

**T.C**  
**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ**

**LaCaMnO NANOTELLERİN VE NANOPARÇACIKLARIN SOL-JEL YÖNTEMİ**  
**İLE ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Vedat YAĞMUR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANA BİLİM DALI**

**MALATYA**

**2008**

### **Onur Sözü**

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “LaCaMnO NANOTELLERİN VE NANOPARÇACIKLARIN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” 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.

Vedat YAĞMUR

ÖZET  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

LaCaMnO NANOTELLERİN VE NANOPARÇACIKLARIN SOL-JEL YÖNTEMİ  
İLE ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Vedat YAĞMUR

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

(xii+100)

2008

Danışman: Doç. Dr. Funda Ersoy ATALAY

Perovskite manganitler colossal manyeto direnç özelliklerinden dolayı çok iyi bilinen bileşiklerdir. Şimdiye kadar perovskite manganitler bulk, ince ve kalın film formunda katıhal reaksiyon yöntemi, elektroless kaplama, kimyasal buharlaştırma ve sol-jel yöntemleri gibi yöntemler ile üretilmiştir. Son zamanlarda, perovskite manganitlerin nanoparçacıkları ve nanotelleri, bulk numuneleriyle karşılaştırıldıklarında çok değişik faz ve özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Tek boyutlu olan malzemeler optik, elektrik ve magnetik aletlerdeki teknolojik kullanımları açısından da büyük ilgi çekmektedir.

Bu tezin temel amacı ferromagnetik LaCaMnO nanotelleri ve nanoparçacıkları sol-jel yöntemiyle üretmektir. Bu çalışmada ilk olarak, anodik oksidasyon yöntemi ile iki aşamalı anodik oksidasyon yapılarak nanogözenekli alimunalar hazırlanmıştır. Farklı anodik oksidasyon ve kimyasal aşındırma süreçleri, değişik boyutta yüksek düzenlenime sahip nanogözeneklerin üretilmesi için araştırılmıştır.

İkinci olarak, nanotellerin üretimi için bir sistem dizayn edilmiştir. Yoğun ve düzenli bir görünüme sahip LaCaMnO nanotelleri üretebilmek için sol-jel sentezi ve

nanomalzemeler için geliştirilmiş taban üretimi birleştirilmiştir. 192 °C’ de elde edilen jel bir vakum pompası aracılığı ile nanogözeneklere yavaşca doldurulmuştur. Daha sonra hava ortamında 400°C ve 700°C’ de nanotellere 2’ şer saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Nanogözenekten filtrelenerek jelden geriye kalan kısım 700°C, 1073°C ve 1400 °C’ de ısıtma işlemi görmüştür.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), alan emisyonlu tarama mikroskobu (FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) çalışmaları nanotellerin birbirlerine hemen hemen paralel ve çaplarının yaklaşık olarak 200 nm olduğunu göstermiştir. EDX analizi istenen kompozisyonda nanotel ve nanoparçacıkların oluşumunu doğrulamak için yapılmıştır. LaCaMnO nanotel düzenlerinin magnetik davranışının çözelti pH’ ına büyük ölçüde bağlı olduğu hysteresiz eğrilerinden gözlemlendi. Ayrıca pH3 çözeltisinden elde edilen nanotellerin, nanoparçacıkların aksine oda sıcaklığında ferromagnetik olduğu bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELEER:** nanogözenekler, AAO, nanoparçacıklar, nanoteller, sol-jel, perovskite manganit, ferromagnetik

## ABSTRACT

Ms.c. Thesis

### PRODUCTION OF LaCaMnO NANOWIRES AND NANOPARTICLES BY SOL-GEL METHOD AND THEIR PROPERTIES

Vedat YAĞMUR

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied sciences

Department of Physics

(xii+100)

2008

Supervisor: Doç.Dr. Funda Ersoy ATALAY

The perovskite manganites are well-known compounds for their colossal magnetoresistive (CMR) properties. So far perovskite manganites have been fabricated as a bulk, thin or thick film form by employing many different techniques such as conventional solid state reaction, electroless plating, chemical vapor deposition and sol-gel. Nanoparticles and nanowires of perovskite manganites have recently been shown to exhibit strikingly different phases and properties compared to those of their bulk counterparts. These quasi one dimensional materials have attracted much attention due to their significant technological applications in optical, electrical and magnetic devices.

In this thesis, densely packed LaCaMnO nanowires were synthesized within a porous anodic aluminum oxide (AAO) template by means of sol-gel method using nitrate as raw the material and ethylene glycol as the chelating agent. Firstly, The 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.

Secondly, a system has been designed for nanowire production. The sol-gel synthesis and template preparation of nanomaterials for densely packed LaCaMnO nanowires has been combined. The gel formed at 192 °C was slowly filled to nanoporous using vacuum pump. Then it has been annealed in air atmosphere at 400 °C for 2 hours and then 700 °C for 2 hours. Also residual part of the gel from the filtered nanoporous was annealed in air atmosphere at 700 °C, 1073 °C and 1400 °C.

The scanning electron microscopy (SEM), field emission electron microscopy (FESEM) and atomic force microscopy (AFM) images showed that nanowires are almost parallel and their diameter is around 200 nm. Energy dispersive X-ray analysis(EDX) was done to confirm the structure of nanowires and nanoparticles of desired composition. It was observed from the reduced hysteresis curves, that the magnetic behavior of the LaCaMnO nanowire arrays was strongly dependent pH of solution. On the contrary of nanoparticles, it was found that nanowires produced at pH3 show ferromagnetic properties at room temperature.

**KEYWORDS:** nanopores, AAO, nanoparticles, nanowires, sol-gel, perovskite manganites, ferromagnetic,

## TEŞEKKÜR

Öncelikle bu konuda bana çalışma fırsatı veren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili danışman hocam Doç.Dr. Funda Ersoy ATALAY' a;

Bu çalışma boyunca bana sürekli destekte bulunan sevgili hocalarım; Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Prof. Dr. Selçuk ATALAY' a, Yrd. Doç. Dr. Hüseyin GENCER' e, Yrd. Doç. Dr. V. Serkan KOLAT' a, Arş. Grv. Tekin İZGİ' ye;

Bu çalışma sırasında her türlü desteğini esirgemeyen, deneysel çalışmalara yakın ilgi gösteren Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Arş. Grv. Harun KAYA' ya;

Ayrıca yaşantımın her döneminde bana sonsuz sabır gösteren, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen annem Hatice YAĞMUR' a, babam Bektaş YAĞMUR' a ve kardeşim Sedat YAĞMUR' a;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                         |      |
|-------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                               | i    |
| ABSTRACT.....                                                           | iii  |
| TEŞEKKÜR.....                                                           | v    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                        | vi   |
| TABLOLAR DİZİNİ.....                                                    | vii  |
| ŞEKİLLER.....                                                           | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                            | xii  |
| 1. GİRİŞ.....                                                           | 1    |
| 2. NANOTEL SENTEZLEME YÖNTEMLERİ.....                                   | 6    |
| 2.1. Buhar Fazlı NanoTel Sentezleme Yöntemleri.....                     | 6    |
| 2.1.1. Buhar-Sıvı-Katı (VLS) Yöntemi İle NanoTel Eldesi.....            | 6    |
| 2.1.2. Buhar-Katı(VS) Yöntemi İle Nano Tel Elde Etme.....               | 8    |
| 2.1.3. Katı-Sıvı-Katı(SLS) Yöntemi ile NanoTel Eldesi.....              | 10   |
| 2.2. Taban Bazlı NanoTel Sentezleme Yöntemleri.....                     | 10   |
| 2.2.1. Solvotermal yöntem ve Hidrotermal Yöntem İle NanoTel Eldesi..... | 11   |
| 2.2.2. Polyol Yöntemi ile NanoTel Eldesi.....                           | 12   |
| 2.2.3. Kimyasal Buhar Depolama ile NanoTel Eldesi.....                  | 14   |
| 2.2.4. Fiziksel Buhar Depolama İle NanoTel Eldesi.....                  | 16   |
| 2.2.5. Elektrokimyasal Yöntemle NanoTel Eldesi.....                     | 17   |
| 2.2.6. Sol-Gel Yöntemi.....                                             | 18   |
| 2.2.6.1. Alkoksit Yöntemi.....                                          | 19   |
| 2.2.6.2. Metal-Tuz Yöntemi.....                                         | 20   |
| 2.2.6.3. Sol-Gel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları.....          | 21   |
| 3. PEROVSKİTE MANGANİTLER.....                                          | 23   |
| 3.1. Perovskite-Manganit NanoTeller.....                                | 26   |
| 3.2. Anodik Oksitleme.....                                              | 35   |
| 4. DENEYSEL YÖNTEMLER.....                                              | 45   |
| 4.1. Anodik Oksitleme Yöntemi.....                                      | 45   |
| 4.1.1. Elektrot Hazırlığı.....                                          | 45   |
| 4.1.2. Çözelti Hazırlığı.....                                           | 46   |
| 4.2. Filtreli Nuçe Hunisi.....                                          | 46   |
| 4.3. Sol-Gel.....                                                       | 47   |
| 4.3.1. Jel Hazırlığı.....                                               | 47   |
| 4.3.2. NanoToz Hazırlama.....                                           | 48   |
| 4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX.....                     | 49   |
| 4.5. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu.....                   | 50   |
| 4.6. X-Işınları Kırınım Ölçümleri.....                                  | 50   |
| 4.7. Manyetik Ölçümler.....                                             | 51   |
| 4.8. pH metre.....                                                      | 52   |
| 4.9. Atomik kuvvet mikroskobu.....                                      | 53   |
| 4.10. Isıl İşlemler.....                                                | 53   |
| 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....                                   | 56   |
| 5.1. Nano Gözenek Eldesi İçin Yapılan Çalışmalar.....                   | 56   |
| 5.2. NanoTel Eldesine Yönelik Çalışmalar.....                           | 62   |
| 5.3. NanoParçacık Eldesine Yönelik Çalışmalar.....                      | 78   |
| 6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....                                               | 94   |
| 7. KAYNAKÇA.....                                                        | 97   |

|    |               |     |
|----|---------------|-----|
| 8. | ÖZGEÇMİŞ..... | 101 |
|----|---------------|-----|

## **TABLolar DİZİNİ**

|                   |                                                                                                         |    |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 3.1.</b> | Değişik boksitlerin bileşimdeki yüzde oranları.....                                                     | 36 |
| <b>Tablo 3.2.</b> | % 15 lik sülfirik asit içinde alüminyumun anodizasyonu sırasında bariyer tabakada gözlenen değişim..... | 41 |
| <b>Tablo 3.3.</b> | %15'lik sülfirik asit ile 10 °C de anodize voltajın bir fonksiyonu olarak, gözenek yoğunluğu.....       | 42 |
| <b>Tablo 5.1.</b> | Anodik Oksitleme sırasında uygulanan gerilim ve kimyasal aşındırma süreleri.....                        | 57 |
| <b>Tablo 5.2.</b> | Jelleşme sürecinin pH' ye bağlı değişimi.....                                                           | 78 |
| <b>Tablo 6.1.</b> | Nanotelleri oluşturan LaCaMn 'ın atomik yüzde oranları                                                  | 95 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             |                                                                                                                                                                                                                      |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1.  | Lycurgus Kupaları.....                                                                                                                                                                                               | 1  |
| Şekil 1.2.  | Wollasten telleri.....                                                                                                                                                                                               | 2  |
| Şekil 1.3.  | Çift duvarlı Karbon nanotüp ve nanomotor.....                                                                                                                                                                        | 3  |
| Şekil 1.4.  | a-) Kendiliğinden düzenlenmiş silikon tabanlar. Beyaz noktalar silikону oluşturmaktadır. b-) STM ile yazma işlemi sonucu. c-) Yazma işlemi sonucundaki tabanın STM ile okunması.....                                 | 3  |
| Şekil 1.5.  | Moor Yasası.....                                                                                                                                                                                                     | 4  |
| Şekil 2.1.  | VLS Nano tel elde etme adımlarının şematik gösterimi.....                                                                                                                                                            | 6  |
| Şekil 2.2.  | ZnO/Au nano çubukların Si (111) taban üzerindeki AFM görüntüsü.....                                                                                                                                                  | 7  |
| Şekil 2.3.  | (Zn, Mg)O nanorodlarının Ag katalizör kullanarak elde edilen STM resimleri.....                                                                                                                                      | 7  |
| Şekil 2.4.  | a-)Si(111) taban üzerine b-)Si(100) taban üzerine elde edilen Nano teller.....                                                                                                                                       | 8  |
| Şekil 2.5.  | a-)GaN/InN nano fırçası. b-)ZnO Nano fırçaların FESEM görüntüleri.....                                                                                                                                               | 8  |
| Şekil 2.6.  | VS Yönteminde kullanılan fırın.....                                                                                                                                                                                  | 9  |
| Şekil 2.7.  | SLS yönteminin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                | 10 |
| Şekil 2.8.  | Solvotermal yöntem ile nano yapılar elde etmede kullanılan otoklavın. şeması.....                                                                                                                                    | 11 |
| Şekil 2.9.  | a-) 35dk, b-) 38dk, c-) 39dk, d-) 39,5dk, e-) 40, f-) 41dk, g-) 50dk reaksiyon süreleri sonunda elde edilen Ag nanoparçacıklarının ve nanoçubuklarının SEM görüntüsü. h)temizlenmiş Ag nano telin SEM görüntüsü..... | 13 |
| Şekil 2.10. | PVP aracılığıyla nano tellerin oluşumunun şeması.....                                                                                                                                                                | 14 |
| Şekil 2.11. | A-) CVD gerçekleştirildiği ortamın bir şeması<br>B-) CVD için daha karmaşık bir sistem.....                                                                                                                          | 15 |
| Şekil 2.12. | CVD ile büyütülmüş GaN Nano tel'in FESEM görüntüsü.....                                                                                                                                                              | 16 |
| Şekil 2.13. | Fiziksel buhar kaplama sistemi.....                                                                                                                                                                                  | 17 |
| Şekil 2.14. | Potansiyostat sisteminin şeması.....                                                                                                                                                                                 | 18 |
| Şekil 2.15. | Elektro kimyasal depolama ile elde edilen nano tellerin SEM görüntüsü: Depolama potansiyeli: -5V a) 15000 büyütme, b)75000 büyütmede elde edilmiş NiFe SEM fotoğrafları.....                                         | 18 |
| Şekil 3.1.  | LaCaMnO <sub>3</sub> Perovskite yapı.....                                                                                                                                                                            | 23 |
| Şekil 3.2.  | Oktohedronların a-) bozulmadan önce ve b-) bozulduktan sonraki                                                                                                                                                       |    |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|                    | durumu. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 25 |
| <b>Şekil 3.3.</b>  | a) BaTiO <sub>3</sub> ' ün TEM görüntüsü. b-) SrTiO <sub>3</sub> 'ün XRD spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 26 |
| <b>Şekil 3.4.</b>  | a-) La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> , b-) La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> . Manyetizasyon sıcaklık değişimleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 27 |
| <b>Şekil 3.5.</b>  | a-) La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> , b-) La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> XRD spektrumları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 27 |
| <b>Şekil 3.6.</b>  | a-) La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> , b-) La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO TEM görüntüleri; c-) La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> , d-) La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> SAED desenleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 28 |
| <b>Şekil 3.7.</b>  | a-) La <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> nanotellerin TEM görüntüsü. b-) Tek bir nanotelin elektron kırınım deseni. c-) Nanotellerin HRTEM görüntüsü. d-) 0.25 T'lık alanda manyetizasyon sıcaklık eğrisi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 29 |
| <b>Şekil 3.8.</b>  | a-) La <sub>0.825</sub> Sr <sub>0.175</sub> MnO <sub>3</sub> nanotellerin SEM görüntüsü b-) La <sub>0.825</sub> Sr <sub>0.175</sub> MnO <sub>3</sub> nanotellerin TEM görüntüsü. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 30 |
| <b>Şekil 3.9.</b>  | a-) La <sub>0.825</sub> Sr <sub>0.175</sub> MnO <sub>3</sub> nanotellerin ZFC ve FC durumlarında M-T eğrileri. b-) La <sub>0.825</sub> Sr <sub>0.175</sub> MnO <sub>3</sub> nanotellerin 5 K sıcaklıkta M-H eğrisi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 30 |
| <b>Şekil 3.10.</b> | a-) AOO içinde BFO tellerin Polarizasyon elektrik alan eğrileri. b-) BFO nano-tellerin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 31 |
| <b>Şekil 3.11.</b> | LaFeO <sub>3</sub> nanotellerin a-) 5000 kat, b-) 5000 kat, c-) 60000 kat büyütmede SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 31 |
| <b>Şekil 3.12.</b> | LaFeO <sub>3</sub> nanotellerin a-) Alüminalar tamamen uzaklaştırıldıktan sonra elde edilmiş TEM görüntüsü, b-) SAED spektrumu, c-) XRD spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 32 |
| <b>Şekil 3.13.</b> | LaCoO <sub>3</sub> nano tellerin a-) AOO'nun tamamen çözünmesinden sonra elde edilmiş TEM görüntüsü, a içteki resim-) SAED spektrumu b-) enine kesitten bir AFM görüntüsü, c-) XRD spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 33 |
| <b>Şekil 3.14.</b> | LaCoO <sub>3</sub> nanotellerin XPS çalışma sonuçlar.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 34 |
| <b>Şekil 3.15.</b> | La <sub>0.25</sub> Ca <sub>0.75</sub> MnO <sub>3</sub> nanotellerin 0.01 T ve 5 T değerlerinde M-H eğrileri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 35 |
| <b>Şekil 3.16.</b> | Yıllara göre alüminyum üretimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 36 |
| <b>Şekil 3.17.</b> | Alüminyumun Anodizasyonu sırasında, çift tabakada oluşan iyon akışı.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 37 |
| <b>Şekil 3.18.</b> | Alüminyum üzerine oluşturulmuş a-) gözeneksiz(non-porous), b-) gözenekli alümina (porous) yapılar.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 39 |
| <b>Şekil 3.19.</b> | a-) İdeal silindirik şekle sahip gözenekli yapı. En alt tabaka alümiyumdur. Alüminyumla bitişik tabaka bariyer olarak isimlendirilir ve Alüminadan oluşur. Bariyer tabakanın üzerinde ise ideal olarak gösterilmiş altı adet duvarla çevrelenmiş gözenekler gösterilmektedir. Duvarlar alümina yapıdan oluşur veya yüzeye yakın yerlerde yapıya su da katılmasıyla boehmitlerden(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O) oluşur [16], b-) gözeneksiz yapının yandan kesiti. En altta alümiyum tabaka ve üstünde ise gözeneksiz alüminadan oluşur..... | 40 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                     |    |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.20.</b> | a-) Sabit potansiyel için gözenekli ve gözeneksiz filmlerin akım yoğunluğu-zaman eğrileri, b-) Sabit akım yoğunluğu için gözenekli ve gözeneksiz filmlerin potansiyel-zaman eğrileri.....                           | 41 |
| <b>Şekil 3.21.</b> | 24 °C’de 120 V’ta %4 fosforik asit içinde hazırlanan gözenekli film için Keller, Hunter ve Robinson tarafından önerilen silindirik gözenek modeli.....                                                              | 42 |
| <b>Şekil 3.22.</b> | 120 V’ta %4 fosforik asit çözeltisi içerisinde oluşturulan gözenekli Alümina yapıların yan kesitinin elektron mikroskop görüntüsü.....                                                                              | 43 |
| <b>Şekil 3.23.</b> | Akım yoğunluğu üzerine anodizasyon voltajı ve kullanılan elektrolitin etkisi. a-) 0,2 M oxalik asit, b-) 0,5 M sülfirik asit. Voltaj değerleri: 1 =>5 V, 2 => 10 V, 3 => 15 V, 4 => 20 V, 5 => 30 V, 6 => 40 V..... | 44 |
| <b>Şekil 3.24.</b> | Fosforik, sülfirik ve oxalik asit için gözenek çapına karşılık en uygun voltaj değerleri.....                                                                                                                       | 44 |
| <b>Şekil 4.1.</b>  | Anodik Oksidasyonun gerçekleştirildiği hücre ve devre düzeneği.....                                                                                                                                                 | 45 |
| <b>Şekil 4.2.</b>  | Filtreli Nuçe Hunisi.....                                                                                                                                                                                           | 46 |
| <b>Şekil 4.3.</b>  | Jel Hazırlama Düzeneği.....                                                                                                                                                                                         | 47 |
| <b>Şekil 4.4.</b>  | Nanotel oluşturma düzeneği.....                                                                                                                                                                                     | 48 |
| <b>Şekil 4.5.</b>  | Pelet sistemi. ....                                                                                                                                                                                                 | 49 |
| <b>Şekil 4.6.</b>  | Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı.....                                                                                                                                                       | 51 |
| <b>Şekil 4.7.</b>  | Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi.....                                                                                                                                               | 52 |
| <b>Şekil 4.8.</b>  | Atomik Kuvvet Mikroskobu.....                                                                                                                                                                                       | 53 |
| <b>Şekil 4.9.</b>  | Isıl işlemi için kullanılan programlanabilir tüp fırın’ın şeması.....                                                                                                                                               | 54 |
| <b>Şekil 4.10.</b> | Pelet halinde nanoparçacıkların ısıl işlemi için kullanılan kül fırın.....                                                                                                                                          | 54 |
| <b>Şekil 4.11.</b> | Nanotellere uygulanan ısıl işlem eğrisi.....                                                                                                                                                                        | 55 |
| <b>Şekil 4.12.</b> | Nanoparçacıklara uygulanan ısıl işlem grafiği. 700 °C, 1073 °C ve 1400 °C’ de 10 saat ısıl işlem uygulanmıştır.....                                                                                                 | 55 |
| <b>Şekil 5.1.</b>  | Nano gözeneklerin oluşturulmasında izlenen aşamalar .....                                                                                                                                                           | 56 |
| <b>Şekil 5.2.</b>  | a-) 30 V’de anodik oksitleme işlemi, b-) 100 V’de anodik oksitleme işlemi....                                                                                                                                       | 58 |
| <b>Şekil 5.3.</b>  | a-) 50 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma, b-) 75 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma.....                                                                                                                         | 59 |
| <b>Şekil 5.4.</b>  | a-) 50 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma, b-) 75 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma.....                                                                                                                         | 60 |
| <b>Şekil 5.5.</b>  | a-) 15 dakika, b-) 30 dakika’ lık birinci kimyasal aşındırma uygulanmış numunelerin, 100 dk’ lık ikinci kimyasal aşındırma sonrası yüzey görüntüleri.....                                                           | 61 |

|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 5.6.</b>  | a-) 400 °C ve 700 °C’ de ısıtım işlem gördükten sonra 5 dakika kimyasal aşındırmaya maruz kalmış a-) pH 4 çözeltisinden elde edilmiş, b-) pH5 çözeltisinden elde edilmiş LaCaMnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanotel düzenleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 62 |
| <b>Şekil 5.7.</b>  | pH 5 çözeltisinden elde edildikten sonra 700 °C’ de ısıtım işlem uygulanarak, 90 dakika kimyasal aşındırmaya maruz kalmış nanotel düzenleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 64 |
| <b>Şekil 5.8.</b>  | pH’leri farklı çözeltilerden elde edilerek 700 °C’ de ısıtım işlem ve 90 dk’ lık kimyasal aşındırma uygulanmış LaCaMnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanotel düzenlerinin SEM görüntüleri a-) pH 2 30 bin kat büyütmede, b-) pH 3 10 bin kat büyütmede, c-) pH 3 60 bin kat büyütmede, d-) pH 4 30 bin kat büyütmede, e-) pH 4 10 bin kat büyütmede, f-) pH 5 60 bin kat büyütmede, g-) pH 6 500 kat büyütmede, h-) pH 6 30 bin kat büyütmede, i-) pH 7 60 bin kat büyütmede i-) pH 7 10 bin kat büyütmede. .... | 65 |
| <b>Şekil 5.9.</b>  | pH 3 çözeltisinden elde edilen LaCaMnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanotel düzenlerinin FESEM görüntüsü a-) 10 bin kat büyütmede, b-) 14 bin kat büyütmede c-) 100 bin kat büyütmede, d-) EDX spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 70 |
| <b>Şekil 5.10.</b> | Farklı pH’ ler için elde edilmiş ve 700 °C’ de ısıtım işlem görmüş LaCaMn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanotel düzenlerinin EDX sonuçları. a-) pH 2, b-) pH 3 c-) pH 4, d-) pH 5, e-) pH 6, f-) pH 7 sunulmakta. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 72 |
| <b>Şekil 5.11.</b> | LaCaMnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanotel düzenleri için yapılan AFM çalışmaları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 74 |
| <b>Şekil 5.12.</b> | Alümina gözeneklerde nanotellerin oluşturulması.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 75 |
| <b>Şekil 5.13.</b> | Sol- Gel yöntemiyle 192 °C’de a-) pH 3, b-) pH 5 olan çözeltilerden elde edilmiş LaCaMnO nanotel düzenlerinin oda sıcaklığında M-H eğrileri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 76 |
| <b>Şekil 5.14.</b> | Tek bir LaCaMnO nanotelin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 77 |
| <b>Şekil 5.15.</b> | pH 2,3,4,5 ve 6 çözeltilerinden sol-gel yöntemi ile 192 °C’ de elde edilen tozların pelet haline getirilmesiyle, değişik ısıtım işlemleri uygulanarak oluşturulmuş LaCaMnO’nun XRD spektrumları. a-)700 °C, b-) 1073 °C, c-) 1400 °C. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 79 |
| <b>Şekil 5.16.</b> | Parçacık boyutunun pH ile değişiminin X-ray sonuçlarından elde edilmiş değerleri. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 82 |
| <b>Şekil 5.17.</b> | Sol-Gel yöntemi ile pH’si 6 olan çözeltiden 192 °C tepkime sıcaklığında oluşturularak, pelet haline getirilerek ısıtım işlem görmüş La <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO numunelerinin SEM görüntüleri. a-)700 °C, b-) 1073 °C, c-) 1400 °C.....                                                                                                                                                                                                                                                             | 83 |
| <b>Şekil 5.18.</b> | Sol-Gel yöntemi ile pH’si 6 olan çözeltiden 192 °C tepkime sıcaklığında oluşturulup, pelet haline getirilerek 700 °C’de ısıtım işlem görmüş La <sub>0,67</sub> Ca <sub>0,33</sub> MnO numunesinin EDX spektrumları. a-) 700 °C, b-) 1073 °C, c-) 1400 °C. ....                                                                                                                                                                                                                                                    | 86 |
| <b>Şekil 5.19.</b> | 1400 °C’de ısıtım işlem görmüş LaCaMnO parçacıklarının SEM görüntüleri a-) pH 2, b-) pH 3, c-) pH 4. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 87 |
| <b>Şekil 5.20.</b> | 1400 °C’de ısıtım işlem görmüş LaCaMnO parçacıklarının EDX spektrumları a-) pH 2, b-) pH 3 c-) pH 6.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 88 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|           |                                                   |
|-----------|---------------------------------------------------|
| $e$       | elektron yükü                                     |
| $V$       | volt                                              |
| $d$       | parçacık çapı                                     |
| $t$       | tolerans faktörü                                  |
| $\square$ | radyan                                            |
| $\beta$   | Yarı pik yüksekliğindeki pik genişliği            |
| $K$       | kelvin                                            |
| $g$       | gaz                                               |
| $s$       | sıvı                                              |
| $k$       | katı                                              |
| $\lambda$ | dalga boyu                                        |
| $H$       | dış manyetik alan                                 |
| $M$       | manyetizasyon                                     |
| $M_c$     | koarsivite                                        |
| AFM       | atomik kuvvet mikroskobu                          |
| TEM       | geçirmeli elektron mikroskobu                     |
| HRTEM     | yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu |
| SEM       | taramalı elektron mikroskobu                      |
| FESEM     | alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu       |
| STM       | taramalı tünelleme mikroskobu                     |
| SAED      | alan seçilimli elektron kırınımı                  |
| XPS       | x-ray fotoelektron spektroskopisi                 |
| ZFC       | sıfır alan altında soğutma                        |
| FC        | alan altında soğutma                              |
| CMR       | çok büyük manyetodirenç                           |
| VLS       | buhar-sıvı-katı                                   |
| SLS       | katı-sıvı-katı                                    |
| VS        | buhar-katı                                        |

## 1. GİRİŞ

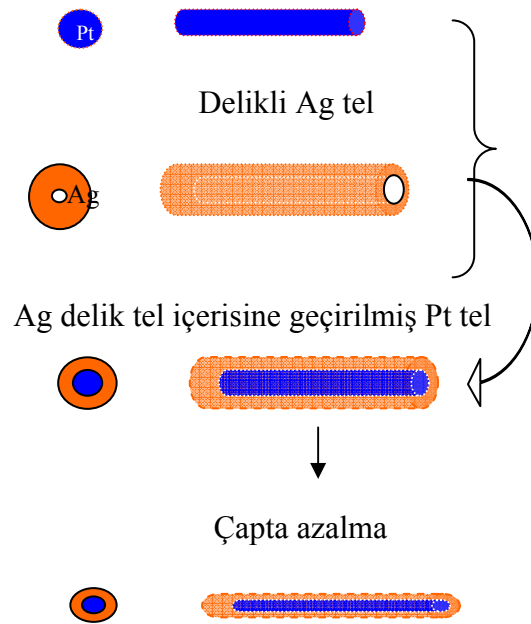
Bir uzunluk birimi olarak nano kelimesi, metrenin milyarda birine karşılık gelmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji metrenin milyonda biri kadar küçük düzenlerde oluşmuş değişik boyutta, değişik materyallerin özelliklerinin incelenmesi ve üretilmesiyle ilgilenen, uygulamalı bilim ve teknolojiye dönüşen çok disiplinli bir yapı olarak tanımlanabilir. Fizik, kimya, biyoloji, tıp alanlarında birçok bilim adamının araştırma yaptığı bir alandır.

