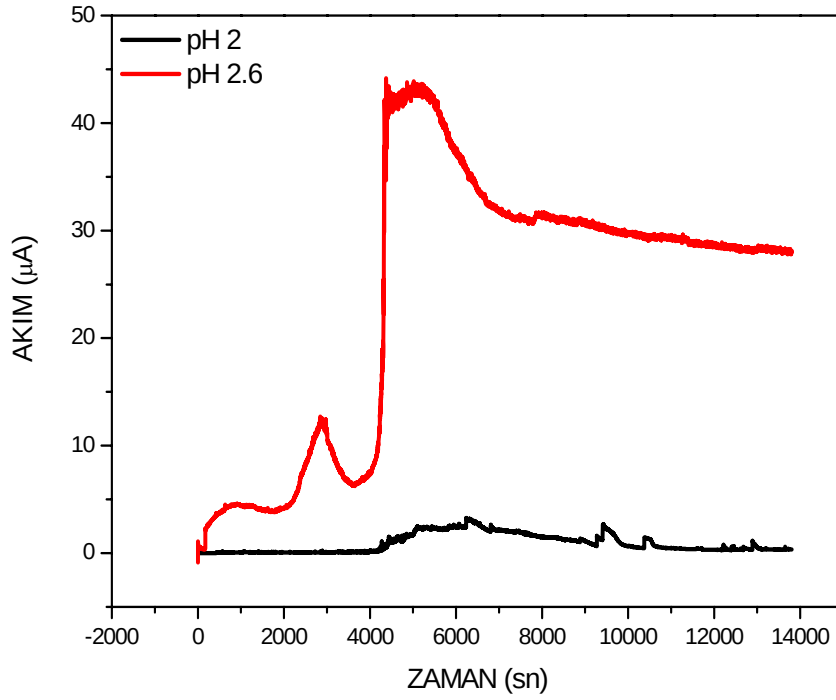
4.3. Co_zNi_xFe_y Nanotellerinin Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi

Bu bölümde, elektrokimyasal olarak Co_zNi_xFe_y nanotellerinin eldesine çözelti pH' ının ve toplanma süresinin etkisi araştırılmıştır. Co_zNi_xFe_y nanotellerinin oluşturulmasında kullanılan elektrokimyasal banyo, Tablo 4.5' de yüksek saflıktaki kimyasal maddelerinin verilen oranlarda saf suda çözülmesi sonucunda elde edilmiştir. Tüm elektrokimyasal toplanma işlemleri oda sıcaklığında, 300 devir/dakika sabit karıştırma hızında ve toplanma potansiyeli -2 V olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.5. Co_zNi_xFe_y nanotel düzenlerinin üretiminde kullanılan elektrolit derişimleri ve elektrokimyasal banyo parametreleri.

Kimyasallar	Derişimler
Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.2M
Fe(SO ₄) ₂ ·7H ₂ O	10mM
Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	5mM
H ₃ BO ₃	0.2M
NaCl	35mM
C ₇ H ₄ NNaO ₃ S·2H ₂ O	7mM
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	0.1 g/l
Elektrokimyasal banyo parametreleri	
pH	2, 2.6
Zaman	60-230 dk
Uygulanan gerilim	-2V
Karıştırma hızı	300 rpm
Çözelti sıcaklığı	oda sıcaklığı

Şekil 4.30' da 230 dk boyunca, pH 2.6 ve pH 2' de elde edilmiş Co_zNi_xFe_y nanotellerinin akım-zaman eğrileri gösterilmiştir. Daha önce kısım 4.2' de Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin oluşumu sırasında gözlediğimiz anomaliyi Co_zNi_xFe_y nanotel düzenlerinin elektrokimyasal olarak toplanması sırasında gözlenmiştir. Bu anomali akım-zaman eğrilerinin ilk kısmında dalgalanmalar olarak kendini göstermiştir. Farklı pH' larda elde edilen alümina tabanlar içerisindeki Co_zNi_xFe_y nanoteller, yüzey özelliklerinin incelenebilmesi için 10 dakika, 1 M NaOH çözeltisi içinde kimyasal sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.31-38' de farklı toplanma sürelerinde pH 2 ve pH 2.6 değerlerinde üretilmiş alümina gözenekli yapı içerisindeki Co_zNi_xFe_y nanotel

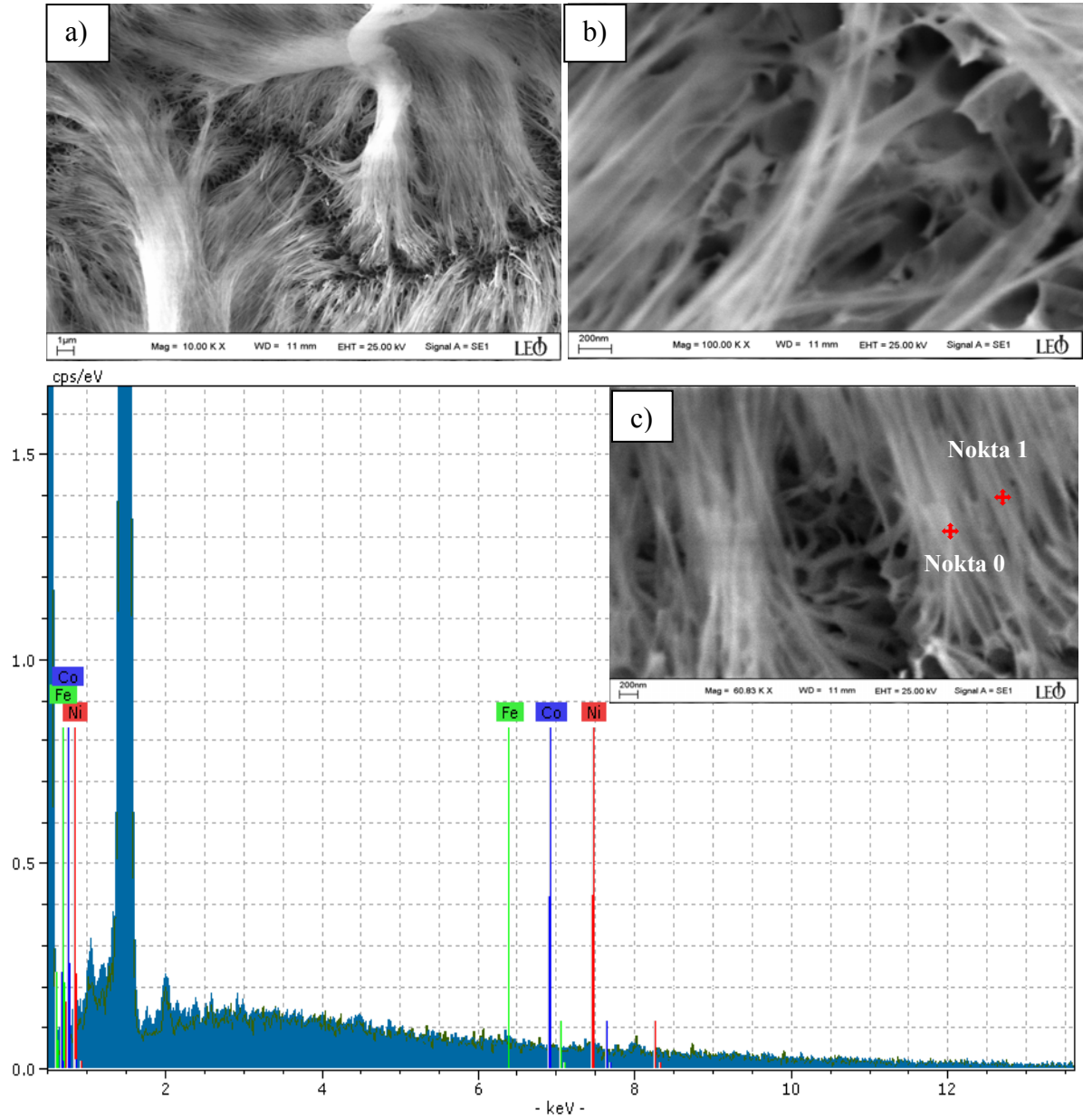


Şekil 4.30. Tablo 6.5’ de verilen elektrokimyasal banyo içeriğini kullanarak, gözenekli Al_2O_3 taban içinde $Co_zNi_xFe_y$ nanotellerinin 230 dk boyunca -2 V’ ta farklı pH’ larda oluşturulması sırasında elde edilen akım zaman eğrileri.

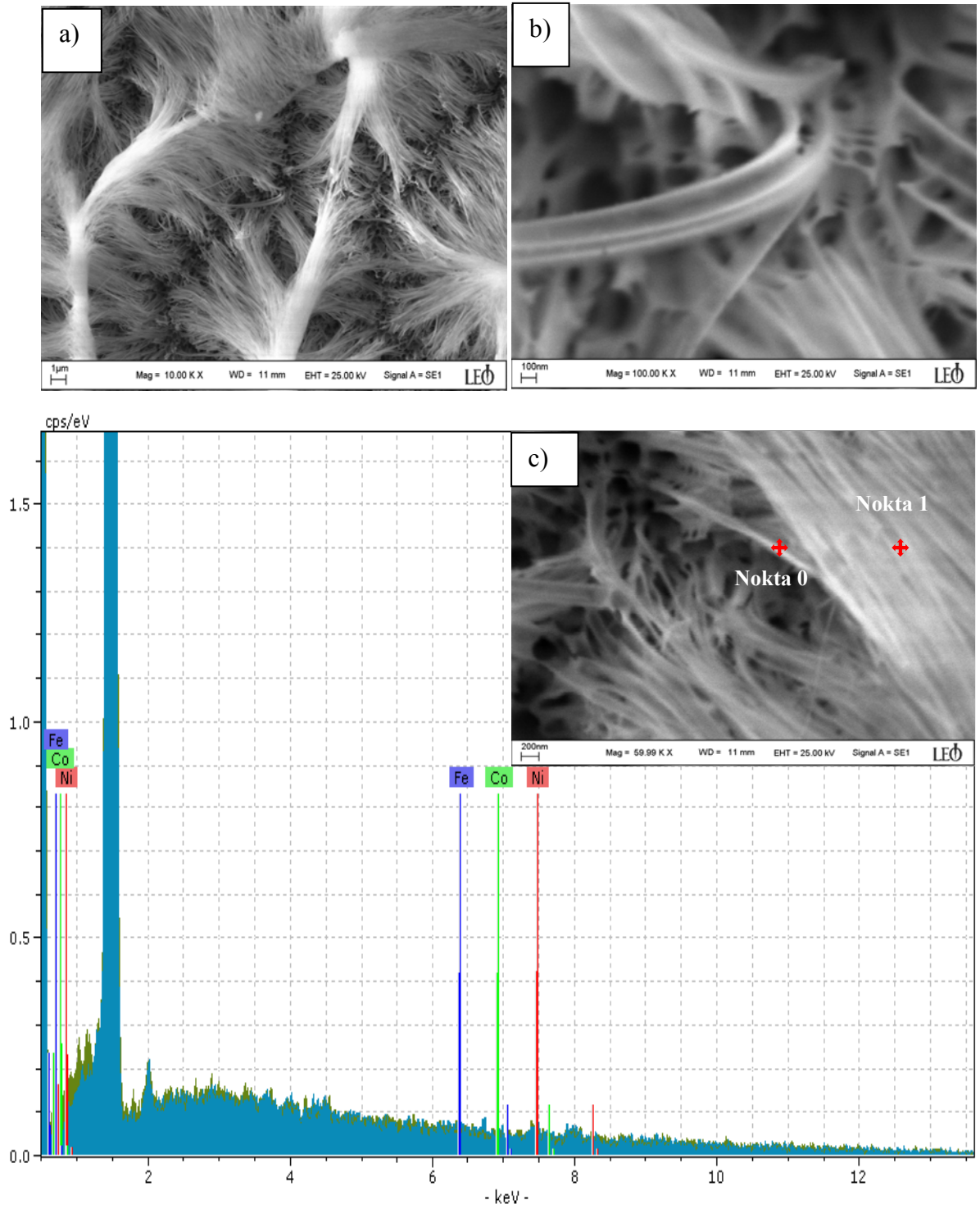
düzenlerinin SEM fotoğrafları ve EDX spektrumları görülmektedir. Farklı toplanma sürelerinde ve pH’ larda elde edilen nanotel düzenlerinin SEM ve EDX analizi sonuçları, Tablo 4.6’ da özetlenmiştir. Toplanma süresinin artışı her iki pH değerinde de nanotel düzenlerinin boyunun artmasına sebep olmuştur. Elde edilen nanotel düzenlerinin çapları taban olarak kullanılan Al_2O_3 tabakada bulunan gözeneklerin çapları ile sınırlı kalmıştır. Toplanma süresindeki artış, pH 2 çözeltisinden elde edilen numunelerde yapıda bulunan Co miktarını fazla oranda etkilemeyip Ni miktarını artırmış, Fe miktarını azaltmıştır, pH 2.6 çözeltisi için ise Ni miktarını artırmış, Fe ve Co miktarını azaltmıştır. Bu sonuçlar, NiFe nanotel eldesinde bulunan sonuçlarla benzerlik içerisindedir. Şekil 4.39’ da, 60 dakika süresince pH 2.6 çözeltisinden elde edilen $Co_zNi_xFe_y$ nanotellerinin manyetizasyonlarının alanla değişimi grafiği verilmiştir.

Tablo 4.6. $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin EDX ve SEM analizi sonuçları.

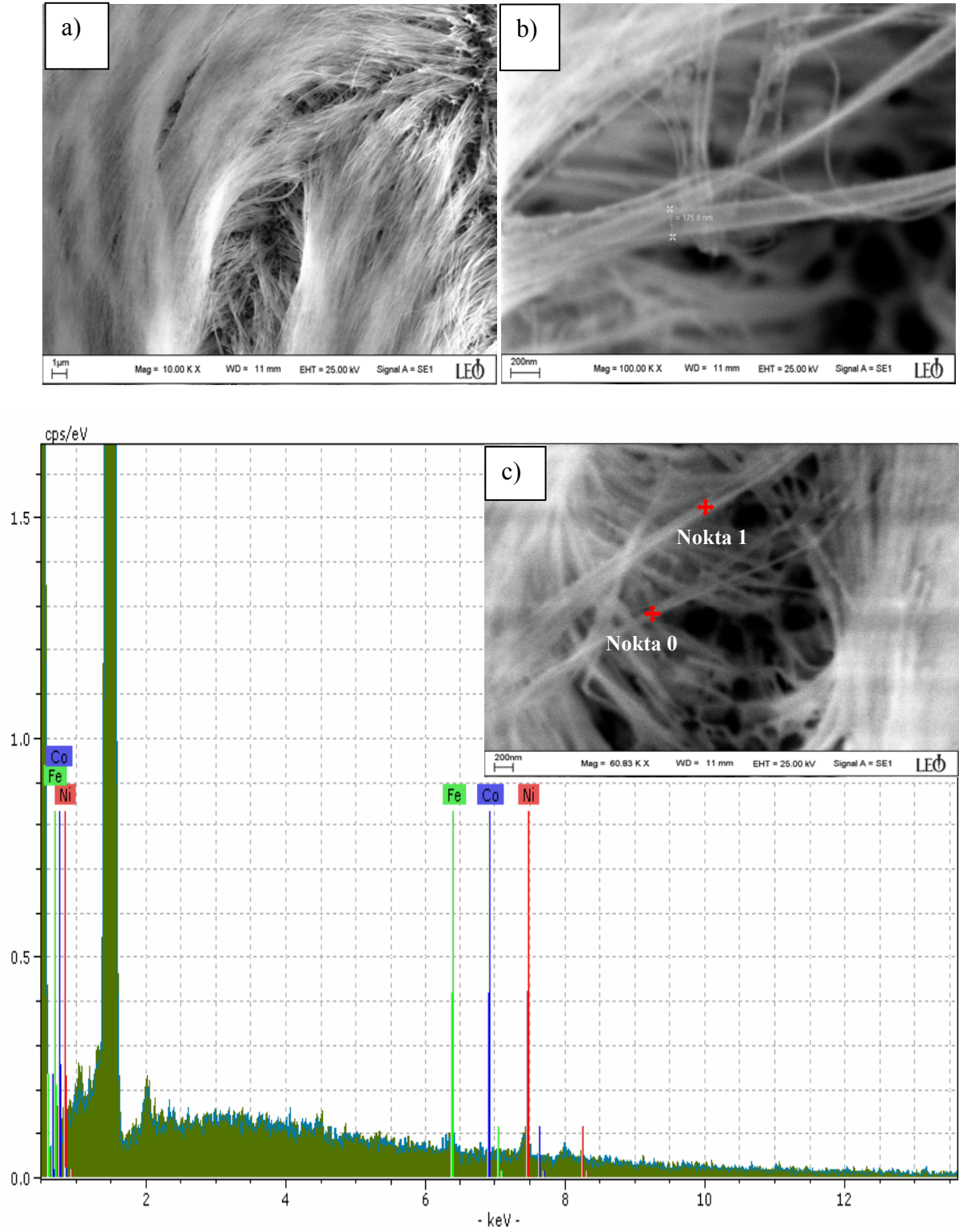
Kaplama Süresi (dakika)	pH 2			pH 2.6		
	% Atomik Bileşim (Nokta0 ve Nokta1 in ortalaması)	Nanotel Çapı (nm)	Nanotel Boyu (μm)	% Atomik Bileşim (Nokta0 ve Nokta1 in ortalaması)	Nanotel Çapı (nm)	Nanotel Boyu (μm)
30	$\text{Co}_{24.44}\text{Ni}_{47.94}\text{Fe}_{27.62}$	180	2-3	$\text{Co}_{22.56}\text{Ni}_{50.11}\text{Fe}_{27.33}$	170	2-4
60	$\text{Co}_{24.67}\text{Ni}_{51.73}\text{Fe}_{23.60}$	184	5-6	$\text{Co}_{19.08}\text{Ni}_{48.98}\text{Fe}_{31.94}$	170	4-5
120	$\text{Co}_{17.29}\text{Ni}_{63.78}\text{Fe}_{18.93}$	179	5-6	$\text{Co}_{16.19}\text{Ni}_{63.54}\text{Fe}_{20.27}$	200	8-9
230	$\text{Co}_{23.41}\text{Ni}_{57.16}\text{Fe}_{19.43}$	223	14-15	$\text{Co}_{19.76}\text{Ni}_{56.91}\text{Fe}_{23.33}$	211	12-13



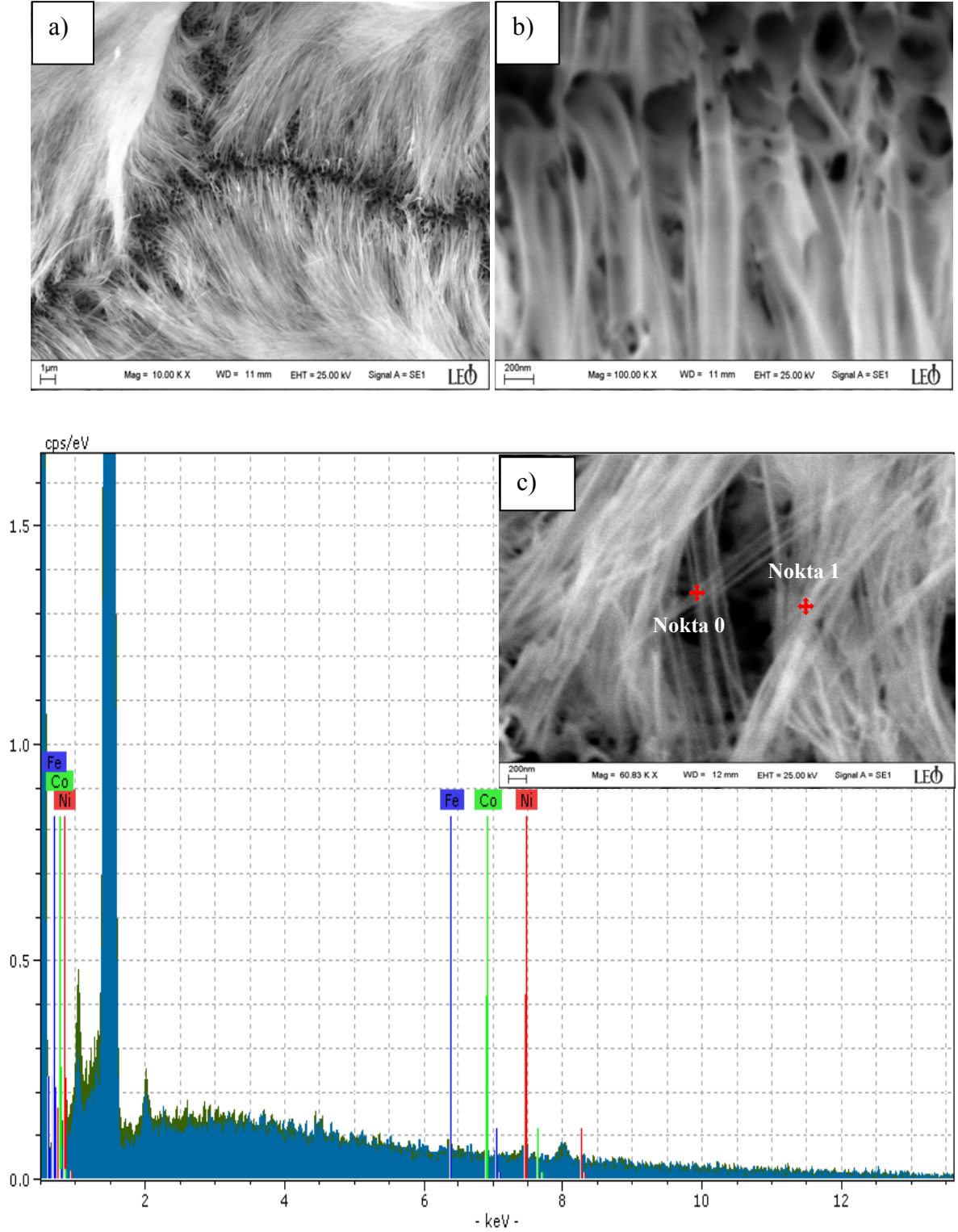
Şekil 4.31. 30 dakika süresince pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



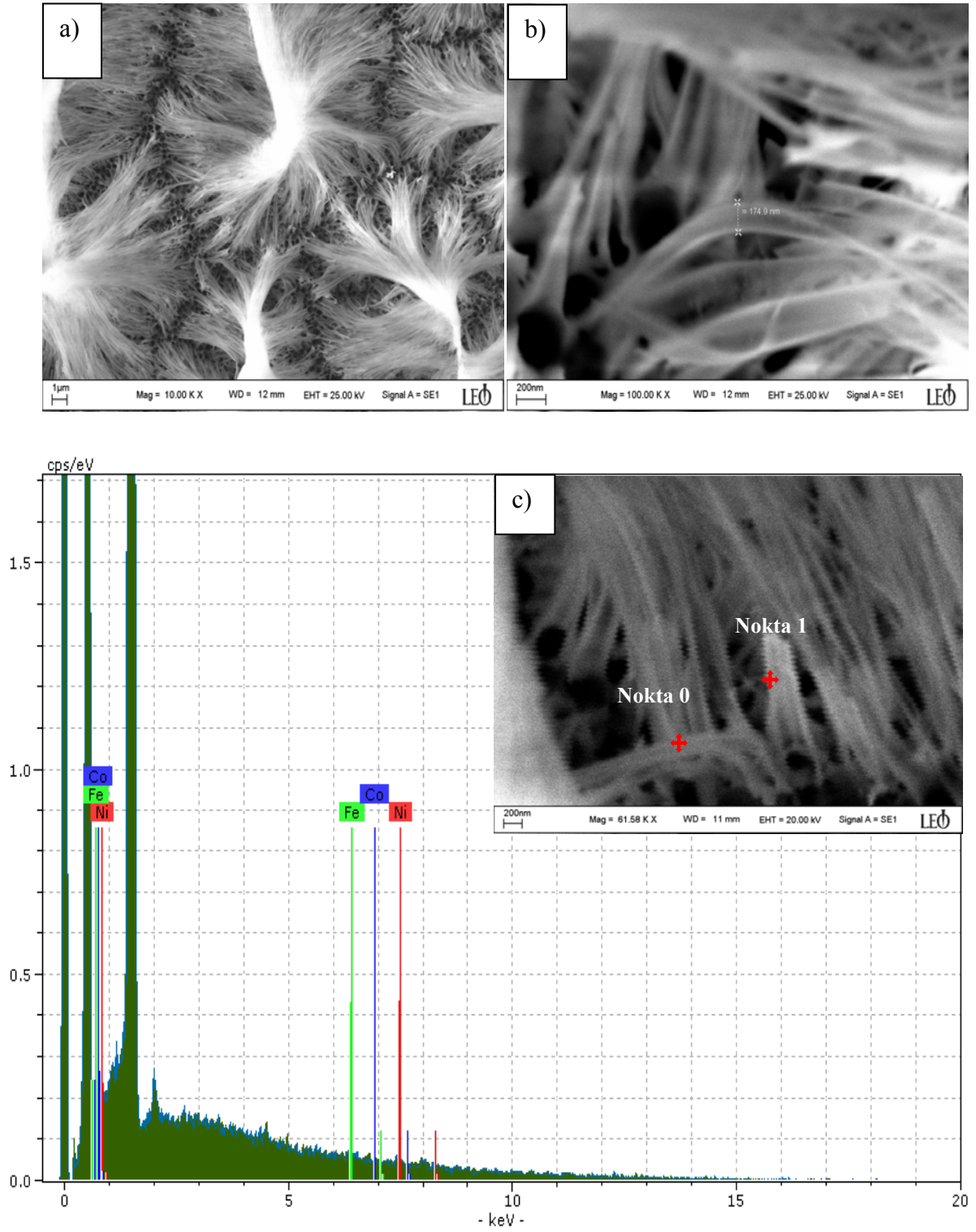
Şekil 4.32. 60 dakika süresince pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