İnsan maddeye şekil vermesiyle birlikte, bir başlangıç tarihi verilemese de, nano yapıları bilinçsiz olarak kullanmaya başlamıştır. İlk olarak Romalı camcılar, M.S. 4.yy’ da cam içinde metal nanoparçacıkları kullanarak bardaklar yaptıkları tespit edilmiştir [1]. İnsan eli yapımı bu bardaklar, Londra’da İngiliz müzesinde sergilenmekte ve Lycurgus kupaları olarak isimlendirilmektedir. Kupa, Şekil 1.1’ de görülmektedir. Bu kupayı değerli kılan ise cam içine katılmış olan altın ve gümüş nanoparçacıklarıdır. Kupa, dışından gelen ışığı yansıttığında çürük mavi bir renk almakta, kupa içine bir ışık kaynağı yerleştirildiğinde ise kırmızı bir renk almaktadır. Işık ile altın ve gümüş plazmonlarının uyarılması sonucu kupanın rengindeki değişim açıklanmaktadır.



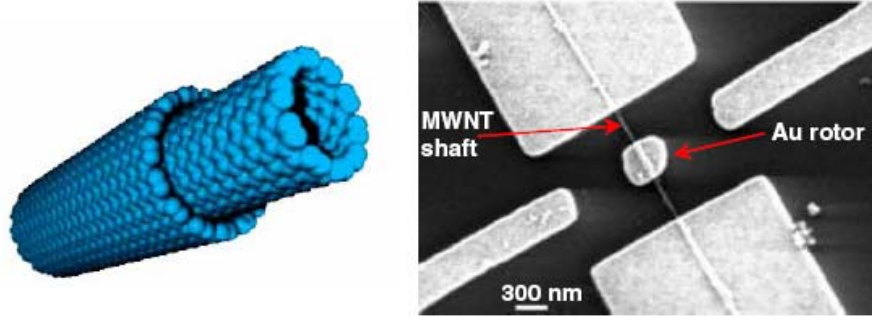
Şekil 1.1 Lycurgus Kupaları [1].

Tarihte başka bir örnek ise bundan yaklaşık iki yüz yıl önce yine insan eliyle yapılmış Wollaston telleridir. Hyde Wollaston'un 1813' te bulduğu yöntemle birkaç yüz nm çaplı Pt teller üretilmiştir. Bu yöntemle ilk olarak ince çubuk bir tel içine 0,5 mm çapında bir delik açılır, daha sonra açılan bu delik içine, açılan delik çapıyla aynı çaplı başka bir tel yerleştirilir. Bu işlem sırasında içe yerleştirilen telin çapında çekme yoluyla bir incelme oluşur. Bu işlem tekrarlandıkça merkezdeki tel inceleşmeye devam eder. Yöntem Şekil 1.2' de şematik olarak gösterilmektedir [2]. Diğer bir çalışma ise, bu gün nanoteknolojide çok önemli bir materyal olarak kabul edilen karbon nanotüplerin 1952 yılında Rus bilim adamları tarafından keşfidir [3].



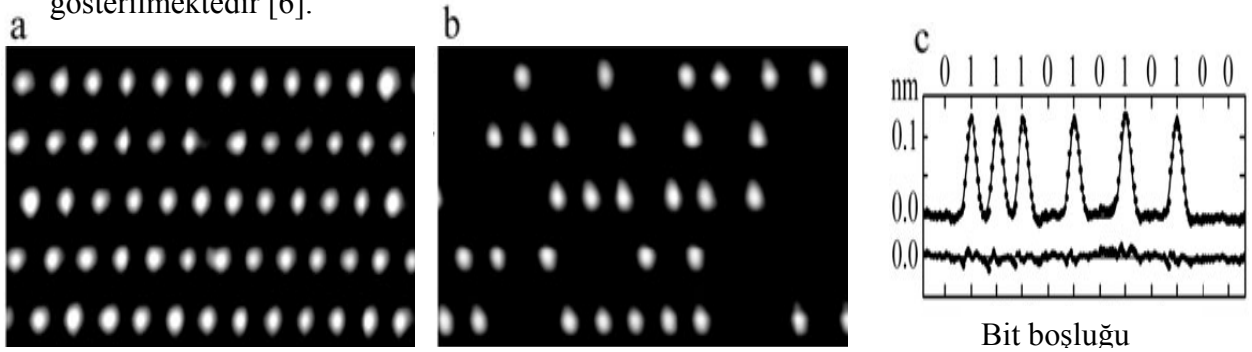
**Şekil 1.2** Wollaston telleri.

Bu alanda ufuk açıcı başka bir gelişme ise Richard Feynman'ın 1959 yılında Kaliforniya Teknoloji enstitüsünde yaptığı “dipte çok boşluk var” başlıklı konuşmasıdır [4]. Feynman'ın konuşmasında belirttiği nanoboyutta teorik önerilerinin gerçekleşmesi şaşırtıcıdır. Feynman konuşmasında nanoboyutta motorların yapılabileceğini belirtmiştir. Feynman'ın önerisi 2003 yılında gerçekleşmiştir. Zettl araştırma grubu 2003 yılında, Şekil 1.3' de SEM görüntüsünü gördüğümüz, çapları 20 ve 40 nm olan çift duvarlı karbon nanotüplerden moleküler skalada motor elde etmişlerdir [5]. Nanotüpün etrafı 300 nm genişliğinde altın plaka ile kaplanıp, nanotüpler arasında bir potansiyel oluşturularak nanomotor elde edilmiştir.



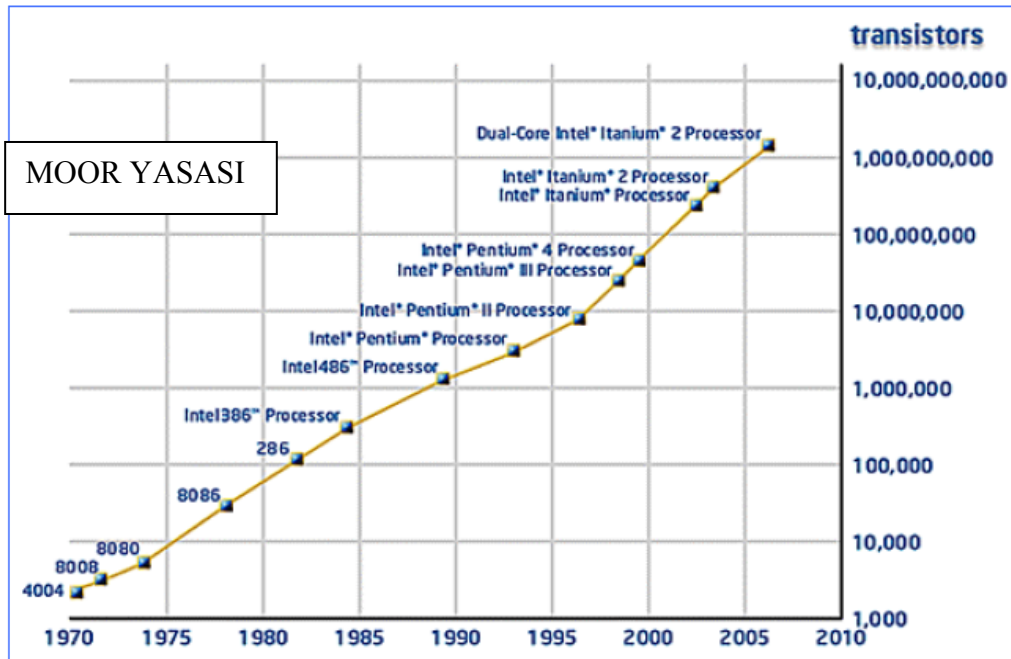
**Şekil 1.3** Çift duvarlı Karbon nanotüp ve nanomotor [5].

Feynman'ın bir başka önerisi ise atomik hafızalar konusundadır. Feynman öngürsünde her bir atomun bir bite karşılık geldiği durumda atomlar arası etkileşimleri de düşünerek 4x5 atom boşluğunda bir bitin oluşacağını öngörmüştür. Silikon bir film üzerine nano skalada altın kaplayıp, 800 °C de ısıtılınca uygulandığında etrafında 20 atomluk boşluklar oluşacak şekilde bir hat üzerinde silikonların düzenlendiği gözlenmiştir. Şekil 1.4'te gösterilen bu düzenlerdeki her bir tümsek (1 ile gösterilir) veya boşluk (0 ile gösterilir) bir bite karşılık gelmektedir. Ayrıca farklı ısıtılma koşullarında, farklı silikon düzenlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Ancak oluşum mekanizması hala aydınlatılabilmemiş değildir [6]. Bu şekilde oluşturulan atomik hafızalar  $\text{inch}^2$  başına, 40 terra bit yoğunluğu gibi çok yüksek değerlere ulaşabilmiştir. Ancak bit miktarının artışına göre, geleneksel kaydedicilere oranla okunma hızı oldukça düşüktür. Silikon hafızalar üzerinde yazma ve okuma işlemi taramalı tünelleme mikroskobu (STM) kafalarıyla yapılmaktadır. Başlangıçta kendiliğinden düzenli 1 1 1 1... şeklinde olmuş silikon atomlar üzerine STM ucu ile gelip, bir voltaj uygulandığında silikon atomu STM ucuna atlamaktadır. Böylece sıfırlar oluşturulmaktadır. Şekil 1.4a' da sıralı silikon düzenleri, Şekil 1.4b' de STM ile yazma ve Şekil 1.4c' de okuma işlemi gösterilmektedir [6].



**Şekil 1.4** a-) Kendiliğinden düzenlenmiş silikon tabanlar. Beyaz noktalar silikonu oluşturmaktadır. b-) STM ile yazma işlemi sonucu. c-) Yazma işlemi sonucundaki tabanın STM ile okunması [6]

Feynman, tek tek atomların düzenlenebileceği öngörüsünün bir sonucu olarak çok güçlü bilgisayar minyatürlerinin üretilebileceğini öngörmüştür, Gordon Moore ise bu teorik öngörüü matematiksel olarak formüle etmiştir. Intel’inde kurucularından olan Moore, entegre chipleri üzerindeki transistörlerin, teknolojinin gelişmesiyle birlikte her 18 ayda iki kat artacağını belirtmiştir. Yani chip üzerinde bulunan her bir transistörün boyutu, 18 ayda bir yarı değerine düşecektir. Moor’un öngörüsü bugüne kadar geçerliliğini korumuştur. Ancak artık transistör boyutunun nanoya dayanması yeni teknolojilere olan ihtiyacı da artırmaktadır. Şekil 1.5’ te zamana karşı transistör sayısındaki artış görülmektedir.



Şekil 1.5 Moor Yasası[7].

LaCaMnO’in de yapısını oluşturan mixed-valence perovskite manganit yapılar 20.yy’ın ortalarından beri üretilmekte ve özellikleri incelenmektedir. Yapılan araştırmalarda bu yapıların birbirine bağlı üstün elektriksel ve manyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. 1950 yılında G.H. Jonker ve J.H. van Santen tarafından üretilen polikristal mixed-valence manganitlerin yapısal ve elektriksel özelliklerinin, katkılama (doping) konsantrasyonuna bağlılığı gösterilmiştir [8]. Yapının kazandığı üstün manyetik özellik ise 1951 yılında C. Zener tarafından, double-exchange mekanizmasıyla açıklanmıştır [9]. Ancak o yıllarda yeterli uygulama olanağı bulunmadığından, bu yapılar çok dikkat çekmemiştir.

Zamanla yüksek hızlı bilgi teknolojilerinin gelişmesi, çok daha duyarlı malzemelere olan ihtiyacı artırmıştır. Mixed-valence perovskite manganit yapıların gösterdikleri üstün manyetik ve direnç özelliklerinden dolayı, uygulanma olanağı bulabilmiş ve bu yapılara olan ilgi hızla artmıştır. 1994 yılında S. Jin [10,11] LaCaMnO ince film numunelerde 6 Teslalık dış manyetik alan altında ve 77 K de bin katlık bir direnç değişimi ve % 127000 manyetodirenç değişimi elde etmiştir. 1993 ve 1994 yılında R. Von Helmolt [12,13] tarafından Sr ve Ba katkılanmış lantan-manganit yapılarında CMR etki gözlenmiştir. Bu malzemelerdeki duyarlılığın bu kadar artması, manyetik okuma ve yazıcı kafalarda, manyetik kayıt sistemlerinde, manyetik sıradan erişimli belleklerde, manyetik soğutucularda, manyetik sensörlerde, spintronik cihaz uygulamalarında kullanılma olanağı sağlamıştır. Geleneksel belleklere göre bu tür malzemelerden yapılmış belleklerin üstünlüğü bir güç kesintisi durumunda bilgilerin korunmasıdır. Aynı zamanda bu malzemeler zayıf manyetik alana karşı çok hassas olabilmektedir. Bu amaçla bu tür malzemelerin değişik yöntemlerle, polikristal toz ya da pelet, ince film, kalın film, fiber ve tek-kristal olarak üretilmektedir. Toz ve pelet halindeki numuneler, katı-hal reaksiyon ve sol-gel yöntemi ile üretilmektedir.

Sol-gel yönteminin diğer yöntemlere göre üstünlüğü; parçacık boyutunun istenilen büyüklüklerde ayarlanabilmesi, istenilen stokiyometrik oranlara daha kolay ulaşılabilmesi, yapı içinde safsızlıkların bulunmaması, istenilen şekilde malzeme üzerine kaplama yapılabilmesi olarak sayılabilir. Uygun bir taban elde edilebilirse, reaksiyon sonucu oluşan ürünün istenilen şekle sokulması, bu yöntemin diğer bir üstünlüğüdür. Bu üstünlük, bu yöntemle nanotel ve nanotüp gibi nano boyutta yapıları hazırlama olanağı sağlar.

Perovskite manganitlerin nanoparçacıkları ve nanotelleri bulk halinde üretilenlerle karşılaştırıldığında çok değişik yapısal ve manyetik özellik gösterebilmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada La, Ca, ve Mn'ın nitratlı tuzları çıkış bileşikleri olarak kullanılarak, sol-gel yöntemiyle nanogözenekli anodik alüminalar üzerinde nanoteller ve nanoparçacıklar elde edilmiş ve bunların yüzey ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

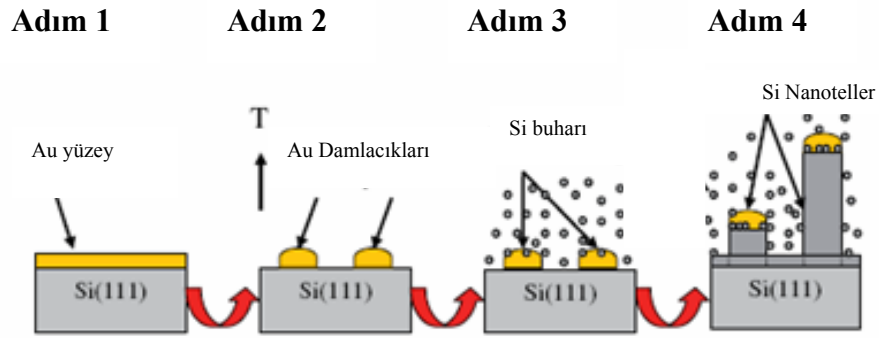
## 2. NANOTEL SENTEZLEME YÖNTEMLERİ

### 2.1 Buhar Fazlı NanoTel Sentezleme Yöntemleri

Buhar fazlı büyümlerde belirleyici olan faktör, Gibbs serbest enerjisindeki değişim veya kimyasal potansiyeldir. Kimyasal reaksiyon ya da faz dönüşümleri çoğunlukla Gibbs serbest enerjisinin azalması ile oluşur. Nanotel ya da nanoçubukların oluşumu, anizotropik büyüme ile olur; yani belirli bir eksen boyunca kristal büyümesi, diğer eksenlerdeki büyümeye göre daha hızlı gerçekleşir [14].

#### 2.1.1 Buhar-Sıvı-Katı (VLS) Yöntemi İle NanoTel Eldesi

Bu yöntemi ilk olarak 1960 yılında geliştiren Wagner ve arkadaşları, büyük miktarda mikro yapıda telimsi (whiskerler) elde ettiler [15]. Yöntemin isminin bu şekilde olmasının sebebi kaynak maddenin başlangıçta gaz halinde olması, daha sonra sırasıyla sıvı ve katı faza dönüşmesinden dolayıdır.



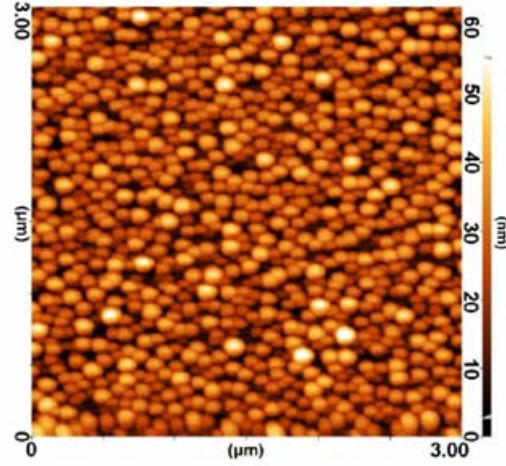
Şekil 2.1 VLS Nanotel elde etme adımlarının şematik gösterimi [16]

Nano dünyada nanotellerin elde edilmesi iki aşamadan oluşur:

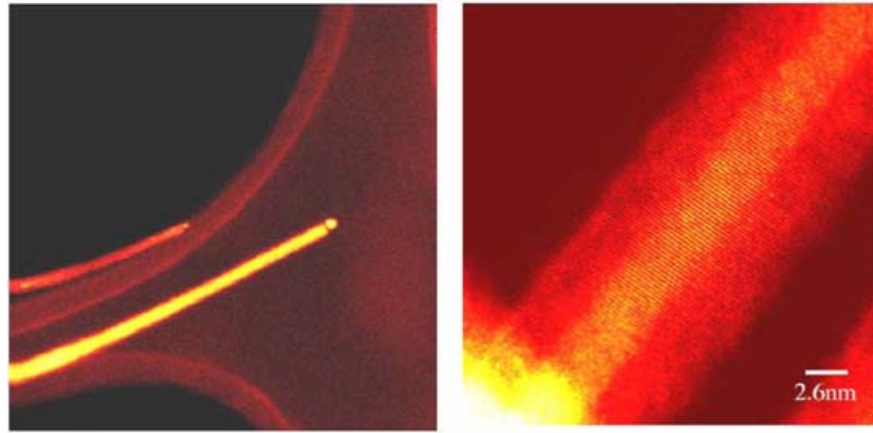
- Çekirdeklenme
- Büyüme

VLS yönteminde Şekil 2.1’ de görüldüğü gibi, başlangıçta Si (111) taban üzerinde bulunan ve katalizör görevi gören Au parçacıkları, belli bir sıcaklığın üzerinde sıvılaşır ve Au damlacıkları oluşur. Au damlacıkları oluşuktan sonra ortama Si buharı gönderilir. Büyümenin gerçekleştiği ve üç fazında bir arada bulunabildiği bir kritik noktanın üzerinde bir sıcaklıkta Au damlacıkları içine, oluşturulan sıcaklık gradyentinin de yardımıyla, Si buharı difüz olur. Yani çekirdeklenme bu aşamada oluşur. Kullanılan katalizör Au parçacıkları, Si ile süper doygunluğa ulaştıktan sonra, Si’ler sıvı-katı

yüzeyde çökelmeye başlar ve nanoteller oluşur. Oluşan nanotellerin ucunda ise Au parçacıkları bulunur. Şekil 2.2’ de VLS ile oluşan ZnO nanoçubukları üzerinde bulunan Au damlacıkları görülmektedir. Nanotellerin ucunda bulunan katalizör, VLS yöntemini karakterize eder [16]. Şekil 2.3’ te bu yöntemle elde edilmiş farklı nanotellerin STM görüntüsü yer almaktadır.



**Şekil 2.2** ZnO/Au nano çubukların Si (111) taban üzerindeki AFM görüntüsü [17].

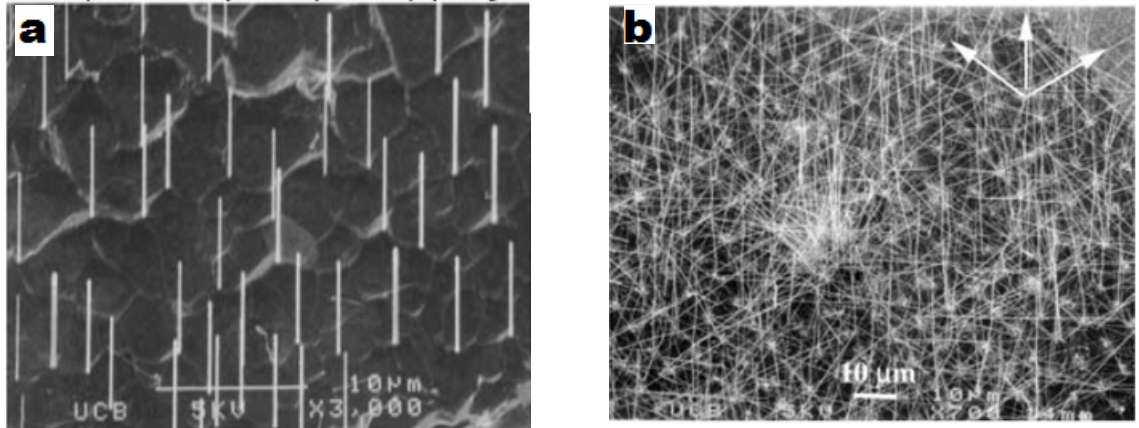


**Şekil 2.3** Ag katalizör kullanarak elde edilen (Zn,Mg)O nanoçubukların STM görüntüleri [18].

Si buharının Au katalizör içine difüzyonunu kolaylaştırmak için, katalizör maddenin pürüzlü olması, diğer bir deyişle, sıvı yüzey geriliminin az olması tercih edilir. Bunu sağlamak için, yüksek sıcaklığa çıkılır [16].

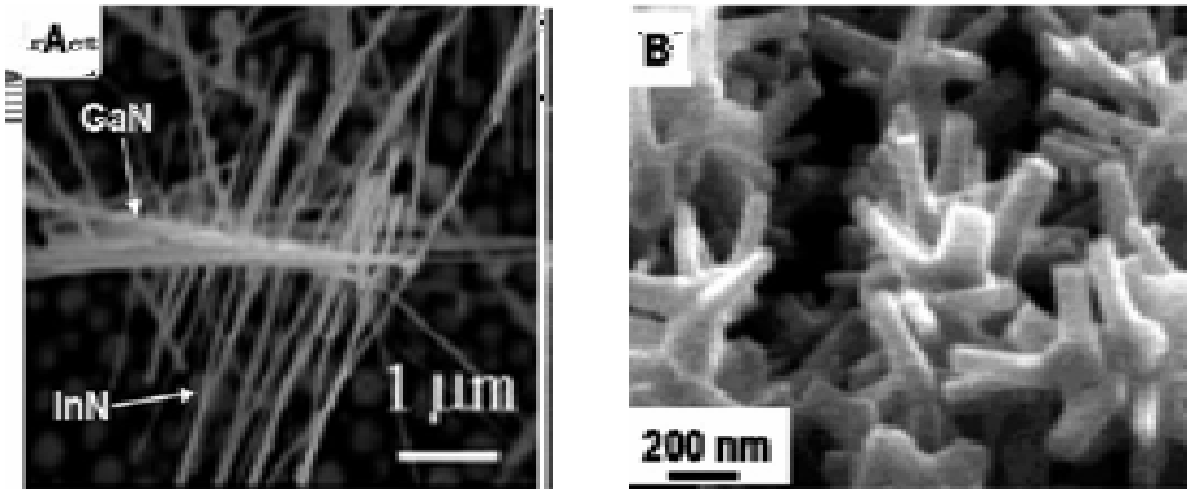
Nanotellerin tek kristal, polikristal ya da amorf olması büyüme şartlarına ve tabana bağlıdır. Nanotellerin yönelimi, kullanılan tabanın kristal özelliğine bağlıdır. Şekil 2.4’ te görüldüğü gibi, Si (111) taban üzerine büyütülen nanoteller sadece yüzeye

dik olarak büyürken, Si(100) taban üzerine büyütülen nanoteller üç eksen boyunca da büyümektedir.



**Şekil 2.4 a-)Si(111) taban üzerine, b-)Si(100) taban üzerine elde edilen Nanoteller [19]**

Bu yöntemle nanofırçalar/nanoağaçlar üretmek mümkündür [25]. Bunun gerçekleştirmek için VLS yöntemi iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşamada VLS sistemi ile nanoteller elde edilir. Daha sonra bu nanoteller uygun bir katalizörle kaplanarak, aynı aşamalar tekrar edilir. Şekil 2.5’ de nanotellerden oluşturulmuş nanoağaçlar ve de nanofırçalar görülmektedir [20].

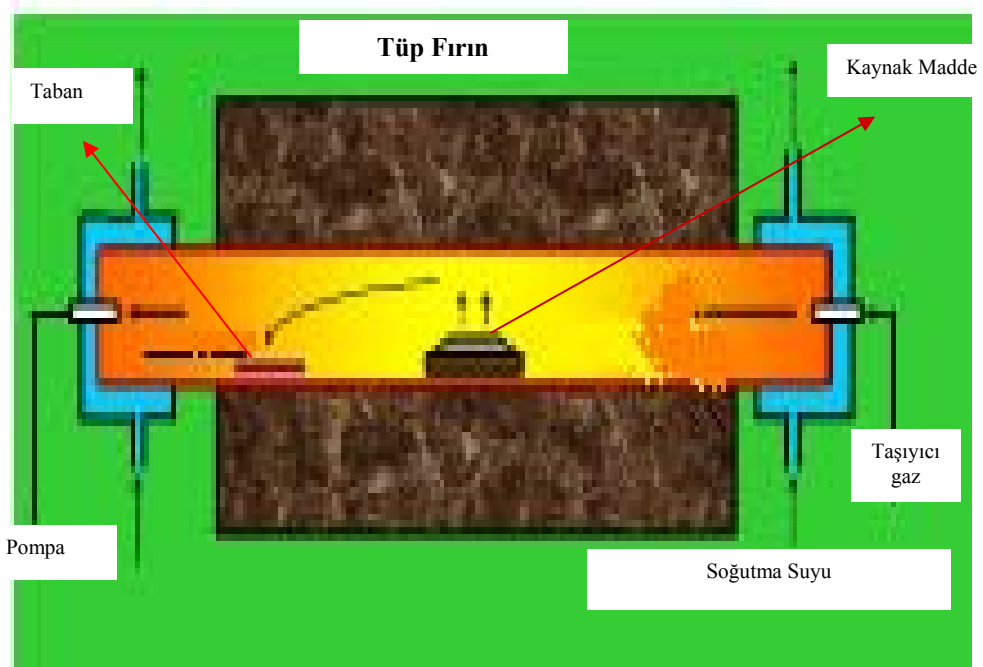


**Şekil 2.5 a-) GaN/InN nanofırçası, b-) ZnO Nanofırçaların FESEM görüntüleri [20].**

### 2.1.2 Buhar-Katı(VS) Yöntemi İle Nano Tel Elde Etme

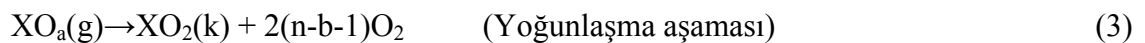
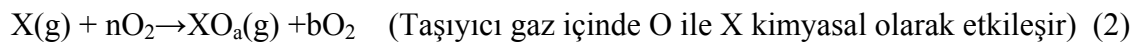
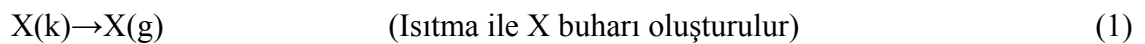
VS yöntemi ile nanotel elde etme işlemi basitçe Şekil 2.6’ dakine benzer bir düzenekte gerçekleştirilir. Elde edilecek olan nanotelin bileşenleri bu şekilde görüldüğü gibi, tüp fırın içine yerleştirilir ve belli bir sıcaklıkta kimyasallar buharlaştırılır.

Buharlaşan bu kimyasallar, tüp fırın içinde daha ileride bir noktada bulunan taban üzerine, inert bir taşıyıcı gaz yardımıyla taşınır. Bu taşıma esnasında kimyasallar ortamdaki oksijenlerle birleşir. Bu aşamada çekirdeklenme oluşur. Belli bir doygunluğa ulaştıktan sonra bu çekirdekler taban üzerinde yoğunlaşır. Oksijen iki kaynaktan gelebilir: Ya örneklerde bulunuyordur ya da ortamda vardır. Taşıyıcı gazdaki safsızlıkta oksijen kaynağı olabilir. Uzaklık oksijenle doygunluğu belirlemekte, dolayısıyla oluşan tellerin yapısını ve miktarını belirlemede önemlidir. Aynı zamanda taşıyıcı gazın yoğunluğu da kritik önemdedir. Çünkü nanoteli elde edilecek olan kimyasalın gazıyla oksijen arasında ne kadar çok çarpışma olursa, o kadar çok ürün elde edilecektir [21–23].



**Şekil 2.6** VS Yönteminde kullanılan fırın [24]

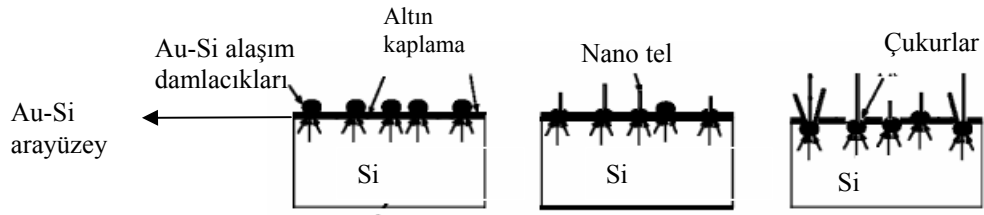
VLS' ye göre daha düşük sıcaklıklarda çalışılması, bu yöntemin avantajlarından. Aynı zamanda bir katalizör madde kullanılmadığından, VLS' ye kıyasla oluşabilecek safsızlıkların önüne de geçilmiş olur. VS yönteminde aşağıdaki reaksiyon süreci işler [22]:



Eğer biz  $\text{XO}_2$  nanotel elde etmek istiyorsak,  $a=2$ ,  $n=1$ ,  $b=0$  alırız. Bu da ortama sadece saf  $\text{O}_2$  göndermek demektir.

### 2.1.3 Katı-Sıvı-Katı(SLS) Yöntemi ile NanoTel Eldesi

SLS yöntemi ile bir boyutta nano yapılar elde etme süreci, esas olarak yukarıda anlatılan VLS yöntemine benzerdir. Öncelikle kullanılacak katalizör uygun bir yöntemle taban üzerine kaplanır. Sonra taban uygun bir ısıtıcı içinde ısıtılır. Taban üzerine kaplanan ve katalizör görevi gören madde eriyik halini alır. Eriyik haline gelen katalizör içine, kritik noktanın üzerine ulaşıldıktan sonra tabandan madde difüz olmaya başlar ve bir süre sonra katalizör içinde belli bir doygunluğa ulaştıktan sonra, difüz olan maddenin çökmesi başlar ve nanoteller elde edilir. Bu aşamalar şematik olarak Şekil 2.7’ de gösterilmiştir [25 - 27].

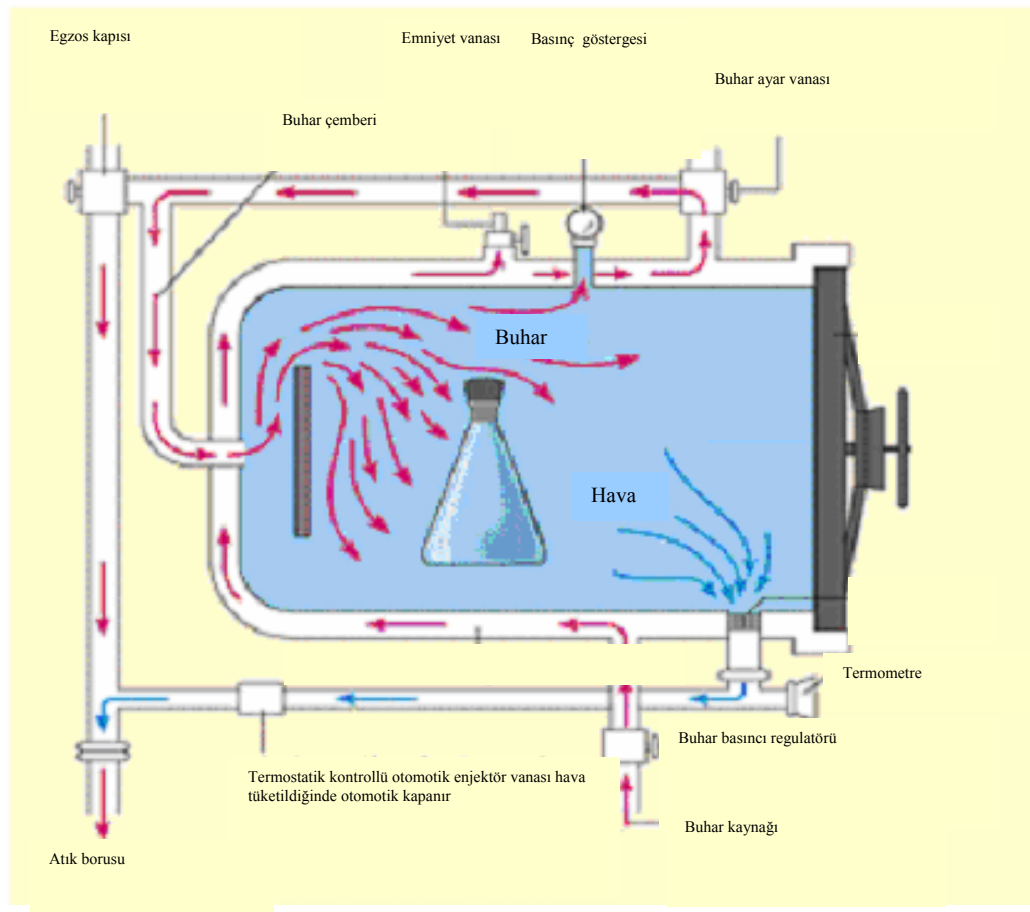


Şekil 2.7 SLS yönteminin şematik gösterimi [26].

## 2.2 Taban Bazlı NanoTel Sentezleme Yöntemleri

Buhara dayalı yöntemlerde anizotropik büyüme bir katalizör yardımıyla ya da buhar basıncına bağlı uyumluluk katsayısına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Taban bazlı yöntemlerde ise anizotropik büyüme, tabanın sınırlayıcı özelliği kullanılarak gerçekleşmektedir. Taban bazlı yöntemlerle şimdiye kadar oksit, nitrit, karbid gibi çok sayıda bir boyutlu nanoyapılar elde edilmiştir [28].

### 2.2.1 Solvothermal yöntem ve Hidrotermal Yöntem İle NanoTel Eldesi



**Şekil 2.8** Solvotermal yöntem ile nanoyapılar elde etmede kullanılan otoklavın şeması [29].

İlk önce nano yapısı elde edilecek ürünü oluşturmada kullanan kimyasallar ve çözücü belirlenir. Bu nano yapıların oluşmasında belirleyici bir faktör olup, kullanılan çözücünün türüne bağlı olarak, ortamda yeterli derecede anyon veya katyon oluşturulmalıdır. Hazırlanan çözelti belli bir süre manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, Şekil 2.8’ dekine benzer bir otoklav içine otoklav hacminin %80’i kadar olacak şekilde gönderilir. Belli bir sıcaklık ve basınçta çıkıldıktan sonra, belli bir süre bu sıcaklıkta bekletilir, sonra tekrar oda sıcaklığına inilir. Sonuçta otoklav yüzeyinde nano yapılar çökeler [30,31].

Solvothermal yöntemle büyüme mekanizmasını ise şu şekilde açıklanır: Bu yöntemde, kullanılan çözücü moleküler bir taban görevi görür. Çözücü ile kaynak maddelerinden biri başlangıçta, oda sıcaklığında bağ yapılarak, kompleksler oluşturulur. Diğer kaynak maddelerin ise ortamda iyonları bulunuyordur, bunlar çözücü ile kimyasal olarak etkileşmezler. Sıcaklık artırılıp belli bir değerin üzerine çıktığında komplekslerin

azalmaya başladığı ve bir boyutlu nano yapıların oluşmaya başladığı gözlenir. Yani kompleksler yüksek sıcaklıkta kararsız hale gelir ve kompleksteki çözücü yerine ortamdaki diğer kaynak maddeler yerleşir. Ve nanoçubuklar oluşur [32].

Nano yapıların şeklinin belirlenmesinde süre ve sıcaklık belirleyicidir. Belli bir sıcaklıkta nano tel yapılar oluşurken, bu sıcaklığın üzerinde nanoşeritler oluşmaktadır. Morfolojinin belirlenmesinde başlangıçta oluşan nanoçekirdeklerde önemlidir. Eğer, nanoçekirdekler başlangıçta yaprak şeklinde ise, belli bir süre sonra bu yaprakların toplanmasıyla nanoşeritler oluşacaktır [33].

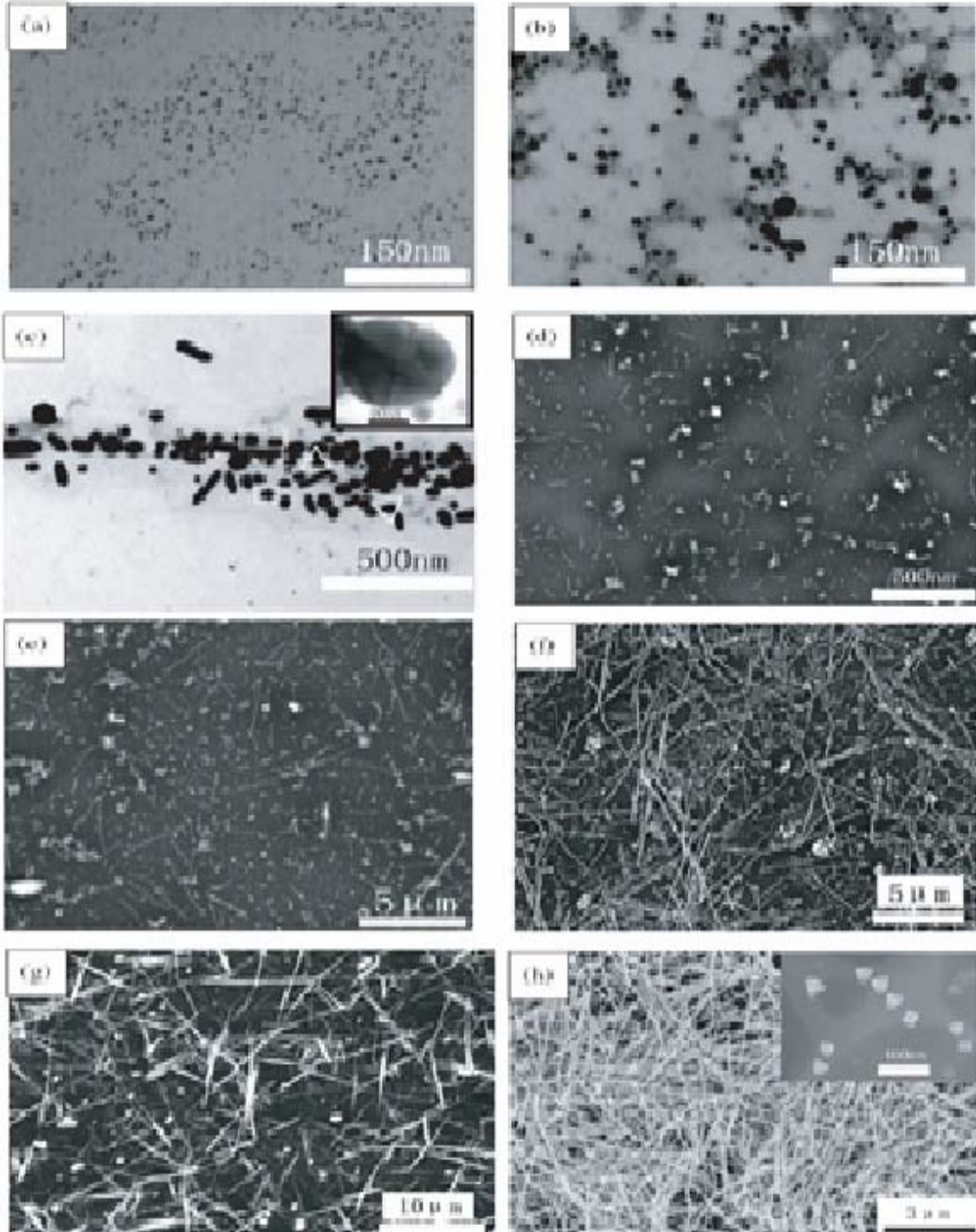
Hidrotermal yolla nanotel eldesi, solvotermal yolla aynı mekanizmaya sahiptir. İsimdeki farklılık hidrotermal yöntemde çözücü olarak su kullanılmasıdır. Hidrotermal yolla bir boyutta nanoyapıların oluşumunda ise moleküler taban görevini, OH<sup>-</sup> iyonları veya su içine uygun molar oranda katılan koordinasyon yeteneği yüksek yardımcı bir madde kullanılarak sağlanır [34].

### **2.2.2 Polyol Yöntemi ile NanoTel Eldesi**

Stokiyometrik oranlarda alınan kaynak maddelerin etilen glikol ya da gliserol tipi bir alkol çözücüsü ile birlikte polyvinyl pyrodline (PVP) çözeltisi hazırlanır. Daha homojen karışımlar elde etmek amacıyla çözücü sıcak olarak da kullanılabilir. Hacmi 50 ml olan paslanmaz çelik otoklav içine 40 ml çözelti konur. Daha az hacimde çözelti konmasının sebebi otoklav içinde artan sıcaklıkla bir basınç oluşmasıdır. Değişik hacimlere sahip otoklavlar da kullanılabilir. Otoklav manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Otoklav kapatılır ve belli bir sıcaklığa çıkılarak (örneğin Tellerium için 200 °C 24 saat, Ag için 170 °C 1 saat.) bu sıcaklıkta beklenir. Bu işlemin sonunda otoklav doğal olarak soğumaya bırakılır. Elde edilen ürün mikrometre çaplı membranlarda filtrelenerek nanoteller elde edilir [35,36]. Nano yapıları belirlemede sıcaklık, bu sıcaklıkta bekleme süresi, kullanılan çözücü türü vizkositesinden dolayı önemlidir [36].

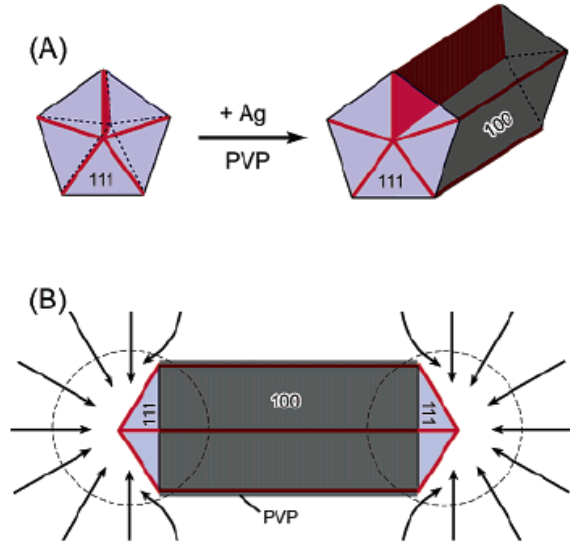
Bu yöntemle elde edilmiş, nanoboyutta değişik morfolojiye sahip malzemenin reaksiyon süresine göre morfolojisindeki değişim Şekil 2.9' daki gibidir. İlk 35 dakikanın sonunda 3 nm civarında nanoparçacıklar oluşur, 38 dakikanın sonunda 20 nm çaplı nanoparçacıklar oluşmaya başlar ama hala çoğu parçacık 10 nm civarındadır, 39 dakikanın sonunda nanoüçgenler ve nanoküpler ve 30 nm çaplı en boy oranı 5 den daha küçük olan beşgen prizma şeklinde nanoçubuklar oluşmaya başlar. Nanoçubukların oluşmasında prizma yapıların belirleyici olduğu düşünülmekte; çünkü süre ilerledikçe

nanoparçacıkların azaldığı, bu yapıların ise çözelti içinde başlangıçta kısa iken süre ilerledikçe nanoçubuklar şeklinde uzadığı gözlemlenmektedir.



**Şekil 2.9** a) 35 dakika, b) 38 dakika, c)39 dakika, d)39,5 dakika, e) 40 dakika, f) 41 dakika, g) 50 dakika reaksiyon süreleri sonunda elde edilen Ag nanoparçacıklarının ve nanoçubuklarının SEM fotoğrafları. h)temizlenmiş Ag nano telin SEM fotoğrafı [37]

Bu yöntemde büyüme mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak PVP' nin, beşgenler prizması şeklinde yapıların oluşması ve anizotropik olarak gelişmeye katkıda bulunmasında önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir [36]. Bu yapının gelişerek bir boyutta nanoyapılara dönüşmesinin şeması, Şekil 2.10' da görüldüğü gibidir. Anizotropik büyüme, kaynak maddeden ayrıışan nanoparçacıkların beşgenler prizması şeklindeki yapıların sadece (111) düzlemleri ile birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Eğer PVP' nin molar oranı azaltılırsa, artık beşgenler prizması şeklinde nanoçubuk yapılar değil, sadece küresel nanoyapılar gözlenmektedir. Eğer PVP' nin molar oranı artırılırsa ise de pürüzlü yapılar gözlenmektedir. Sıcaklıkta bu yöntemde belirleyici bir faktördür. 100 °C sadece nanoparçacıklar gözlenirken, çözelti 160 °C sıcaklığa ulaşıldığında nanoçubukların oluşmaya başladığı gözlenmektedir. Bu, beşgen prizma şeklindeki yapıların, nanoçubukların oluşmasındaki önemini izah etmemizi kolaylaştırır. 100 °C' de beşgen prizmalar aktif değildir ve nanoparçacıklarla etkileşmez, sıcaklık 160 °C çıktığında prizma yapıların ara sınırları belirsiz/az da olsa eriyik hale gelir ve bu noktalardan nanoparçacıklar yapıya katılarak çubuklar veya teller oluşur.

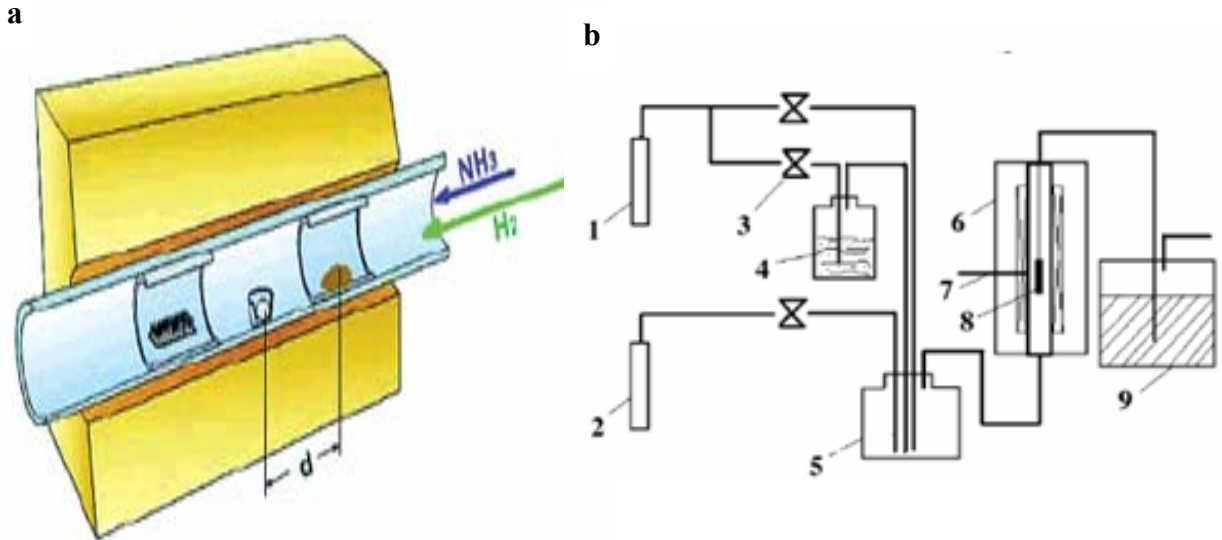


**Şekil 2.10** PVP aracılığıyla nanotellerin oluşumunun şeması[36].

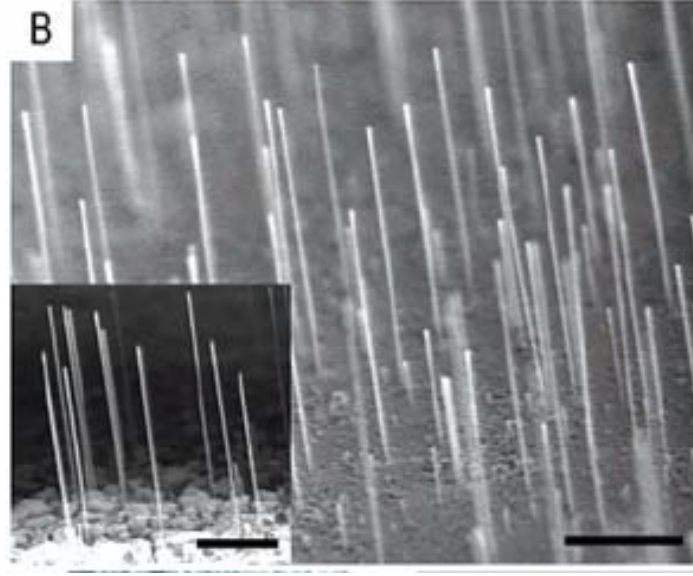
### 2.2.3 Kimyasal Buhar Depolama ile NanoTel Eldesi

İnce film elde etmede de kullanılan bu yöntemlerle oksit, nitrit, karbit gibi nanoteller elde etmek mümkündür [38 – 40].

Kimyasal buhar depolama işleminde Şekil 2.11’ de örnekleri gösterilen sistemlere ihtiyaç vardır. İlk önce kaynak madde uygun bir potada belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Isıtılan kaynak madde, uygun düzenekler aracılığıyla ve taşıyıcı gaz/gazlar vasıtasıyla reaktör içine yerleştirilmiş olan taban üzerine taşınır. Bu taşıma sırasında taşıyıcı gaz ve kaynak maddemiz arasında reaksiyonlar gerçekleşir. Taban üzerine ulaşan nanoparçacıklar, oluşturulan sıcaklık gradyentinin de yardımıyla, burada anizotropik olarak büyüyerek, nanotelleri oluşturur. Anizotropik büyüme VLS sürecini izleyerek, ya da oksit-destekli büyümeye benzer bir süreç izleyerek de gelişebilir. Örneğin GaN nanotelleri elde etmek istiyorsak Ga kaynakları  $\text{NH}_3$  taşıyıcı gazı kullanarak, yüzeyi FeNi ile kaplanmış bir Alümina taban üzerine gönderildiğinde, FeNi burada kataliz görevi görecek ve GaN nanoparçacıkları VLS sürecini izleyerek nanotelleri oluşturacaktır [38]. Şekil 2.12’ de bu şekilde elde edilmiş nanotel düzenleri görülmekte. Bu CVD ile nanotel elde etme sürecinin en genel halidir. Zaman içerisinde yeni cihazların çıkmasıyla ya da bu yöntemle birleştirilmesiyle yöntem kendi içinde dallanmıştır. Örneğin ısıtma işlemi yerine, kaynak madde üzerine elektron demetleri gönderilerek de kaynaktan buharı elde edilebilir. Böylece bu yöntem odaklanmış elektron demeti ile Kimyasal buhar depolama [Focused Electron Beam Chemical Vapor



**Şekil 2.11** A-) CVD gerçekleştirildiği ortamın bir şeması [39] B-) CVD için daha karmaşık bir sistem (1-  $\text{H}_2$  gazı, 2- Ar gazı, 3-akış, 4- sıvı ortam, 5- gazların karıştığı ortam 6-CVD fırın, 7- termo çift, 8- taban, 9-gaz çıkışı) [39].



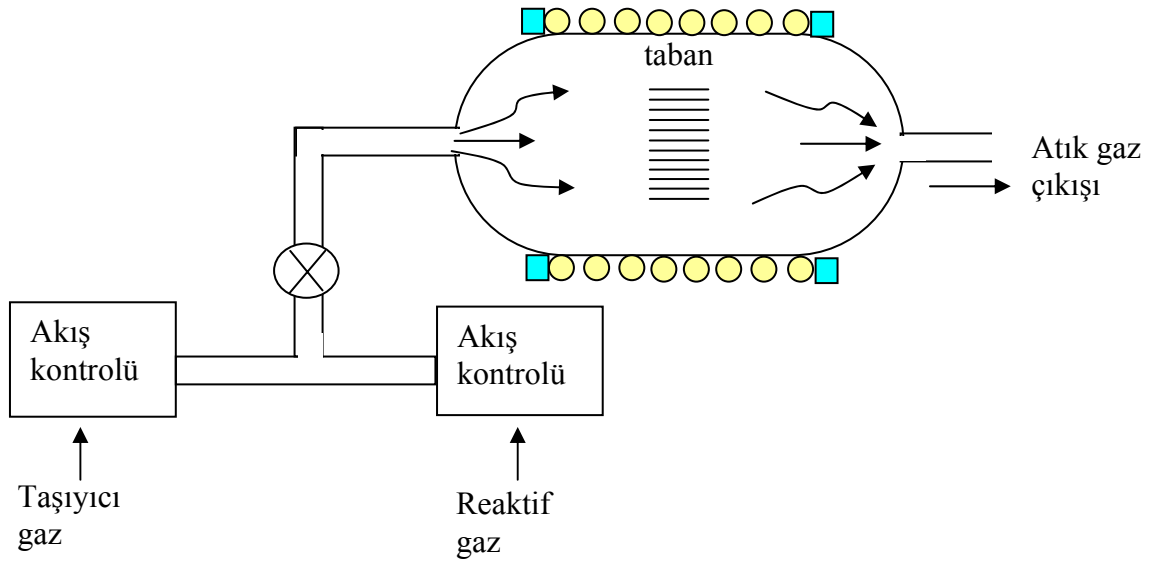
**Şekil 2.12** CVD ile büyütülmüş GaN nanotel'in FESEM görüntüsü [38].

Elde edilecek ürünün parametrelerini belirlemede, kullanılan yöntemle göre vakum, basınç, sıcaklık, kaynak madde ile taban arasındaki uzaklık, taşıyıcı gazların karışım miktarları, saflıkları ve yoğunlukları önemli etkenlerdir [14].

Bu yöntemde yüksek sıcaklık, basınç, taşıyıcı gaz gibi etmenler yöntemi zorlaştırmasına rağmen, genellikle aynı kristal yapıya sahip ürünler elde edilmesi yöntemin üstünlüğünü oluşturur [14].

#### **2.2.4 Fiziksel Buhar Depolama İle NanoTel Eldesi**

Bu yöntem de işleyiş olarak, kimyasal buhar depolamaya benzerdir. Bu yöntemde Şekil 2.13' deki benzer bir sisteme ihtiyaç vardır. Öncelikle kaynak madde uygun bir potada buharlaştırılır, ya da süblimleştirilir. Daha sonra inert bir taşıyıcı gaz yardımıyla elde edilen nanoparçacıklar, taban üzerine taşınır. Ve taban üzerinde anizotropik büyüme gerçekleşir. Bu işlemler vakum ortamında gerçekleştirilir. Nanotellerin taban üzerinde homojen bir dağılımını sağlamak açısından vakum önemlidir. Elde edilecek nanotelin parametrelerini, kaynak buharın hangi yöntemle elde edildiği (elektron demet buharlaştırması, dirençsel buharlaştırma), anizotropik büyümenin hangi süreci izleyerek geliştiği (VLS, VS) belirler [31,32].