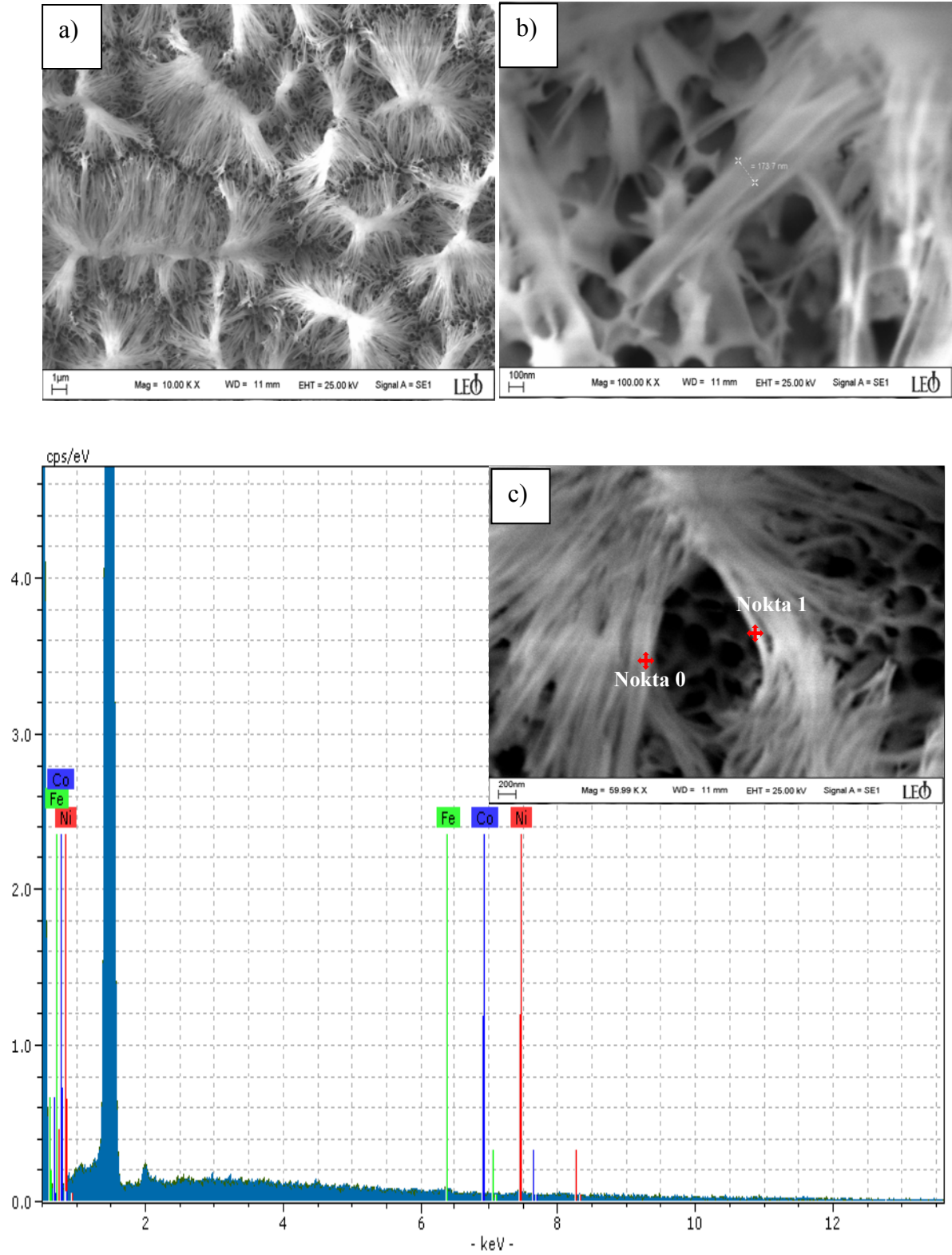
Şekil 4.33. 120 dakika süresince pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



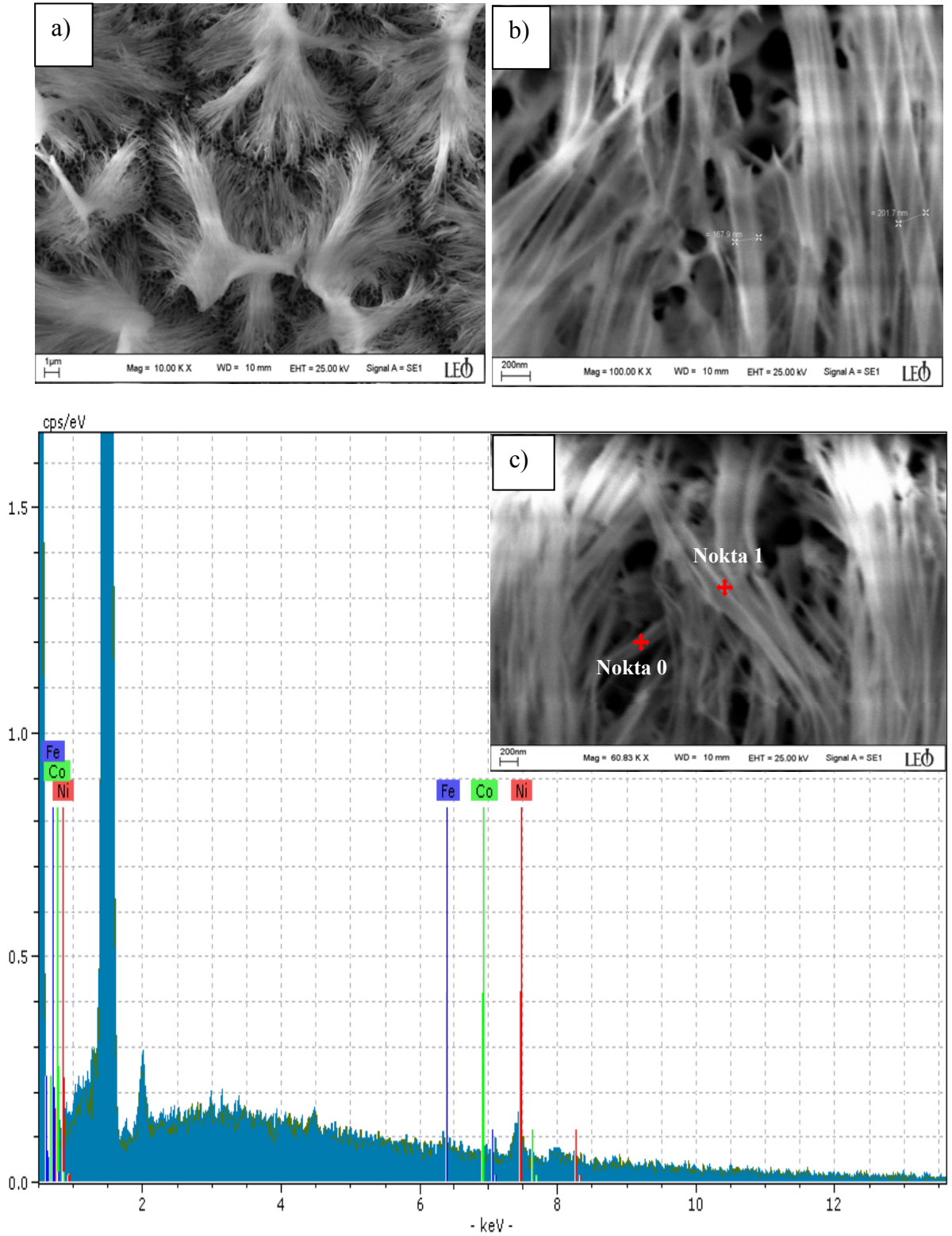
Şekil 4.34. 230 dakika süresince pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



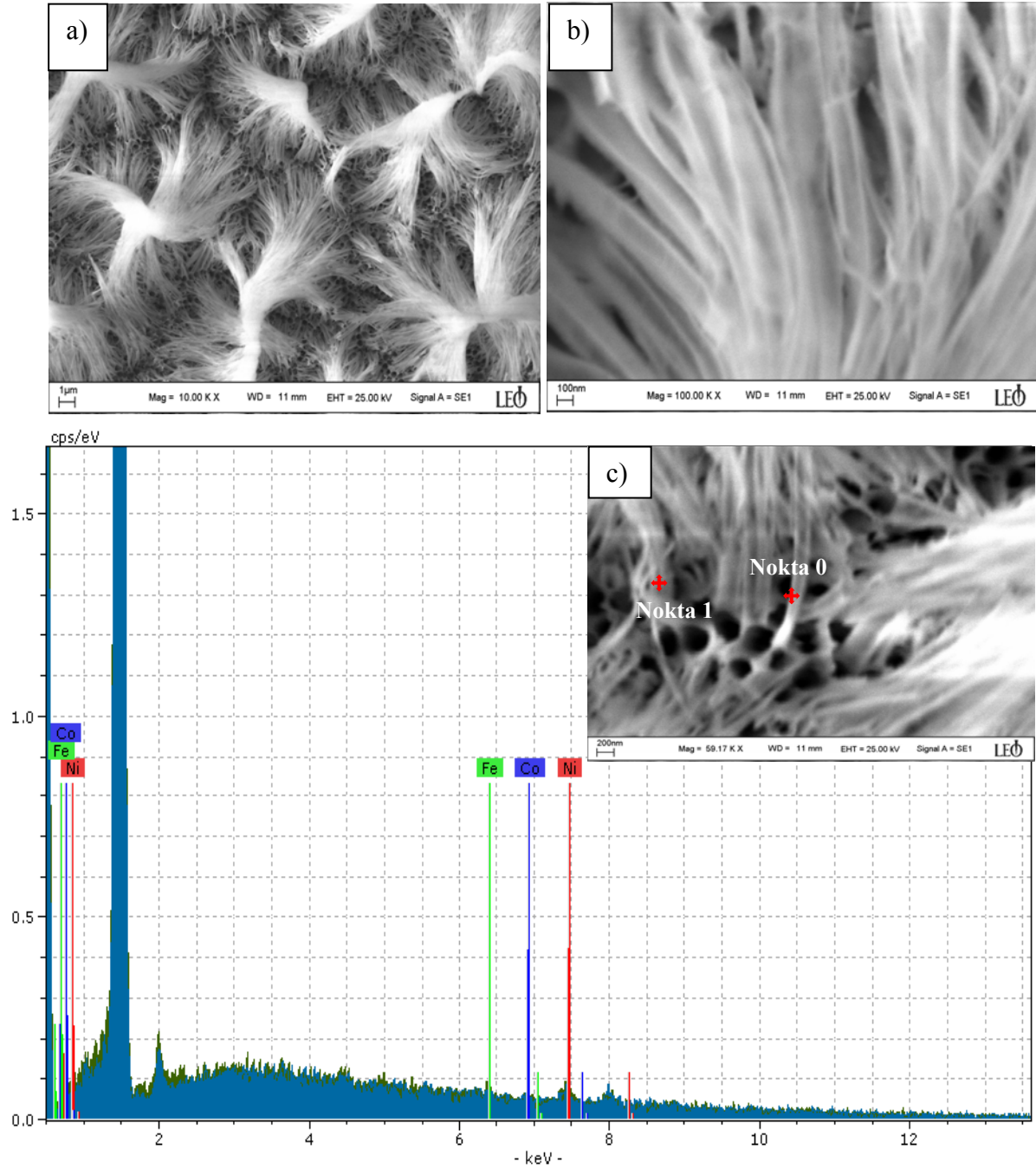
Şekil 4.35. 30 dakika süresince pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{Fe}_7$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



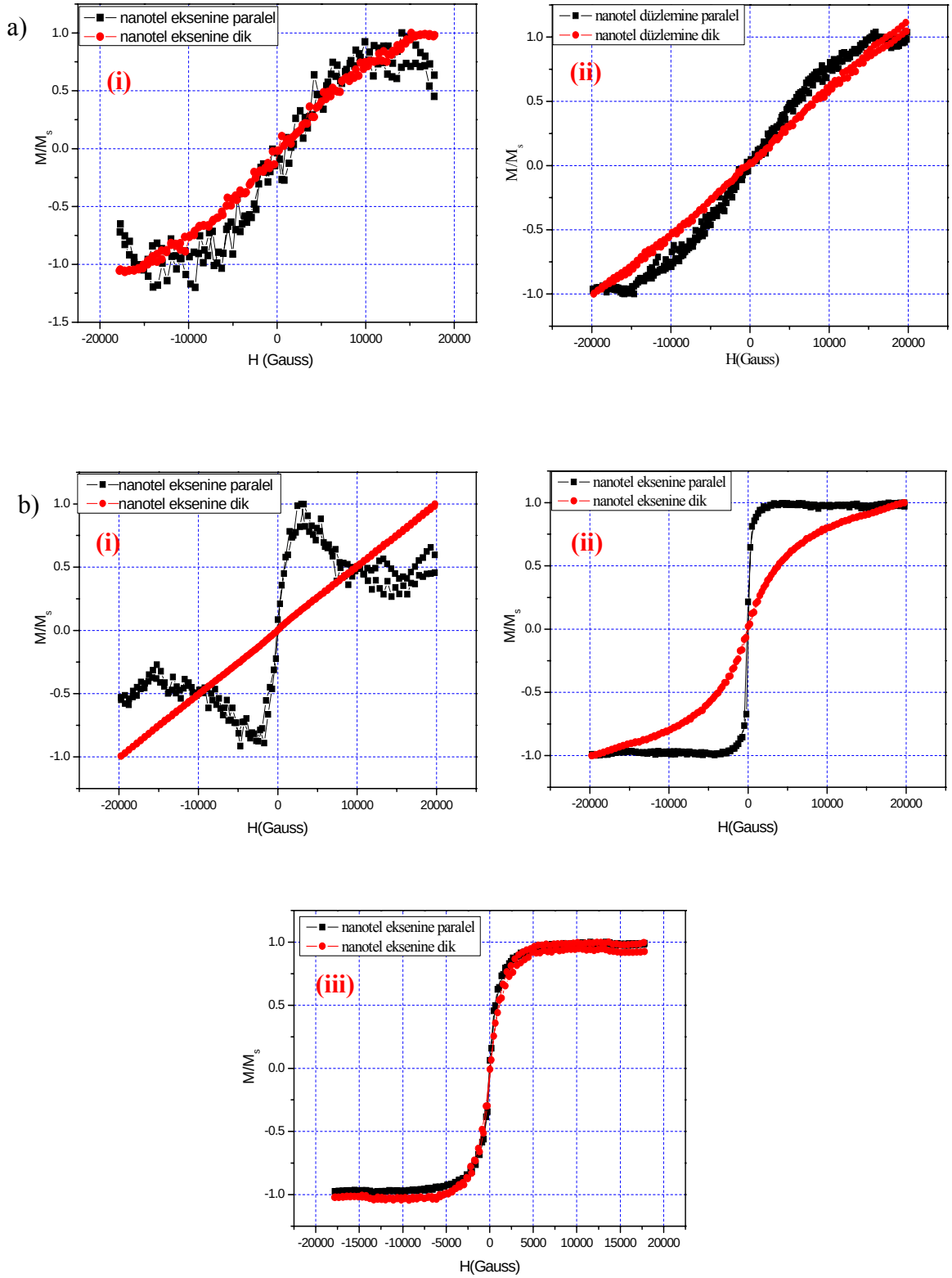
Şekil 4.36. 60 dakika süresince pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



Şekil 4.37. 120 dakika süresince pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



Şekil 4.38. 230 dakika süresince pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 10000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.

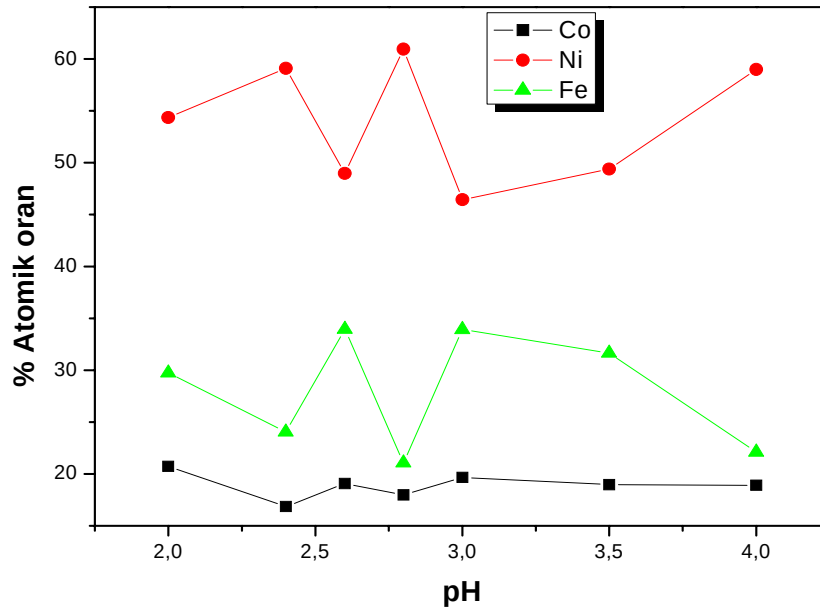


Şekil 4.39. Farklı pH ve sürelerde -2V toplanma potansiyelinde elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{Fe}_7$ nanotel düzenlerinin M-H eğrileri,
a) pH 2, i) 30dk, ii) 120 dk,
b) pH 2.6, i) 30dk, ii) 60 dk, iii) 120 dk.

Şekil 4.39' da, farklı süreler boyunca pH 2 ve 2.6 çözeltilerinden elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin manyetizasyonlarının alanla değişimi grafikleri görülmektedir. Manyetizasyon ölçümlerinde kullanılan dış alan, nanotellere dik ve paralel olacak şekilde uygulanmıştır. Manyetizasyon eğrilerinden de görüldüğü üzere, $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin kolay eksenleri nanotel eksenine paralel olacak şekilde yönelmiştir. pH 2 çözeltisinden 30 ve 120 dakika boyunca elde edilen numunelerin manyetik oldukları fakat net bir histerisis göstermedikleri tespit edilmiştir. Bununla birlikte pH 2.6 çözeltisinden elde edilen nanotel düzenlerinin pH 2 çözeltisine oranla daha düzgün manyetik histerisis gösterdikleri Şekil 4.39' da görülmektedir. pH 2.6 çözeltisinden 30 dk boyunca elde edilen nanotel düzenlerinin, manyetizasyon alanı nanotel eksenine paralel uygulandığında manyetik histerisis gösterdikleri fakat manyetizasyon alanı nanotel düzenlerine dik uygulandığında hiçbir histerisis göstermedikleri belirlenmiştir. pH 2.6 çözeltisinden 60 dakika boyunca elde edilen nanotel düzenleri için (Şekil 4.39-b-ii) manyetizasyon alanı nanotel düzlemine paralel olarak uygulandığında, yaklaşık 2000 G' luk bir alan değerinde nanotel düzenleri manyetize olmuş ve doyuma ulaşmışlardır. Alan nanotel düzlemine dik uygulandığında, 20000 G' luk alan değeri nanotel düzenlerini doyuma götürememiştir. 60 dakika boyunca pH 2.6 çözeltisinden elde edilen nanotel düzenlerinin koersivite (Hc), alan nanotel eksenine dik uygulandığında 78.50 G, paralel uygulandığında 63.27 G olarak tespit edilmiştir. Koersivite ve doyum manyetizasyonu değerlerinin oldukça düşük olması, elde edilen nanotel düzenlerinin soft manyetik özellik gösterdiğini işaret etmektedir. Khan ve Petrikowski [133,134], Co ve CoFe nanotellerin elektrokimyasal olarak üretimi ile ilgili yapmış oldukları çalışmada $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ alaşımlı nanotellerinin koersivite değerinin $H_c \approx 2275$ G gibi yüksek bir değerde olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte Co nanotellerinin koersivite değerinin $H_c \approx 1188$ G gibi bir değerde olduğunu söylemişlerdir. Co nanotel sistemine Fe eklemesi CoFe nanotel sisteminde koersivite değerini artırmıştır. Sisteme Ni eklenmesi, yapıyı daha yumuşak (soft) bir manyetik faza çekmektedir. Bizim yaptığımız çalışmada sisteme Ni eklenmesi koersivite değerini $H_c \approx 63.27$ G gibi oldukça düşük bir değere indirmiştir. Şekil 4.39-b-iii' de pH 2.6 çözeltisinden 120 dakika boyunca elde edilmiş nanotel düzenlerinin M-H eğrisi görülmektedir. Manyetizasyon alanı nanotel düzlemine dik ve paralel olacak şekilde uygulandığında yaklaşık olarak 7500 G' luk alan değerinde doyuma ulaşmışlar ve elde edilen iki histeresisinde yaklaşık aynı karakterde olduğu gözlenmiştir. 120 dakika boyunca pH 2.6 çözeltisinden elde edilen nanotel düzenlerinin

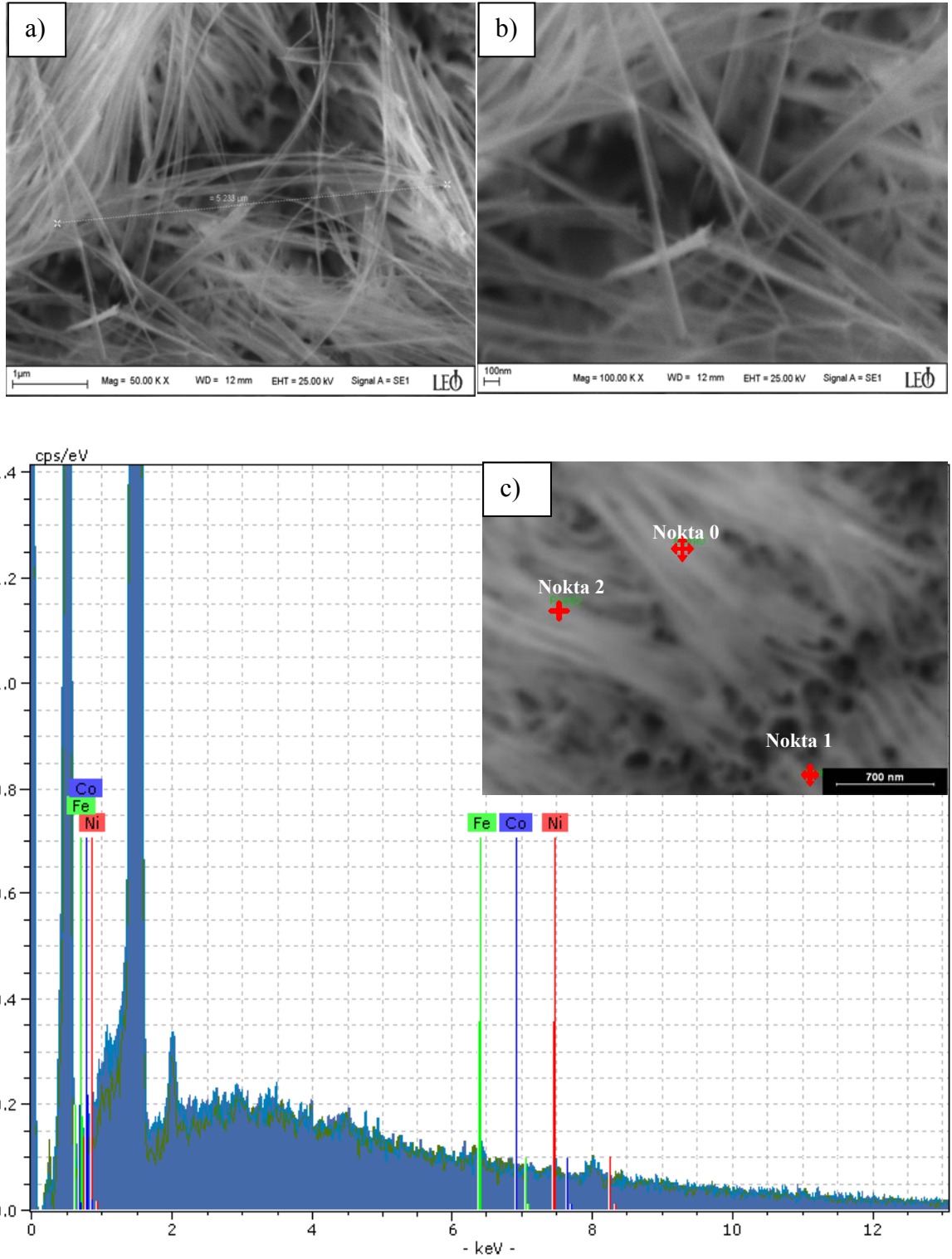
koersiviteleri (H_c), alan nanotel düzlemine dik uygulandığında $H_c \approx 63.41$ G, paralel uygulandığında $H_c \approx 50.161$ G olarak tespit edilmiştir. 120 dakika boyunca elde edilen nanotel düzenlerinin izotropik (yön bağımsız) davranış gösterdikleri ve uygulanan alan kolay eksene paralel olduğunda koersivite ve doyum manyetizasyonu değerinin dik olduğu durumla yaklaşık aynı değerde olduğu tespit edilmiştir. Bu davranış literatürde yer alan Leito ve arkadaşlarının [39] Ni nanotelleri için bulduğu sonuçlarla uyum içindedir.

$\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenleri, Tablo 4.5 deki içerik kullanılarak toplanma süresi 60 dakikada sabit tutuldu ve çözelti pH' ı 2-4 arasında değiştirilip bir takım deney yapıldı. Elde edilen nanotel düzenlerinin SEM, EDX ve M-H analizi sonuçları Şekil 4.41-4.47' de verilmiştir. Yapılan EDX çalışmaları sonucunda elde edilen $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin kompozisyonlarının pH' ya göre değişimi Şekil 4.40' da verilmiştir.