**Şekil 2.13** Fiziksel buhar kaplama sistemi [41]

#### 2.2.4 Elektrokimyasal Yöntemle NanoTel Eldesi

Daha önceleri ince film kaplamasında kullanılan elektrokimyasal kaplama yöntemi, nanotel elde etmede taban bazlı yöntemler arasında kullanılan en uygun yöntemlerden biridir. Çünkü olayın kontrolünü zorlaştıran; yüksek sıcaklık, basınç, taşıyıcı gaz ya da herhangi bir katalizör maddeye ihtiyaç duyulmaz. Bu yöntemle nanotel elde etmek için bir potansiyostat sistemine ihtiyaç vardır [42]. Potansiyostat sistemi güç kaynağı, ampermetre ve voltmetrenin uygun bir bilgisayar programı yardımıyla kontrolünden oluşur. Şekil 2.14’ te elektrokimyasal yöntemle nanotel elde etmede, laboratuvarımızda kullanılan potansiyostat düzeneğinin şeması görülmektedir. Elektrokimyasal depolamayla nanotel elde etmek için, uygun molar oranlarda kaynak maddelerin çözeltisi hazırlanır. Daha sonra çözelti içerisinde var olan nanoparçacıklar, önceden hazırlanmış nanokanalı anodik alüminalar içine, elektrik alanın yardımıyla depolanır. Böylece anodik alümina kanalların sınırlayıcı/kalıp özelliğini kullanarak, nanoteller elde edilir. Şekil 2.15’ de bu yöntemle elde edilmiş nanoteller görülmektedir. Elektrokimyasal depolama, manyetik nanoteller elde etmek için elverişli bir yöntemdir.



içinde 1 nm ile 0,2 mm büyüklüğünde parçacıklardan oluşan karışımdır ve homejen-heterojon arası bir yapıya sahiptir. Bu parçacıklar kolloid olarak isimlendirilir. Sol ve jel doğada hazır olarak bulunur. Örnek; süt, kan, mürekkep sayılabilir. Kolloidler, çözelti içinde asılı olarak bulunurlar, tabana çökmezler. Bu durum kolloidlerin Brown hareketi yapmasıyla açıklanır. Kolloidlerin çözücü moleküllere rastgele sürekli çarpması sonucunda, sürekli zig zag hareketi yapması bu hareketi açıklar. Kolloidler arasında gravitasyonel kuvvetler önemsizdir, daha çok Wander Wall kuvveti ve yüzey yükleri önemlidir. İki atom ya da molekül arasındaki elektrostatik etkileşme  $1/r^2$  ile orantılı iken Wander Walls kuvvetleri  $1/r^6$  ile orantılıdır. Atom ya da moleküller arasındaki sürekli veya indüklenmiş polarizasyon Wan Der Walls kuvvetlerinin kaynağını oluşturur. Kolloidler arası etkileşmelerin kuvvetlenmesi, diğer bir deyişle çözücünün uçurulması sonucu elde edilen ürün ise jeli oluşturur. Böylece teknik, sol-gel olarak isimlendirilir [44].

Sol-jel yönteminde; jel oluşturma sıcaklığı, pH ve kullanılan çözücü, parçacık boyutunu belirlemede önemlidir. Silika için yapılan deneylerde pH 7' nin üzerindeyken parçacık boyutu 5 nm ile 10 nm arasında değişmektedir [44].

Sol veya jeli farklı işlemlerden geçirerek elde edilen ürünler ince film, elyaf veya tel olabilir. Sol-gel yöntemiyle tüm geometrik şekiller üzerine kaplama ya da biriktirme yapma olanağı, bu yöntemin avantajları arasında sayılabilir. Sol-gel yöntemi, geleneksel yöntemlerle 1400–1500 °C' de elde edilen cam seramik gibi inorganik materyalleri daha düşük sıcaklıklarda elde etme arayışının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Bu da yöntemin avantajlarından birisini oluşturur [45].

#### 2.2.6.1 Alkoksit Yöntemi

Sol-jel ile örnek hazırlamada yaygın olarak kullanılan bir bileşim metalalkoksitlerdir. Bir alkol molekülüne bir OH grubu eklemekle oluşur. Örneğin  $\text{CH}_3\text{OH}$ : ethanol. Bir alkoksit ise, alkol üzerindeki OH grubundan bir proton sökmekle oluşur. Örneğin  $\text{OCH}_3$ : methoxy. Metal alkoksitler, metal organik(organometalik) bileşikler sınıfının bir üyesidir. Metal organik bileşikler doğrudan metal-karbon bağlarına sahip ve metal-oksijen-karbon bağları içermeyen yapılar olarak tanımlanır. Metal alkoksitlerin çoğunlukla tercih edilmesinin sebebi ise suyla kolaylıkla reaksiyona girebilmesidir. Bu reaksiyon ise hidroliz olarak isimlendirilir, çünkü bir hidroksil iyonu metal atomu ile etkileşir [44].

Genel olarak reaksiyon,



adımlarından oluşur. Hidrolize olan moleküller, yoğunlaşma reaksiyonu ile bağ yaparlar. Burada oluşan alkol ya da su gibi yan ürünler ısıtma işlemiyle kolaylıkla uçurulabilirler. Bu şekilde metal yığınlarının oluşturulması süreci ise polimerleşme süreci olarak isimlendirilir [44]. Polimer, en az iki bağdan oluşan monomer hücrelerinin birleşmesiyle oluşur.

Sol-Gel yöntemi ile homojen yapıya sahip ürünler elde edilir. Oluşan yapının homojen olması için reaksiyon hızının kontrol edilebilmesi gerekir. Hidroliz sırasında, tepkime hızının değişmesi, yapının homojenliğini bozacaktır. Bunu önlemek için hızlı hidroliz olan bir alkoksitin bulunduğu ortamda hidroliz hızını düşürmek gerekir. Bunun için uygun bir çözücüde hazırlanan alkoksit karışımının, ortamın nemine jelleşmesi beklenir. Reaksiyon hızını yavaşlatmanın diğer bir yolu ise, alkole asidik veya bazik bir katalizör eklenir ve bu alkoksit çözeltisi ile karıştırılır [44]. Böylece jel elde edilir.

#### 2.2.6.2 Metal-Tuz Yöntemi

1A ve 2A grubu elementlerin alkoksitlerini elde etmek zordur. Ayrıca bunların alkoksitleri oldukça kararlı olduğundan, çözünmeleri ve hidrolize olmaları da zordur. Ancak bu elementlerin metal tuzları sıcaklıkla kolay bir şekilde oksitlerine dönüşebilirler. İnorganik maddeler için nitratlar, termal yolla kolaylıkla yapıdan ayrıldıkları için bu işlem için en uygun tuzdur. Jel elde etmek için, nitratlı bileşiklerin uygun bir alkol içinde, termal yolla jelleşmesi sağlanır. Metallerin nitratlı veya başka tuzlarından jel elde etme işlemi, alkoksitlerde olduğu gibi hidroliz ve polimerleşme adımlarından oluşur. Bir metal tuzunun MX formülünden oluştuğu düşünülürse, çözelti içinde  $M^{z+}$  kanyonları ve  $X^-$  anyonları oluşacaktır. Su polarize moleküllerden oluştuğundan dolayı, su molekülleri kanyonların etrafını saracaktır. Bu durumun büyüklüğü kompleksin elektronegatifliği ile alakalıdır. Kompleksin elektronegatifliği ise kısmi yük modeline göre hidrojenin izole edilmiş durumdaki elektronegatifliği ve pH ile bağlantılıdır. Bu çözünme işleminden sonra ise hidroliz aşaması gerçekleşmektedir. Hidroliz, kanyonların etrafını saran su molekülleri aracılığıyla yapının yıkım sürecidir. Bu işlem kısmi yük modeline göre, proton aktarımı veya

elektron alımı süreciyle ilerlemektedir. Karşılıklı olarak metal iyonları ile su moleküllerinin elektronegatiflikleri veya kimyasal potansiyelleri bir birini sıfırlayınca ya veya dengeleyinceye kadar devam etmektedir. Bu işlemi ise hidroliz sonucu oluşan yapıların (monomer) birbirine bağlanması izlemektedir. Bu aşama jelleşme aşamasıdır. Bir süre sonra bu bağlanma süreci bütün yapıyı saracaktır. Jelleşme aşamasının süresi, parçacık büyüklüğünü ve jelin viskozitesini etkilemektedir.

Düşük pH değerlerinde hidroliz hızı düşmekte, yoğunlaşma daha hızlı gerçekleşmektedir. Kolloidlerin birbirini itmesini sağlayan yüzey yükü kuvvetinin değeri ise azalmaktadır. Böylece pH kontrolüyle, daha küçük veya daha büyük parçacıklar elde edilebilmektedir.

### **2.2.6.3 Sol-Gel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları**

#### Sol-Gel yönteminin avantajları:

- Tepkimelerin gerçekleştirilmesinde büyük ve karmaşık sistemlere, pahalı donanımlara ihtiyaç yoktur. Küçük tepkime kabı ve uygun bir ısıtıcı bu yöntemle ürün elde etmek için yeterli olmaktadır.
- Tepkimeler için inert bir ortama ihtiyaç yoktur.
- Tepkimenin ilerleyişi üzerindeki parametreler (pH, sıcaklık, çözücü) kontrol edilerek, elde edilecek ürünün özellikleri kontrol edilebilir.
- Diğer sistemlerde elde edilemeyen çok bileşenli sistemlerin homojen yapısı elde edilebilir.
- Diğer sistemlere göre cam ve seramikler daha düşük sıcaklıkta elde edilebilir. Yine örneğin katı hal reaksiyon yöntemine göre daha düşük sıcaklıklar da faz oluşur.
- Tepkime sıcaklığının düşük olması madde kaybının az olmasını sağlar.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Yeni malzemelerin bulunması için uygun bir yöntemdir.

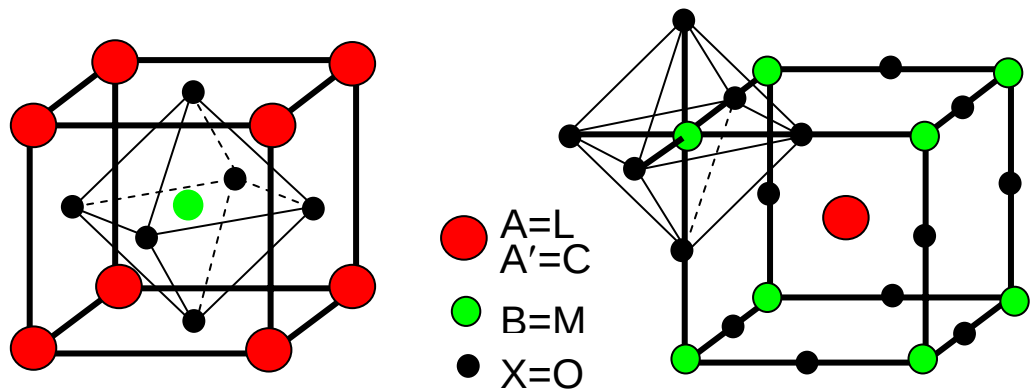
#### Sol-Gel yönteminin dezavantajları ise:

- Reaksiyon hızının kontrolü homojenliği önleyebilir ve istenen stokiometrik oranlara ulaşmak zorlaşır.
- Çalışılan malzemeler sağlığa zararlı olabilir.

- Örnek hazırlamak için uzun bir süreç gerekir.
- Yapı içinde büzülmeler gerçekleşir. Bu ise yapıda çatlaklar oluşmasına sebep olur.
- Reaksiyon süresine bağlı olarak madde kaybı fazlalaşabilir.

### 3. PEROVSKİTE MANGANİTLER

Perovskite yapılar mineral perovskite olarak isimlendirilen seramikler sınıfını oluşturur. İlk perovskite yapı 1830 yılında Jeolog Gustav Rose tarafından  $\text{CaTiO}_3$  yapısında gözlenmiştir. İdeal olarak Perovskite'ların kristal yapısı basit kübiktir. Ancak çok az sayıda perovskite oksit yapı oda sıcaklığında, basit kübik yapıdadır. Gerçekte ise perovskiteler ortorombik yapıya sahiptir [46]. Ancak yüksek sıcaklıkta yapı, ideal olan basit kübik yapıya dönüşmektedir. Perovskite yapıların kimyasal formülü genel olarak  $\text{ABX}_3$  ile verilir. Burada A ve B metalik kanyonları, X ise ametal bir anyonu temsil etmektedir. Burada A ve B yerini alacak elementler açısından oldukça fazla olasılık vardır. Dolayısıyla bu farklı atomik kompozisyon olasılıkları için çok farklı elektriksel, manyetik özellik gösteren ürün elde edilebilir. Bu farklılıkların kaynağını, yapıyı oluşturan atomların farklı yarıçaplara sahip olması, dolayısıyla bu atomlar arasındaki bağ açılarının farklılaşması oluşturur. Perovskite yapı içerisinde B metali yerine Mn elementini yerleştirerek, perovskite manganit yapılar elde edilir. Böylelikle yapımız  $\text{AMnO}_3$  halini alır. A yerine ise birlikte iki farklı element katkılanır. Birincisi 3+ değerlikli nadir toprak elementi olan Lantanit (La, Pr, Nd, Gd, Dy, Er...) grubu elementleri, ikincisi ise 2+ değerlikli bir metali (Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Y...) temsil eder. Yapımız artık  $\text{A}_{(1-x)}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  halini alır. Bu perovskite manganit yapıda 6 tane oksijen atomu bir mangan atomunu sararak oktahedral bir yapı oluşturur. Kübik yapının merkezinde ise Lantanit grubu elementleri bulunur. Böylece yapı Şekil 3.1' de gösterildiği gibi şemalaştırılabilir.



LaMnO<sub>3</sub> yapısı anti-ferromagnetik özelliğe sahiptir. Çünkü Mn atomlarının en dış kabuğunu oluşturan 3d kabuğu elektronlarının yerleştikleri orbitallerde toplam manyetik momentleri sıfırdır. Sebebi ise oktahedral yapının merkezinde bulunan metal

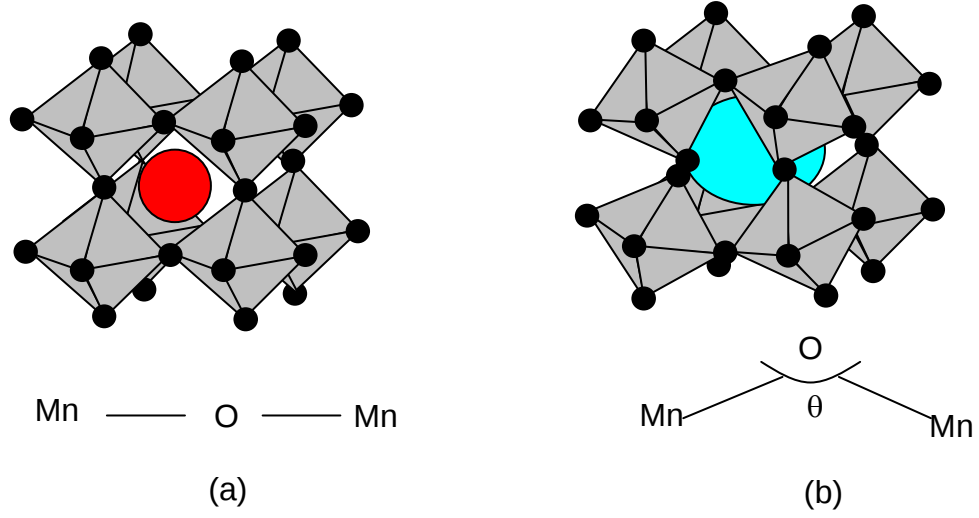
atomuyla ligandlar arasındaki elektrostatik etkileşme sonucu, 3d kabuğundaki 5 orbital  $e_g$  ve  $t_{2g}$  bandı olarak iki yarılmaya uğrar. Elektronlar  $t_{2g}$  bandını doldurur. Çünkü  $e_g$  bandına yerleşmek için elektron daha fazla bir enerji harcamak zorundadır. Böylece ilk olarak  $e_g$  bandının orbitalleri doldurulacaktır. Eğer yapıya  $\Delta$  katılırsak, yapı içinde  $Mn^{4+}$  katyonları oluşur. Böylece yapıda  $3d^4$  ve  $3d^3$  orbitalleri bulunur.  $3d^4$ 'ün 3 elektronu  $t_{2g}$  bandını doldurur, kalan 1 elektron ise  $e_g$  bandına yerleşir.  $e_g$  bandına yerleşen bu bir elektron yapıya,  $\Delta$ 'nın katılanma miktarına bağlı olarak ferromagnetiklik özelliğini kazandırır. Elektronu mobilite özelliğini kazandırmak ise yapıdaki oksijenler aracılığıyla olur. Dolayısıyla Mn-O-Mn bağ açısının durumu, yapının özelliğini belirler. Oksijen üzerinden elektron aktarımı ise double-exchange etkileşmesi olarak bilinir. Bu mekanizmanın varlığıyla birlikte, Curie sıcaklığı civarında yapının manyetizasyonunda büyük bir artış oluşur. Bağ açısı ise katılanan iki değerlilikli elementin atomik çapıyla alakalıdır. Yapıdaki gerek atomik çapların farklılığının, gerekse ligandlar ile oktahedral yapının merkezindeki atom arasındaki etkileşmeler sonucunda oluşan yapıdaki bozulmaların (distortion) bağ açısını etkileyeceği açıktır. Yapıdaki bozulmalar Şekil 3.2' deki gibi şematize edilir. İdeal kübik yapıda O-A-O ve B-O-B arasında trigonometrik bir oran vardır ve bunun değeri,

$$(O-A-O)/(B-O-B) \sqrt{2}=t. \quad (d1)$$

Veya

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (d2)$$

Burada t tolerans faktörü, r ise iyonik yarıçaplarıdır. t yapıdaki bozulmanın miktarına göre 1 ile 0 arasında bir değer alır. İdeal durumda t'nin değeri 1 dir. Yani Mn-O-Mn bağları arasındaki açı 180 derecedir. Tolerans faktörünün 1 değerinden daha küçük değerler almaya başlamasıyla birlikte yapının manyetik özellikleri de değişecektir.

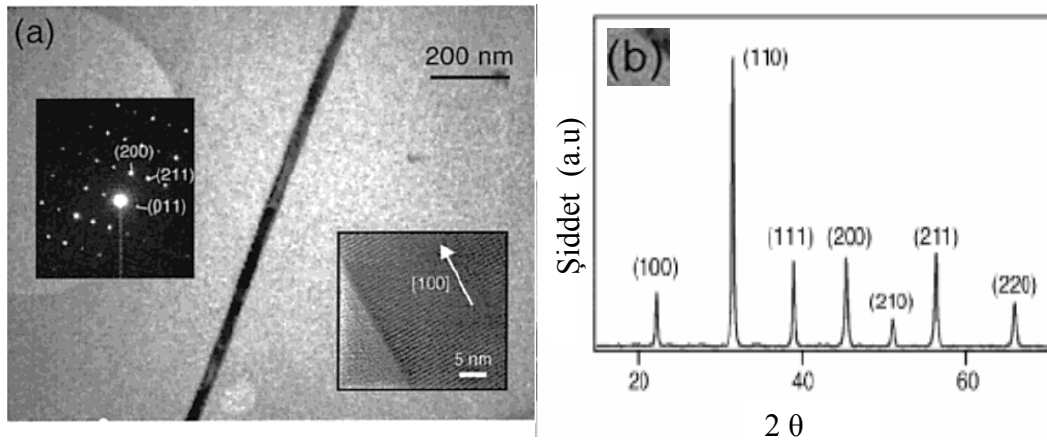


**Şekil 3.2** Oktohedronların **a-)** bozulmadan önce ve **b-)** bozulduktan sonraki durumu.

Perovskite manganitlerde parçacık boyutu küçüldükçe, Curie sıcaklığında belirgin bir şekilde düştüğü gözlenmiştir. Bu durum ise, mikro boyutta parçacıklar arasında var olan ferromantetik uzun-sıra düzenlerinin, nanoboyuta indikçe, bu ferromanyetik düzenler arasında manyetik özellik göstermeyen bölgelerin oluşmaya başlamasıyla açıklanmaktadır. Guo'nun yaptığı bir çalışmada curie sıcaklığı, sol-gel ile üretilen 120 nm çaplı bir parçacık için 177 K ve 300 nm çaplı parçacık içinse 224 K olarak bulunmuştur. Küçük parçacık boyutlarında bu manyetik olmayan bölgelerin oluşması manyetizasyonda keskin bir değişim yerine yayvan bir değişiminin oluşmasına da sebep olmaktadır [48].

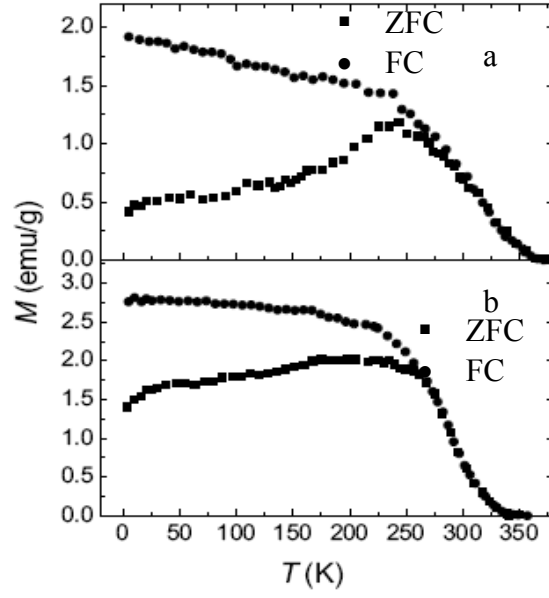
### 3.1 Perovskite-Manganit NanoTeller

2001 yılında Jeffrey J. Urban ve arkadaşları tarafından ilk perovskite nanoteller elde edilmiştir.  $\text{BaTiO}_3$  ve  $\text{SrTiO}_3$  single kristal perovskite nanoçubukları, çıkış bileşikleri olarak alkoksitleri kullanarak sol-gel yöntemiyle hazırlanmıştır [49].  $280^\circ\text{C}$  de 6 saat reaksiyon sonunda, çapları 5 nm ile 60 nm arasında değişen ve uzunlukları ise birkaç yüz nanometre olan nanoteller elde edilmiştir. TEM çalışmalarından, nanotellerin yönelimlerinin  $[110]$  yönünde olduğu bulunmuştur (Şekil 3.3a). XRD ölçümlerinden ise kübik bir perovskite yapı olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.3b)

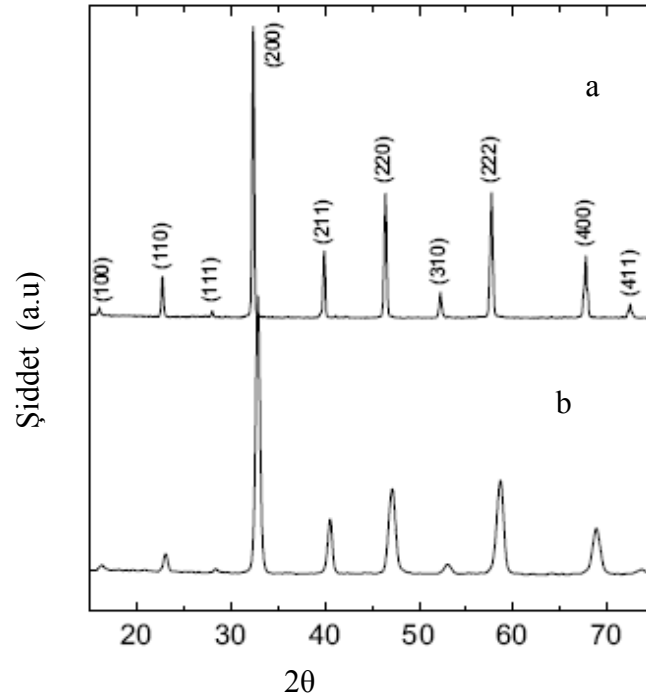


Şekil 3.3 a)  $\text{BaTiO}_3$ 'ün TEM görüntüsü. b-)  $\text{SrTiO}_3$ 'ün XRD spektrumu [49].

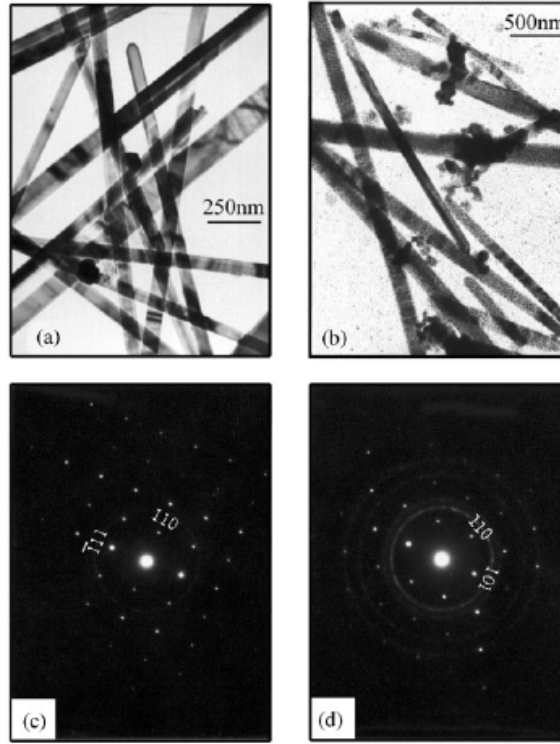
2003 yılında Yuheng Zhang ve arkadaşları tarafından, hidro-termal yolla çapı 30 nm ile 150 nm arasında  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  ve yine çapı 50 ile 150 nm arasında  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  tek kristal perovskite oksit nanoteller elde edilmiştir [50]. Paslanmaz çelik otoklav içinde  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $270^\circ\text{C}$ ' de 25 saat,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ise  $280^\circ\text{C}$ ' de 50 saat bekletilerek hazırlanmıştır. Nanotellerin XRD desenlerinden perovskite-manganit yapının olduğu, TEM çalışmalarından ise tek kristal oldukları ve tellerin büyüme doğrultularının  $[110]$  kübik eksen boyunca olduğu bulunmuştur. VSM ile 0.01 T da ZFC ve FC (380 K ile 5 K arasında) şartları altında tellerin manyetik özellikleri incelenmiştir. Curie sıcaklığı  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  için 288 K,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  için 325 K olarak belirlenmiştir. ZFC (sıfır alanda soğutma) ve FC (alan altında soğutma) arasında, sıcaklık düştükçe manyetizasyon farkının büyümesi spin donma etkisine bağlanmıştır.  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  ve  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  nanotellerinin Şekil 3.4' de manyetizasyon sıcaklık değişimleri, Şekil 3.5' de XRD spektrumu ve Şekil 3.6' te TEM çalışmalarının sonuçları görülmektedir.



**Şekil 3.4** a-)  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ , b-)  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Manyetizasyon sıcaklık değişimleri [50].

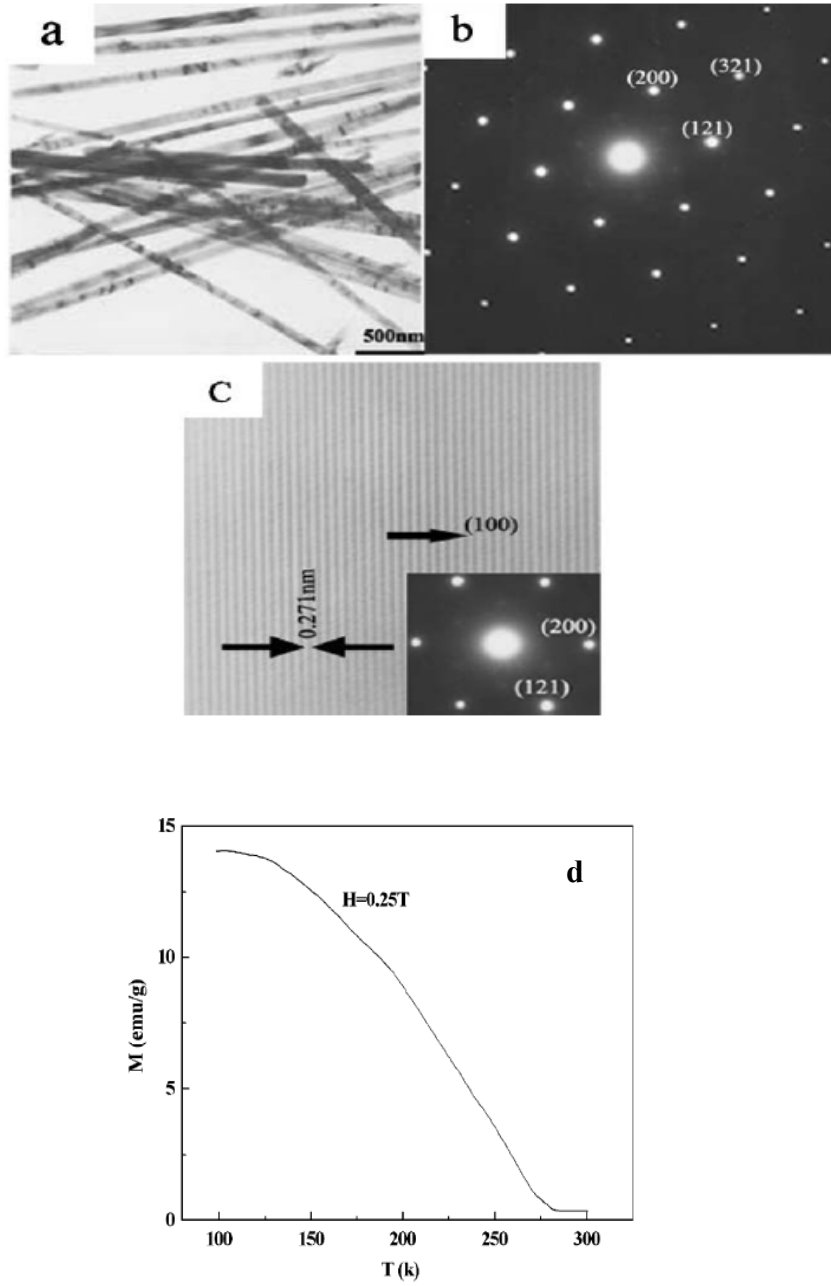


**Şekil 3.5** a-)  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ , b-)  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  XRD spektrumları [50].