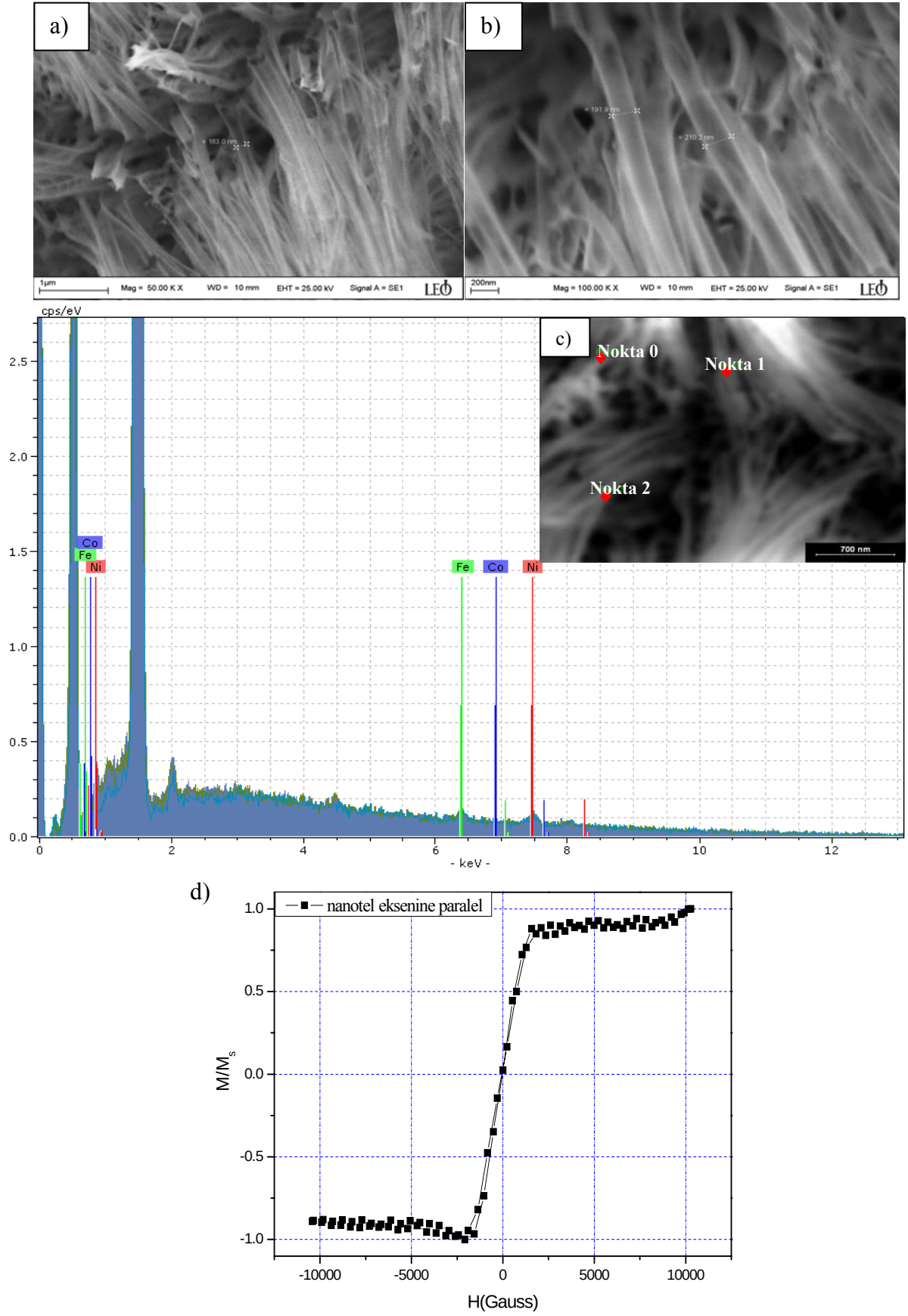


Şekil 4.40. -2V toplama potansiyelinde, 60 dakika süresince elde edilen CoNiFe nanotel düzenlerinin % Atomik oranlarının pH ya göre değişimi.

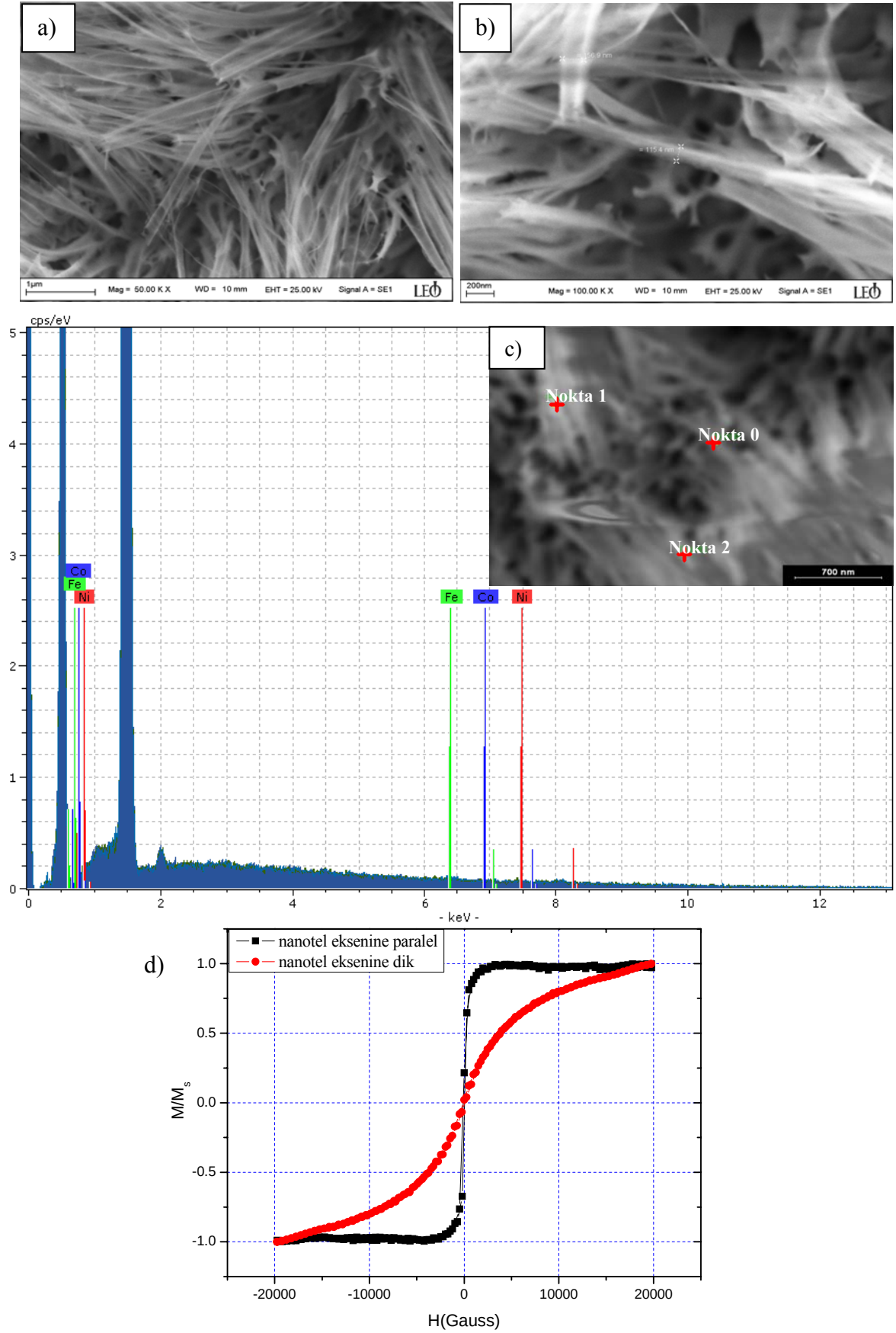
Şekil 4.40' da görüldüğü üzere pH' nın 2-4 aralığında değişimi $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinde bulunan Co bileşimini fazla etkilemezken yapı içerisindeki oranı yaklaşık % 20 civarındadır. Yapı içerisinde bulunan Ni ve Fe bileşimi için bunu söylemek mümkün değildir. pH' nın artışı Ni ve Fe oranında yaklaşık % 15' lik bir dalgalanmaya sebep olurken pH 3 değerinden sonra bu dalgalanmanın Fe bileşimi için lineer olarak azaldığı, Ni bileşimi içinse lineer olarak arttığı gözlenmiştir.



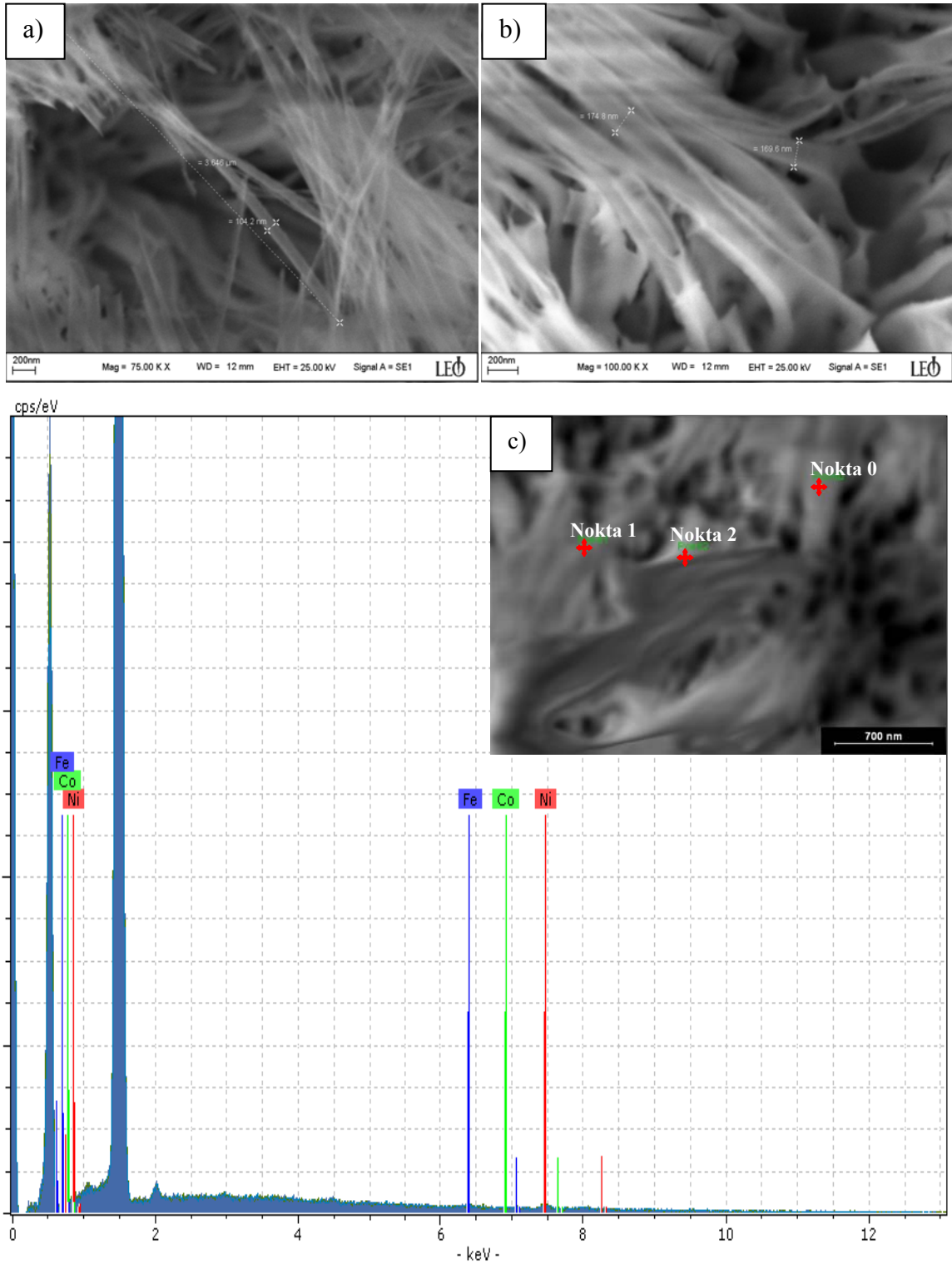
Şekil 4.41. pH 2 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_3\text{Fe}_7$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



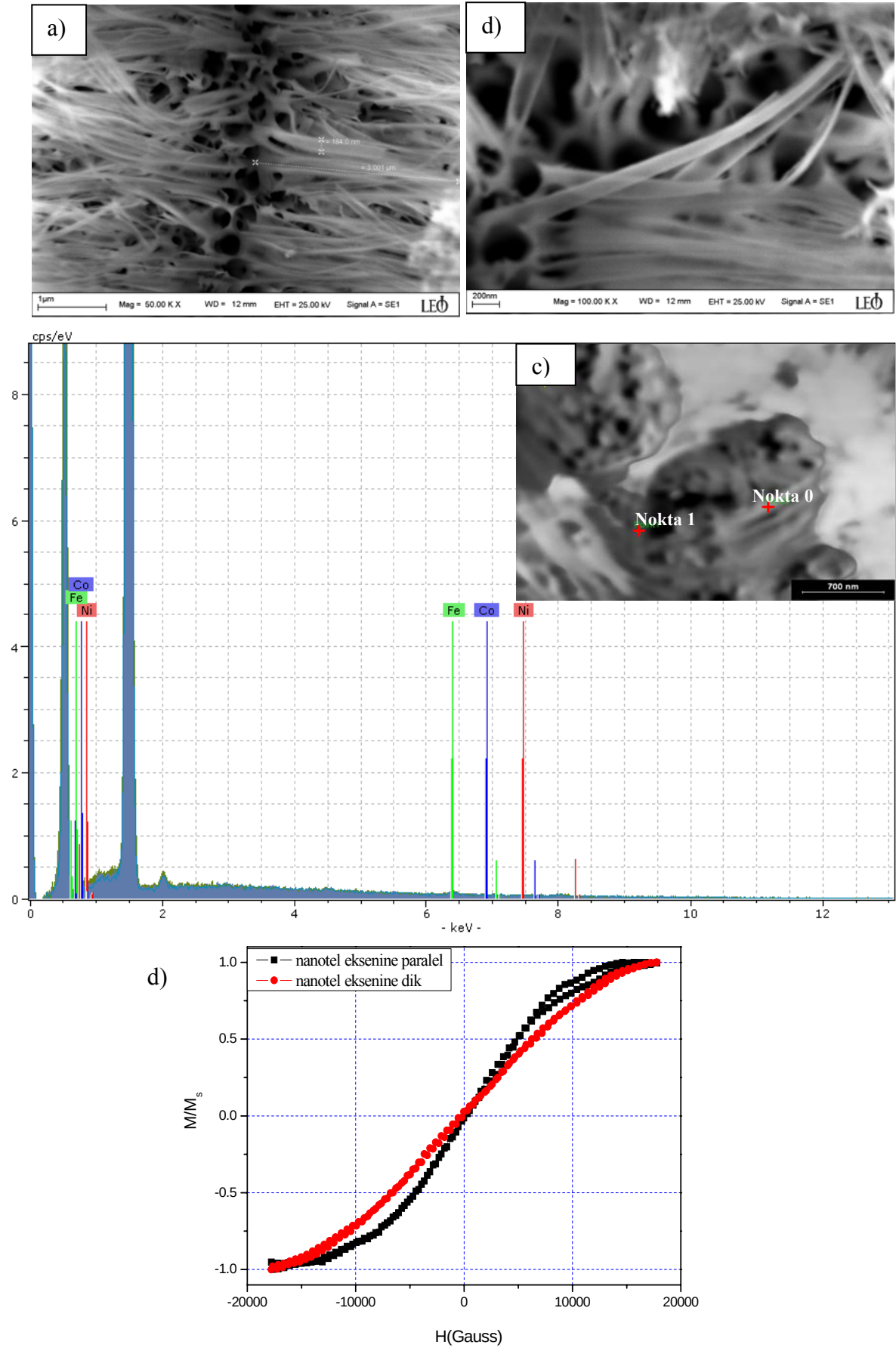
Şekil 4.42. pH 2.4 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu, d) M-H eğrisi.



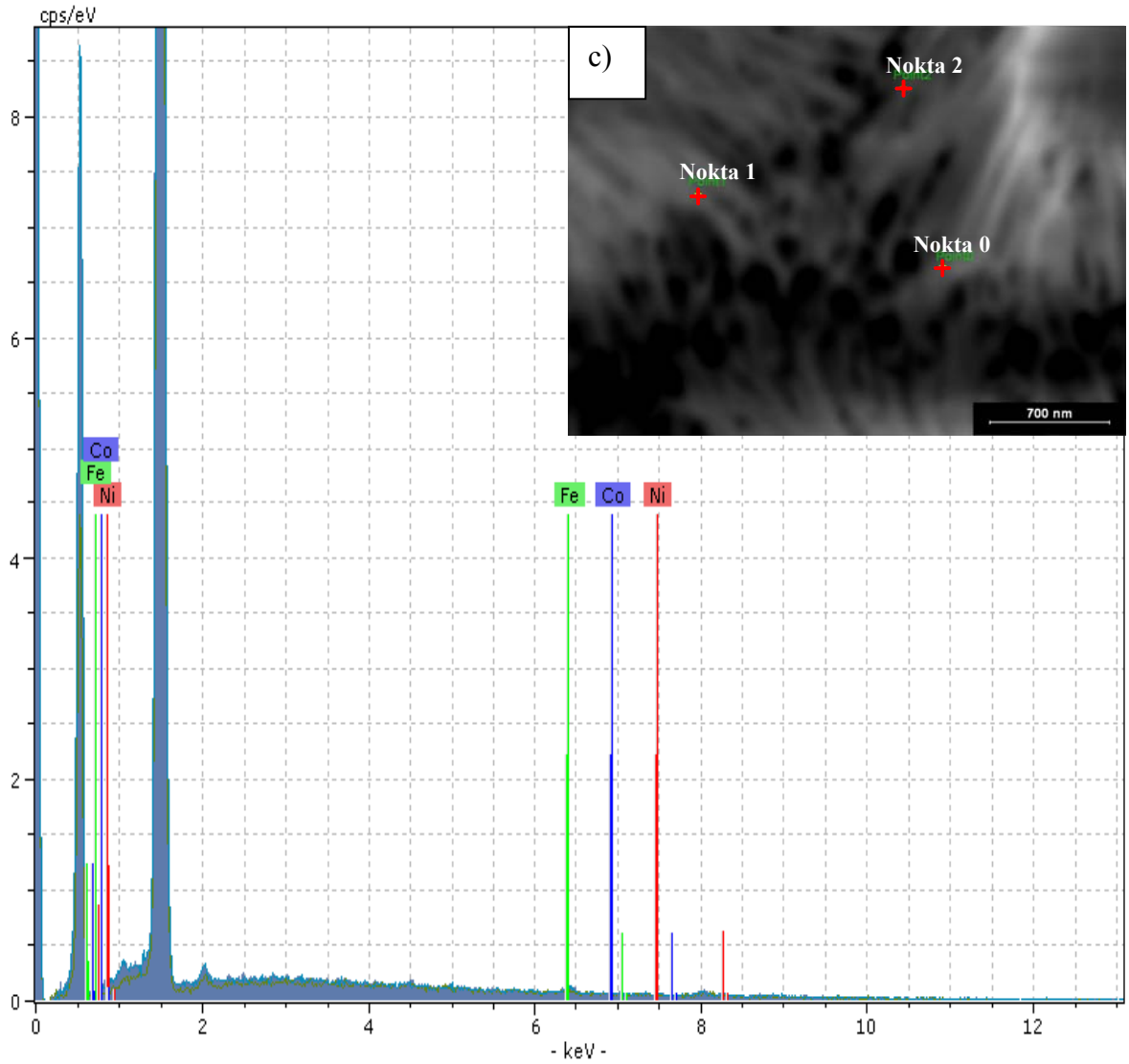
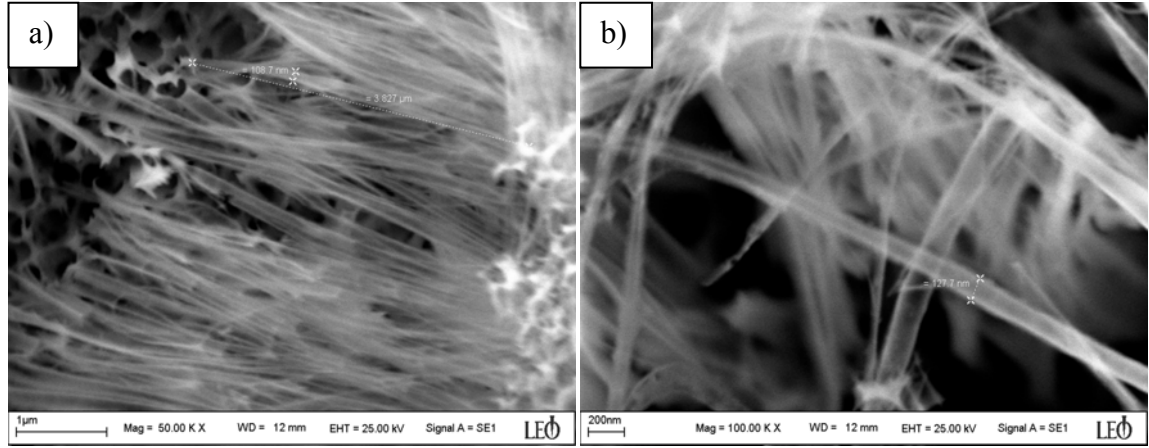
Şekil 4.43. pH 2.6 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu, d) M-H eğrisi.



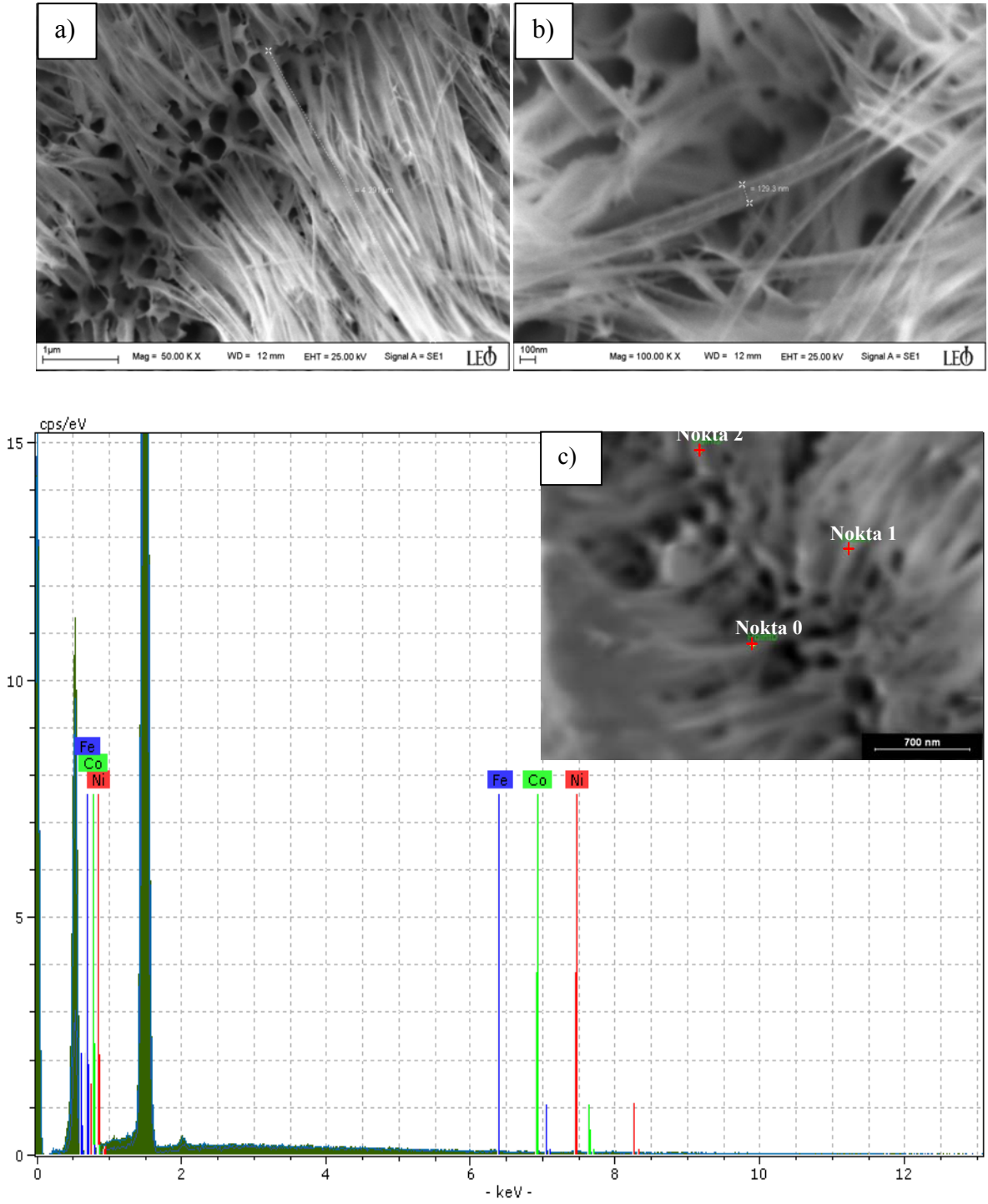
Şekil 4.44. pH 2.8 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 75000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



Şekil 4.45. pH 3 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu, d) M-H eğrisi.



Şekil 4.46. pH 3.5 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



Şekil 4.47. pH 4 çözeltisinden -2V toplanma potansiyelinde, 60 dakika toplanma süresince elde edilmiş $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, a) 50000 kat, b) 100000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları, c) EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.

Yapılan M-H analizleri sonucunda pH 2.6 değerinde elde edilen $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin daha yumuşak manyetik özellik gösterdikleri ve bu özelliklerin artan toplanma süresi ile iyileştiği tespit edilmiştir.

4.4 Ni_xFe_y ve $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ Nanotel Düzenlerinin Yapısal ve Manyetik Özelliklerine Isıl İşlem Etkisi

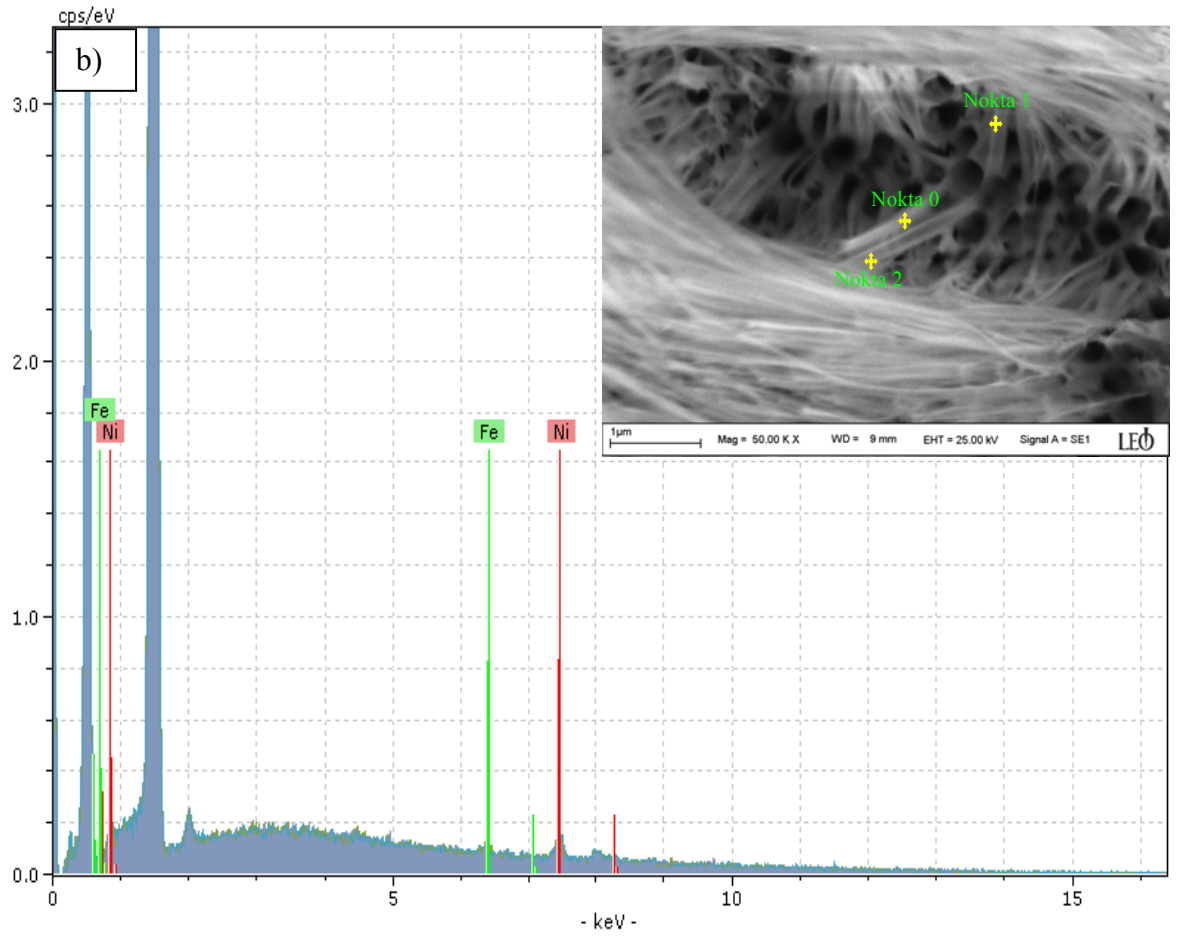
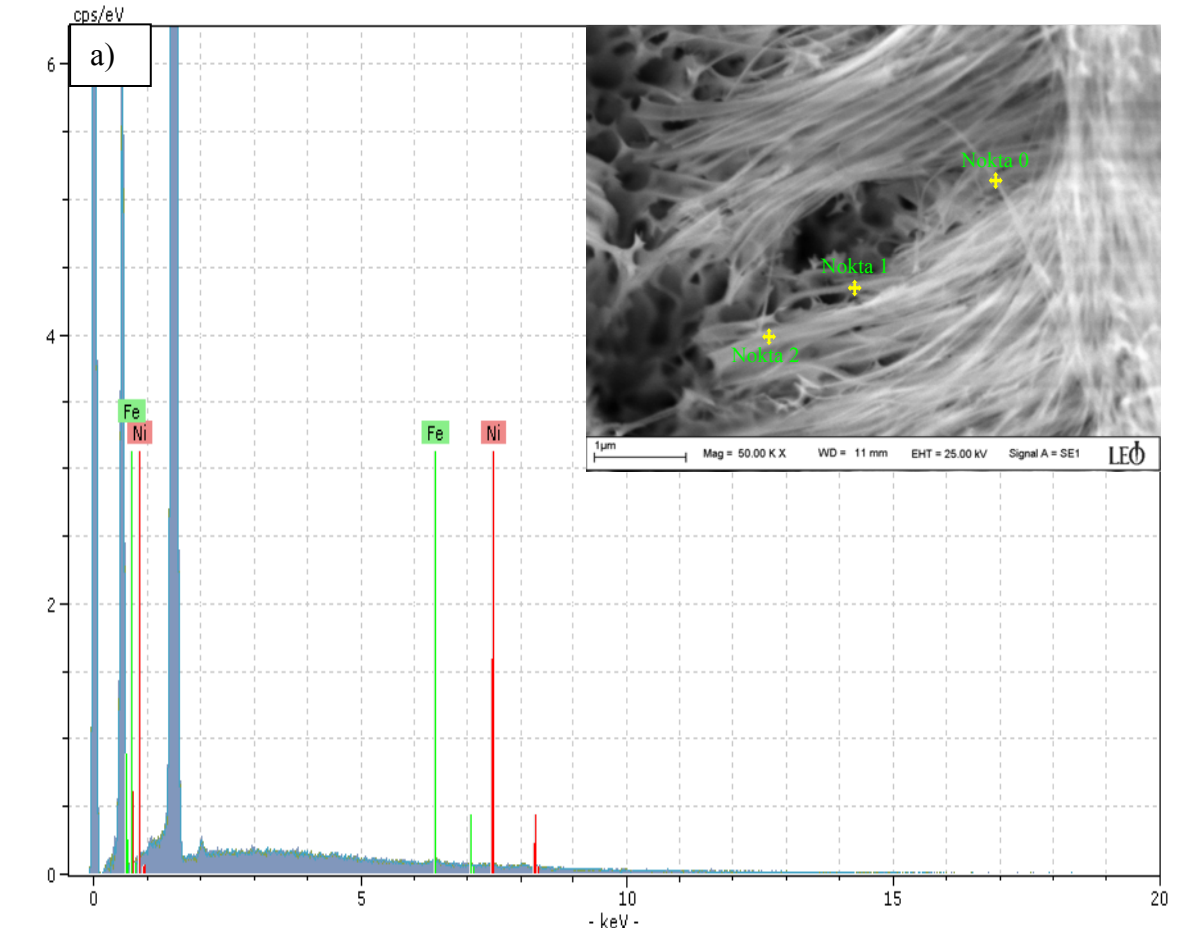
Elde edilen nanotel düzenlerinin özelliklerine ısıtma işlem etkisinin araştırılması için yapılan çalışmalarda iki tür nanotel düzeni seçilmiştir. Kısım 4.2’ de -2 V toplanma potansiyelinde 230 dk boyunca pH 2 çözeltisinden elde edilen NiFe manyetik nanotel düzenleri ve yine Kısım 4.3’ te -2 V toplanma potansiyelinde 60 dk boyunca pH 2.6 çözeltisinden elde edilmiş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ manyetik nanotel düzenleri 200 °C, 400 °C, 600 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık değerinde hava ortamında ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Isıl işlemler Şekil 4.48’ de görülen üç bölgeden ısıtmalı tüp fırın kullanılarak yapılmıştır. Nanotel düzenleri, tüm sıcaklık değerlerine yavaş ısıtma ve soğutma yapılarak yani 2 °C/dk hızı ile çıkılmış ve 2 saat bekletildikten sonra 5 °C/dk hızı ile oda sıcaklığına inilmiştir. $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ ve Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin ısıtma işlem sonucunda manyetik özelliklerini kaybettikleri belirlenmiştir. Ayrıca bileşimindeki değişikliklerde (Tablo 4.7’ de belirtildiği gibi) EDX analiz yöntemiyle belirlenmiştir. Isıl işlemler sonrasında yapılan EDX nokta analizi sonuçları Ni_xFe_y nanotel düzenleri için Şekil 4.49’ da, $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenleri için Şekil 4.50’ de verilmiştir.



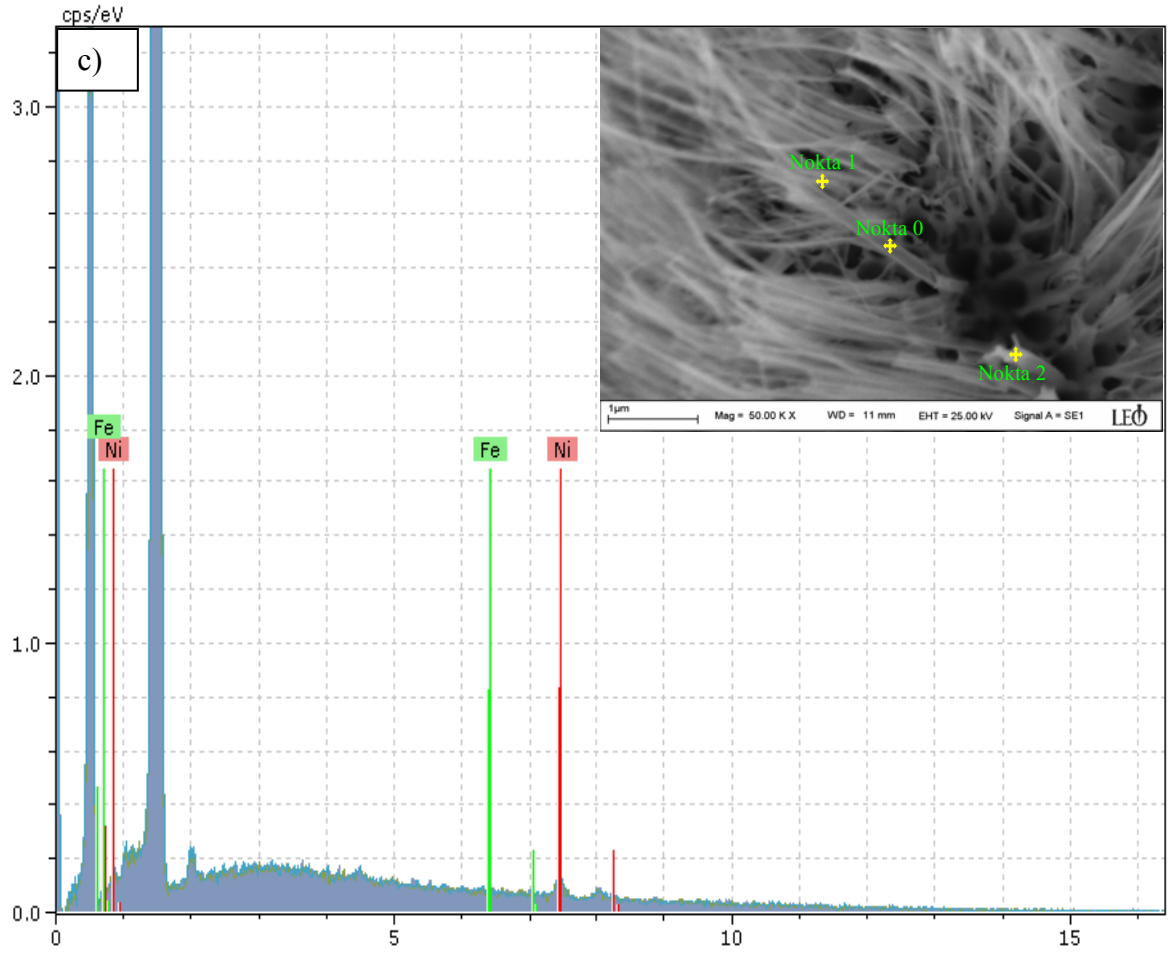
Şekil 4.48. Protherm PTF 12/60/700 model tüp fırın.

Tablo 4.7. Nanotel düzenlerinin bileşimine ısıtma işleminin etkisi.

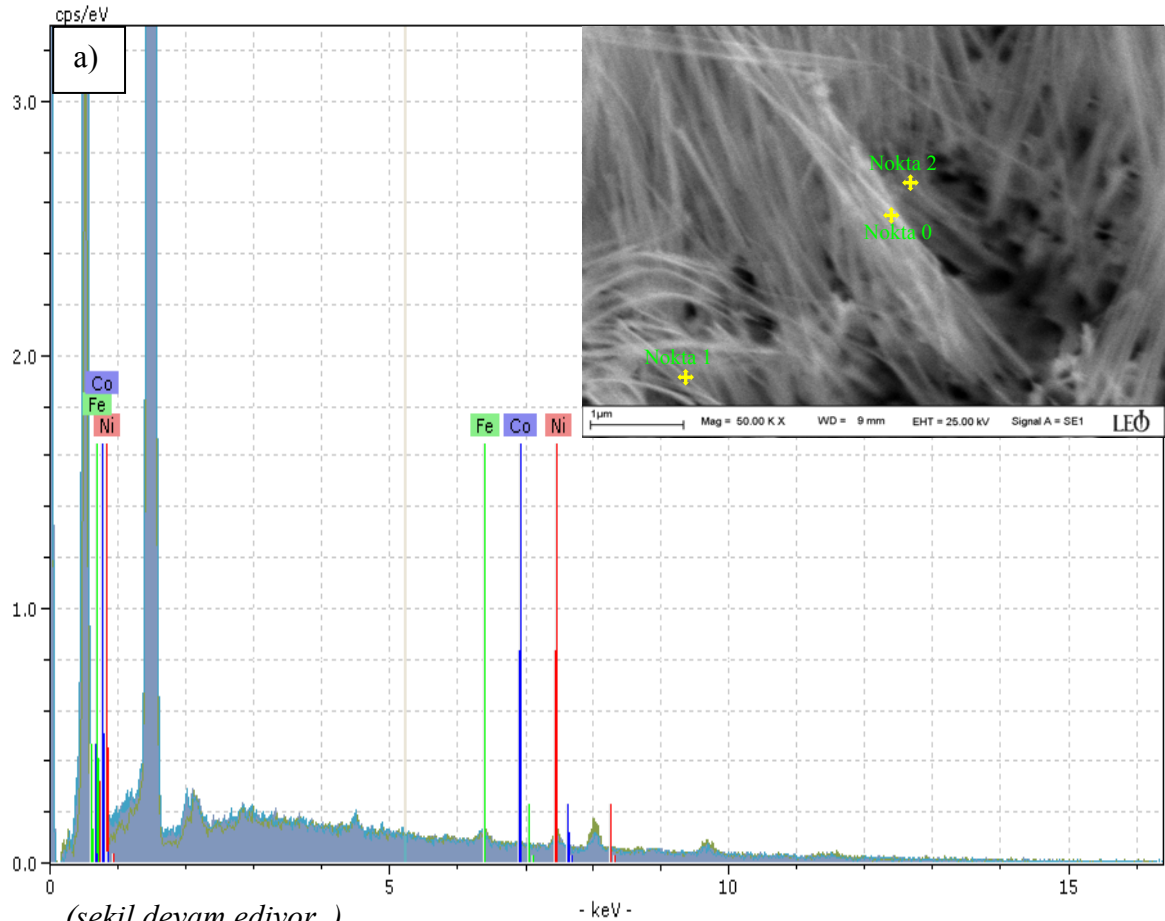
Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Nanotel Bileşimi	
Isıl İşlem Görmemiş	$\text{Ni}_{80.00}\text{Fe}_{20.00}$	$\text{Co}_{19.06}\text{Ni}_{48.99}\text{Fe}_{31.94}$
200	$\text{Ni}_{70.15}\text{Fe}_{29.85}$	$\text{Co}_{13.88}\text{Ni}_{67.76}\text{Fe}_{18.36}$
400	$\text{Ni}_{77.15}\text{Fe}_{22.85}$	$\text{Co}_{18.00}\text{Ni}_{57.20}\text{Fe}_{24.80}$
600	$\text{Ni}_{74.21}\text{Fe}_{25.29}$	$\text{Co}_{9.90}\text{Ni}_{77.51}\text{Fe}_{12.59}$



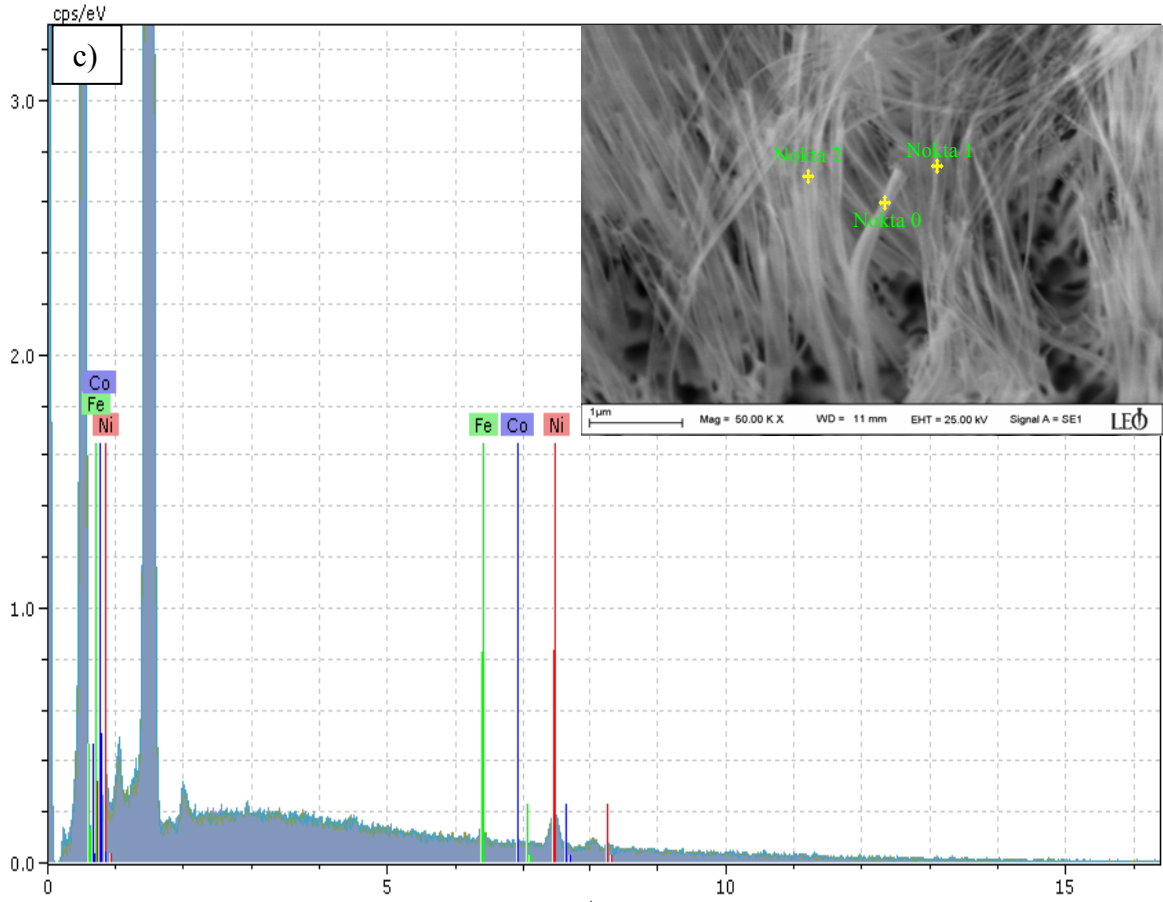
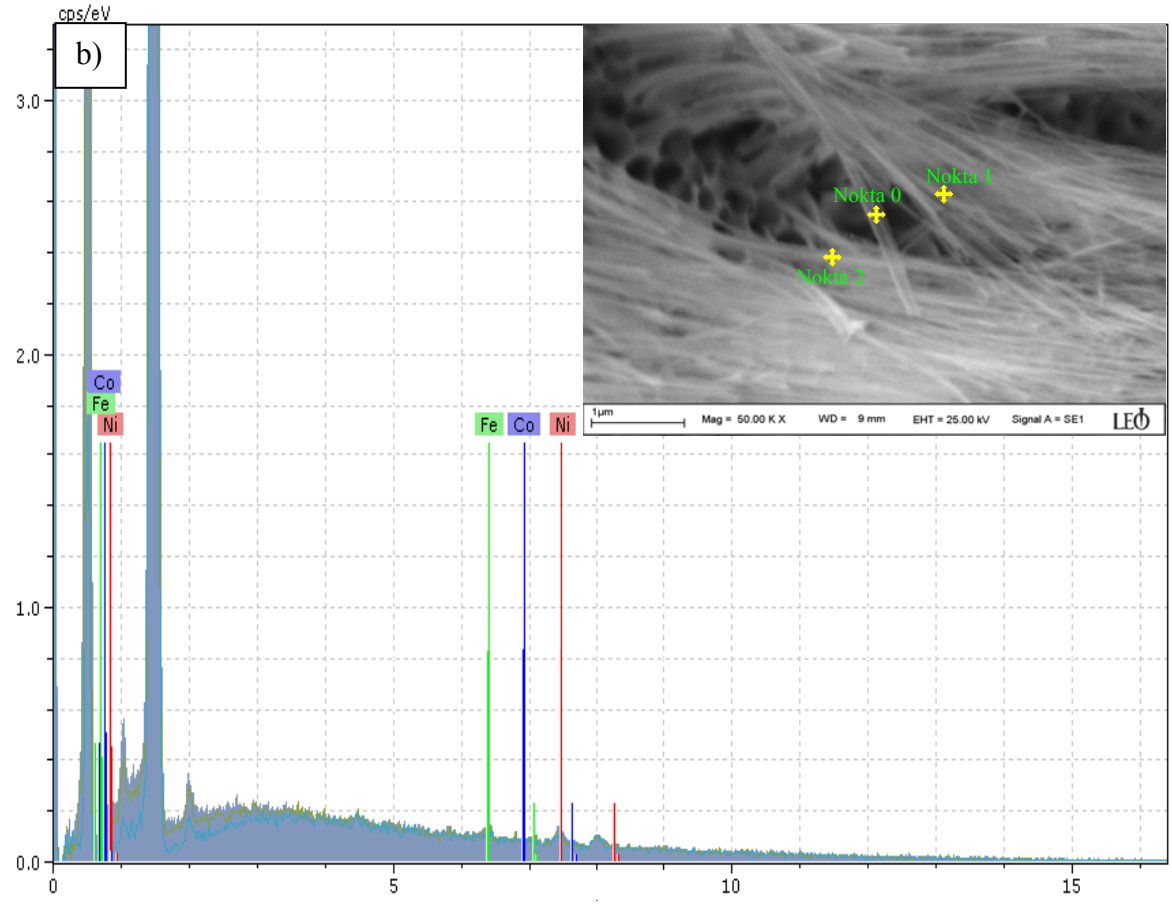
(Şekil devam ediyor)



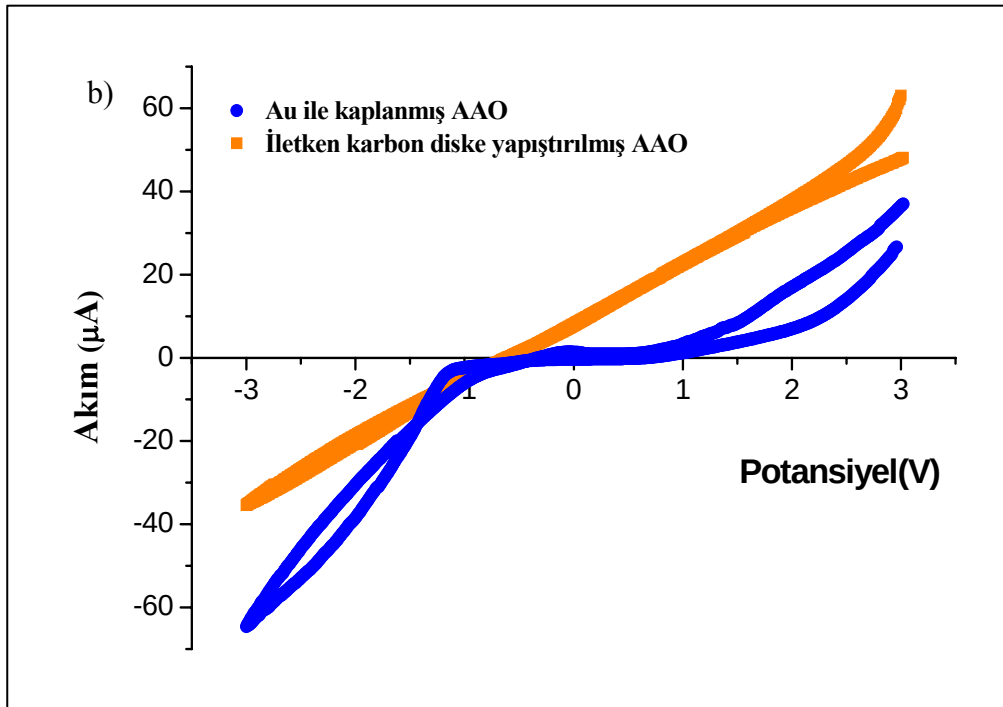
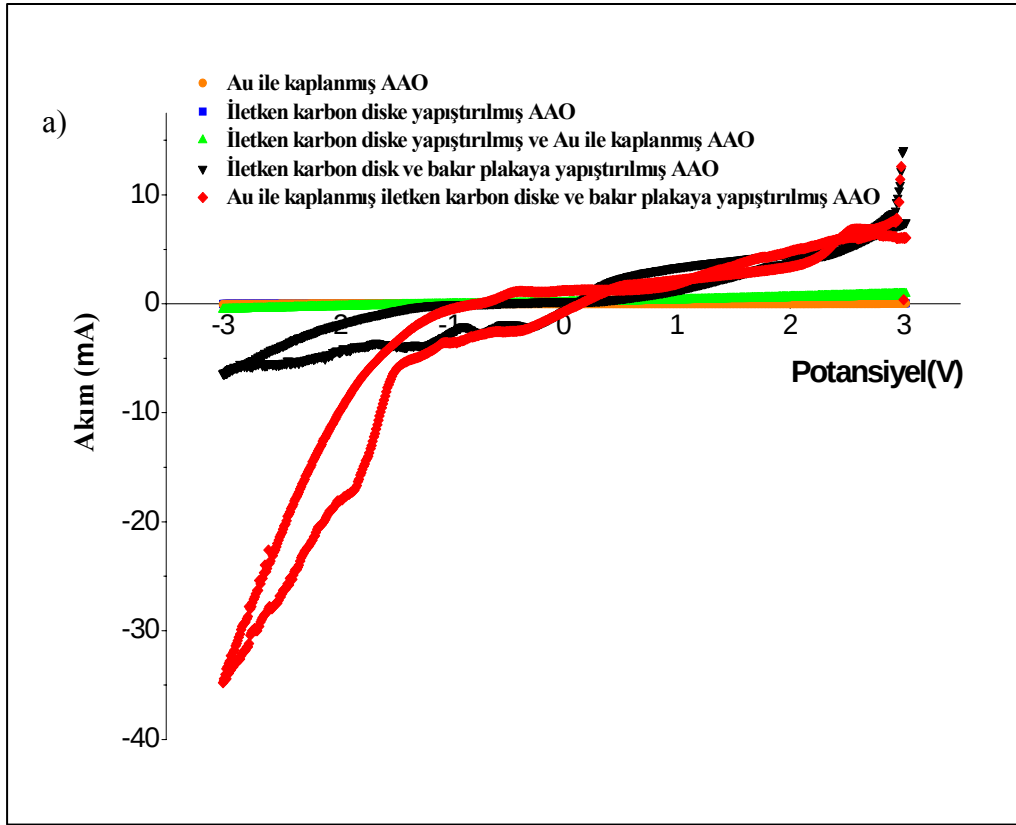
Şekil 4.49. a) 200 °C, b) 400 °C, c) 600 °C’de ısıtıl işlem görmüş Ni_xFe_y nanotel düzenlerinin EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



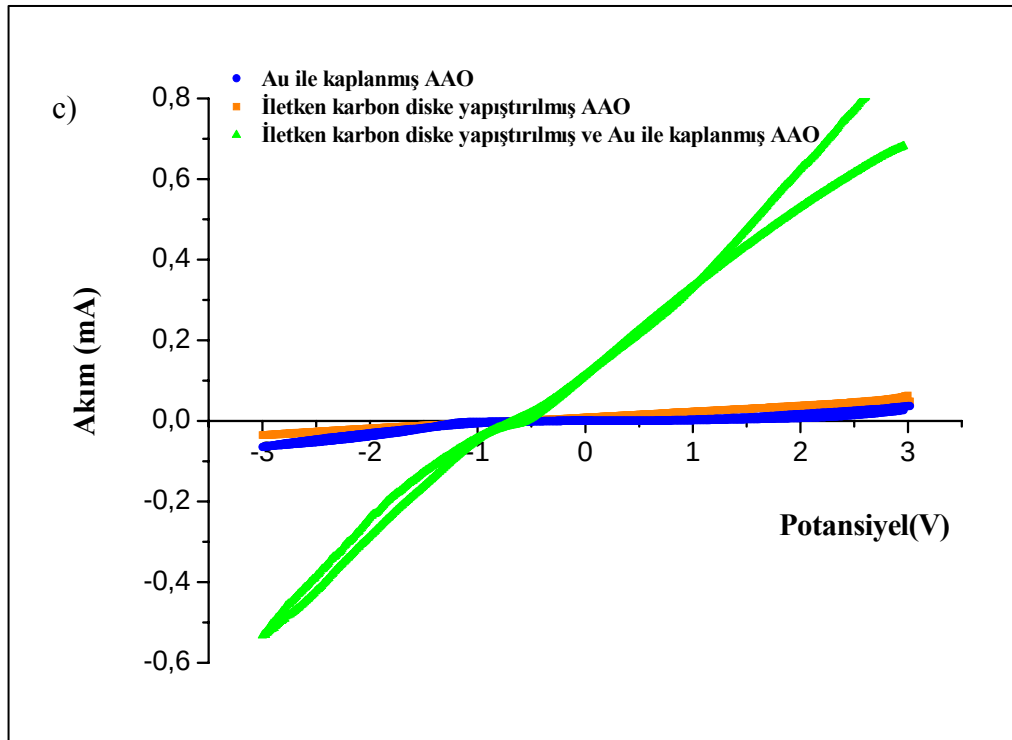
(şekil devam ediyor..)