**Şekil 3.6 a-)  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ , b-)  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  TEM görüntüleri; c-)  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ , d-)  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  SAED desenleri [50].**

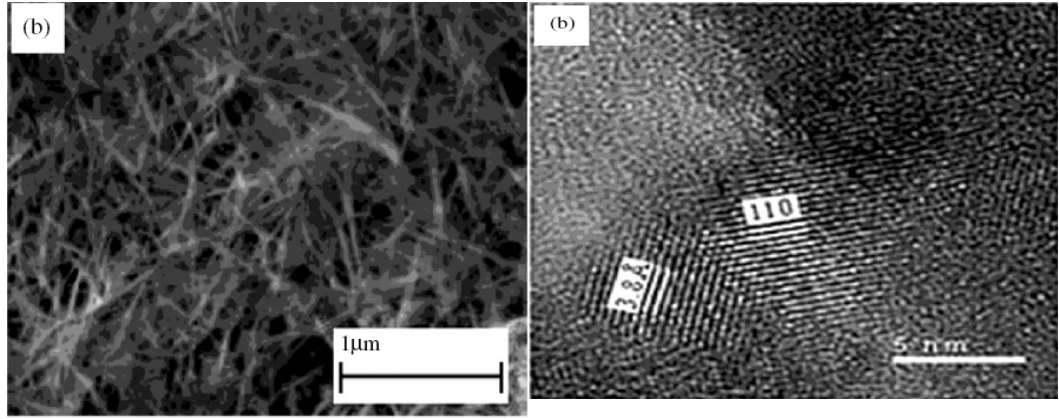
2004 yılında T. Zhang ve arkadaşları tarafından hidrotermal sentezleme yöntemini kullanarak,  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  nanoteller elde edilmiştir [51]. Nitratlı bileşiklerini kullanarak paslanmaz çelik otoklav içinde  $270\text{ }^\circ\text{C}$ ' de, 30 saat süre içinde oluşan nanotellerin uzunluklarının birkaç mikrondan birkaç yüz mikrona kadar değiştiği, çaplarının ise 80 nm civarında olduğu belirtilmiştir. Nanotellerin 0,25 T' lık manyetik alan altında ve 90 K ile 300 K aralığında gerçekleştirilen manyetizasyon sıcaklık değişimi eğrisinden, paramanyetik-ferromanyetik geçiş sıcaklığının 261 K olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.8d). Bu bileşenlerin tozlarının geçiş sıcaklığı ise 233 K ile 250 K aralığında olduğu belirtilmiştir. Bu fark, XRD çalışmalarının sonucu ile açıklanmaktadır. Nanotellerin birim hücre parametrelerinin bulk yapıda olanlara göre daha da azaldığı gözlenmiştir. Bu azalmanın ise Mn-O ve Mn-O-Mn bağları arasındaki açının  $180^\circ$  'ye bulk yapıdakine göre daha yakın olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Bu ise band genişliğinin daha da artması, dolayısıyla ferromanyetik durumun daha kolay oluşması olarak yorumlanmıştır. HRTEM (yüksek çözünürlüklü geçirmeli elektron mikroskobu) çalışmalarından çıkarılan sonuçtan nanotellerin yönelimi  $\langle 100 \rangle$  olarak belirlenmiştir. Bu veriler Şekil 3.7' de görülmektedir. Nanotellerin XRD çalışmaları, perovskite yapının oluştuğunu göstermiştir.



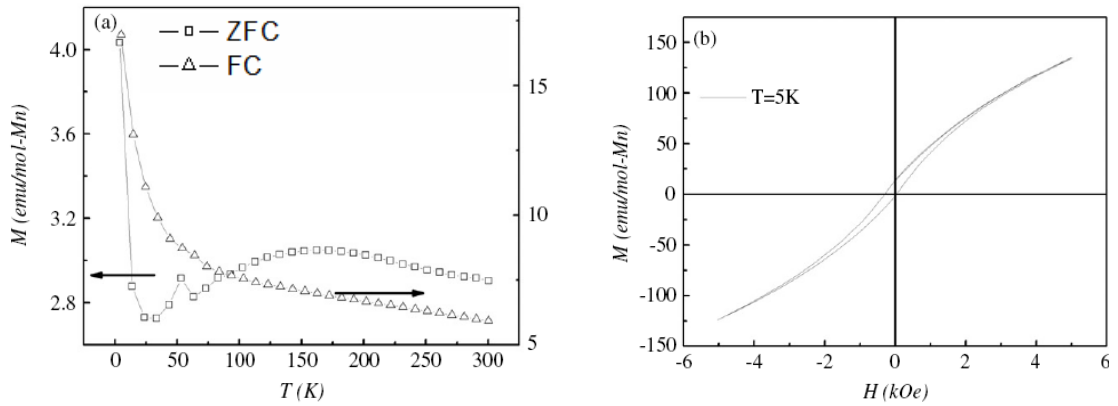
**Şekil 3.7 a-)**  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  nanotellerin TEM görüntüsü. **b-)** Tek bir nanotelin elektron kırınım deseni. **c-)** Nanotellerin HRTEM görüntüsü. **d-)** 0.25 T'lık alanda manyetizasyon sıcaklık eğrisi [51].

2005 yılında F. Chen ve arkadaşları tarafından sol-gel yöntemi ile AAO filmler içinde  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  polikristal perovskite oksit nanoteller elde edilmiştir [52]. Deneylerde nanoteli elde edilecek elementlerin asetatlı bileşiklerini kullanılmıştır. Tel elde edebilmek için 0,3 M (her bir çıkış bileşiği için) konsantrasyonlu ve pH'si 4 ile 5 arasında ayarlanmış çözelti içinde, AAO 12 saat bekletilmiştir. SEM ve TEM

çalışmalarından yaklaşık olarak 50 nm çaplı, 10 µm uzunluklu teller elde edilmiştir (Şekil 3.8). TEM çalışmalarından nanotellerin [110] doğrultusunda yöneldiği gözlenmiştir (Şekil 3.8b). Manyetizasyon sıcaklık değişimi eğrisinden 150 K’ de süperparamagnetik-antiferomagnetik faz geçişi gözlenmiştir. 5 K’ deki M-H ölçümlerinden tellerin süperparamagnetik özelliğe sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 3.9b).



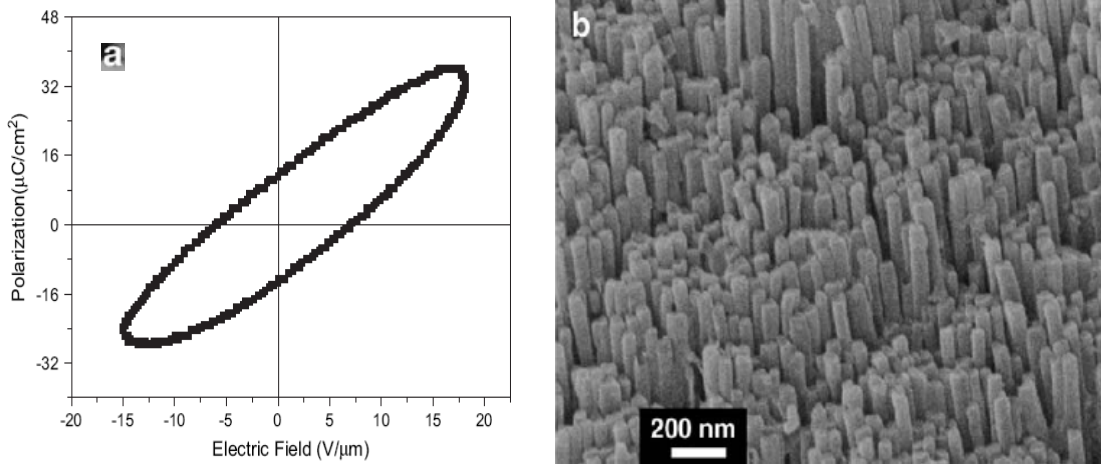
**Şekil 3.8 a-)  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  nanotellerin SEM görüntüsü b-)  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  nanotellerin TEM görüntüsü [52].**



**Şekil 3.9 a-)  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  nanotellerin ZFC ve FC durumlarında M-T eğrileri. b-)  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  nanotellerin 5 K sıcaklıkta M-H eğrisi [52].**

2005 yılında C.W.Lai ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada çıkış bileşikleri olarak nitratlı tuzları kullanılarak, sol-gel yöntemi ile  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) nanoteller üretilmiştir [53]. Çözelti konsantrasyonu (her bir çıkış bileşiği için) 0,3 M’ ye ayarlanıp ve nitrik asit ve 2-methoxyethanol kullanarak, pH 1 ile 2 aralığında ayarlandıktan sonra, 4 saat çözelti içinde tutulan AAO, perovskite faz elde edebilmek

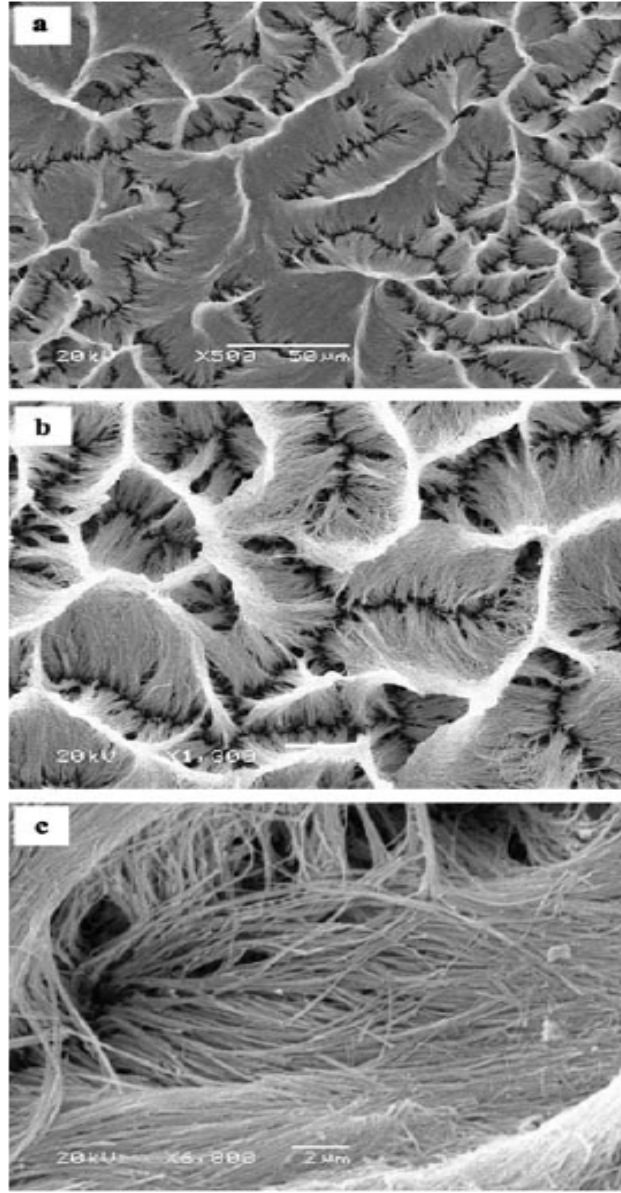
için yarım saat 700 °C’ de sıcaklıkta bekletilmiştir. Çapı 60 nm civarında ve uzunlukları 10 µm civarında değişen nanotellerin 2 M NaOH’de bekletildikten sonra elde edilmiş SEM fotoğrafı Şekil 3.10b’de görülmektedir. Bu tellerin manyetik ve ferroelektrik özellik gösterdiği belirtilmiştir. Başka çalışmalarda bu bileşenlerin Neel sıcaklığı 643 K dir ve bu sıcaklık altında zayıf ferromagnetik özellik göstermektedir. Ferroelektrik durumun oluşması için gerekli atomik düzenlenişin 1083’ K de olduğu belirtilmektedir.



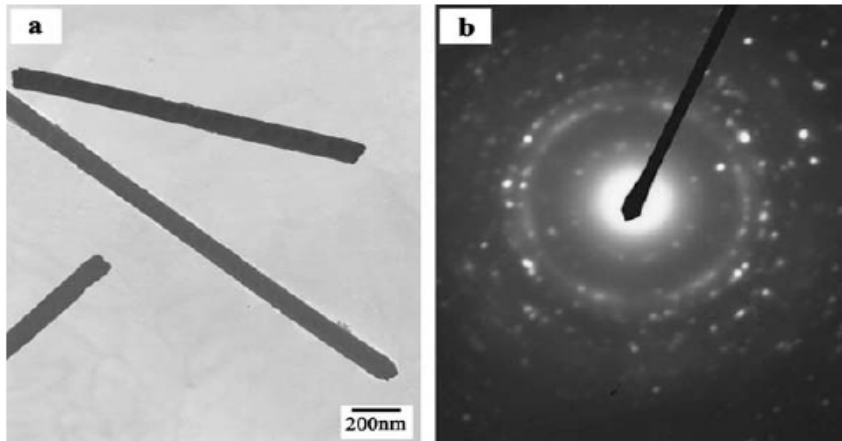
**Şekil 3.10 a-) AAO içinde BFO tellerin Polarizasyon elektrik alan eğrileri. b-) BFO nano-tellerin SEM görüntüsü [53].**

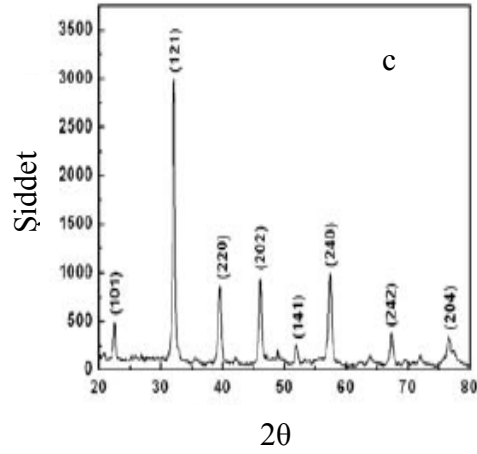
2006 yılında Z. Yang ve arkadaşları, sol-gel yöntemini kullanarak, AAO içinde  $\text{LaFeO}_3$  [54],  $\text{LaCoO}_3$  [55],  $\text{LaNiO}_3$  [56] nanotellerini elde ettikleri çalışmada, başlangıç bileşenleri olarak nitratlı tuzları kullanılmıştır. İlk olarak çıkış bileşikleri, saf su içinde çözülerek, pH 6 ile 7 aralığında bir değere ayarlanmıştır. Çözelti sıcaklığı 323 K’ ye ayarlanmıştır. Bir süre sonra elde edilen jel AAO üzerinde nanotellere dönüştürülmüştür. AAO’ lar içinde nanoteller açık bir fırında 953 K’ de 3 saat boyunca ısıtılma maruz bırakılmıştır.

$\text{LaFeO}_3$  nanotellerin çaplarının 100 nm civarında olduğu uzunluklarının da 50 µm’ den daha az olmadığı ve polikristal perovskite yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Şekil 3.11’ de nanotellerin SEM görüntüleri, Şekil 3.12’de TEM görüntüleri ve XRD desenleri görülmektedir. Nanotellerin SEM görüntülerine göre, TEM görüntülerinde bir kısalma olduğu gözlenmiştir. Bunun ise nanotelleri tam olarak AAO’ dan ayırma sırasında, ultrasonik titreşimlerin tellerin kırılmasına yol açması sonucu olduğu belirtilmiştir.



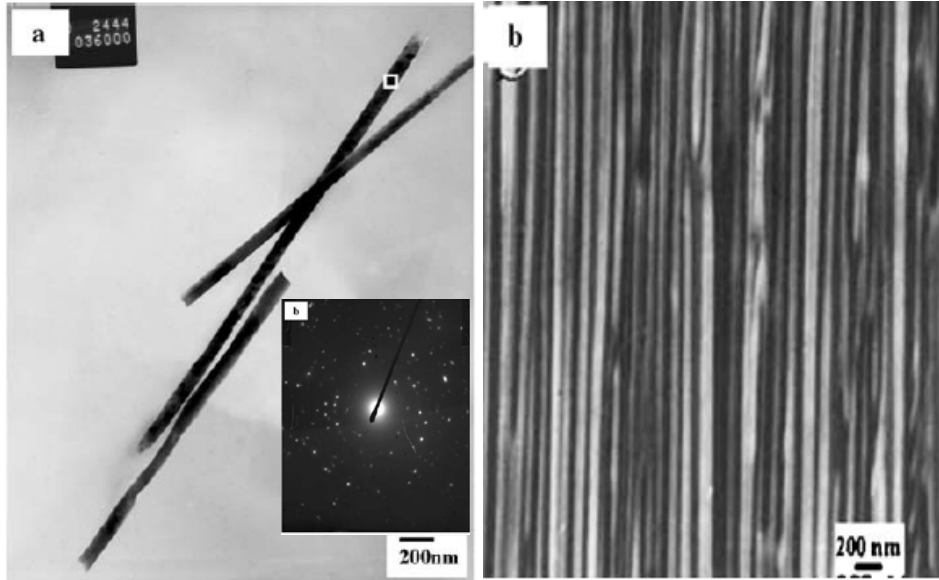
**Şekil 3.11** LaFeO<sub>3</sub> nanotellerin **a-)** 5000 kat, **b-)** 5000 kat, **c-)** 60000 kat büyütmede SEM görüntüsü [54].



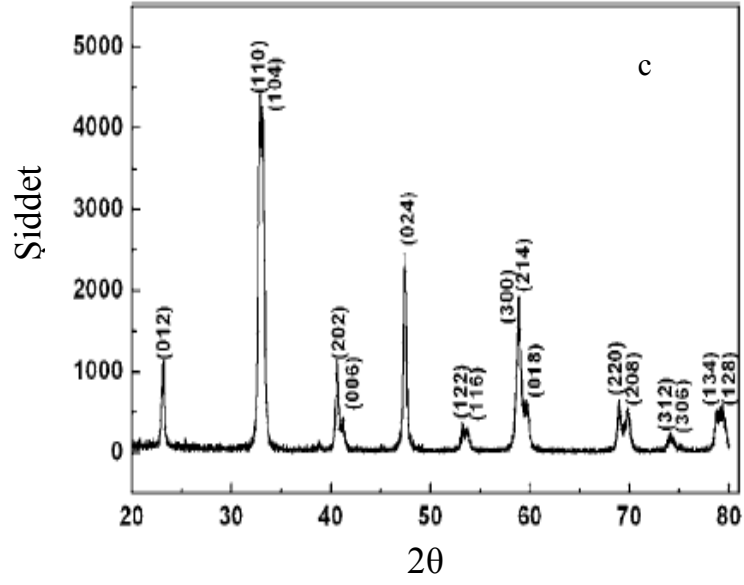


**Şekil 3.12** LaFeO<sub>3</sub> nanotellerin **a-)** Alüminalar tamamen uzaklaştırıldıktan sonra elde edilmiş TEM görüntüsü, **b-)** SAED spektrumu, **c-)** XRD spektrumu [54].

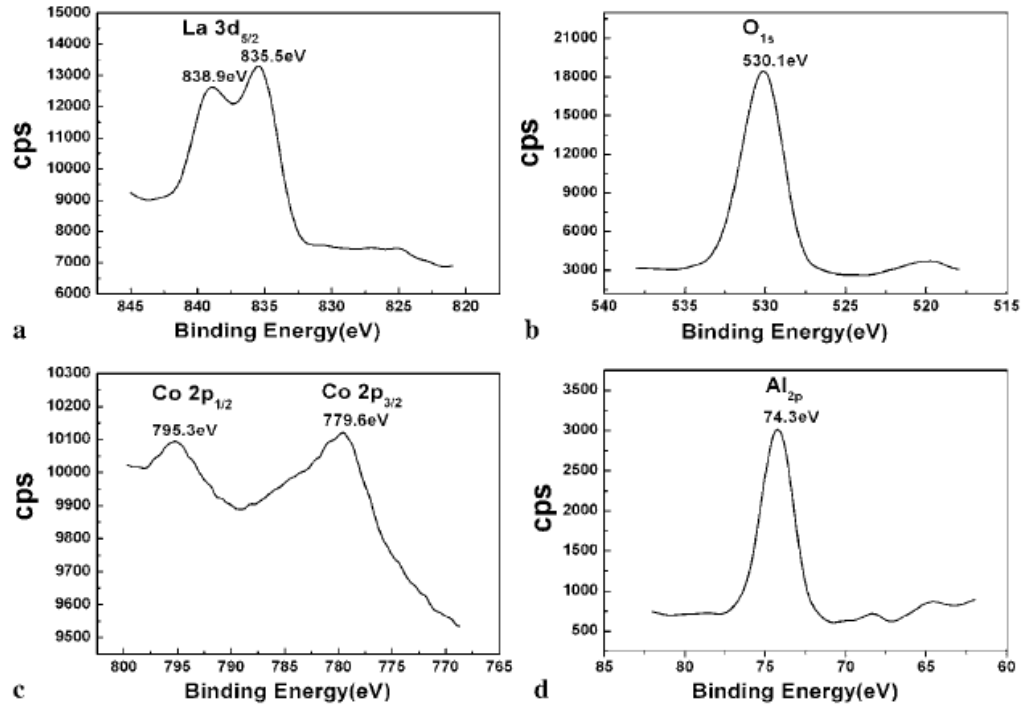
LaCoO<sub>3</sub> nanoteller AAO içinde elde edildikten sonra 923 K’ de açık fırında ısıtıl işlem uygulanmıştır. Şekil 3.13’ de LaCoO<sub>3</sub> nanotellerin TEM ve AFM çalışmaları gösterilmiştir. Nanotellerin uzunlukları yaklaşık 50 µm ve çapı 100 nm civarında olduğu belirtilmiştir. XRD çalışmalarından perovskite yapının oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca XPS (X-ray fotoelektron spektroskopisi) çalışmalarıyla tespit edilen bağ enerjilerinin literatürle uyuşması da LaCoO<sub>3</sub> nanotellerin oluştuğunu doğrulamaktadır. XPS çalışmalarının sonuçları Şekil 3.14’ de gösterilmektedir.



**Şekil 3.13** LaCoO<sub>3</sub> nano tellerin **a-)** AAO’nun tamamen çözünmesinden sonra elde edilmiş TEM görüntüsü, **a içteki resim-)** SAED spektrumu **b-)** enine kesitten bir AFM görüntüsü, **c-)** XRD spektrumu [55].



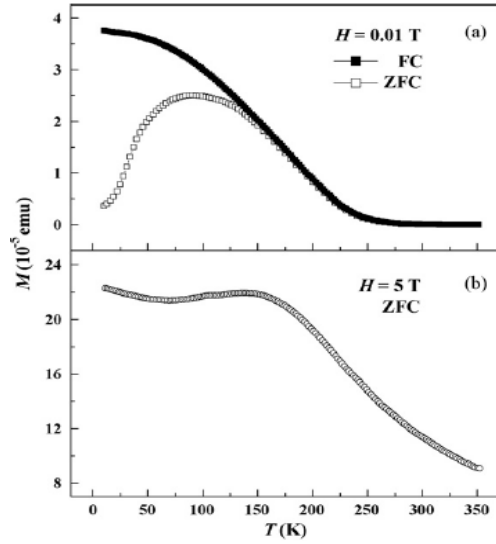
Şekil 3.13 devam ediyor.



Şekil 3.14 LaCoO<sub>3</sub> nanotellerin XPS çalışma sonuçlar [55]

2006 yılında X.G. Li ve T. Zhang La<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.75</sub>MnO<sub>3</sub> nanotellerini sol-gel yöntemi ile sentezlediler [57]. Nanotellerin çapları 60 nm civarındadır. Şekil 3.15’ de görüldüğü gibi, sıcaklığın azalmasıyla başlangıçta manyetizasyon artmakta ve bir maksimuma ulaşmakta daha sonra azalmaya başlamaktadır. Bu durum zayıf ferromagnetik

durumdan antiferromagnetik duruma geçişle açıklanmaktadır. Bu durumda başlangıçta charge-ordering düzeni gelişmesi daha sonra ise yerini zayıf ferromagnetik spin glassların almasıyla açıklanmaktadır.

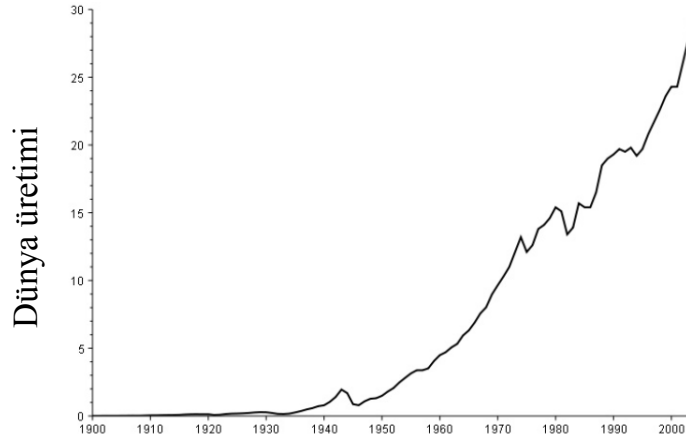


**Şekil 3.15**  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  nanotellerin 0.01 T ve 5 T değerlerinde M-H eğrileri [57].

### 3.2 Anodik Oksitleme

Nanoteknolojideki ilerleme sürdükçe, bu ilerlemenin sonucunda oluşan ürünler; magnetik veri depolama, kimyasal ve biyolojik sensörler, transistörler gibi pek çok alanda kendine kullanılabilmek imkânı buldu. Bu gelişmelerin sonucunda nanoskalada değişik boyut ve morfolojiye sahip düzenli materyaller oluşturmak için, nanoskalada gözeneklere sahip tabanlara olan ihtiyaç arttı. Bu sebeple zeolitler [58], track- etched polikarbonat filmler [59–61] ve özelliklede magnetik nanotellerin hazırlanmasında kullanılan anodik alüminalar [62] yoğun bir şekilde araştırıldı.

Anodik alümina üretiminde yüksek derecede saflığa sahip, mümkün olduğunca pürüzsüz yüzeye sahip alüminyum film kullanılır. Alüminyum, alüminyum oksitin 1761 yılında L. B. G. de Moreveau tarafından bulunmasından kırk yıl sonra, 1807 yılında Sir Humphry Davy tarafından keşfedildi [63]. Alüminyum termal ve elektriksel olarak iyi bir iletken, korozyona dirençli, hafif ve bazı alaşımları çok güçlü ve istenen şekilde düz materyaller oluşturmaya elverişli olduğundan kullanışlı bir materyaldir. Şekil 3.16’ da, 1900 yılı ile 2000 yılı arasında alüminyum üretim miktarı gösterilmektedir.



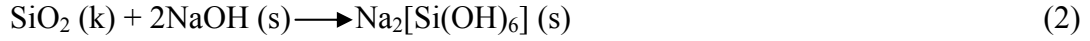
**Şekil 3.16** Yıllara göre alüminyum üretimi [64].

Aynı zamanda, yer kabuğunda oksijen ve silikondan sonra en çok bulunan üçüncü element olması alüminyumı çekici kılar [65]; ancak sorun alüminyumun saf olarak diğer elementlerin bileşiminde bulunmasıdır. Çoğunlukla boksit halinde bulunur. %99 saf alüminyum eldesinde kullanılan boksit, birkaç bileşimden oluşur. Bunlar; demir oksit goethite ( $\text{FeOOH}$ ), bohemite ( $\text{AlOOH}$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), anataz ( $\text{TiO}_2$ ), ve gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )'dir. Bunların yüzde oranları ise Tablo 3.1' de değişik boksitler için verilmiştir.