Şekil 4.50. a) 200 °C, b) 400 °C, c) 600 °C’de ısıtıl işlem görmüş $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin EDX nokta analizi ve EDX spektrumu.



(şekil devam ediyor)



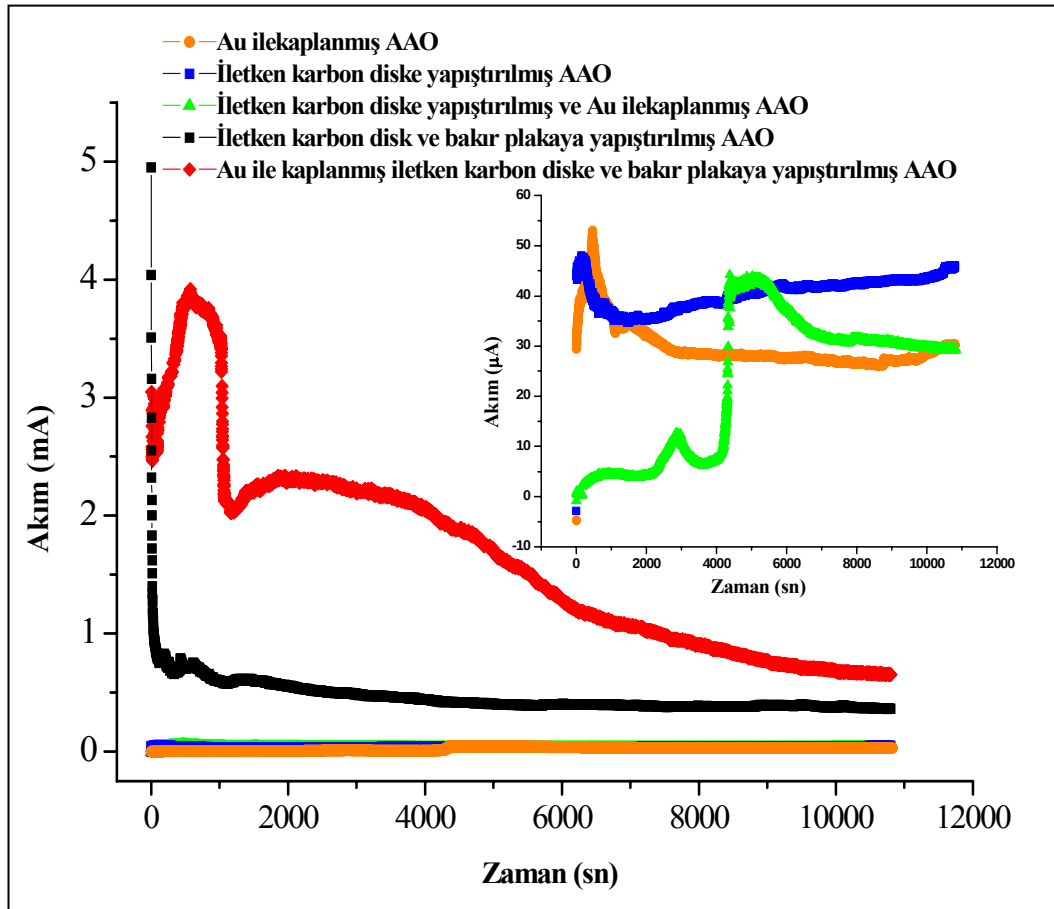
Şekil 4.52. a) Farklı tabanlar üzerinde 25 mV/sn tarama hızı ile alınmış CV eğrileri, b,c) a' daki CV eğrilerinde belirgin olmayan verilerin düşük akım bölgesinde tekrar çizilmiş hali.

CV eğrileri genel olarak katodik toplanın meydana geldiği, hiçbir reaksiyonun yer almadığı ve anodik oksidasyon işleminin yer aldığı üç reaksiyon bölgesi gösterirler. Au kaplanmış taban üzerindeki hariç tüm tabanlar için bir katodik akım gözlenmiştir. Bu nikel, kobalt ve demir iyonlarının nanogözeneklerin içinde toplandığının işaretidir. Gözlenen anodik akımlar ise elektrokimyasal olarak toplanmış metal atomlarının çözündüğüne işaret eder. Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} iyonlarını içeren çözeltilerde farklı şekillerde oluşturulmuş elektrotlar üzerindeki indirgenme potansiyelleri Tablo 4.8' de verilmiştir. Bütün CV'lerde tarama hızı 25 mV/sn olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 4.8. CoNiFe'in farklı tabanlar üzerindeki indirgenme potansiyelleri.

Katot Elektrot Malzemesi	CoNiFe İndirgenme Potansiyeli
İletken karbon diske yapıştırılmış AAO	-0.32 V
İletken karbon diske yapıştırılmış Au kaplı AAO	-0.66 V
İletken karbon disk ve Cu yapıştırılmış AAO	-0.74 V
Au kaplı iletken karbon disk ve Cu yapıştırılmış AAO	-0.75 V

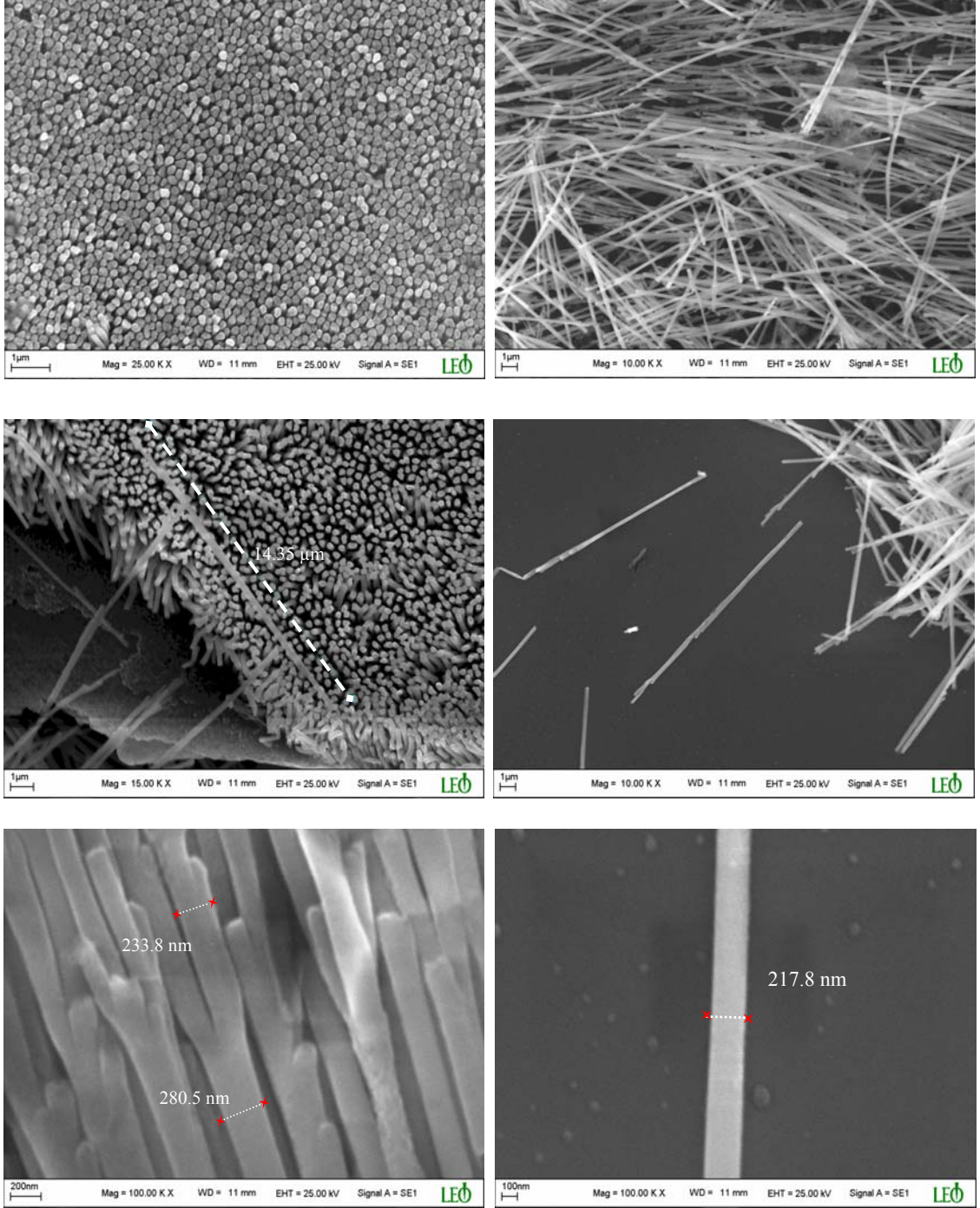
Daha önceki bölümlerde toplanma süresinin oluşan yapı üzerindeki etkisi araştırılıp, toplanma süresi arttıkça oluşan nanotel düzenlerinin boylarının arttığı tespit edilmişti. Taban üzerinden geçen akım miktarının artışının, elde edilecek yapının kalınlığını arttıracığı bilinmektedir [5]. Dolayısıyla katot elektrodun arkasında yeralan malzemenin değişmesi oluşacak yapıyı doğrudan etkilemektedir. Şekil 4.53 AAO içerisinde CoNiFe alaşım nanoyapıların toplanması sürecinde, arka elektrot malzemesinin katodik akıma etkisini göstermektedir.



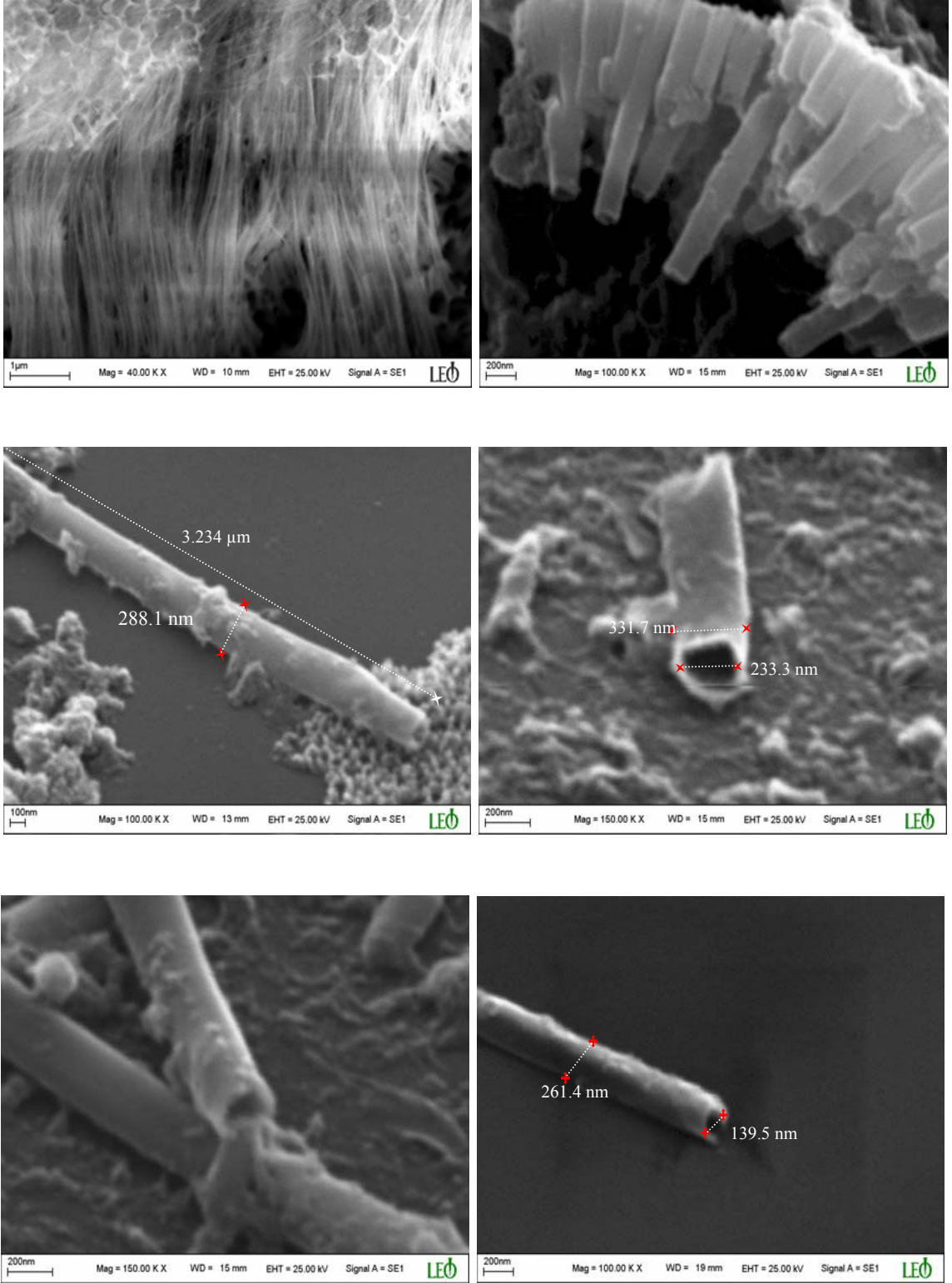
Şekil 4.53. Farklı arka elektrot malzemeli AAO tabanlar üzerinde -2 V toplanma potansiyeli altında elde edilmiş akım-zaman grafikleri, (içte yer alan grafik düşük akım bölgesinin detaylı gösterimidir).

Deneyler Tablo 4.5’ de ki elektrokimyasal banyo parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.52’ deki Au kaplı AAO’ nun üzerinde alınan CV eğrisinde hiçbir indirgenme gözlenmezken, akım-zaman eğrisinde bir toplanma akımı (yaklaşık olarak 30-40 μ A) gözlenmiştir. Bu çok ince bir metal tabakasının gözenek duvarlarında toplanmasından ileri gelebilir. 2-3 mA’ lik bir kaplama akımı Au kaplı karbon ve Cu yapıştırılmış AAO üzerinde gözlenmiştir. Gözenekler boşken akım aniden artmış ve, gözenekler dolana kadar yavaşça azalmıştır. Daha önceki kısımlarda (Kısım 4.2) ve çalışmalarda da bildirildiği gibi, akım zaman eğrisinin ilk kısmında, metal toplanmasıyla birlikte ortaya çıkan yan reaksiyonlardan ötürü gözenekli bir toplanma meydana gelir. Bu etki akım-zaman eğrisinin ilk 10 dk’ daki dalgalanmalar olarak kendisini gösterirken sadece Au kaplı AAO için bu dalgalanmanın süresi 75 dakikaya kadar ulaşmıştır.

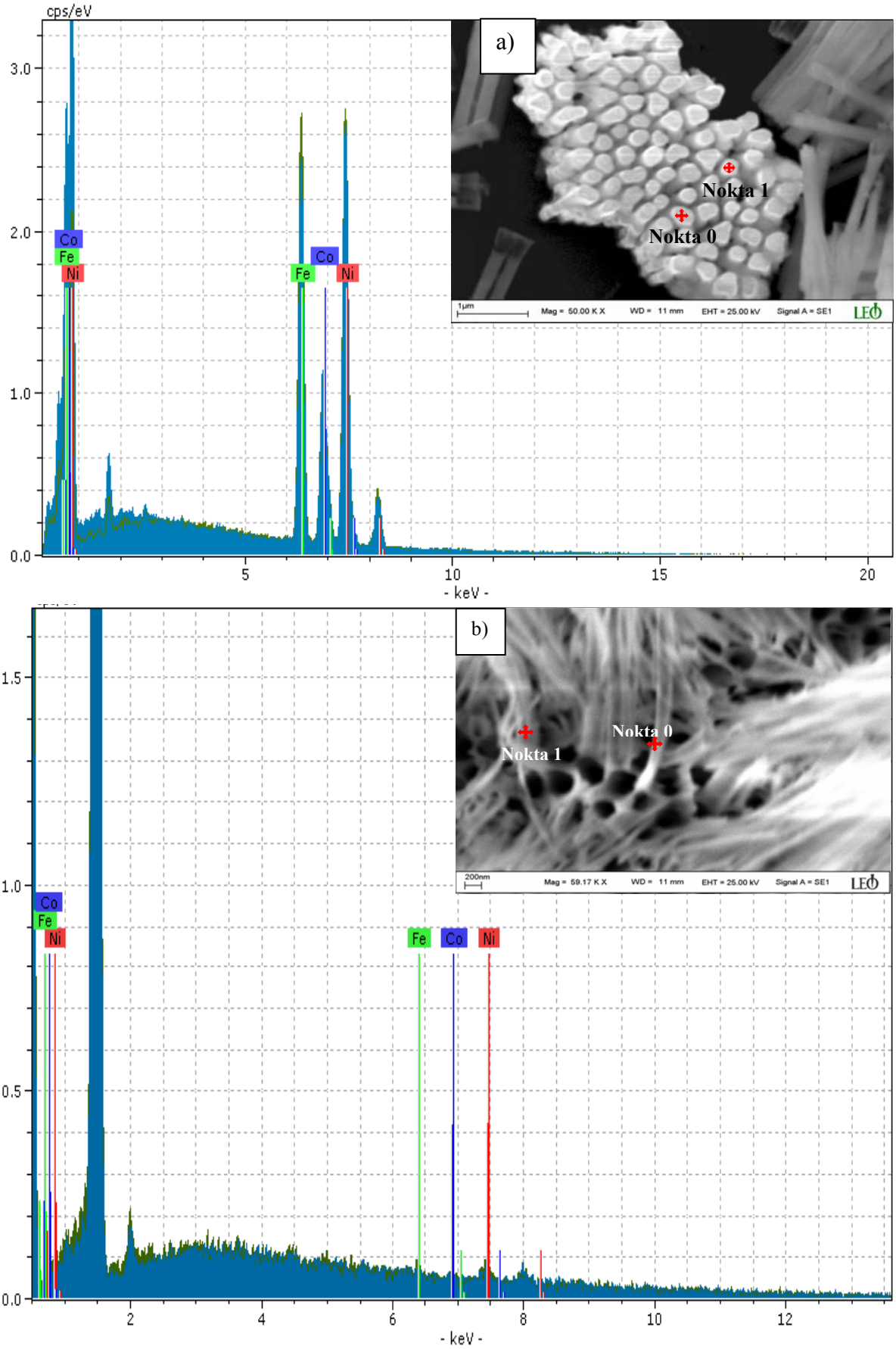
AAO içinde nanoyapıların oluşumuna katot arka elektrot malzemesinin etkisini araştırmak için yapılan elektrokimyasal toplanma çalışmaları sonucunda elde edilen numuneler, yüzey ve atomik kompozisyon özelliklerinin incelenmesi amacı ile SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Elde edilen yapılar, 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak kısmen ve tamamen kimyasal sıyırma işlemi yapıldıktan sonra çekilen SEM fotoğrafları Şekil 4.54-4.55’ de görülmektedir. Şekil 4.54’ de, Au ile kaplanmış gözenekli AAO yapının iletken karbon disk ve bakır plakaya yapıştırılması sonucunda elde edilen taban elektrot üzerine $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin büyütülmüş olduğu ve resimlerden, oluşan yapının tamamen nanotel şeklinde olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.55’ de ise sadece Au ile kaplanmış gözenekli AAO yapının taban olarak kullanılması sonucunda elde edilen yapının elektrokimyasal olarak oluşturulması ve ardından 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak kısmen ve tamamen çözülmesiyle elde edilen nanotüp düzenlerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. Elde edilen $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin çaplarının 210 nm ile 280 nm ve uzunluklarının 3 μ m ile 8 μ m aralığında değiştiği, yapılan SEM çalışmalarından tespit edilmiştir. Aynı zamanda $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotüp düzenlerinin de iç çaplarının yaklaşık 150 nm, dış çaplarının 250 nm ve uzunluklarının da ortalama 8 ile 10 μ m arasında değiştiği gözlenmiştir. Şekil 4.56’ da, elde edilen $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel ve nanotüp düzenlerinin atomik yüzde bileşimlerinin belirlenmesi için yapılan EDX analiz çalışmaları görülmektedir. EDX analizi sonuçlarına göre, $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin $\text{Ni}_{56.54}\text{Co}_{16.38}\text{Fe}_{27.08}$, nanotüp düzenlerinin ise $\text{Ni}_{56.91}\text{Co}_{19.76}\text{Fe}_{23.33}$ atomik bileşimine sahip oldukları bulunmuştur.



Şekil 4.54. Katot arka elektrot malzemesi olarak Au kaplanarak Cu ve karbon disk yapıştırılmış AAO taban içerisindeki CoZrNiFe_y nanotel düzenlerinin 1M NaOH ile tamamen çözülmesi sonucunda elde edilmiş farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları.



Şekil 4.55. Katot arka elektrot malzemesi olarak Au kaplı AAO taban içerisindeki $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotüp düzenlerinin 1M NaOH ile kısmen ve tamamen çözülmesi sonucunda elde edilmiş farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları.



Şekil 4.56. -2 V toplanma potansiyeli altında, 180 dakika boyunca pH 2.6 çözeltisinden elde edilmiş a) $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotel düzenlerinin, b) $\text{Co}_2\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotüp düzenlerinin EDX nokta analizleri ve spektrumları.

Arka elektrot malzemesinin katodik akıma ve de oluşan nanoyapılara etkisinin çok büyük olduğunu yaptığımız çalışmalar göstermiştir. Çalışmamızın bundan sonraki kısmı farklı arka elektrot malzemeleri için, AAO üzerinde çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasını incelemek olacaktır.

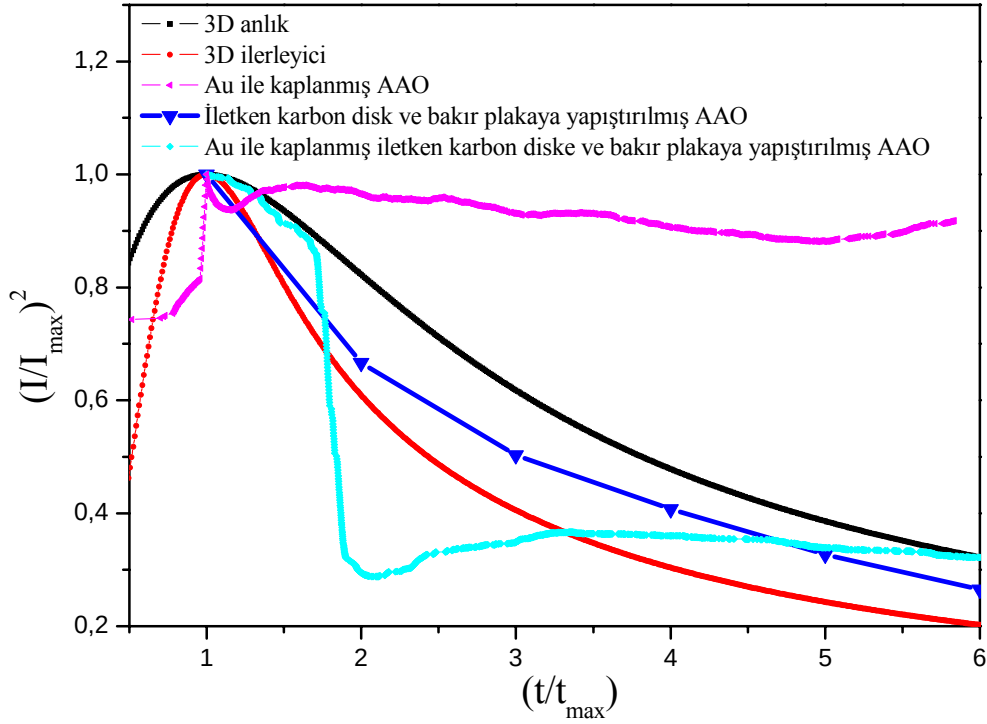
Daha önce Kısım 4.2’ de NiFe nanoyapıları için yapılan büyüme mekanizması çalışmaları farklı arka elektrotlar üzerinde elde edilen CoNiFe nanoyapıları için de gerçekleştirildi. Kısım 4.2’ de Scharifker ve Hills modelinin iki boyuttaki büyüme mekanizmaları için önerdiği ifadeler verilmişti. Bu kısımda ise üç boyutta anlık çekirdeklenme ve ilerleyici çekirdeklenme mekanizması için geçerli denklemler sırası ile aşağıdaki gibi verilmiştir [122-123].

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{a}{t/t_{\max}} \left\{ 1 - \exp\left(-b\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right) \right\}^2 \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right)^2 = \frac{c}{t/t_{\max}} \left\{ 1 - \exp\left(-d\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right) \right\}^2 \quad (4.4)$$

Burada $I_{\max}$ deney süresince geçen maksimum akım değerini, $t_{\max}$ ise akımın maksimum olduğu andaki süreyi, a, b, c, d deneysel parametrelerden hesaplanan sabitleri ifade etmektedir.

Sabit potansiyelde farklı arka elektrot malzemeli AAO taban üzerinde elde edilen CoNiFe nanoyapılarının akım zaman grafiklerinin analizinden elde edilen $(I/I_{\max})^2$ -($t/t_{\max}$) grafiği Şekil 4.57’ de verilmiştir. Şekil 4.57’ den de görüldüğü üzere Au ile kaplanmış AAO ve iletken karbon diske yapıştırılmış AAO nun kullanılması ile elde edilen nano yapılar nanotüp formundaydı (Şekil 4.55). Bu modellemenin ışığında Şekil 4.58’ de büyümenin üç boyutta anlık olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Eğer bu büyüme türü için geçen zaman oldukça uzun tutulursa büyüme mekanizması üç boyutta anlık fazdan ilerleyici faza geçiş gösterecektir.

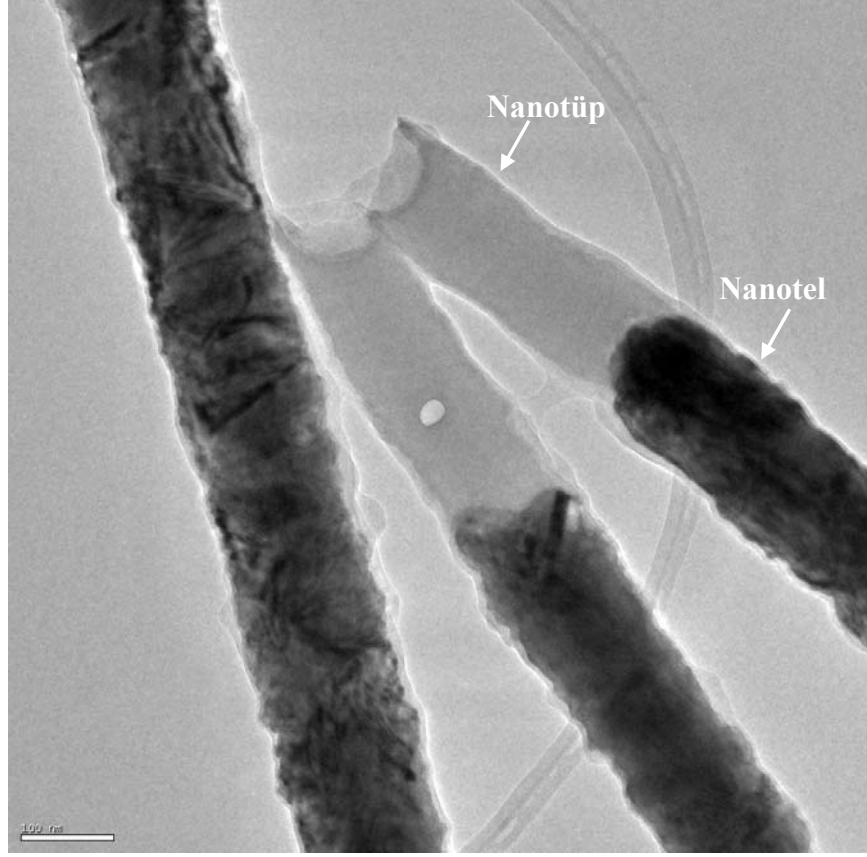


Şekil 4.57. -2 V toplanma potansiyeli altında, 180 dakika boyunca pH 2.6 çözeltisinden farklı arka elektrot malzemeli AAO üzerinde büyüyen CoNiFe nano yapılarının çekirdeklenme ve büyüme mekanizması.

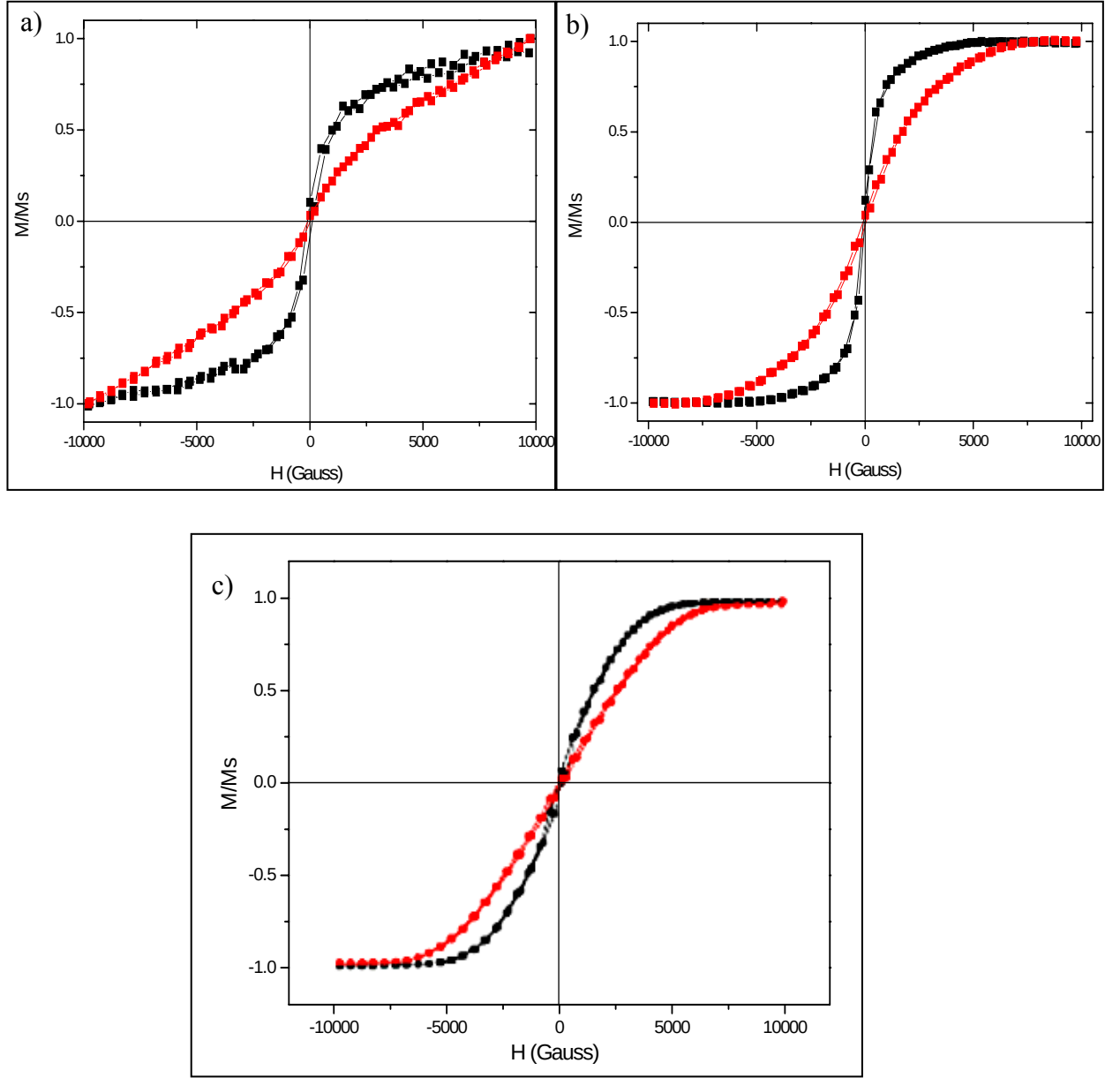
Bu yaklaşım Şekil 4.58’ de gösterilen TEM resmiyle doğrulanmıştır. Ayrıca Xiaoru Li ve arkadaşları yapmış olduğu çalışma, bulduğumuz sonuçla benzerdir [144]. İletken karbon disk ve bakır plakaya yapıştırılmış AAO ile Au kaplanmış AAO nun iletken karbon disk ve bakır plakaya yapıştırılması sonucunda elde edilen nano yapıların nanotel şeklinde oldukları Şekil 4.55’ de verilmişti. Bu nanotel yapılarının büyüme mekanizmaları ise üç boyutta ilerleyen çekirdeklenme olarak Şekil 4.57’ den belirlenmiştir.

Elde edilen numunelerin manyetik ölçümleri, oda sıcaklığında VSM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Manyetik ölçüm grafikleri, Şekil 4.59’ da görülmektedir. Sadece Au ile kaplanmış taban üzerinde elde edilen $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotüp düzenleri 10000 G’ lik manyetik alan altında doyuma ulaşmamıştır. Au ile kaplanmış gözenekli AAO yapının iletken karbon diske yapıştırılması sonucu elde edilen $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanotüp düzenleri, uygulanan alan nanotel düzlemine paralel olduğu durumda 4000 G’ lik dış alan, doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri 43 G olarak tespit edilmiştir. Uygulanan alan

tel düzlemine dik olduğu durumda yaklaşık 7500 G' lik dış alan, nanotel düzenlerinin doyuma ulaşmasını sağlamış ve koersivite değeri ise 72 G olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.58. Co₂Ni_xFe_y nanotel ve nanotüp yapısının TEM resmi.



Şekil 4.59. -2 V kaplama potansiyeli altında 180 dakika boyunca pH 2,6 çözeltisi kullanılarak a) Au ile kaplı gözenekli AAO taban, b) iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli AAO taban, c) bakır plaka ve iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli AAO taban kullanılarak elde edilmiş CoNiFe nanotel-tüp düzenlerinin manyetizasyonlarının alanla değişimi. Manyetik alan nanotellere (■) paralel ve (■) dik uygulanmıştır.

Bakır plaka ve iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli AAO yapı üzerinde elde edilen CoNiFe nanotel düzenleri, manyetizasyon alanı tel düzlemine paralel uygulandığı durumda yaklaşık olarak 5000 G' luk alan değerinde doyuma ulaşmıştır. Bu durumda koersivite değeri 83 G tur. Manyetizasyon alanı tel düzlemine dik uygulandığı durumda yaklaşık olarak 7500 G' luk alan değerinde doyuma ulaşmıştır ve koersivite değeri 109 G olarak belirlenmiştir. Bu malzemeler için kolay manyetizasyon eksenini nanotüp veya nanotel uzunluğu boyunca yönelmiştir. Yapılan manyetizasyon ölçümleri sonuçları karşılaştırıldığında, bakır plaka ve iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli AAO yapı üzerinde elde edilen CoNiFe nanotel düzenlerinin, iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli AAO yapı üzerinde elde edilen CoNiFe nanotüp düzenlerine oranla daha fazla koersiviteye sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Bu ise şekil anizotropiden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kullanılan arka elektrot malzemesinin, oluşan nanoyapı üzerinde oldukça önemli etkisi olduğu, yapılan SEM ve VSM analizlerinden belirlenmiştir. Nanotüp oluşumunun, yan reaksiyonlardan ileri gelen H_2 oluşumundan kaynaklandığı [40] bildirilmiştir. Yine tüplerin yoğunluğunun ve şeklinin elektrotların arkasında yer alan Au' nun kaplama kalınlığı ve de süresi ile ilişkili olduğu bildirilmiştir [137]. En az 100 nm' lik bir Au kaplaması yapılarak AAO nanogözenekler içinde nanoteller üretmek mümkündür [44]. Bu ise hem çok pahalı hemde uzun zaman alan bir işlemdir.

Cao ve arkadaşları [145], Co, Ni, Fe nanotel ve nanotüp oluşumu ile ilgili bir çalışma yaptıklarını bildirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada nanotüp ve nanotel oluşumuna açıklık getirmeye çalışmışlardır. Gözenekli yapı içerisinde nanotel oluşumu gözenek tabanından ve gözenek duvarından olmak üzere iki şekilde olmaktadır. Düşük akım yoğunluklarında gözenek duvarındaki oluşum hızı ile gözenek tabanındaki oluşum hızının yaklaşık olarak aynı olacağını ve bu durumda nanotel oluşacağını belirtmişlerdir. Nanotüp oluşumu ise yüksek akım yoğunluklarında gözenek duvarındaki büyüme hızının gözenek tabanındaki büyüme hızından daha hızlı olduğunu ve böylelikle nanotüp oluştuğunu ifade etmişlerdir. Fakat bu çalışma bizim çalışmamızla çelişmekte ve tam tersi bir sonuç teşkil etmektedir. Motoyama ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [40] akım-zaman eğrisinde gözlemlenen düşük akım yoğunluğu bölgesinde büyümenin gözenek duvarından ilerlediğini ve zaman ilerledikçe toplanma miktarının artışıyla kullanılan elektrodun kontak direncinin azaldığını ve toplanma süresinin

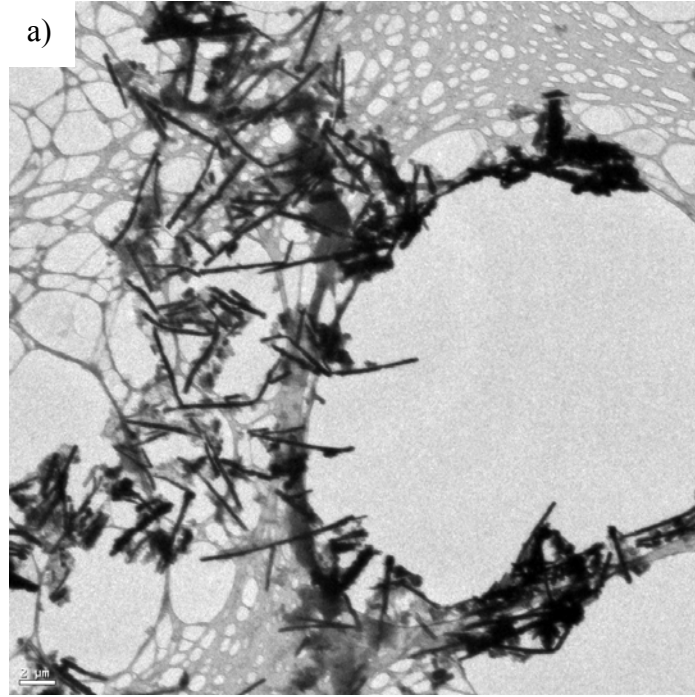
artmasıyla nanotellerin oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu çalışma bizim sonuçlarımızla uyuşum içerisindedir.

Elde ettiğimiz sonuçlar, arka elektrot malzemesinin nanoyapıların şeklini ve de özelliğini kontrol eden önemli bir parametre olduğunu göstermiştir.

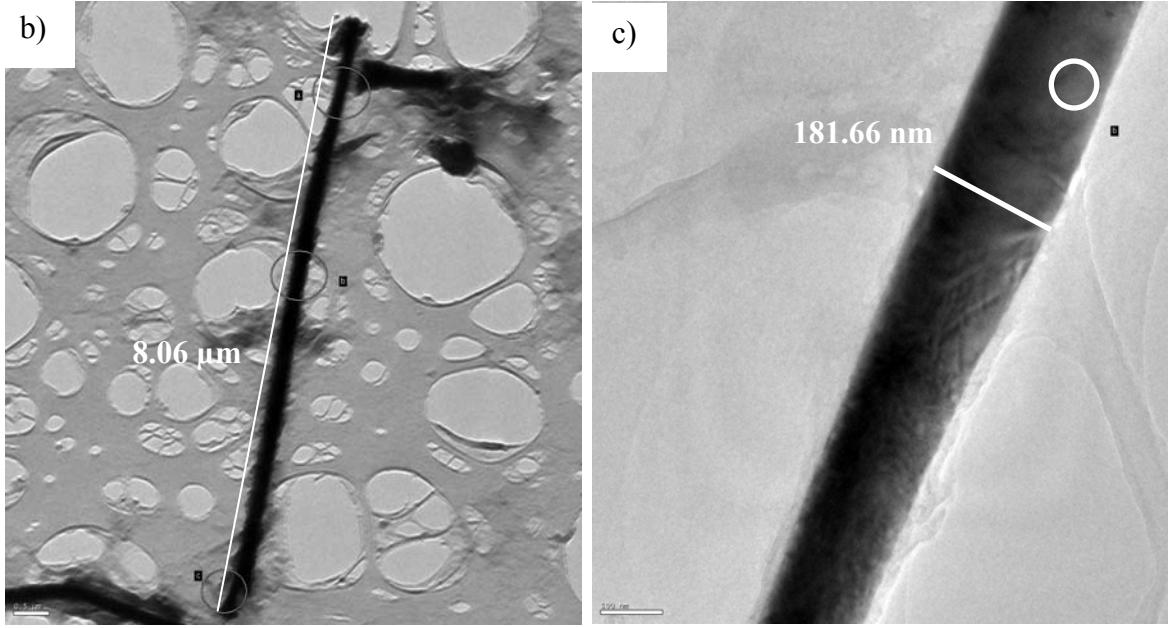
4.6. NiFe Nanoteller İçin Yapılan TEM Çalışmaları

TEM mikroskobu ile çalışma yapılırken incelenen numunenin boyutları önemlidir. Genellikle 100 nm ve daha düşük boyutlardaki numuneler için elverişli bir analiz yöntemidir. Numunelerin indekslenmesinde kullanılan seçici alan elektron kırınımı (SAED) deseni alınırken numune üzerinde 100 nm den küçük ve daha şeffaf bölgeler seçilir. Bu, elde edilecek desenin düzgün olmasını sağlamaktadır. Numune üzerindeki şeffaf olmayan kalın bölgelerde yapıyı oluşturan düzlemler çok fazla olacağından elde edilen desene bu düzlemlerden gelen katkılarda eklenecektir. Bu katkılar numunenin kristal yapısının belirlenmesinde oldukça güçlük çıkarıp çalışmalarımıza sınırlama getirmiştir. Atomik yapının analizinde TEM kullanılırken mümkün olacak tüm unsurlar (kullanılan elektron demeti çapı, incelenen bölgenin kalınlığı gibi...) hesaba katılarak yorum yapılmalıdır.

Tablo 4.5’ deki şartlarda elde edilen NiFe nanotelleri kristal yapısının belirlenmesi ve yüzey özelliklerin incelenmesi için TEM mikroskobu çalışmaları yapılmıştır. TEM çalışmalarından önce AAO taban içerisinde bulunan NiFe nanoteller için Şekil 3.15’ de gösterilen işlemler gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda NiFe nanotelleri hegzan-oksan karışımı içerisinde serbest halde elde edilmiştir.



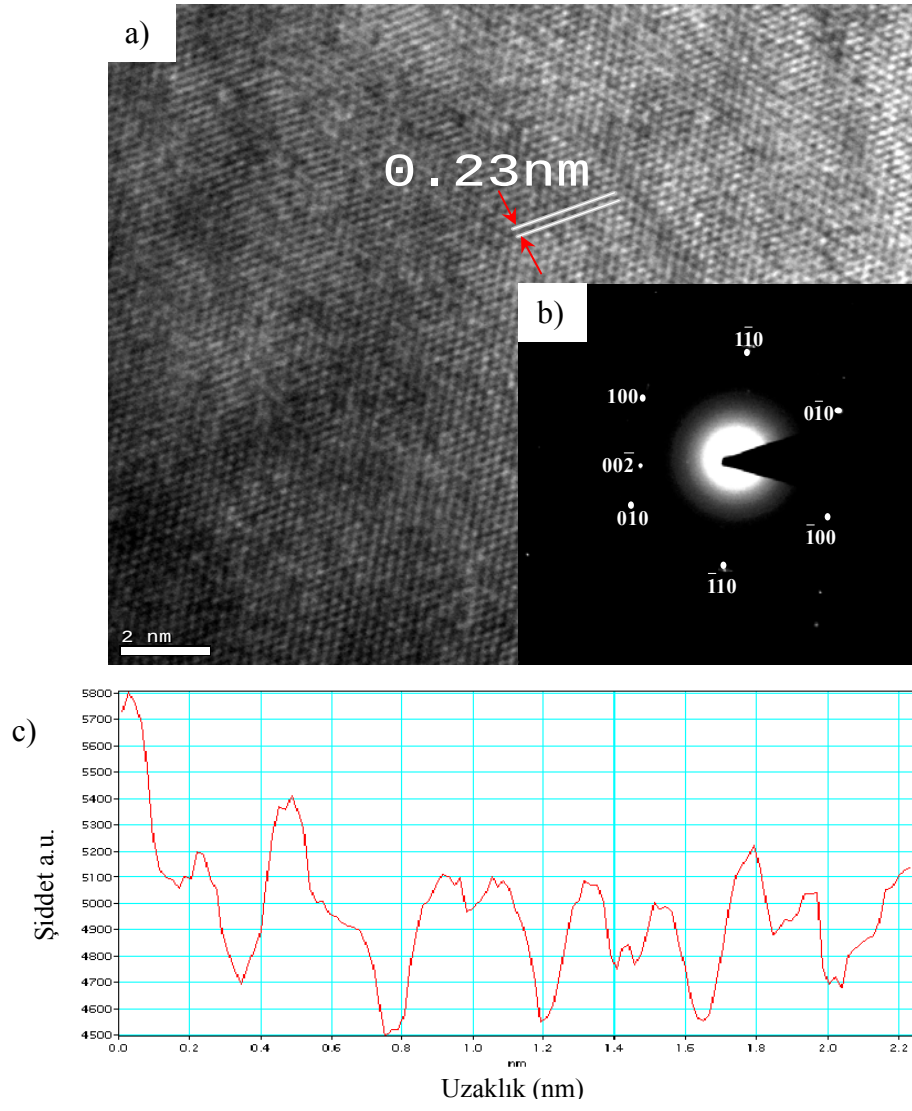
Şekil 4.60. a) NiFe nanotellerinin TEM fotoğrafı.



Şekil 4.60. a,b,c) NiFe nanotellerinin TEM fotoğrafları.

Şekil 4. 60’ da NiFe nanotellerinin TEM fotoğrafları görülmektedir. Şekil 4.60b’ de minimum odaklanılacak yaklaşık 100 nm çaplı alan gösterilmiştir. TEM fotoğraflarından NiFe nanotellerinin çaplarının yaklaşık 182 nm, boylarının ise 8-15 μm olduğu belirlenmiştir. NiFe nanotellerinin boylarının yaklaşık 50 μm olması beklenirken 8-15 μm arasında değişmesi nanotellerin bulundukları tabandan uzaklaştırılırken yapılan ultrasonik banyo ve santrifüj işlemleri sonucunda kırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.60b’ de gösterilen NiFe nanotelin SAED resmi, yüzey profili ve yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafı Şekil 4.61’ de görülmektedir.

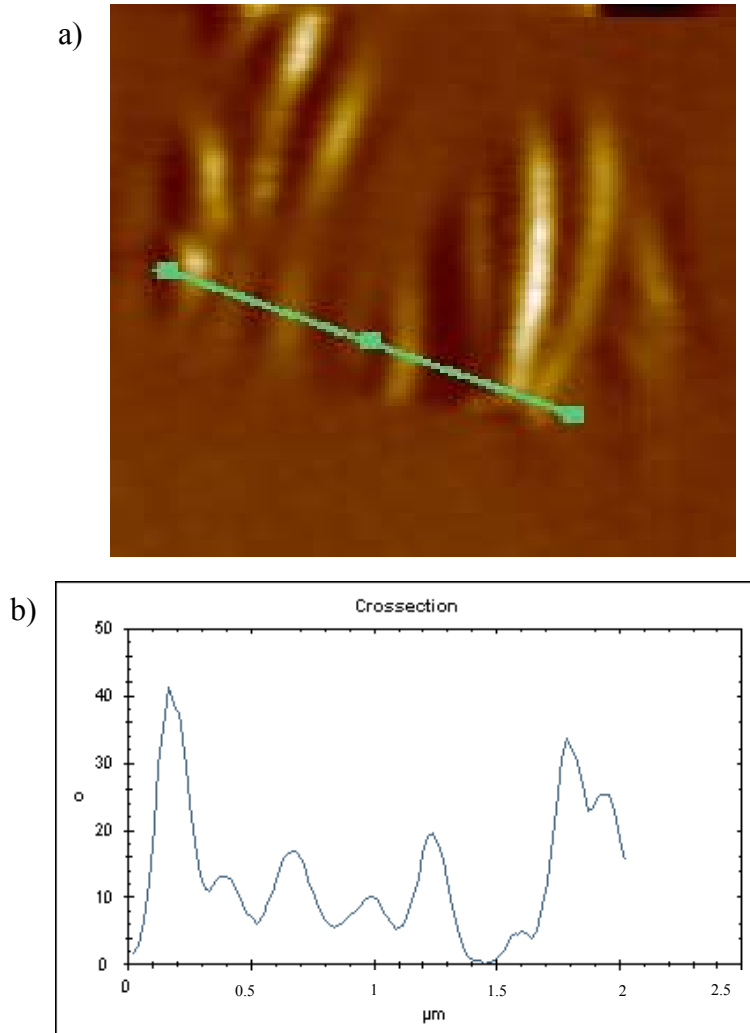
Nanotelin büyüme doğrultusu gözlenen kristalin zone eksenine dik uzanır ve Bragg yansımalarının doğrultusu nanotel boyunca olacaktır. Bu sonuçlara göre, NiFe nanotelinin büyümesinin tek kristal yapıda olduğu ve düzlemler arası uzaklığının da 0.23 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.61). Literatürde NiFe nanotelinin kristal yapısı hakkında bir bilgiye rastlanamazken Ruitao ve arkadaşları tek kristal yapıya sahip NiFe nanotelleri karbon nanotüp içerisinde ürettiklerini bildirmişleridir [146]. Bu sonuç bizim bulduğumuz sonuçlarla benzerlik içerisindedir. NiFe nanotellerin düzlemlerinin belirlenmesinde “SyngleCrystal Version 1.2.1” isimli bilgisayar programından faydalanılmıştır. NiFe nanotellerinin büyüme yönünün [001] doğrultusu boyunca gerçekleştiği belirlenmiştir.