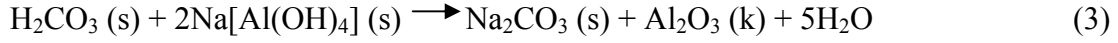
**Tablo 3.1** Değişik boksitlerin bileşimdeki yüzde oranları [65].

| Bileşik                 | Kompozisyon (%) |        |        |       |        |        |        |
|-------------------------|-----------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
|                         | 1               | 2      | 3      | 4     | 5      | 6      | 7      |
| $\text{H}_2\text{O}$    | 28.08           | 17.9   | 13.74  | 13.14 | 9.88   | 14.98  | 14.24  |
| $\text{SiO}_2$          | 9.7             | 18.9   | 13.96  | 20.5  | 1.36   | 17.84  | 5.36   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 56.31           | 52.48  | 67.21  | 60.89 | 60.66  | 61.98  | 73.7   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 3.1             | 4.39   | 0.75   | 0.55  | 23.55  | 0.47   | 2.28   |
| $\text{TiO}_2$          | 2.09            | 2.68   | 3.22   | 3.14  | 3.85   | 2.85   | 3.57   |
| $\text{CaO}$            | 0.22            | 3.17   | 0.22   | 0.43  | 0.22   | 0.22   | 0.4    |
| $\text{MgO}$            | 0.52            | 0.4    | 0.36   | 0.31  | 0.5    | 0.79   | 0.16   |
| $\text{KNaO}$           | 0.49            | 0.43   | 1.16   | 1.34  | 0.37   | 0.38   | 0.53   |
| ----                    |                 |        |        |       |        |        |        |
| <b>Total</b>            | 100.51          | 100.35 | 100.62 | 100.3 | 100.39 | 100.51 | 100.24 |

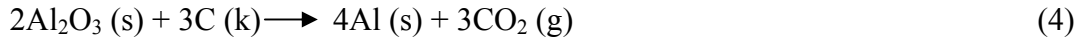
Anodik oksitleme için gereken saf alüminyum, ilk olarak Avusturyalı kimyacı Karl Bayer tarafından 1888 yılında elde edildi ve Bayer prosesi olarak isimlendirildi. Bayer prosesi bir kaç kimyasal aşamadan oluşur. İlk olarak boksit iyice öğütülür, daha sonra öğütülmüş boksit sıcak  $\text{NaOH}$  çözgeni içine bırakılır. Boksit  $\text{NaOH}$  içinde alümina ve silikondioksite ve çözünmediği için çözültiden filtrelenecek ayrıştırılan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'e dönüşür. Bu işlem sonucunda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:



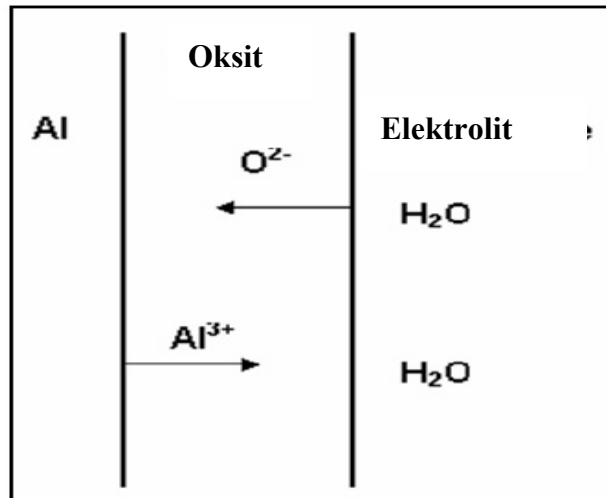
Çözelti içindeki alümina ise karbonik asit ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) yardımıyla çökeltilir.



Bu şekilde yüksek saflıkta alümina elde edildikten sonra, elektrolitik bir süreç olan Hall-Héroult prosesi olarak isimlendirilen bir işlemle alüminalar, saf alüminyuma dönüşür. Bu işlemde Alümina, karbon karışımı kriyolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) banyo içinde çözünür ve 3 ile 5V arasında bir gerilim uygulandığında karbonlar anot görevi görür. Alümina saf halde oluşan sıvı Alüminyuma dönüşür ve kriyolitten daha yoğun olduğundan dibе çöker [66, 67]. Bu esnada gerçekleşen reaksiyon ise şu şekilde oluşur:



Anodizasyon titanyum, alüminyum gibi metaller üzerinde ince film, başka deyişle oksit elde etme işlemi olarak tanımlanabilir. Bu işlem için doğru akım üreten güç kaynağı kullanılır. Güç kaynağının pozitif kutbuna alüminyum bağlanmasıyla, çalışma elektrodu olarak da isimlendirilecek anot kutbu oluşur; güç kaynağının negatif kutbuna ise platin veya karbon gibi bir materyal bağlanarak katot elde edilir. Devre tamamlandıktan sonra her iki elektrotta çözelti içine daldırılır. Güç kaynağından bir potansiyel uygulandığında, anot ve katot arasında bir iyon akışı oluşur. Alüminyumun anodizasyonu sırasında oluşan iyon akışı, Şekil 3.17' deki gibi gösterilmiştir[68].



**Şekil 3.17** Alüminyumun Anodizasyonu sırasında, çift tabakada oluşan iyon akışı [68]

Katotta gerekleŖen reaksiyonu göz ardı edersek, anotta gerekleŖen reaksiyon burada gösterildiği kadar basit değil, karmaŖık bir süreçtir. Anodizasyonla birlikte alüminyum üzerinde iki blėe oluŖur: birincisi, alüminyuma bitiŖik metal/oksit ara yüzey; ikincisi, zeltiye daha yakın olan oksit/elektrolit ara yüzeydir [62]. OluŖan reaksiyon bu iki yüzeyde gerekleŖen olayların toplamıdır. Metal/oksit ara yüzde,



Oksit/elektrolit ara yüzde ise,



Oksit ara yüzde ise ısınma, elektrik alan yardımı ile kısmi oksit znmeleri gerekleŖir:



Katod da ise,

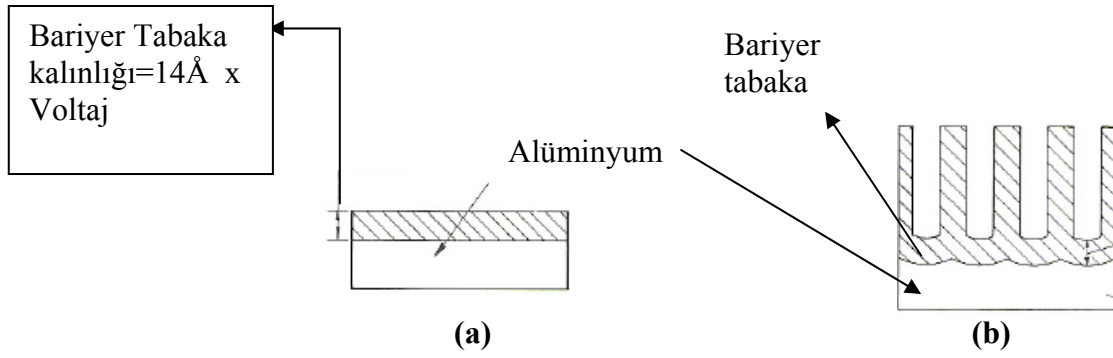


reaksiyonları gerekleŖir. Yukarıda da belirtildiği gibi bu ara yüzlerde gerekleŖen tepkimelerin toplamı ile esas tepkime elde edilir:



Bu denklemlerden (5) ve (6) numaralı denklemler yapıyı oluŖtururken, (7) numaralı denklem ise bu denklemlere ters yönde alıŖmaktadır. Buradan da anlaŖılacağı gibi eğer film oluŖacaksa (5) ve (6) nolu denklemler daha hızlı olmalıdır. Bu sayede oksit yüzeyde bir büyüme gerekleŖir. (7) nolu denklem ise aynı zamanda gözeneklerin oluŖumunu temsil etmektedir.

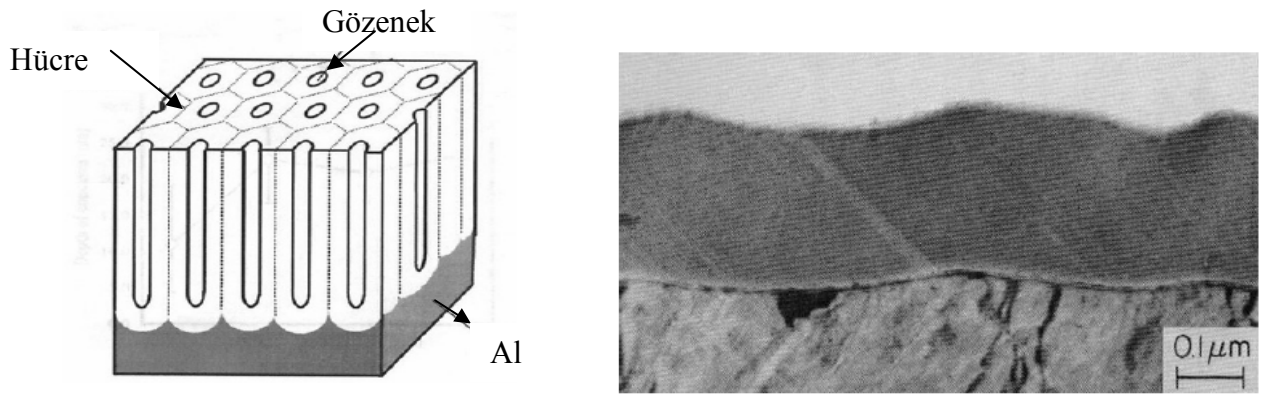
Anodizasyon sırasında iki tür yapı oluŖur. Alüminyum anot yapıldığında gözenekli veya gözeneksiz oksit yapılar oluŖur. Bunu belirleyen ise kullanılan elektrolitin cinsidir. Bu yapılar Ŗekil 3.18' deki gibi Ŗematize edilmiŖtir.



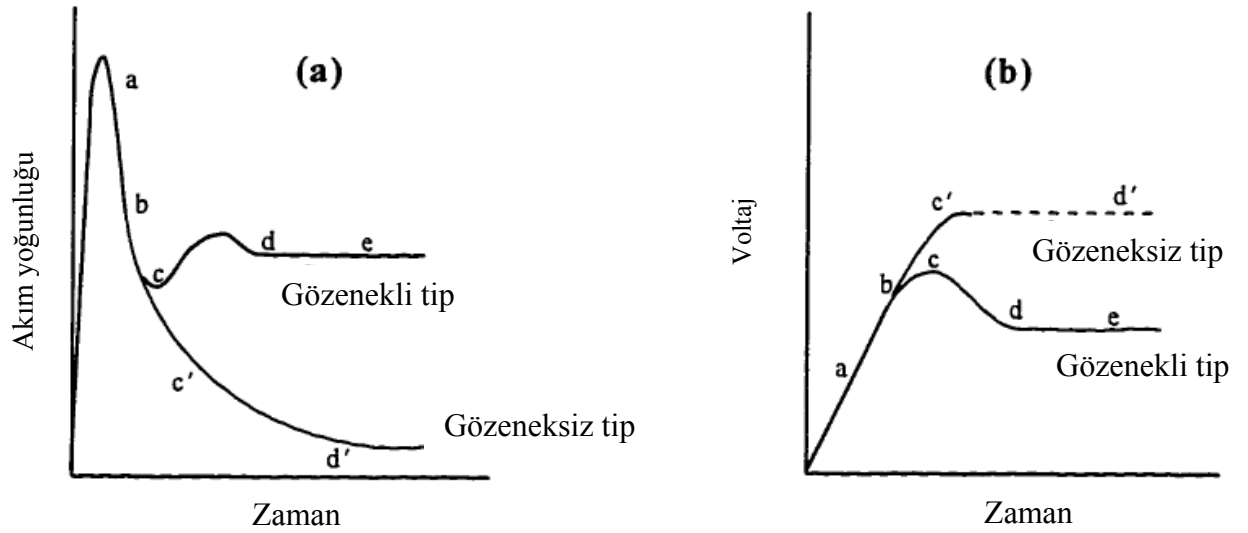
**Şekil 3.18** Alüminyum üzerine oluşturulmuş a-) gözeneksiz (non-porous), b-) gözenekli alümina (porous) yapılar[69].

Gözeneksiz alümina yapıların oluşumu sırasında, elektrolit içindeki oksit film üzerinde bir çözünme gerçekleşmez. Bu tip elektrolitler, pH'si 5 ile 7 aralığında değişen borik asit, amonyum borate; tartarik asitin pH'si 5 ile 7 aralığında değişen sulu çözeltileri, etilen glikol içinde tetraborate; sitrik, malik ve glycollic asit sayılabilir. Bu asitlerin güçlü olması durumunda tamamıyla gözeneksiz yapılar oluşmamaktadır [62]. Oksit/elektrolit ara yüzde kısmi çözünmelerin gerçekleştiği durumda oluşan gözenekli yapılar ise sülfürik, fosforik, kromik ve oksalik asit elektrolitleri kullanılarak oluşturulur. Şekil 3.19' da gözeneksiz bir yapının yandan kesiti ve ideal bir gözenekli yapı gösterilmektedir [70,71]. Gözeneksiz filmler, gözenekli filmlere göre çok çok incedir. Çünkü akım yoğunluğu, sabit voltaj için çözeltinin sıcaklığına da bağlı olarak, kısa sürede sifıra yaklaşır ve bu süreden sonra film yüzeyinde bozulmalar ve çatlaklar gözlenir; sabit akım için volt değerinin belli bir sınırından sonra bu olay oluşur. Gözenekli film oluşumunda böyle bir sorun yoktur. Akım yoğunluğunda, anodizasyonun başlangıcında oluşan dalgalanmadan sonra, sürekli sabit bir iyonik akım geçişi söz konusudur. Bu, gözenekli yapının altında, kalın bir bariyer tabakanın oluşumuna işaret etmektedir. Şekil 3.18' de her iki durum içinde akım-zaman ve potansiyel-zaman grafikleri verilmektedir [72]. Şekil 3.20a' da c noktasına kadar her iki tür filmde benzer özellik göstermektedir. Bu noktadan sonra akım yoğunluğunun düşmeye devam etmesi ile (ki bu alüminyum üzerinde bir elektrik alan düşmesine de karşılık gelmektedir) bir noktadan sonra artık iyon akışı duracak, bu noktadan sonra (Şekil 3.20a da d' noktası) artık film büyümesi olmayacaktır. Eğer anodizasyon işlemine devam edilirse, film yüzeyinde çatlaklar oluşacaktır. Gözenekli yapıların, sabit potansiyelde, Şekil 3.20a'da b noktası civarında oluşmaya başladığı düşünülmektedir; çünkü bu noktadan sonra iyon akışında dolayısıyla akım yoğunluğunda, gözeneksiz

yapıların aksine bir dalgalanma oluşmaktadır. Akım yoğunluğundaki ikinci bir artışın başlangıçta kalınlaşmaya başlayan bariyer tabakada bir azalma meydana gelmesine bağlanmaktadır. Bir süre sonra ise, Şekil 3.20a da d noktasından sonra akım yoğunluğu sabitlenmektedir. Bu nokta gözeneklerin gelişmeye devam ettiği ve bariyer tabakanın gelişimini tamamladığı noktadır. Bu aynı zamanda bariyer tabaka üzerinde çözünme ile oksitlenme arasında bir oranın oluştuğu anlamına da gelmektedir. Anodizasyonun belli bir sürecinden sonra gözenekli yapıların altındaki bariyer tabakanın büyümesinin durduğuna ilişkin deneysel kanıtlar elde edilmiştir. Hunter ve Fowle, %15’lik sülfirik asit ile 21 °C’de 15 V anaodizasyon voltajı ile yaptıkları çalışmada, dipteki bariyer tabakanın kalınlığında olan değişimi gözlediler. Bu sonuçlar Tablo 3.2’ de gösterilmektedir [73].



**Şekil 3.19 a-)** İdeal silindirik şekle sahip gözenekli yapı. En alt tabaka alüminyumdur. Alüminyumla bitişik tabaka bariyer olarak isimlendirilir ve Alüminadan oluşur. Bariyer tabakanın üzerinde ise ideal olarak gösterilmiş altı adet duvarla çevrelenmiş gözenekler gösterilmektedir. Duvarlar alümina yapıdan oluşur veya yüzeye yakın yerlerde yapıya su da katılmasıyla boehmitlerden ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) oluşur [70], **b-)** gözeneksiz yapının yandan kesiti. En altta alüminyum tabaka ve üstünde ise gözeneksiz alüminadan oluşur [71].



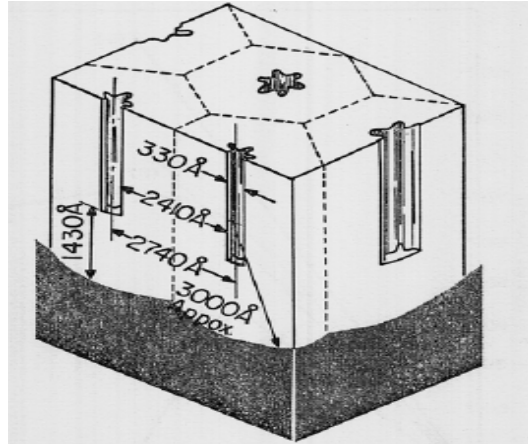
**Şekil 3.20 a-)** Sabit potansiyel için gözenekli ve gözeneksiz filmlerin akım yoğunluğu-zaman eğrileri, **b-)** Sabit akım yoğunluğu için gözenekli ve gözeneksiz filmlerin potansiyel-zaman eğrileri [72]

**Tablo 3.2** % 15 lik sülfirik asit içinde alüminyumun anodizasyonu sırasında bariyer tabakada gözlenen değişim [73]

| Zaman(dk) | Kalınlık( Å) |
|-----------|--------------|
| 0 – 5     | 190 artış    |
| 5 – 18    | 140 azalış   |
| 18 – 24   | 150 artış    |
| 24 -      | 150 sabit    |

İlk olarak belirtmek gerekirse, alüminyumun anodizasyonu ile oluşan nanoboyutlu gözenekler uzun yıllardır çalışılmasına rağmen, oluşum mekanizması aydınlatılabilmemiş değildir; ancak oluşum mekanizması üzerine birçok teori önerilmiş, değişik parametrelerin gözenek oluşumu üzerine etkisi araştırılmıştır. Gözeneklerin oluşumu üzerine ilk teori 1941 yılında Edward ve Keller tarafından yayınlanmıştır [62]. 1953'e kadar gözeneklerin yapısal detayları belirlenememiş, bu yıl gözeneklerin oluşması ile ilgili daha ayrıntılı bir teori, M. S. Hunter, D. L. Robinson ve F. Keller tarafından yayınlanmıştır. Yazarlar başlangıçta ön işlemlerle alüminyum yüzeyi düzleştirip, sonra % 4'lük fosforik asit elektroliti içinde 5 dakika sabit voltaj (120 V) uygulamışlardır. Fosforik ve kromik asit çözeltisi ile gözenekli yüzey soyulup, metal/oksit yüzey açığa çıkarılmıştır. Bu şekilde metal yüzey üzerinde yarı küresel şekle sahip oyukların  $\text{cm}^2$  başına düşen sayısı olan gözenek yoğunluğu belirlenmiştir. Önerilen model, bu bilgiler ve oluşum voltajının etkisini temel almaktadır. Teoriye göre

başlangıçta yüksek bir akım geçmekte ve bariyer tabaka oluşmaktadır, daha sonra anodizasyon ilerledikçe akım belli bir değere düşerek sabit bir değerde kalmaktadır. Bu esnada gözenekler oluşmaktadır. Gözenek oluşumu oksit merkezinden duvarlara doğru yönelmekte, bu sebeple gözenekler yıldız şeklini almaktadır. Gözenek çapı, film oluşum zamanı ve uygulanan voltajdan bağımsızdır, yalnızca kullanılan elektrolite bağlıdır. Oksit hücre genişliği ise uygulanan voltaja bağlıdır. Anodizasyon voltajı arttıkça, oksit hücre genişliği artmakta, böylece birim kare başına düşen gözenek sayısı azalmaktadır. Daha sonra yapılan çalışmalar bu teorenin aksine, gözenek çapının kullanılan elektrolite, sıcaklığa, gözenekli filmin kalınlığına bağlı olduğunu göstermiştir. Tablo 3.3’ te ise %15’lik sülfürik asit ile 10 °C de anodize voltajın bir fonksiyonu olarak, gözenek yoğunluğu gösterilmektedir [62]. Ancak gözenek yapısını doğru olarak belirlemek, birkaç yıl sonra görüntüleme tekniklerinin gelişmesi ile birlikte mümkün olacaktır.

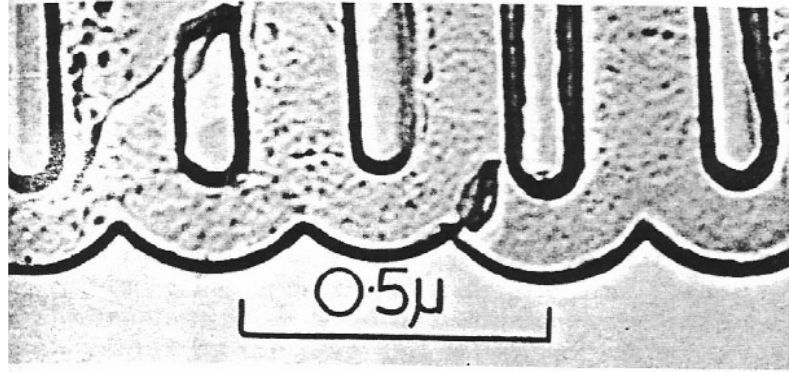


**Şekil 3.21** 24 °C’ de 120 V’ ta %4 fosforik asit içinde hazırlanan gözenekli film için Keller, Hunter ve Robinson tarafından önerilen silindirik gözenek modeli [74].

**Tablo 3.3** %15’lik sülfürik asit ile 10 °C de anodize voltajın bir fonksiyonu olarak, gözenek yoğunluğu [74].

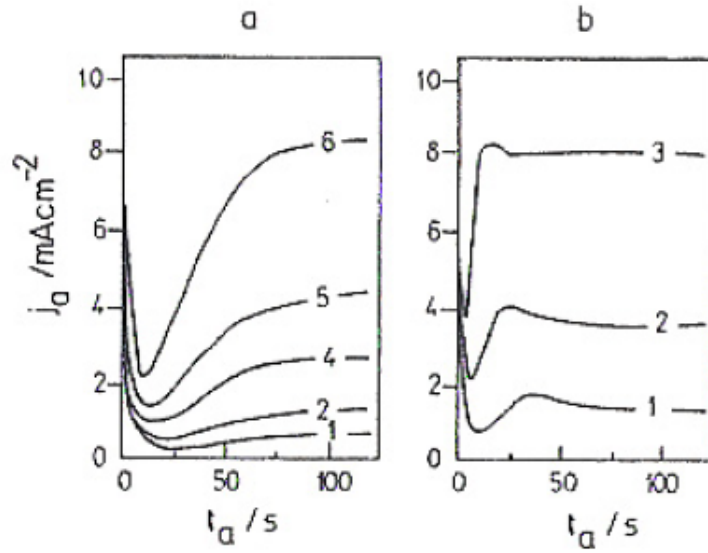
| Anodize Voltaj (V) | Gözenek Yoğunluğu<br>$\times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ |
|--------------------|----------------------------------------------------|
| 15                 | 83                                                 |
| 20                 | 56                                                 |
| 30                 | 30                                                 |

Gözenekli bir filmin yanal kesitinin ilk doğrudan gözlemi 1968 yılında gerçekleşmiştir. Gözeneğin tabanı tarak şeklindedir. Her gözeneğin altında bulunan bariyer tabakanın kalınlığı, uygulanan anodize voltaj ile orantılıdır. Elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 3.22’de gösterilmektedir [75].

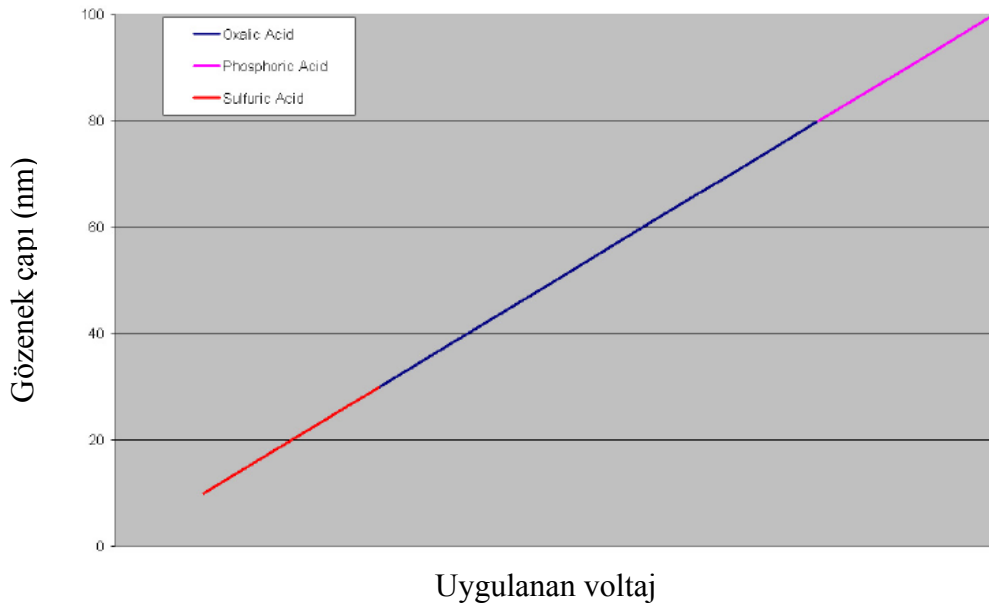


**Şekil 3.22** 120 V’da %4 fosforik asit çözeltisi içerisinde oluşturulan gözenekli Alümina yapıların yan kesitinin elektron mikroskop görüntüsü [75].

Anodizasyon için kullanılan elektrolit de, gözenek yapısının belirlenmesinde önemlidir. Daha asidik bir çözelti için, çözünme daha hızlı gerçekleşecektir ve daha iyonik iletkenlerin varlığı, anodizasyon oranını da değiştirecektir. Şekil 3.23’ de iki farklı çözelti için bu etki gösterilmektedir. Buradan da anlaşılabacağı üzere, daha iyonik bir elektrolit daha yüksek bir akım yoğunluğu sağlamaktadır [76]. Dolayısıyla asidin kuvveti gözenek boyutunu etkileyecektir. Gözenek çapı uygulanan voltajla değişmektedir; daha küçük voltaj değerleri daha küçük gözenek çaplarına karşılık gelmektedir. Bu iki durum değerlendirildiğinde, daha küçük gözenek çapları elde etmede en uygun olanı, iyonik aktifliği daha yüksek olan bir elektrolit kullanmaktır. Şekil 3.24’ de fosforik, sülfürik ve oksalik asit için gözenek çapına karşılık en uygun voltaj değerleri gösterilmektedir [77].



**Şekil 3.23** Akım yoğunluğu üzerine anodizasyon voltajı ve kullanılan elektrolitin etkisi. a-) 0,2 M oksalik asit, b-) 0,5 M sülfirik asit. Voltaj değerleri: 1 => 5 V, 2 => 10 V, 3 => 15 V, 4 => 20 V, 5 => 30 V, 6 => 40 V [76].