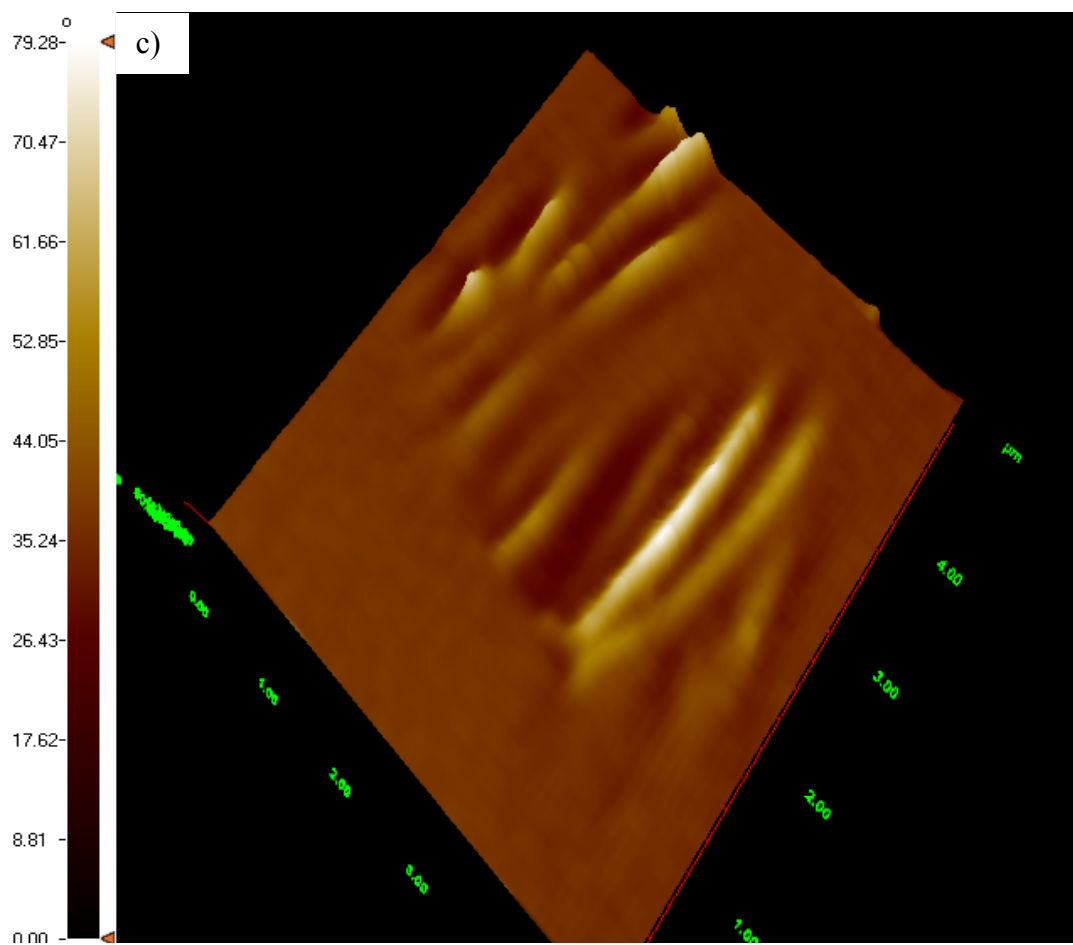
Şekil 4.61. a) Şekil 6.56 da seçilen bölgenin HRTEM fotoğrafı ve b) SAED deseni, c) HRTEM fotoğrafının yüzey profili.

4.7. CoNiFe Nanotelleri İçin Yapılan AFM Çalışmaları

CoNiFe nanotel düzenlerinin yüzey ve topografi özelliklerinin belirlenmesi amacı ile AFM çalışmaları yapılmıştır. Al_2O_3 nanogözenekler içerisinde elde edilmiş nanoteller, AFM çalışmaları yapılmadan önce bulundukları Al_2O_3 nanogözeneklerden, Kısım 3.3.4’ de anlatılan bir dizi yıkama ve santirfüjleme işleminin ardından ayırt edilerek, ethanol içinde askıda kalması sağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen nanoteller, mikro uçlu pipet yardımıyla silisyum taban üzerine damlatılmış ve AFM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.62’ de yapılan AFM çalışmaları görülmektedir. AFM ile elde edilen görüntülerde nanotellerin çaplarının yaklaşık 250 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.62. CoNiFe nanotellerinin a) AFM görüntüsü, b) Yüzey profilinden elde edilen kalınlık ölçümü, c) Üç boyutlu AFM görüntüsü



5. SONUÇ VE YORUM

Gelişen teknoloji ile yüksek yüzey alan özelliklerinden dolayı nanoyapılar teknolojinin her alanında kullanılmaya başlanmıştır. Nanotel, nanotüp, nanoçubuk gibi düşük boyutlu nano materyaller kendilerine has farklı özelliklerinin yanı sıra, manyetik, elektronik ve de optik alanlarında geniş çaplı uygulama alanlarına sahip olması açısından büyük ilgi uyandırmıştır. Düşük boyutlu nanoyapıların üretimi için, birçok yöntem geleneksel litografi ile birleştirilmiş, bazı tekniklerle (MBE ve CVD) geliştirilmiştir. Fakat litografik yöntemler yüksek yoğunluklu nanogözenek düzenlerin üretimini teknolojik ve ekonomik açıdan sınırlamaktadır. Çoğunlukla ince filmlerin üretilmesinde kullanılan elektrokimyasal kaplama tekniği son yıllarda nanoyapıların üretiminde oldukça önem kazanmıştır. Yöntemin düşük maliyetli oluşu ve diğer tekniklerdeki gibi yan donanımlara örneğin yüksek vakum ünitesi gibi sistemlere ihtiyaç duymaması bu yöntemi diğer tekniklere göre üstün kılar.

Bu tez kapsamında, ilk olarak manyetik nanotelleri üretebilmek için taban malzeme olarak kullanılan nanogözenekli alimünalar iki aşamalı anodik oksidasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. 30-200 nm boyutlu altıgen düzenlenime sahip nanogözenekler farklı anodik oksidasyon potansiyelleri ve kimyasal aşındırma süreçlerinde elde edilmiştir. Anodik oksidasyon çalışmalarında uygulanan gerilim, oksidasyon süresi ve kimyasal aşındırma süresinin alüminyum üzerinde oluşturulan gözeneklerin özelliklerini değiştirdiği gözlemlendi. Alüminyumun oksidasyonu sırasında uygulanan her 1 V' luk potansiyel gözenek çapında yaklaşık 1 nm' lik değişime sebep olmaktadır. İkinci kimyasal aşındırma süresi, kritik bir süreye kadar gözenek çapında artışa sebep olurken, bu kritik sürenin aşılması, oluşan gözeneklerin tamamen yok olmasına neden olmuştur.

Daha sonra AAO tabanlar kullanılarak NiFe, CoNiFe nanotel ve nanotüpler, elektrokimyasal toplama yöntemi ile üretildi. Toplama süresinin artırılması ile NiFe nanotellerin boyunda artış gözlenirken, çaplarının taban olarak kullanılan gözeneklerin çapları ile sınırlı kaldığı gözlemlendi. 30 dakika boyunca yapılan deneylerde elde edilen NiFe nanotel düzenlerinin boyları ortama olarak 3.5 μm iken, 230 dakika sonunda elde edilen ~185-195 nm çaplı nanotel düzenlerinin boyları ortama olarak 14-15 μm civarındadır. EDX analizleri 230 dk kaplama sonucunda yaklaşık olarak $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ atomik bileşimine sahip nanoteller üretildiğini gösterdi. Manyetizasyon eğrilerinden $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanotel düzenleri için uygulanan alan tel düzlemine paralel olduğu durumda, koersivite

değeri 71 G dik olduğunda ise 90 G olarak bulundu. Daha az toplama süreçlerinde elde edilen nanotellerde nispi nanotel uzunluğunun çapına oranı küçük olduğu için büyük dik (perpendicular) anizotropi gözlenirken, bu oran arttığında (yaklaşık olarak 50 olduğunda) manyetik nanoteller için, kolay eksenin tel boyunca yönlendiği gözlemlendi. Nanotellerin düzgün silindirler şeklinde olduğu varsayılırsa, zaman arttıkça nanotel boyu artacağından, demanyetizasyon faktör dolayısı ile de demanyetizasyon enerjisi, toplam manyetik anizotropiyi azaltacak şekilde azalacaktır. Ayrıca manyetik nanotellerin üretiminde en uygun toplama potansiyelinin -2 V, çözelti pH'ının 2.6 ve toplama süresinin de 180 dakika olmasına karar verildi.

Nanoyapıların şekil ve özelliklerinin kontrolünde kullanılan arka elektrot malzemesinin etkisinin çok büyük olduğunu gözlemlendi. Katot olarak kullanılan AAO'nun elektrot kontak direncini düşürmek için Au kaplamasının kalınlığının en az 100 nm olması gerektiği literatürde yer almaktadır [44]. Bu çok pahalı işlem yerine, AAO tabanların arka kısmına iletken karbon disk ve Cu plaka yapıştırılarak taban malzeme ile olan kontak direnci düşürüldü. SEM çalışmalarından μA düzeyinde katodik akım geçen elektrokimyasal deneylerde oluşan nanoyapıların nanotüpler, fakat mA düzeyinde akım geçenlerin ise nanoteller olduğu gözlemlendi. Farklı arka elektrot malzemeli AAO üzerinde elde edilen CoNiFe nanotel düzenlerinin çaplarının $\sim 210\text{-}250$ nm ve uzunluklarının $3\text{-}8$ μm aralığında değiştiği, yapılan SEM çalışmalarından tespit edildi. Aynı zamanda CoNiFe nanotüp düzenlerinin de iç çaplarının yaklaşık ~ 150 nm, dış çaplarının ~ 250 nm ve uzunluklarının da ortalama 8 ile 10 μm arasında değiştiği gözlemlendi. EDX analizi sonuçlarına göre, CoNiFe nanotel düzenlerinin $\text{Co}_{16.38}\text{Ni}_{56.54}\text{Fe}_{27.08}$, nanotüp düzenlerinin ise $\text{Co}_{19.76}\text{Ni}_{56.91}\text{Fe}_{23.33}$ atomik kompozisyona sahip oldukları bulundu. Au ile kaplanmış gözenekli AAO yapının iletken karbon diske yapıştırılması sonucu elde edilen CoNiFe nanotüp düzenleri, uygulanan alan nanotel düzlemine paralel olduğu durumda koersivite değeri 43 G iken, alan dik olduğu durumda ise koersivite değeri 72 G'dir. Bakır plaka ve iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli AAO yapı üzerinde elde edilen CoNiFe nanotel düzenleri, manyetizasyon alanı tel düzlemine paralel uygulandığı durumda koersivite değeri 83 G olup, alan tel düzlemine dik uygulandığı koersivite değeri 109 G olarak belirlenmiştir. Bu malzemeler için kolay manyetizasyon eksenini nanotüp veya nanotel uzunluğu boyunca yönelmiştir. Yapılan manyetizasyon ölçümleri sonuçları karşılaştırıldığında, bakır plaka ve iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli AAO yapı üzerinde elde edilen CoNiFe nanotel düzenlerinin, iletken karbon diske yapıştırılmış Au ile kaplanmış gözenekli

AAO yapı üzerinde elde edilen CoNiFe nanotüp düzenlerine oranla daha fazla koersiviteye sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Bu ise, şekil anizotropiden kaynaklanmaktadır.

AAO üzerinde oluşturulan nanoyapıların, farklı elektrokimyasal banyo parametreleri ve farklı arka elektrot malzemeleri için elektrokimyasal çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasının analizi, Scharifker-Hills modeli ile karşılaştırılarak yapıldı. -1 ve -2 V' luk sabit potansiyeller için üretilen NiFe nanoyapılarda çekirdeklenmenin iki boyutta ilerleyici çekirdeklenme, -5 V sabit potansiyeli için ise çekirdeklenmenin iki boyutta anlık çekirdeklenme mekanizmasına sahip olduğu belirlendi. Yine Au ile kaplanmış iletken karbon diske ve bakır plakaya yapıştırılmış AAO için, $\text{Co}_z\text{Ni}_x\text{Fe}_y$ nanoyapılarda çekirdeklenmenin üç boyutta ilerleyici, sadece iletken karbon diske yapıştırılmış ve Au kaplanmış AAO için çekirdeklenmenin üç boyutta anlık çekirdeklenme olduğu bulundu. Taramalı elektron mikroskobu ölçümlerinden üç boyutta ilerleyici çekirdeklenme mekanizması gösteren malzemelerin nanotel formunda, iki boyutta ilerleyici ve anlık çekirdeklenme mekanizması gösteren malzemelerin nanotüp formunda olduğu belirlendi. HRTEM incelemelerinde bazı numunelerin hem nanotel hemde nanotüp yapısını birlikte barındırdığı gözlemlendi. Burada üç boyutlu anlık olarak başlayan çekirdeklenme mekanizmasının süre ilerledikçe üç boyutlu ilerleyici çekirdeklenmeyle yarıştığı söylenebilir. SAED desenleri, Ni_xFe_y nanotellerin [001] doğrultusu boyunca yönlendiğini, yapısının tek kristal olduğunu ve düzlemler arası uzaklığının 0,23 nm olduğunu göstermiştir.

Yine sabit potansiyelde elde edilen nanotellere uygulanan ısı işlemler sonucunda, nanotellerin kırıldığı, kompozisyonlarının değiştiği ve de manyetik özelliklerinin kaybolduğu görülmüştür.

Bu tez kapsamında elde edilen deneyim ve bilgi birikimi kullanılarak aşağıdaki nanoteknolojik malzemelerin üretimine kısmen başlanmış ve projelendirilmiştir. NiFe/Cu CoNiFe/Cu çok katmanlı nanotellerin elektrokimyasal olarak toplanma şartları ve manyetik özellikleri ile ilgili çalışmalarımız halen devam etmektedir.

Pb içermemesinden dolayı çoğunlukla tercih edilen lehim malzemesi SnAgCu metalik alaşımının, nanotel formunda elektrokimyasal toplanma şartları belirlenmiştir [147]. Elde ettiğimiz manyetik NiFe/ CoNiFe nanotellerin her iki tarafında SnAgCu oluşturulması çalışmaları ise devam etmektedir. İleriki çalışmalarımızda nanoboyutta elektriksel kontaklarının oluşturulması ile tek bir nanotelin elektriksel ve de manyetik

özelliklerinin incelenmesi ve bu nanoteller kullanılarak nanoelektronik devrelerin oluşturulması amaçlanmaktadır.

Bilindiği üzere, kapasitörler bugünkü elektronik sanayi inde temel olan devre elemanlarıdır. Günümüz teknolojisinde çok önemli kullanım alanlarına sahip olacak metal oksit nanotel/nanotüplerin oluşturularak süperkapasitörler olarak geliştirilmesi yine projelerimiz arasında yer almaktadır.

6. KAYNAKLAR

- [1] <http://www.starpharma.com/info-centre.asp>
- [2] R. Zsigmondy, "Colloids and the Ultramicroscope", J.Wiley and Sons, NY, 1914.
- [3] N. Taniguchi, "On the Basic Concept of Nano-Technology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.
- [4] J.T. Devreese, Importance of Nanosensors: Feynman's Vision and the Birth of Nanotechnology, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 952, (2007) 78-88.
- [5] M. F. Ashby, P. J. Ferreira and D. L. Schodek, Nanomaterials, Nanotechnologies and Design, Elsevier Inc., 2009.
- [6] S.K. Sahoo, W. Ma, V. Labhasetwar, *Efficacy of transferrin-conjugated paclitaxel-loaded nanoparticles in a murine model of prostate cancer*, **Int J Cancer**;112,(2004)335–340.
- [7] I. Levy and O. Shoseyov, NanoBioTechnology: BioInspired Devices and Materials of the Future, Humona Pres., Totowa New Jersey, 2008.
- [8] K.K. Jain, A Handbook of Nanomedicine, Totowa, NJ: Humana Pres-Springer, 2007.
- [9] C. S. Maia, W. Mehnert, M. Schaller, H. Korting, A. Gysler, A. Haberland, M. Schäfer-Korting, *Drug targeting by solid lipid nanoparticles for dermal use*, **Journal of Drug Targeting**, 10 (2002) 489–495.
- [10] M.S. Khil, D.I. Cha, H.Y. Kim, I.S. Kim and N. Bhattarai, *Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing*, **J. Biomed. Mater. Res. Part B:Appl. Biomater.**, 67B (2003) 675-679.
- [11] K.K. Jain, *Nanotechnology-based Drug Delivery for Cancer*, **TCRT**, 4 (2005) 407–416.
- [12] Clare Ulrich, *Three at the Top: The College's Alumni Become Leaders in Their Fields, Using the Skills and Knowledge They Attained at Cornell as a Foundation*, **Human Ecology**, Vol. 34, No. 2, Cornell University, November 2006.
- [13] Haeshin Lee, Bruce P. Lee, and Phillip B. Messersmith, *A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos*, **Nature**, 448 (2007) 338–341.
- [14] P. Brown and K. Stevens (eds), Nanofibers and nanotechnology in textiles, Woodhead Publishing, 2007.
- [15] K.K. Jain, Nanobiotechnology in Molecular Diagnostics. Norwich, UK: Horizon Scientific Press, 2007:1–608.
- [16] K.K. Jain, Biomarkers: Technologies, Markets and Companies. Basel: Jain PharmaBiotech Publications, 2007:1–622.
- [17] A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, Wei-Qiang Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings, A. Zettl, *Rotational actuators based on carbon nanotubes*, **Nature**, 424 (2003) 408-410.
- [18] L. Monthieux ve V. L. Kuznetsov, *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*, **Carbon**, 44 (2006) 1621-1623.
- [19] C. R. Martin, et al., *Template synthesis of metal microtubules*, **J. Am. Chem. Soc.** 113 (1991) 3174-3175.
- [20] F. J. Himpsel, et al., *Nanowires on Stepped Metal Surfaces*, **Surface Review and Letters**, 4 (1997) 371-380.
- [21] F. J. Himpsel, et al., *Novel Methods Of Nanoscale Wire Formation - Nanowires by Step Decoration*, **J. Mrs Bulletin**, 24(8) (1999) 20-24.

- [22] H.R. Khan, K. Petrikowski, *Anisotropic structural and magnetic properties of arrays of Fe₂₆Ni₇₄ nanowires electrodeposited in the pores of anodic alumina*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 215-216 (2000) 526-528.
- [23] I.Z. Rahman, K.M. Razeeb, Md. Kamruzzaman, M. Serantoni, *Characterisation of electrodeposited nickel nanowires using NCA template*, **Journal of Materials Processing Technology**, 153–154 (2004) 811-815.
- [24] I.Z. Rahman, K.M. Razeeb, M.A. Rahman, Md. Kamruzzaman, *Fabrication and characterization of nickel nanowires deposited on metal substrate*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 262 (2003) 166-169.
- [25] Sheng Han, Hong-Ying Chen, Chiu-Chieh Chen, Ta-Nien Yuan, Han C. Shih, *Characterization of Ni nanowires after annealing*, **Materials Letters**, 61 (2007) 1105-1108.
- [26] Ji Ung Cho, et al., *Control of magnetic anisotropy of Co nanowires*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 303 (2006) e281–e285.
- [27] S.W. Lin, S.C. Chang, R.S. Liu, S.F. Hu, N.T. Jan, *Fabrication and magnetic properties of nickel nanowires*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 282 (2004) 28-31.
- [28] Xue Wei Wang, Guang Tao Fei, Bing Wu, Li Chen, Zhao Qin Chu, *Structural stability of Co nanowire arrays embedded in the PAAM*, **Physics Letters A**, 359 (2006) 220-222.
- [29] A. Ramazani, M. Almasi Kashi, M. Alikhani, S. Erfanifam, *Fabrication of high aspect ratio Co nanowires with controlled magnetization direction using ac and pulse electrodeposition*, **Materials Chemistry and Physics**, 112 (2008) 285-289.
- [30] Yujie Xiong, Yi Xie, Zhengquan Li, Rong Zhang, Jun Yang and Changzheng Wu, *Complexing-reagent assisted synthesis of α -Fe and γ -Fe₂O₃ nanowires under mild conditions*, **New J. Chem.**, 27 (2003) 588-590.
- [31] Wei Wang, Nan Li, Xiaotian Li, Wangchang Geng, Shilun Qiu, *Synthesis of metallic nanotube arrays in porous anodic aluminum oxide template through electroless deposition*, **Materials Research Bulletin**, 41(8) (2006) 1417-1423.
- [32] Z.F. Zhou, Y.C. Zhou, Y. Pan, X.G. Wang, *Growth of the nickel nanorod arrays fabricated using electrochemical deposition on anodized Al templates*, **Materials Letters**, 62 (2008) 3419-3421.
- [33] Shouhong Xue, Chuanbao Cao, Hesun Zhu, *Electrochemically and template-synthesized nickel nanorod arrays and nanotubes*, **J. Mater. Sci.**, 41 (2006) 5598-5601.
- [34] Quan Cai, Junxi Zhang, Xing Chen, Zhongjun Chen, Wei Wang, Guang Mo, Zhonghua Wu, Lide Zhang and Wei Pan, *Structural study on Ni nanowires in an anodic alumina membrane by using in situ heating extended x-ray absorption fine structure and x-ray diffraction techniques*, **J. Phys.: Condens. Matter.**, 20 (2008) 115205-115212.
- [35] James F. Rohan, Declan P. Casey, Bernadette M. Ahern, Fernando M.F. Rhen, Saibal Roy, David Fleming, Simon E. Lawrence, *Coaxial metal and magnetic alloy nanotubes in polycarbonate templates by electroless deposition*, **Electrochemistry Communications**, 10 (2008) 1419-1422.
- [36] V. Sudha Rani, S.S. Yoon, B. Parvatheeswara Rao, CheolGi Kim, *Template synthesis of NiFe nanowires using diblock copolymers*, **Materials Chemistry and Physics**, 112 (2008) 1133–1136
- [37] H.N. Hu, H.Y. Chen, J.L. Chen, G.H. Wu, *Magnetic properties of (1 1 0)- and (2 0 0)-oriented Fe-nanowire arrays*, **Physica B**, 368 (2005) 100-104.

- [38] Jinxia Xu, Yi Xu, *Fabrication and magnetic property of binary Co Ni nanowire array by alternating current electrodeposition*, **Applied Surface Science**, 253 (2007) 7203-7206.
- [39] D.C. Leitaó, C.T. Sousa, J. Ventura, J.S. Amaral, F. Carpinteiro, K.R. Pirola, M. Vazquez, J.B. Sousa, J.P. Araujo, *Characterization of electrodeposited Ni and Ni₈₀Fe₂₀ nanowires*, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354 (2008) 5241.
- [40] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata, *Initial stages of electrodeposition of metal nanowires in nanoporous templates*, **Electrochimica Acta**, 53 (2007) 205–212.
- [41] Y. Konishi, M. Motoyama, H. Matsushima, Y. Fukunaka, R. Ishii, Y. Ito, *Electrodeposition of Cu nanowire arrays with a template*, **J. Electroanal. Chem.** 559 (2003) 149-153.
- [42] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata, S. Kikuchi, *Electrochemical processing of Cu and Ni nanowire arrays*, **J. Electroanal. Chem.** 584 (2005) 84-91.
- [43] Carlos M Hangarter, Youngwoo Rheem, Bongyoung Yoo, Eui-Hyeok Yang and Nosang V Myung, *Hierarchical magnetic assembly of nanowires*, **Nanotechnology** **18** (2007) 205305-205312.
- [44] A. Müller, A.K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials*, volume2, WILEY-VCH, 2004.
- [45] O. Jessensky, F. Muller, U. Gosele, *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*, **Appl. Phys. Lett.**, 72-10 (1998) 1173-1175.
- [46] F.E. Atalay, H. Kaya, S. Atalay and S. Tari, *Influences of deposition time and pH on magnetic NiFe nanowires fabrication*, **J. Alloys and Compounds**, 469 (2009) 458-463.
- [47] M. Park, C. Harrison, et al., *Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of ~10¹¹ Holes in 1 Square Centimeter*, **Science**, 276 (1997) 1401-1404.
- [48] T. Thurn-Albrecht, et al., *Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates*, **Science**, 2000, 290, 2126-2129.
- [49] F. E. Atalay, V. Yagmur, S. Atalay, H. Kaya, S Tari, D. Avsar, *The synthesis of ferromagnetic La_{0.75}Ca_{0.25}MnO₃ nanowires by a sol-gel method*, **J. of Optoelectronics and Advanced Materials** 12, 2 (2010) 392 – 396.
- [50] V. Yağmur, “Sol-Gel Yöntemi ile LaCaMnO Nanotellerin Üretimi” M.Sc. Thesis, Inonu University Turkey, 2008.
- [51] M.D. Eigler, E.K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope*, **Nature**, 344 (1990) 524-526.
- [52] <http://www.ntmdt.ru/SPM-Techniques/Principles/>
- [53] Sergey Rozhok, Richard Piner, and Chad A. Mirkin, *Dip-Pen Nanolithography: What Controls Ink Transport?*, **J. Phys. Chem. B**, 107 (2003) 751-757.
- [54] <https://www.llnl.gov/str/December01/Orme.html>
- [55] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Imprint of sub - 25 nm vias and trenches in polymers*, **Applied Physics Letters** 67 (1995) 3114-3116.
- [56] http://www.iwe.rwth-aachen.de/emrl/r_m_1.html#Artikel_4
- [57] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. J. Guo, and L. Zhuang, *Sub-10 nm imprint lithography and applications*, **Journal of Vacuum Science & Technology B** 15 (1997) 2897-2904.
- [58] Christy L. Haynes and Richard P. Van Duyne, *Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics*, **J. Phys. Chem. B**, 105 (2001) 5599-5611.

- [59] J. C. Hulteen, R. P. Van Duyne, *Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*, **J. Vac. Sci. Technol. A**, 13, (1995)1553-1558.
- [60] J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, R. P. Van Duyne, *Nanosphere Lithography: Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays*, **J. Phys. Chem. B**, 103 (1999) 3854-3863.
- [61] J. Rybczynski, D. Banerjee, A. Kosiorek, M. Giersig, Z. F. Ren, *Formation of Super Arrays of Periodic Nanoparticles and Aligned ZnO Nanorods – Simulation and Experiments*, **Nano Lett.** 4(10) (2004) 2037-2040.
- [62] Hong Jin Fan, Bodo Fuhrmann, et al., *Well-ordered ZnO nanowire arrays on GaN substrate fabricated via nanosphere lithography*, **Journal of Crystal Growth** 287 (2006) 34–38.
- [63] Xudong Wang, Christopher J. Summers, Zhong Lin Wang, *Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays*, **Nano Lett.**, 4(3) (2004) 423-426.
- [64] P. Rai-Choudhury, *Handbook of Microlithography, Micromachining Microfabrication*, volume 1, SPIE Pres, 1997.
- [65] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Lunois, *Electron beam lithography: resolution limits and applications*, **Appl. Sur- Sci.**, 164 (2000) 111-117.
- [66] S. Yesin, D.G. Hasko, and H. Ahmed, *Fabrication of <5 nm width lines in poly(methylmethacrylate) resist using a water: isopropyl alcohol developer and ultrasonically-assisted development*, **Appl. Phys. Lett.**, 78 (2001) 2760-2762.
- [67] D.L. Spears and H.I. Smith, *X-ray Lithography: A New High Resolution Replication Process*, **Solid State Technol.** 15, No. 7, (1972) 21-26.
- [68] L.F. Thompson and M.J. Bowden, in *Introduction to Microlithography*, eds., The American Chemical Society, Washington, DC, 1983.
- [69] Funda Ersoy Atalay, " *İnce YBa₂Cu₃O_{7-x} üstüniletken filimlerin elektrokimyasal olarak SrTiO₃ taban üzerinde eldesi* ", M.Sc. Thesis, Inonu University Turkey, 1994.
- [70] Harun Kaya, " *CoNiFe ince film alaşımlarının elektrokimyasal olarak elde edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi* " M.Sc. Thesis, Inonu University Turkey, 2005.
- [71] D.J. Zurawski, P.J. Kulesza, A. Wieckowski, *Towards the Electrochemical Synthesis of High Temperature Superconductors*, **J.Electrochem.Soc.**135 (1988) 1607-1608.
- [72] N. Casañ-Pastor, P. Gómez-Romero, A. Fuertes and M. Brossa, *YBa₂Cu₃O_{7-δ} wires by electrodeposition of metallic elements and by electrophoresis*, **Solid State Ionics**,66 (1993) 241-246.
- [73] S.H Pawar, M.H. Pendse, *Electrodeposition of Dy-Ba-Cu alloyed films from aqueous bath*, **Mat. Res. Bull.**, 26 (1991) 641-648.
- [74] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, "Electrochemical methods, Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York(2000).
- [75] Schlesinger M. ve Paunovic M. "Modern Electroplating", John Wiley & Son Canada(2000).
- [76] Yogesh B. Gianchandani, Osamu Tabata, Hans Zappe, *Comprehensive Microsystems*, Elsevier B.V., 2008
- [77] Peter T. Kissinger, William R. Heineman, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Marcel Dekker, New York (1984).

- [78] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, "Instrumental Methods in Electrochemistry", John Wiley & Sons, New York and Chichester (1985).
- [79] W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, U. Gosele, *A Template-Based Electrochemical Method for the Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes*, **Angew. Chem. Int. Edn.** 44 (2005) 6050–6054.
- [80] S. B. Lee, et al. *Antibody-Based Bio-Nanotube Membranes for Enantiomeric Drug Separations*, **Science**, 296 (2002) 2198–2200.
- [81] Sungho Park, Jung-Hyuk Lim, Sung-Wook Chung and Chad A. Mirkin, *Self-Assembly of Mesoscopic Metal-Polymer Amphiphiles*, **Science**, 303 (2004) 348–351.
- [82] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, Nanowire p–n Heterojunction Diodes Made by Templated Assembly of Multilayer Carbon-Nanotube/ Polymer/ Semiconductor-Particle Shells around Metal Nanowires, **Adv. Mater.** 17, (2005) 187–192.
- [83] L. Zhi, J. Wu, J. Li, U. Kolb, K. Müllen, Carbonization of Dislike Molecules in Porous Alumina Membranes: Toward Carbon Nanotubes with Controlled Graphene-Layer Orientation, **Angew. Chem. Int. Edn** 44, 2120–2123 (2005).
- [84] I. Mikulskas, S. Juodkazis, R. Tomašiūnas, J. G. Dumas, *Aluminum Oxide Photonic Crystals Grown by a New Hybrid Method*, **Adv. Mater.** 13, (2001) 1574–1577.
- [85] Sarah J. Hurst, Emma Kathryn Payne, Lidong Qin, and Chad A. Mirkin, *Multisegmented One-Dimensional Nanorods Prepared by Hard-Template Synthetic Methods*, **Angew. Chem. Int. Edn** 45, 2672–2692 (2006).
- [86] T. P. Hoar and N. F. Mott, *A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium*, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 9 (1959) 97–99.
- [87] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, *Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium*, **Journal of Physics D - Applied Physics**, 25 (1992) 1258–1263.
- [88] G. Paternarakis, P. Lenas, C. H. Karavassilis, and G. Papayiannis, *Kinetics of growth of porous anodic Al₂O₃ films on Al metal*, **Electrochimica Acta**, 38 (1991) 709–725..
- [89] G. Paternarakis and N. Papandreadis, *Study on the kinetics of growth of porous anodic Al₂O₃ films on Al metal*, **Electrochimica Acta**, 38 (1993) 2351–2361.
- [90] G. Paternarakis and D. Tzouvelekis, *Development of a strict kinetic model for the growth of porous anodic Al₂O₃ films on Aluminium*, **Electrochimica Acta**, 39 (1994) 2419–2429.
- [91] G. Paternarakis and H. S. Karayannis, *The mechanism of growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium at high film thicknesses*, **Electrochimica Acta**, 40 (1995) 2647–2656.
- [92] G. Paternarakis, *Transformation of the overall strict kinetic model governing the growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium to a form applicable to the non-stirred bath film growth*, **Electrochimica Acta**, 41 (1996) 2601–2611.
- [93] J. Randon, P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, and R. Paterson, *Computer-Simulation of Inorganic Membrane Morphology .3. Anodic Alumina Films and Membranes*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 169 (1995) 335–341.
- [94] S. K. Thamida and H. C. Chang, *Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization*, **Chaos**, 12 (2002) 240–251.
- [95] J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Coudling, *Anodic oxide films on aluminum*, **Chemical Review**, 69 (1969) 365–405.

- [96] A. J. Bard, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, vol. 6. New York and Basel: Marcel Dekker, 1973.
- [97] Jinsub Choi, "Fabrication of Monodomain Porous Alumina Using Nanoimprint Lithography and Its Applications" Ph. D. Thesis, der Martin-Luther-Universitat Halle-Wittenberg, Germany, 2005.
- [98] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum*, **J. Electrochem. Soc.** 100 (1953) 411–419.
- [99] Hunter, M. S. & Fowle, P. Factors *Affecting the Formation of Anodic Oxide Coatings*, **J. Electrochem. Soc.** 101 (1954) 514-519.
- [100] G. E. Thompson & G. C. Wood, *Porous anodic film formation on aluminium*, **Nature**, 290 (1981) 230–232.
- [101] M. M. Lohrengel, Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime, **Mater. Sci. Eng. R** 11 (1993) 243–294.
- [102] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, J. S. Goode, *Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium*, **Nature** 272 (1978) 433–435.
- [103] G.C. Wood and J.P. O'Sullivan, *The anodizing of aluminium in sulphate solutions*, **Electrochim. Acta** 15 (1970) 1865–1876.
- [104] James A. Plambeck, *Electroanalytical chemistry basic principles and applications*, J. Wiley and Sons, NY, 1982.
- [105] Douglas A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Ed., Brooks/Cole, 1997.
- [106] <http://www.jenway.com/product.asp>
- [107] <http://iys.inonu.edu.tr/index.php?web=ibtam&mw=2755&dil=tr>
- [108] <http://www.nano.org.tr/tem.html>
- [109] <http://www.lakeshore.com/sys/vsm/vsmm.html>
- [110] B. Bhushan (ed.), *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [111] Maria Eugenia Toimil Molares, et al., *Single-Crystalline Copper Nanowires Produced by Electrochemical Deposition in Polymeric Ion Track Membranes*, **Adv. Mater.**, 13 (2001) 62-65.
- [112] D. Gangasingh and J.B. Talbot, *Anomalous Electrodeposition of Nickel-Iron*, **J. Electrochem. Soc.** 138 (1991) 3605-3611.
- [113] J.M. Quemper, S. Nicolas, J.P. Gilles, J.P. Grandchamp, A. Bosseboeuf, T. Bourouina and E. Dufour-Gergam, *Permalloy electroplating through photoresist molds*, **Sens. Actuators** 74 (1999) 1-4.
- [114] A.G. Muñoz, D.R. Salinas and J.B. Bessone, *First stages of Ni deposition onto vitreous carbon from sulfate solutions*, **Thin Film Solids** 429 (2003) 119–128.
- [115] N. Zech, E.J. Podlaha and D. Landolt, *Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: II. Mathematical Model*, **J. Electrochem. Soc.** 146 (1999) 2892-2900.
- [116] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys* **vol. I**, Academic Press (1962) pp. 77.
- [117] M.J. Nicol and H.I. Philip, *Underpotential deposition and its relation to the anomalous deposition of metals in alloys*, **J. Electroanal. Chem.** 70 (1976) 233-237.
- [118] H. Dahms and I.M. Croll, *The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys*, **J. Electrochem. Soc.** 112 (1965) 771-775.
- [119] H. Fukushima, T. Akiyama, M. Yano, T. Ishikawa and R. Kammel, *Electrodeposition Behavior of Zn-Iron-group Metal Alloys from Sulfate and Chloride Baths*, **ISIJ Int.** 33 (1993) 1009-1015.

- [120] T. Akiyama and H. Fukushima, *Recent Study on the Mechanism of the Electrodeposition of Iron-group Metal Alloys*, **ISIJ Int.** 32 (1992) 787-798.
- [121] H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel and M. Karimkhani, *Electrodeposition behavior of binary zinc alloy with iron-group metals from sulfate baths*, **Metallurgy** 44 (1990) 754-759.
- [122] Benjamin Scharifker, Graham Hills, *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation*, **Electrochimica Acta**, 28 (1983) 879-889.
- [123] LI Jing-feng, ZHANG Zhao, et al., *Electrodeposition behavior of nanocrystalline CoNiFe soft magnetic thin film*, **Trans. Nonferrous Met. SOC. China** 16 (2006) 659-665.
- [124] Zhimin Zhou, Yong Zhou, Ying Cao, [*The investigation of giant magnetoimpedance effect in meander NiFe/Cu/NiFe film*](#), **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 320, (2008) e967-e970
- [125] F.E. Atalay, H. Kaya, S. Atalay, *Giant magnetoimpedance effect in electroplated CoNiFe/Cu wires with varying Ni, Fe and Co content*, **Journal of Alloys and Compounds**, 420(2006) 9-14.
- [126] S. Atalay, F.E. Atalay, H. Kaya, *Field-dependent young's modulus and magnetoimpedance in electrodeposited NiFe and NiFeCo microtubes*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 316 (2007) e805-e808.
- [127] Manh-Huong Phan, Hua-Xin Peng, *Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications*, **Progress in Materials Science**, 53 (2008) 323-420.
- [128] D.C. Leita et al. *Delocalized versus localized magnetization reversal in template-grown Ni and $Ni_{80}Fe_{20}$ nanowires*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 322 (2010) 1319–1322.
- [129] D. Navas et al., *Magnetic behavior of $Ni_xFe_{(100-x)}$ ($65 \leq x \leq 100$) nanowire arrays*, **J. Magn. Magn. Mater**, 290 (2005) 191–194.
- [130] Sarjoosing Goolaup, *Coercivity Variation in $Ni_{80}Fe_{20}$ Ferromagnetic Nanowires*, **IEEE T. Nanotechnol.**, 4 (2005) 523-526.
- [131] F.E. Atalay, H. Kaya, S. Atalay, *Effect of pH on the magnetoimpedance properties of electrodeposited CoNiFe microtubes*, **Physica B** 371 (2006) 327-331.
- [132] F.E. Atalay, S. Atalay, *Giant magnetoimpedance effect in NiFe/Cu plated wire with various plating thicknesses*, **J. Alloys Compd.** 392 (2005) 322-328.
- [133] H.R. Khan and K. Petrikowski, *Magnetic and structural properties of the electrochemically deposited arrays of Co and CoFe nanowires*, **J. Magnetism and Magnetic Materials**, 249 (2002) 458-461.
- [134] H.R. Khan and K. Petrikowski, *Synthesis and properties of the arrays of magnetic nanowires of Co and CoFe*, **Materials Science and Engineering C**, 19 (2002) 345-348.
- [135] F.E. Atalay, H. Kaya, V. Yagmur, S. Tari, S. Atalay, D. Avsar, *The effect of back electrode on the formation of electrodeposited CoNiFe magnetic nanotubes and nanowires*, **Applied Surface Science** 256 (2010) 2414–2418.
- [136] Y. Fukunaka, M. Motoyama, Y. Konishi, R. Ishii, *Producing Shape-Controlled Metal Nanowires and Nanotubes by an Electrochemical Method*, **Electrochem. Solid-State Lett.** 9 (2006) C62-C64.
- [137] D.M. Davis, E.J. Podlaha, *CoNiCu and Cu Nanotube Electrodeposition*, **Electrochem. Solid-State Lett.** 8 (2005) D1-D4.

- [138] H. Cao, L. Wang, Y. Qiu, Q. Wu, G. Wang, L. Zhang, X. Liu, *Generation and Growth Mechanism of Metal (Fe, Co, Ni) Nanotube Arrays*, **ChemPhysChem** 7 (2006) 1500-1504.
- [139] Yun Guo, Dong-Huan Qin, Jin-Bo Ding, Hu-Lin Li, *Annealing and morphology effects on the $Fe_{0.39}Co_{0.61}$ nanowire arrays*, **Applied Surface Science** 218 (2003) 107–113.
- [140] M.Demand, A.Encinas-Oropesa, S.Kenane, U.Ebels, I.Huynen, L.Piriaux, *Ferromagnetic resonance studies of nickel and permalloy nanowire arrays*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 249 (2002) 228–233.
- [141] M. Darques et al., *Ferromagnetic nanowire-loaded membranes for microwave electronics*, **J. Magn. Magn. Mater** 321 (2009) 2055–2065.
- [142] H. Chiriac, et al., *Preparation and magnetic properties of electrodeposited magnetic nanowires*, **Sensors and Actuators A** 106 (2003) 348–351.
- [143] Horia Chiriac, et al., *Preparation and magnetic properties of amorphous NiP and CoP nanowire arrays*, **J. Magn. Magn. Mater.**, 272–276 (2004) 1678–1680.
- [144] Xiaoru Li, Yiqian Wang, Guojun Song, et al., *Synthesis and Growth Mechanism of Ni Nanotubes and Nanowires*, **Nanoscale Res Lett.**, 4 (2009) 1015–1020.
- [145] Huaqiang Cao, Liduo Wang, Yong Qiu, Qingzhi Wu, Guozhi Wang, Lei Zhang, and Xiangwen Liu, *Generation and Growth Mechanism of Metal (Fe, Co, Ni) Nanotube Arrays*, **ChemPhysChem.**, 7 (2006) 1500-1504.
- [146] Ruitao Lv, et al., *Single-Crystalline Permalloy Nanowires in Carbon Nanotubes: Enhanced Encapsulation and Magnetization*, **J. Phys. Chem. C**, 111 (2007) 11475-11479.
- [147] F. Atalay, D. Avsar, **H. Kaya**, V. Yagmur, S. Atalay, T. Seçkin, *Nanowires of Lead-Free Solder Alloy SnCuAg*, **Journal of Nanomaterials**, Volume 2011 (2011), Article ID 919853, 6 pages

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Harun KAYA

Doğum Tarihi: 01 Mayıs 1979

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Fizik	İnönü Üniversitesi	2003
Y. Lisans	Fizik	İnönü Üniversitesi	2005
Doktora	Fizik	İnönü Üniversitesi	2011

Yüksek Lisans Tez Başlığı ve Tez Danışmanı:

CoNiFe İNCE FİLM ALAŞIMLARININ ELEKTROKİMYASAL OLARAK ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Funda ATALAY

Doktora Tez Başlığı ve Danışmanları:

ELEKTROKİMYASAL OLARAK MANYETİK NANOTELLERİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Doç. Dr. Funda ATALAY

Projelerde Yaptığı Görevler:

1. “CoNiFe İnce Film Alaşımlarının Elektrokimyasal Olarak Elde Edilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tez Projesi, *İ.Ü.A.F.2005/30*, **Araştırmacı**, 2005.
2. “Elektrolizle Değişik Tabanlar Üzerinde Metal Alaşım İnce Filimlerin Toplanarak Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi”, *İ.Ü.A.F.2004/8*, **Araştırmacı**, 2007.

3. “Ni-Fe-Co Manyetik Nano-tel Alaşımlarının Elektrokimyasal Olarak Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *TBAG/105T459*, **Bursiyer**, 2008.
4. “Elektrokimyasal olarak nanoyapıların üretimi”, Doktora Tez Projesi, *İ.Ü.A.F.2008/5*, **Araştırıcı**, 2008.
5. “Çok katmanlı CoNiFe/Cu Nanotellerin Elektrokimyasal Olarak Eldesi”, *İ.Ü.A.F.2008/62*, **Araştırıcı**, 2010.
6. “Nanotüp ve Nanoteller Kullanılarak Süperkapasitör Oluşturulması”, *İ.Ü.A.F.2011/33*, **Araştırıcı**, 2011.

ESERLER

A. Web of Science da (SCI kapsamında) yayımlanan makaleler :

A1- F. Atalay, D. Avsar, **H. Kaya**, V. Yagmur, S. Atalay, Turgay Seckin,” Nanowires of Lead-Free Solder Alloy SnCuAg”, **Journal of Nanomaterials**, Volume 2011 (2011), Article ID 919853, 6 pages

A2- F. E. Atalay, V. Yagmur, S. Atalay, **H. Kaya**, S Tari, D. Avsar, "The synthesis of ferromagnetic La_{0.75}Ca_{0.25}MnO₃ nanowires by a sol-gel method" **J. of Optoelectronics and Advanced Materials** 12, 2 (2010) 392 – 396

A3- F.E. Atalay, **H. Kaya**, V. Yagmur, S Tari, S. Atalay, D. Avsar "The effect of back electrode on the formation of electrodeposited CoNiFe magnetic nanotubes and nanowires" **Applied Surface Science**, 256, Issue 8, (2010), 2414-2418

A4- Funda Ersoy Atalay, **Harun Kaya**, Selçuk Atalay, Süleyman Tari, “Influence of deposition time and pH on magnetic NiFe nanowires fabrication” , **Journal of Alloys and Compounds**, 469 (2009) 458-463

A5- N Bayri, V S Kolat, **H Kaya**, F E Atalay, T Izgi and S Atalay, “Effect of tensile stress on magnetoimpedance properties of CoNiFe/Cu wire”, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 42 (2009) 175003 (5pp)

- A6-** F.E. Atalay, **H. Kaya** and S. Atalay, “Magnetoimpedance effect of current-annealed CoNiFe/Cu microtubes”, *Physica B: Condensed Matter* Volume 403, Issue 17, (2008) 2917-2923
- A7-** S. Atalay, F.E. Atalay, **H. Kaya**, “Field-Dependent Youngs Modules and Magnetoimpedance in Electrodeposited NiFe and NiFeCo Microtubes”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316 (2007) E805-E808
- A8-** F.E. Atalay, **H. Kaya** and S. Atalay, “Magnetic and Magnetoimpedance Properties of NiFe and CoNiFe Films Produced by Electrodeposition Technique”, *Int. J. Mod. Phys. B*, 21 (2007) 3869-3876.
- A9-** F.E. Atalay, **H. Kaya**, S. Atalay, “Unusual grain growth in electrodeposited CoNiFe/Cu wires and their magnetoimpedance properties”, *Materials Science and Engineering B* 131 (2006) 242-247
- A10-** F.E. Atalay, **H. Kaya**, S. Atalay, “Giant magnetoimpedance effect in electroplated CoNiFe/Cu wires with varying Ni, Fe and Co content”, *Journal Of Alloys And Compounds* 420 (2006) 9-14
- A11-** F.E. Atalay, **H. Kaya**, S. Atalay, “Effect of pH on the magnetoimpedance properties of electrodeposited CoNiFe microtubes”, *Physica B-Condensed Matter*, 371 (2006) 327-331
- A12-** F.E. Atalay, **H. Kaya**, S. Atalay, “Magnetoimpedance effect in electroplated NiFeRu/Cu wire”, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 431-436
- A13-** F.E. Atalay, S. Atalay, **H. Kaya**, A.R. Bahadır, “Magnetoimpedance Effect in Electrochemically Etched CoFeSiB Amorphous Wires”, *Physica B* 364 (2005) 294-299.

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler :

B1- D. Avşar, S. Demirsoy, **H. Kaya**, V. Yağmur, F. E. Atalay, “SnCuAg nanowires for nanoscale soldering” NANOMATS, İstanbul, TÜRKİYE, 2009.

B2- F. E. Atalay, **H. Kaya**, V. Yağmur, D. Avşar, The Formation CoNiFe Magnetic Nanotubes and Nanowires, 26. *International Physics Congress (TFD)*, Bodrum, TÜRKİYE, 2009.

B3- **H. Kaya**, F.E. Atalay, Y. Emre, V. Yağmur, S. Atalay, Çok Katmanlı CoNiFe/Cu Nanotellerinin Eldesi, 25. *International Physics Congress (TFD)*, Bodrum, TÜRKİYE, 2008.

B4- V. Yağmur, F.E. Atalay, **H. Kaya**, S. Atalay, “Sol-Gel Yöntemi ile Elde Edilen LaMnCaO Nanotellerin ve Nanotozların Özelliklerinin incelenmesi,” 25. *International Physics Congress (TFD)*, Bodrum, TÜRKİYE, 2008.

B5- Funda Ersoy Atalay, **Harun Kaya**, Süleyman Tari, Yıldız Emre and Vedat Yağmur "Electrochemical Deposition of Magnetic CoNiFe Nanotubes " *Nano Tr4*, İstanbul – TÜRKİYE, 2008.

B6- **H. Kaya**, F.E. Atalay, S. Atalay "Fabrication of NiFe Nanowires via Electrodeposition" *Third Seeheim Conference on Magnetism*, Frankfurt-GERMANY, 2007.

B7- Filiz Kurt, Veysel Aydın, **Harun Kaya**, Funda Ersoy Atalay, “LaCaMnO Nano-tel Düzenlerinin Sol-jel Yöntemi ile Nano-gözenekli Al₂O₃ Taban Üzerinde Eldesi”, 24. *International Physics Congress (TFD)*, Malatya, TÜRKİYE, 2007.

B8- F.E. Atalay, **Harun Kaya**, Selçuk Atalay and Süleyman Tari, “Electrochemical Deposition of NiFe Nanowire Arrays on Al₂O₃” , *NANOTRIII*, Ankara 11-14 June, 2007.

B9- S. Atalay, F.E. Atalay and **H. Kaya**, “Field Dependent Young’s Modulus in Electrodeposited NiFe and NiFeCo Microtubes”, *III Joint European Magnetic Symposia*, San Sebastian , SPAIN, 2006.

B10- **H. Kaya**, F.E. Atalay, Selcuk Atalay, “Magnetic and Surface Properties of Nano and Micron Sized CoNiFe Films Produced by Electrodeposition Technique”, *International Workshop on Nanostructured Materials NANOMAT*, Antalya, TURKEY, 2006.

B11- F.E. Atalay, S. Atalay and **H. Kaya**, “Magnetoimpedance Effect in Electrochemically Etched CoFeSiB Amorphous Wires”, *Second Seeheim Conference on Magnetism*, Darmstadt-GERMANY, 2004.

C. Yazılan uluslararası kitaplar veya kitaplarda bölümler:

C1-F.E. Atalay, **H. Kaya** and S. Atalay, "Properties of Magnetic Tubes Produced by Electrodeposition Technique" Ahmed El Nemr (Ed.), New Devolepments in Electrodeposition and Pitting Research, *Transworld Research Network*, Korela-India (2007).

D. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

E. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

E1- **Harun Kaya**, Funda Ersoy Atalay, Selçuk Atalay, Elektrokimyasal Olarak Elde Edilen CoNiFe İnce Film Alaşımlarının Manyetik Özelliklerine pH Etkisi, 6. Elektrokimya Toplantısı, Anadolu Üniversitesi, Eskisehir- TÜRKİYE (2005).