**Şekil 3.24** Fosforik, sülfirik ve oksalik asit için gözenek çapına karşılık en uygun voltaj değerleri [77].

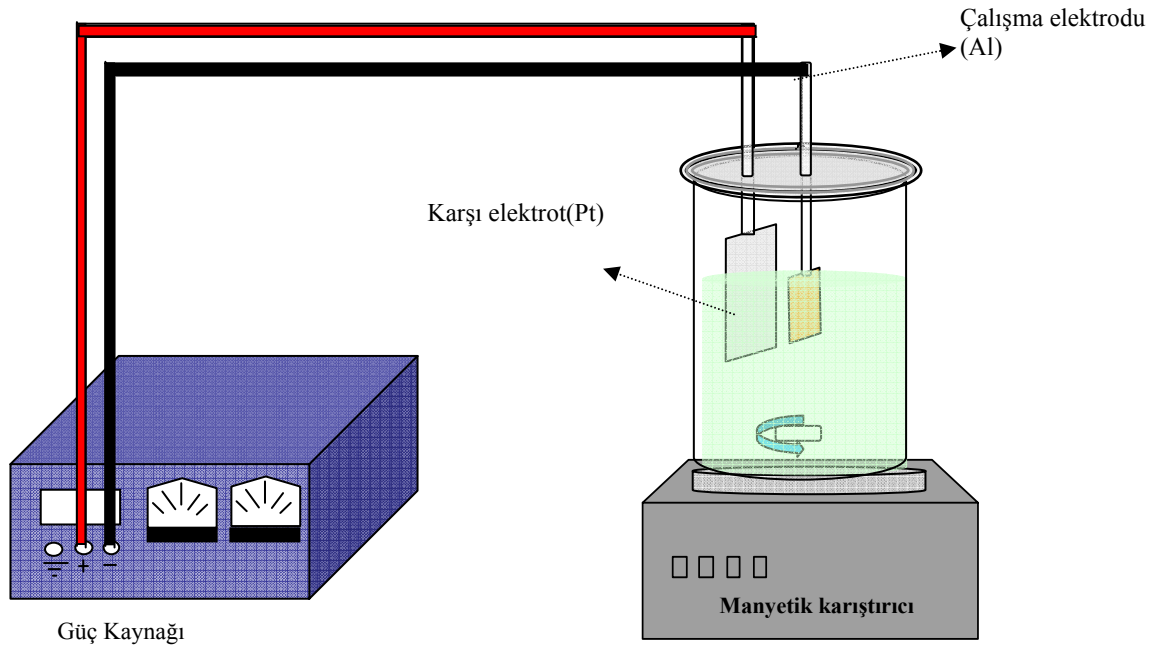
Buraya kadar anlatılan tek adımda gerçekleştirilen kendiliğinden düzenlenen gözenekli filmlerin düzenli yapılarını elde etmek için anodizasyon süresini gayet uzun tutmak gerekir. Anodizasyon sürecini uzattıkça daha düzenli yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Ancak 1996 yılında Masuda ve Satoh, iki aşamalı bir anodik oksitleme yöntemi ile daha düzenli gözenekli film elde etmişlerdir [78].

#### 4. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu kısımda, deneylerimizde kullandığımız yöntemler kısaca özetlenmiştir.

##### 4.1. Anodik Oksitleme Yöntemi

Daha öncede bahsedildiği gibi anodik oksitleme, sabit potansiyel ya da akım altında oksit film elde etme işlemidir. Anodik oksitleme için güç kaynağı olarak LPS 40-S model bir DC gerilim kaynağı kullanılmıştır. Bu işlemi gerçekleştirebilmek için Şekil 4.1’ de şemasını gördüğümüz sisteme ihtiyaç vardır. Bu sistemi oluşturan bileşenler ve hazırlama işlemleri alt kısımlarda anlatılmaktadır.



Şekil 4.1 Anodik Oksitlemenin gerçekleştirildiği hücre ve devre düzeneği.

##### 4.1.1 Elektrot Hazırlığı

Çalışma elektrodu olarak %99.99 saflığında düz ve pürüzsüz bir yüzeye sahip alüminyum(Al) kullanılmıştır. Al, 1cmx1cm yüzey alanına sahiptir. İlk olarak Al'nin saf aseton ve saf su ile yüzeyi temizlenmiştir. Al, 500 °C' de tüp fırın içinde 2 saat süren ısıtım işlemi görmüş ve tekrar saf aseton ve saf su ile temizlenmiştir. Al, böylece üzerinde

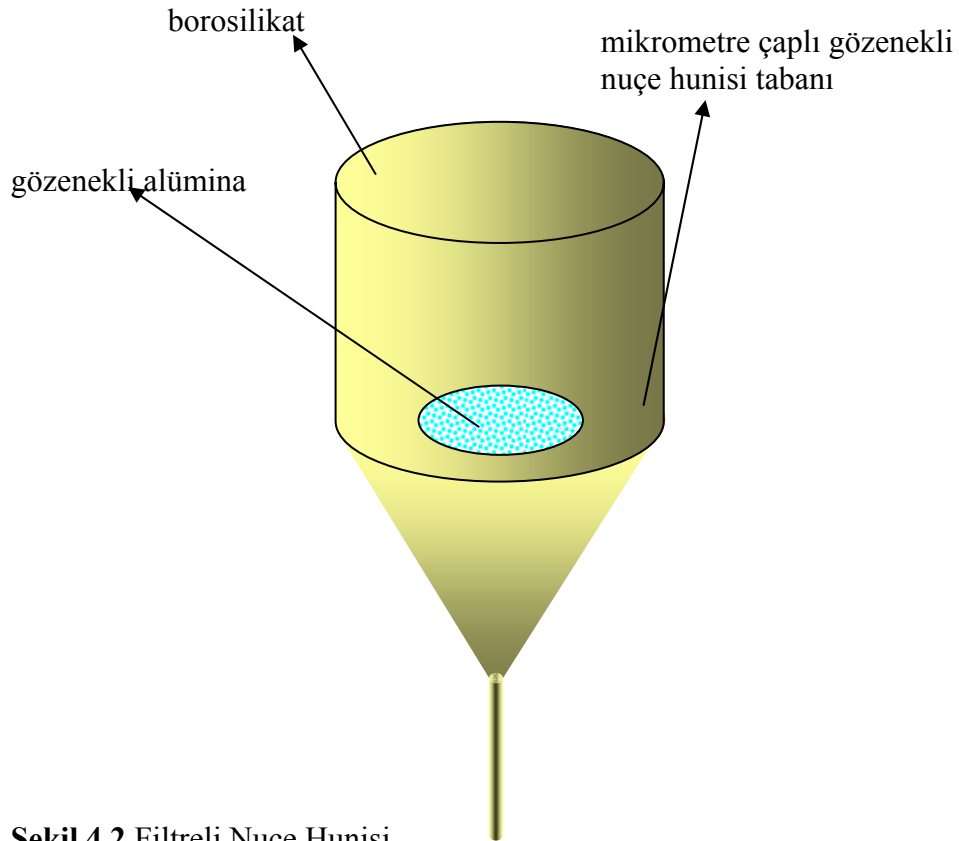
gözenekler elde edebilmek için uygun hale getirilmiştir. Karşı elektrot olarak 2cmx2cm alana sahip % 99.99 saflıkta platin levha kullanılmıştır.

Her iki elektrotu da hücre içinde sabit bir şekilde tutabilmek için Şekil 4.1' de şeması görülen teflon kapak yardımıyla sabitlenmiş kısıkaçlar hazırlanmıştır. İlk olarak 8 cm uzunluğunda bakır tel bir timsah ağzına lehimlenmiştir. Sonra ucu kısıkaçlı bu bakır tel, silindir şeklinde bir cam boruya giydirilerek, bir tutkal yardımıyla cam boruya yapıştırmış ve elektrot haline getirilmiştir.

#### 4.1.2 Çözelti Hazırlığı

Kısım 3'de belirtildiği gibi kullanılan çözeltiye göre iki farklı film oluşmaktadır. Gözenekli filmler elde edebilmek için sülfürik, fosforik, oksalik asit çözeltilerinden biri kullanılmaktadır. 30 nm ile 40 nm arasında değişen çapa sahip gözenekler elde edebilmek için en uygun çözelti, oksalik asittir. Deneylerde 0,3 Molar oksalik asit çözeltisi kullanılmıştır. Çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Her deneyde kullanılan çözelti hacmi 65 ml' dir. Kimyasal madde tartımı ise Precisa XB 220A marka hassas tartı kullanılarak yapılmıştır.

#### 4.2 Filtreli Nuçe Hunisi



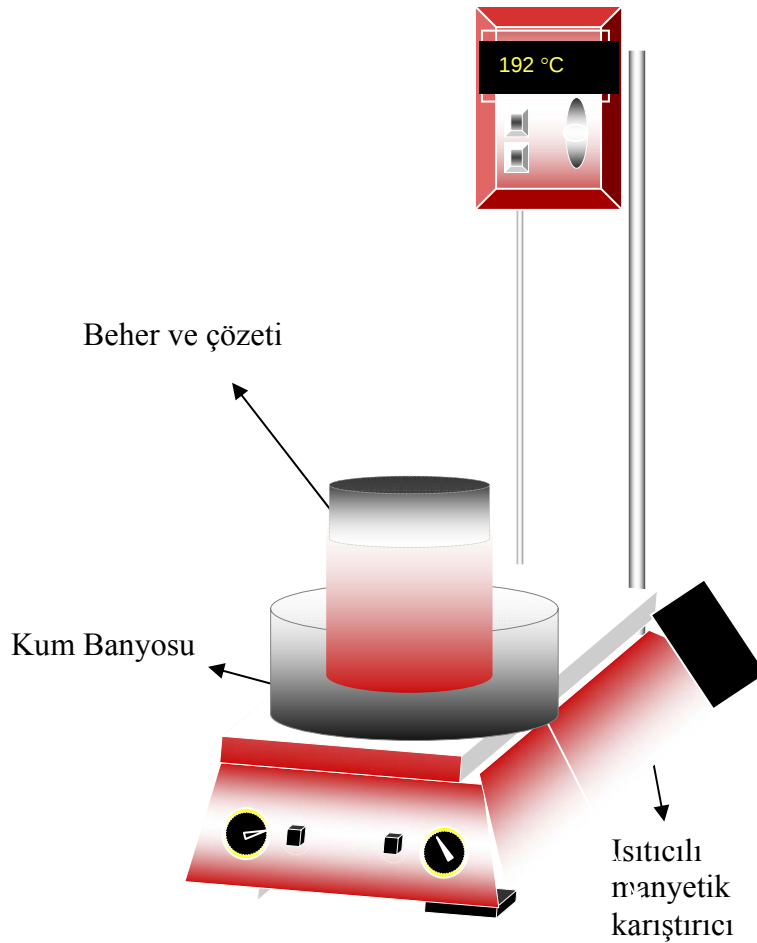
Şekil 4.2 Filtreli Nuçe Hunisi

Elde edilen jeli nanogözenekler içine çekebilmek amacıyla Şekil 4.2’ de görülen tabanında mikro metre çaplı gözenekler bulunan nuçe hunisi kullanılmıştır. Hacmi 125 ml olan borosilikatın gözenek çapı ise  $3.3\ \mu\text{m}$ ’dir. Nanogözenekli alümina, nuçe hunisi içine şekilde görüldüğü gibi yerleştirilmiştir.

### 4.3 Sol-Gel

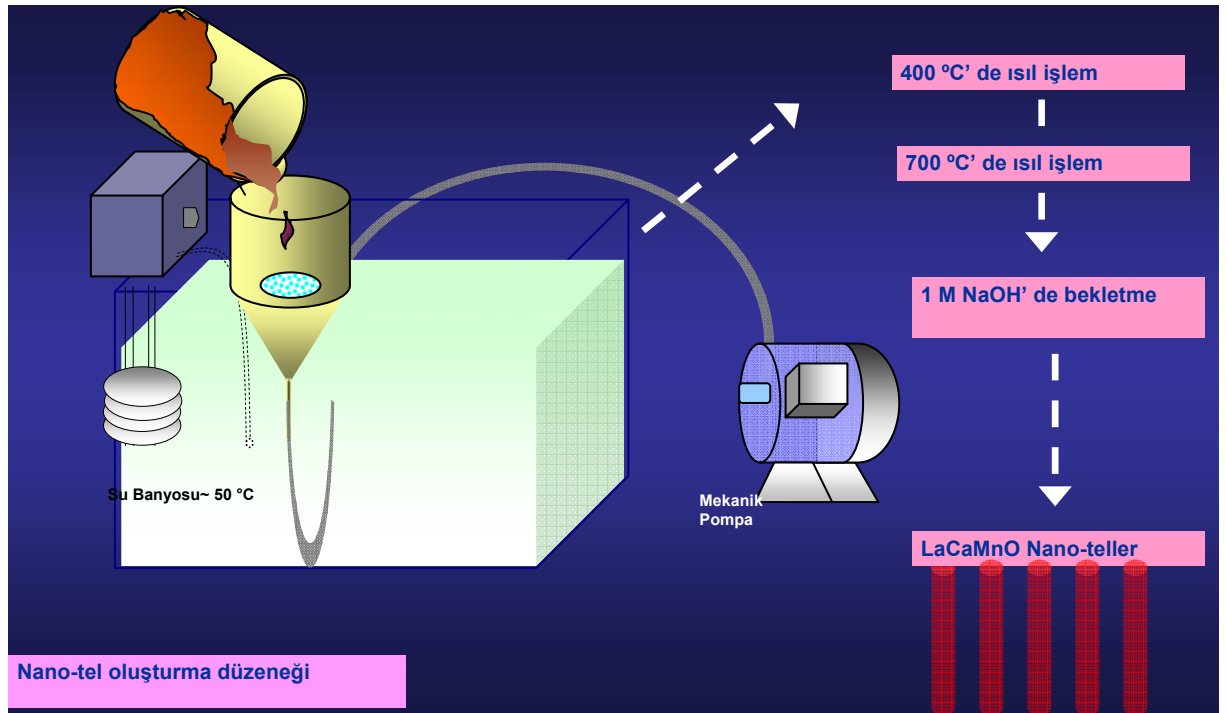
#### 4.3.1 Jel Hazırlığı

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  tuzları çıkış bileşikleri olarak kullanılarak, uygun miktarda etilen glikol içerisinde, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülmüştür. Çözelti 60 dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. 50ml çözelti uygun bir behere konarak, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla  $192\ ^\circ\text{C}$ ’ de jel halini alıncaya kadar beklenmiştir. Eşit bir ısı dağılımı oluşturmak amacıyla kum banyosu kullanılmıştır. Sistem şekil 4.3’ de görülmektedir.



Şekil 4.3 Jel Hazırlama Düzeneği

Oluşturulan jel'den tel elde edebilmek için Şekil 4.4' te gördüğümüz sistem kullanılmıştır. Jel, Şekil 4.2' de daha net görülen nuçe hunisi içindeki gözenekli alümina üzerine aktarılmıştır. Jeli gözenek içine sabit bir hızla çekebilmek için mekanik pompa yardımıyla düşük bir vakum oluşturulmuştur. İki saat süreyle jelin gözenekler içine akması beklenmiştir. Nuçe hunisinin içinde bulunduğu su banyosu 50 °C sıcaklığındadır. Son olarak jel içerisinden çıkarılan alüminanın yüzeyi iyice temizlenmiştir.



Şekil 4.4 Nanotel oluşturma düzeneği

#### 4.3.2 NanoToz Hazırlama

Filtreleme işleminden sonra jelden artan kısımdan nanotozlar elde edilmiştir. İlk önce jel içindeki çözücü etüv'de 200 °C' de yavaş bir şekilde uçurulmuştur. Sonra aynı amaçla bu işlem, 700 °C' de 2 saat süre ile programlanabilir tüp fırın içinde tekrarlanmıştır. Bu işlemlerden elde edilen tozlar, havanda iyice öğütüldükten sonra, Şekil 4.5 a-b' de gösterilen pelet sisteminde pelet haline getirilmiştir. Peletleme işlemi 5 dakika 5 Pa ve 10 dakika 10 Pa basınç altında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.5** Pelet sistemi.

#### **4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX**

SEM, bir kaynaktan hızlandırılmış elektronların, numune yüzeyini taraması sonucunda yansıyan elektronların bir dedektör yardımıyla tutulması ve uygun bilgisayar yazılımlarında bu verilerin değerlendirilmesi prensibine dayanır. Yansıyan elektronlar, numunenin parçacık boyutu ve yüzey topografisinin incelenmesine olanak sağlamaktadır. Üretilen nanoparçacıklar ve nanoteller, yüksek çözünürlüğe sahip Leo Evo-40xVP model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Nanoparçacıklar sistemde, pelet halinde incelenmiştir. Peletler, iyi görüntü alabilmek için gümüş boya ile kontak yapılmıştır. Nanotel düzenleri, AAO' lar kısmi olarak 1 M NaOH içinde çözündükten sonra karbon disk üzerine yerleştirilerek SEM'de incelenebilmiştir. Tek Tek nanotellerin SEM çalışmalarını yapabilmek içinse cam tüp içerisinde 1 M NaOH ile AAO taban tamamen çözünmüştür. NaOH, 8 defa santrifüj işlemi ile saf su ile değiştirilerek ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Tüp içindeki su alınarak, yerine 400 µl hegzan ve 400 µl oktadekan konarak nanoteller yine 2 defa santrifüjleyerek askıya alınmıştır. Askıdaki nanoteller mikro uçlu bir pipet yardımıyla, silisyum taban üzerine damlatılmıştır. Silisyum taban üzerindeki hegzan ve oktadekan 140 °C' de etüvde uçurulmuştur. Silisyum taban, karbon disk üzerine yerleştirilerek, teller incelenmiştir.

Malzemenin yapısal bileşimini belirlemede kullanılan EDX sistemi, SEM'in parçası olarak çalışan Rontech X-flash dedektöründen oluşur. Numune yüzeyine gönderilen elektronların oluşturduğu X-ışınlarının numune ile etkileşmesi sonucu, atomun cinsine göre farklı dalga boylarında ve farklı açılarda saçılan X-ışınlarının dedektör yardımıyla tespit edilmekte ve veriler uygun bilgisayar yazılımı aracılığıyla işlenerek numunenin % atomik bileşimi elde edilebilmektedir.

#### 4.5 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu

SEM ile aynı çalışma prensibine sahiptir. Yüksek vakum altında (10<sup>-7</sup> Pa'dan daha az) katoda üretilen ve anotlardan geçirilerek hızlandırılan elektronlar, elektromanyetik (yoğunlaştırıcı) mercekler yardımıyla istenilen çapta demet haline getirilmekte ve numune yüzeyi taratılmaktadır. Numune yüzeyinin görüntüsünü elde etmede kullanılan ikincil elektronlar bir dedektör aracılığıyla algılanmakta ve uygun bilgisayar programı yardımıyla görüntüye dönüştürülmektedir. FESEM' de kullanılan soğuk katot alan yayıcı olarak da isimlendirilen bir alan emisyon kaynağını, termiyonik katotlardaki gibi ısıtmaya gerek yoktur. Emisyon kaynağı çok büyük bir potansiyel gradyenti içine yerleştirilmektedir. Emisyon kaynağı olarak sivri uçlu (100 nm civarı) tungsten tel kullanılmaktadır. Tel ucunun sivri olması, üzerinde aşırı bir elektrik alan yoğunlaşmasına neden olmakta, böylece elektronlar katoddan kolay bir şekilde ayrılmaktadır. FESEM iki anoda sahiptir. İlk anotla katod arasındaki gerilim (0 ~6.3 KV) elektron miktarını ayarlamakta, ikinci anotla katot arasındaki gerilim (1 ~ 20 mA) ise elektronları ivmelendirmektedir. Örnek hazırlama işlemleri kısım 4.4' de anlatıldığı gibidir. Nanoteller The Hitachi S-800 marka FESEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 4.6 X-Işınları Kırınım Ölçümleri

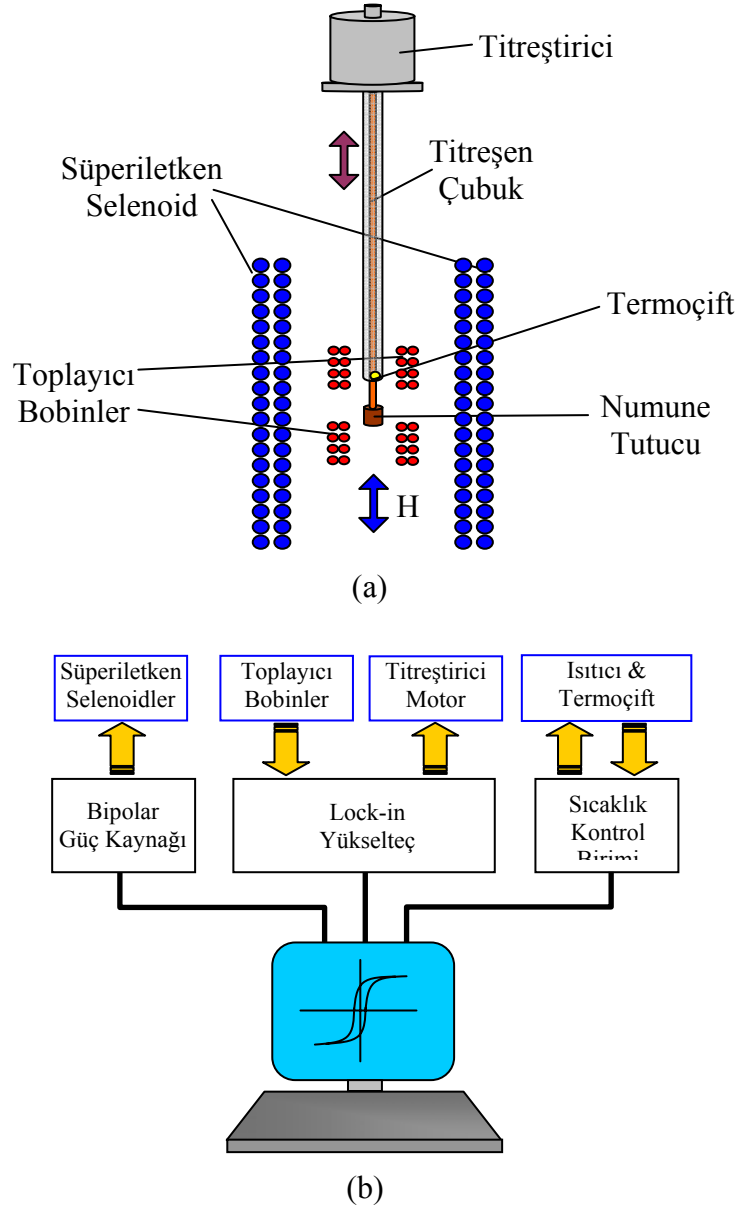
Numune içindeki kristal yapılar ve kristal yapı bileşenlerinin tespit edilmesinde X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılmaktadır. Sistemde üretilerek numuneye çarptırılan X-ışınları, örnekte kırınıma uğrayarak saçılır. Yansıyan ve saçılan bu ışınlar bir dedektör yardımıyla algılanır ve uygun bilgisayar programı aracılığıyla değerlendirilir. X-ışınları kırınım ölçümleri,  $\lambda=1.5405$  dalga boylu CuK $\alpha$  ışını kullanılarak bilgisayar kontrollü Rigaku RadB-DMAX II toz difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Sol-Jel yöntemi ile üretilmiş ve pelet haline getirilmiş nanotozların, dakikada 2° dönme açısı ile 20° ile 80° aralığında ve sabit tarama hızında ölçümleri alınmıştır. Nano parçacıklar kısım 4.3.2'de belirtilen koşullarda pelet haline getirildikten sonra ölçümleri alınmıştır. Nanotellerin XRD çalışmaları ise ülkemizde bu işlemi gerçekleştirebilecek uygun donanım olmadığından gerçekleştirilememiştir.

#### 4.7 Manyetik Ölçümler

Üretilen numunelerin manyetik özellikleri (M-H, M-T) Cryogenic marka Q-3398 model Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sistemi kullanılarak incelenmiştir. VSM sistemi  $\pm 7$  Teslalık manyetik alan altında ve 2-300 K aralığında ölçüm yapabilme kapasitesine sahiptir. Sistemin sıcaklık kontrolü sıvı helyum gazı ile sağlanmaktadır. Manyetik alan ise Süperiletken selonoidler kullanılarak oluşturulmaktadır. Şekil 4.6' da VSM sisteminin bir fotoğrafı, 4.7'de VSM sisteminin şeması görülmektedir.



**Şekil 4.6** Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin fotoğrafı[47].



**Şekil 4.7** Vibrating Sample Magnetometer (VSM) sisteminin şematik gösterimi[47]

Nano tel düzenlerinin manyetik özellikleri ise Lake Share 7407 VSM kullanılarak, oda sıcaklığında belirlenmiştir.

#### 4.8 pH metre

Ethylene glikol içinde hazırlanan LaCaMn çözeltisinin pH'si Jenvay 3520 pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. pH ayarı için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl'nin sulu çözeltileri kullanılmıştır. Deneyde kullanılan çözeltinin pH ayarında hassasiyet  $10^{-3}$  değerindedir.

#### 4.9 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik Kuvvet mikroskobunda görüntü elde etme işlemi, nano boyuta inceltilmiş bir uç ile yüzey üzerindeki atomların etkileşmesine dayanmaktadır. AFM ucu ile örneğe değmeyecek kadar, kontrollü bir şekilde yaklaşılmaktadır. Uç ile atomların etkileşmesi sonucunda uçta meydana gelen gerilme ölçülmekte ve uygun bir bilgisayar programı aracılığıyla görüntüye dönüştürülmektedir. Uç ile örnek arasındaki etkileşmelerin iletkenliğe bağlı olmaması, AFM ile her tür numuneden veri alınmasını sağlar. Ko kısmi olarak kimyasal çözülmeye maruz kalmış nanotel düzenleri ve nanoparçacıklar Nanomagnetic Instrument marka AFM ile görüntülenmiştir.



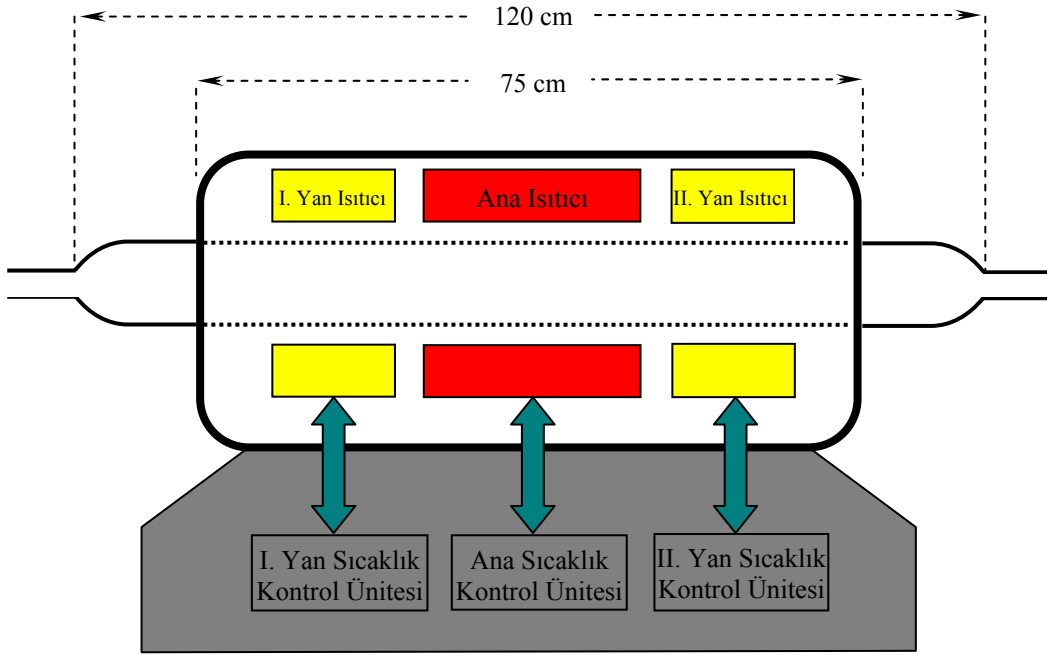
**Şekil 4.8** Atomik Kuvvet Mikroskobu

#### 4.10 Isıl İşlemler

Nanotellerin ısıtılması için Proterm marka tüp fırın kullanılmıştır. Tüp fırın Şekil 4.9’ da görüldüğü gibi istenilen sıcaklığı elde edebilmek amacıyla bağımsız olarak programlanabilen üç adet ısıtıcı bileşenden oluşmaktadır. Pelet haline getirilmiş

nanoparçacıklar ise Şekil 4.10' da fotoğrafı görülen kül fırında ısıtılma tabi tutulmuştur. Pelet yapabilmek için Şekil 4.5a-b' de görülen pelet sistemi kullanılmıştır.

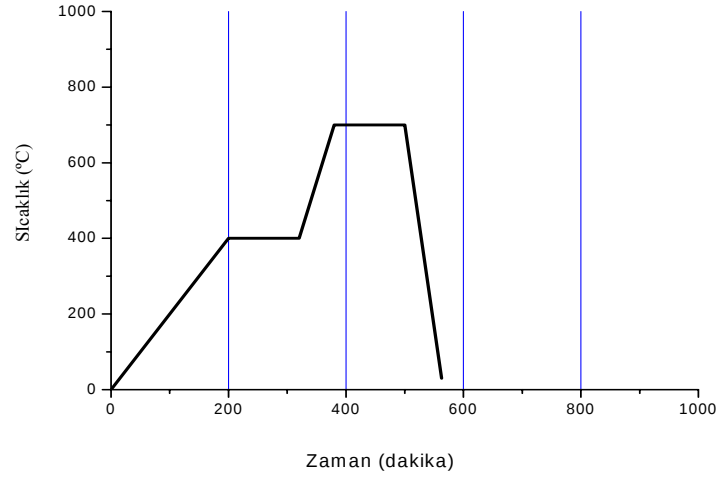
Nanotellerin ısıtılma işlemleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta oda sıcaklığından dakikada 2 °C ile 400 °C sıcaklığa çıkılmıştır. Bu sıcaklıkta 2 saat beklendikten sonra, dakikada 5 °C ile 700 °C sıcaklığa çıkılmıştır. Bu sıcaklıkta da 2 saat beklendikten sonra dakika 10 °C ile oda sıcaklığına inilmiştir. Şekil 4.11'da bu işlemler gösterilmektedir. Nanotozlar pelet haline getirdikten sonra kül fırında ısıtılma işlemi görmüştür. Nanotozların ısıtılma işlemi profili Şekil 4.12' de gösterilmiştir.



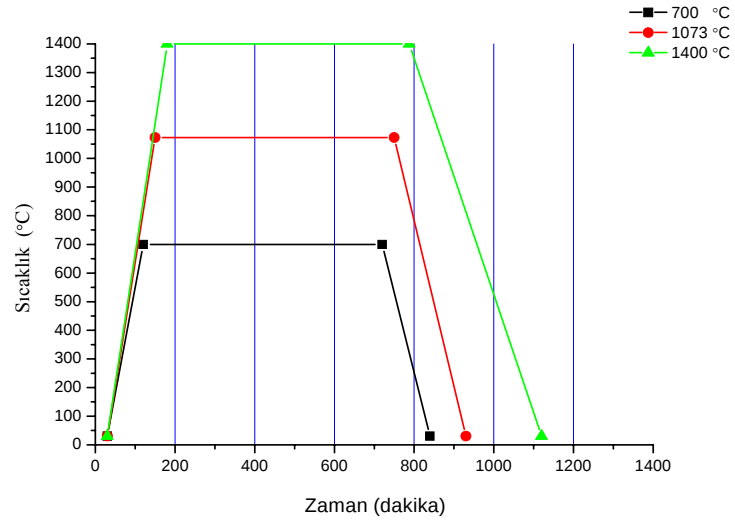
Şekil 4.9 Isıtılma işlemi için kullanılan programlanabilir tüp fırın'ın şeması



Şekil 4.10 Pelet halinde nanoparçacıkların ısıtılma işlemi için kullanılan kül fırın [47]



**Şekil 4.11** Nanotellere uygulanan ısıtım işlem eğrisi.



**Şekil 4.12** Nanoparçacıklara uygulanan ısıtım işlem grafiği. 700 °C, 1073 °C ve 1400 °C' de 10 saat ısıtım işlem uygulanmıştır.

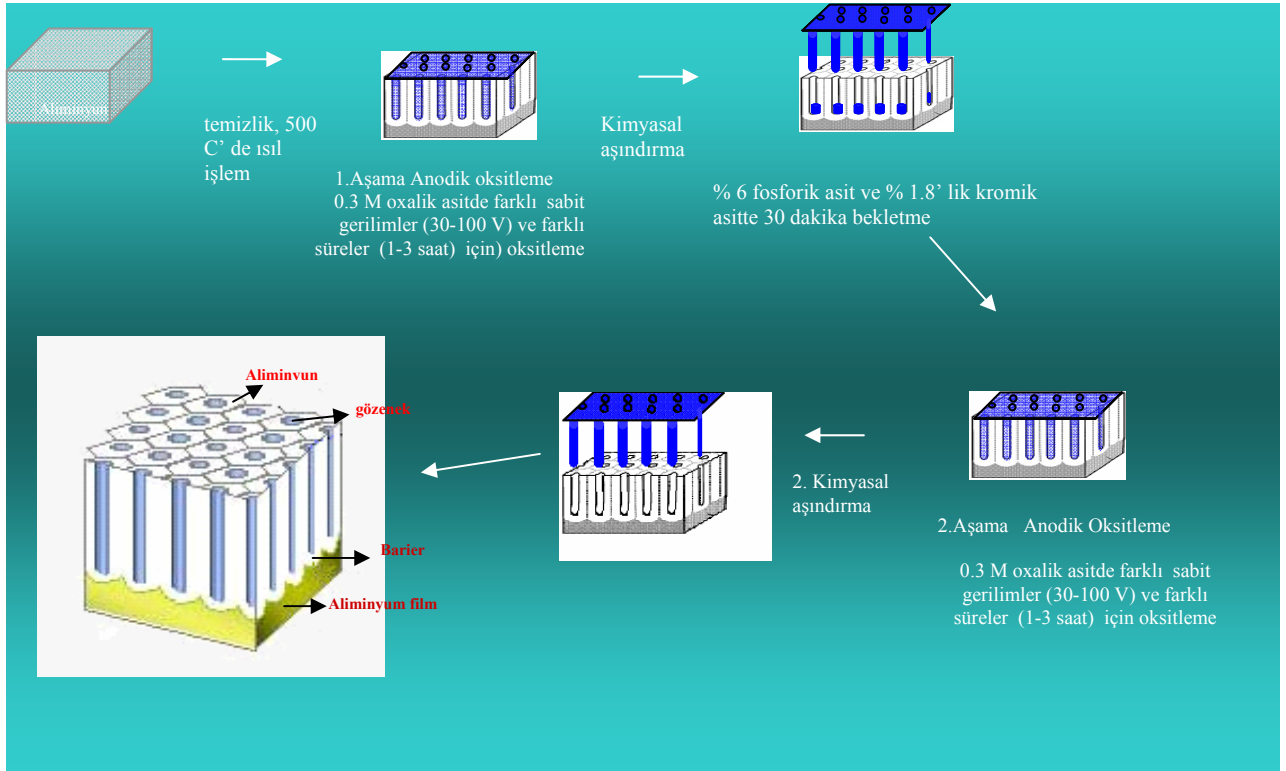
## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1 Nano Gözenek Eldesi İçin Yapılan Çalışmalar

Bu kısımda ilk olarak anodik oksitleme yöntemiyle farklı çaplarda nanogözeneklerin eldesi için yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. İki aşamalı anodik oksitleme işlemini gerçekleştirebilmek için başlangıçta, kısım 4.1’de anlatılan şartlar hazırlanmıştır. İki aşamalı anodik oksitleme dört adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar Şekil 5.1’ de gösterilmiştir.

*İlk adım*, birinci anodik oksitlemedir. Bu adımda çalışma elektrotuna 0,3M oksalik asit içinde, üç saat boyunca DC güç kaynağından sabit bir gerilim uygulanmıştır. Bu işlemle, alüminyum film üzerinde düzensiz olarak dağılmış gözenekli oksit film oluşmuştur. Gözenekler, bir taraftan oksit tabakanın gelişimi sürerken diğer taraftan da yüzeyde bazı noktalarda alümina çözünmeleri sonucu oluşmaktadır [62].

*İkinci adım*, kısmi kimyasal aşındırmadır(etching). İlk adımda anodik oksitleme sonucunda oluşan oksit tabaka sökülmetedir. Bu işlem sonrasında daha düzgün yapıları bir yüzey elde edilmektedir. Kimyasal aşındırma için %1,8’ lik kromik asit ve %6’ lık fosforik asit karışımı kullanılmıştır. Bu aşama işlemi 15 dakika ve/veya 30 dakika olarak ayarlanmıştır.



Şekil 5.1 Nano gözeneklerin oluşturulmasında izlenen aşamalar.

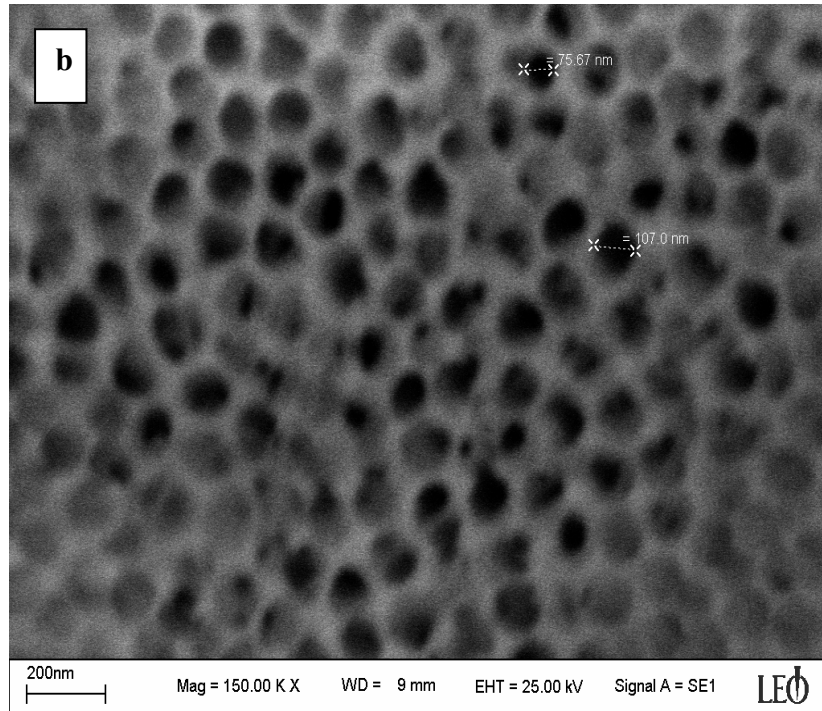
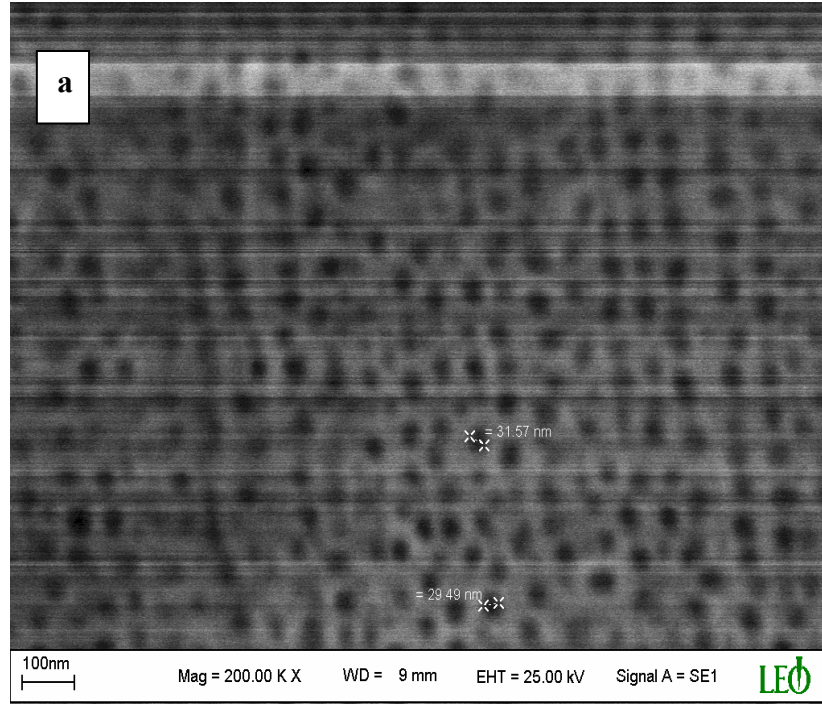
*Üçüncü adım*, ikinci anodik oksitleme işlemi olup, birinci adımda gerçekleştirilen işlemler tekrarlanmaktadır.

*Dördüncü adım*, ikinci kimyasal aşındırma (ikinci etching) işlemidir. İkinci adımda, birinci adımda gerçekleştirilen işlemler tekrarlanır. Tek değişen ise bu olayı gerçekleştirme süresidir. Bu adımın süresinin, oluşturulan gözeneklere etkisi, sürenin 5 ile 100 dakika arasında değiştirilmesiyle araştırılmıştır.

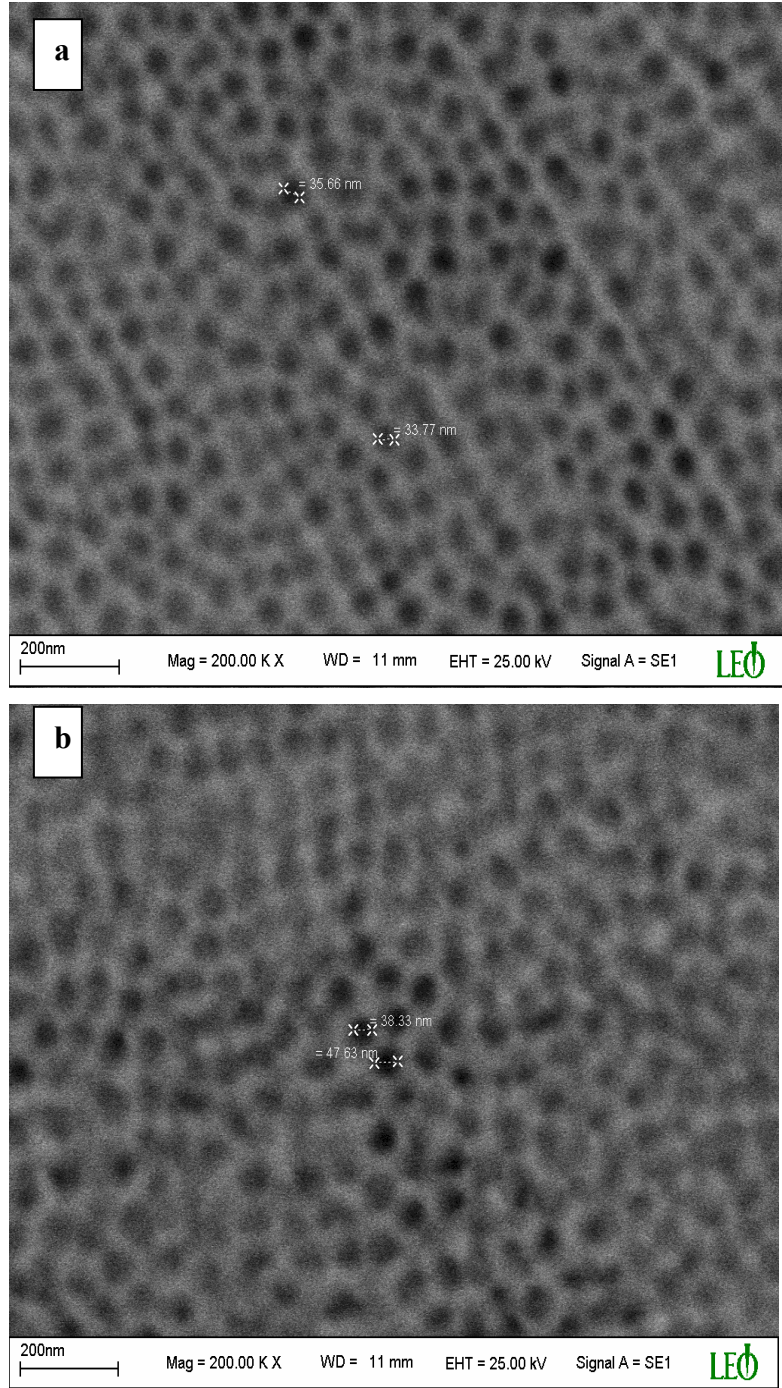
**Tablo 5.1** Anodik Oksitleme sırasında uygulanan gerilim ve kimyasal aşındırma süreleri

| Birinci anodik oksitleme |             | Birinci Kimyasal aşındırma (dakika) | İkinci anodik oksitleme |             | İkinci kimyasal aşındırma (dakika) |    |     |    |
|--------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------|------------------------------------|----|-----|----|
| Uygulanan gerilim (V)    | Süre (saat) |                                     | Uygulanan gerilim (V)   | Süre (saat) |                                    |    |     |    |
| 30                       | 3           | 15                                  | 30                      | 1           | 5                                  | 15 | 25  | 40 |
|                          |             | 30                                  |                         |             | 50                                 | 75 | 100 |    |
| 40                       | 3           | 30                                  | 40                      | 1           | 100                                |    |     |    |
| 100                      | 3           | 30                                  | 100                     | 1           | 100                                |    |     |    |

Anodik oksitleme adımları ve kimyasal aşındırma şartları gözenek çapı, gözenek derinliği, gözenekler arası uzaklık ve gözeneklerin yüzeye dağılımı gibi parametreleri belirler [79]. İki aşamalı anodik oksitleme için potansiyel değişiminin gözenek oluşumu üzerine etkisi araştırılmıştır. 30 V, 40 V ve 100V'luk potansiyeller için yapılan deneylerde gözenek çapının uygulanan potansiyelle doğru orantılı olarak arttığı, SEM görüntülerinden belirlenmiştir. Yaklaşık olarak, gözenek çapını oluşturmada 1 nm uzunluğa 1V gerilim değeri karşılık gelmektedir. Gözenek çapı 30 V potansiyel için 31,57 nm (Şekil 5.2a), 100 V potansiyel için 107,5 nm (Şekil 5.2b) bulunmuştur. Şekil 5.2a ve Şekil 5.2b için bütün şartlar aynı tutulmuş sadece oksitleme sırasında uygulanan potansiyel değiştirilmiştir.

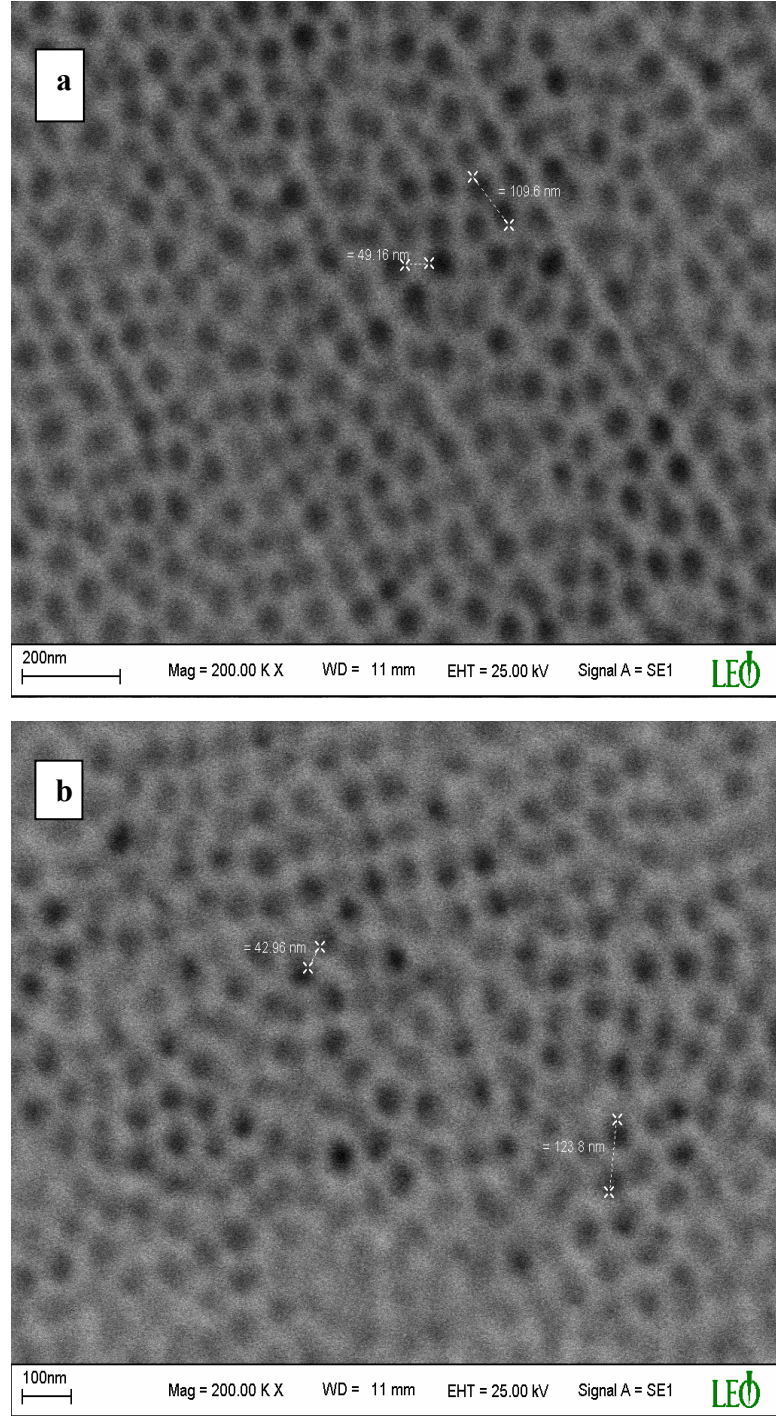


**Şekil 5.2 a-) 30 V’de anodik oksitleme işlemi, b-) 100 V’de anodik oksitleme işlemi.**



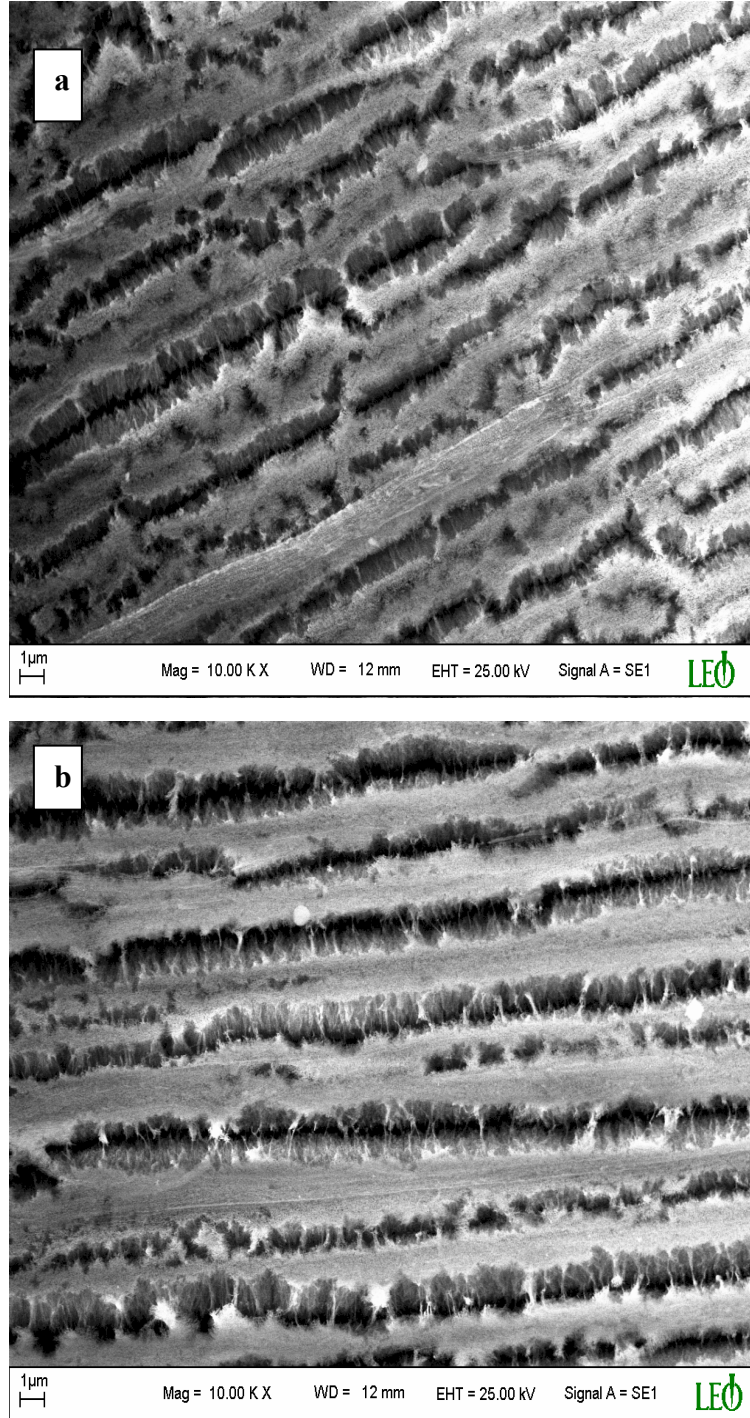
**Şekil 5.3 a-) 50 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma, b-) 75 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma**

30 V'luk sabit gerilimde gerçekleştirilen anodik oksitleme için bütün parametreler sabit tutularak sadece ikinci kimyasal aşındırma süresi değiştirilerek yapılan çalışmada, ikinci kimyasal aşındırmanın süresi arttıkça gözenek çapının kısmen büyüdüğü, gözenek duvarlarının ise incelendiği belirlenmiştir. İkinci kimyasal aşındırmanın 50. dakikasında gözenek çapı 35 nm (Şekil 5.3a) civarında iken, 75. dakikasında gözenek çapı 47 nm' ye ( Şekil 5.3b) ulaşmıştır.



**Şekil 5.4 a-) 50 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma, b-) 75 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma**

İkinci kimyasal aşındırmanın 50. dakikasında gözenekler arasındaki duvar kalınlığı 49 nm civarında iken (Şekil 5.4a), 70. dakikada duvar kalınlığı 42 nm (Şekil 5.4b) civarına düşmüştür.

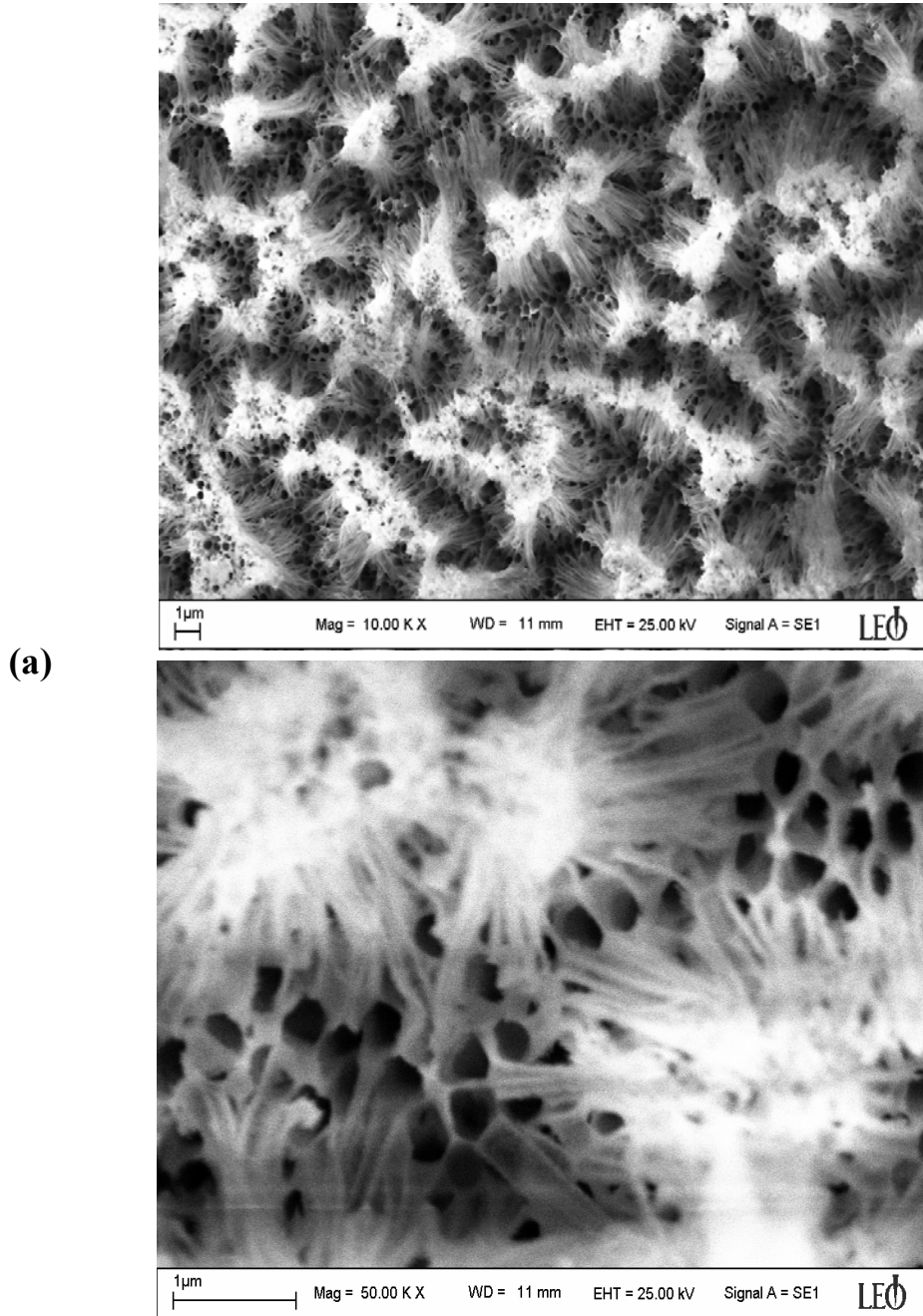


**Şekil 5.5 a-) 15 dakika, b-) 30 dakikalık birinci kimyasal aşındırma uygulanmış numunelerin, 100 dakikalık ikinci kimyasal aşındırma sonrası yüzey görüntüleri.**

İlk aşındırma süresi 15 dakika (Şekil 5.5a) ve 30 dakika (Şekil 5.5b) olan numunelerin her ikisinde de aşındırma 100 dakikaya ulaştığında artık gözeneklerin tamamen tahrip olduğu görülmüştür.

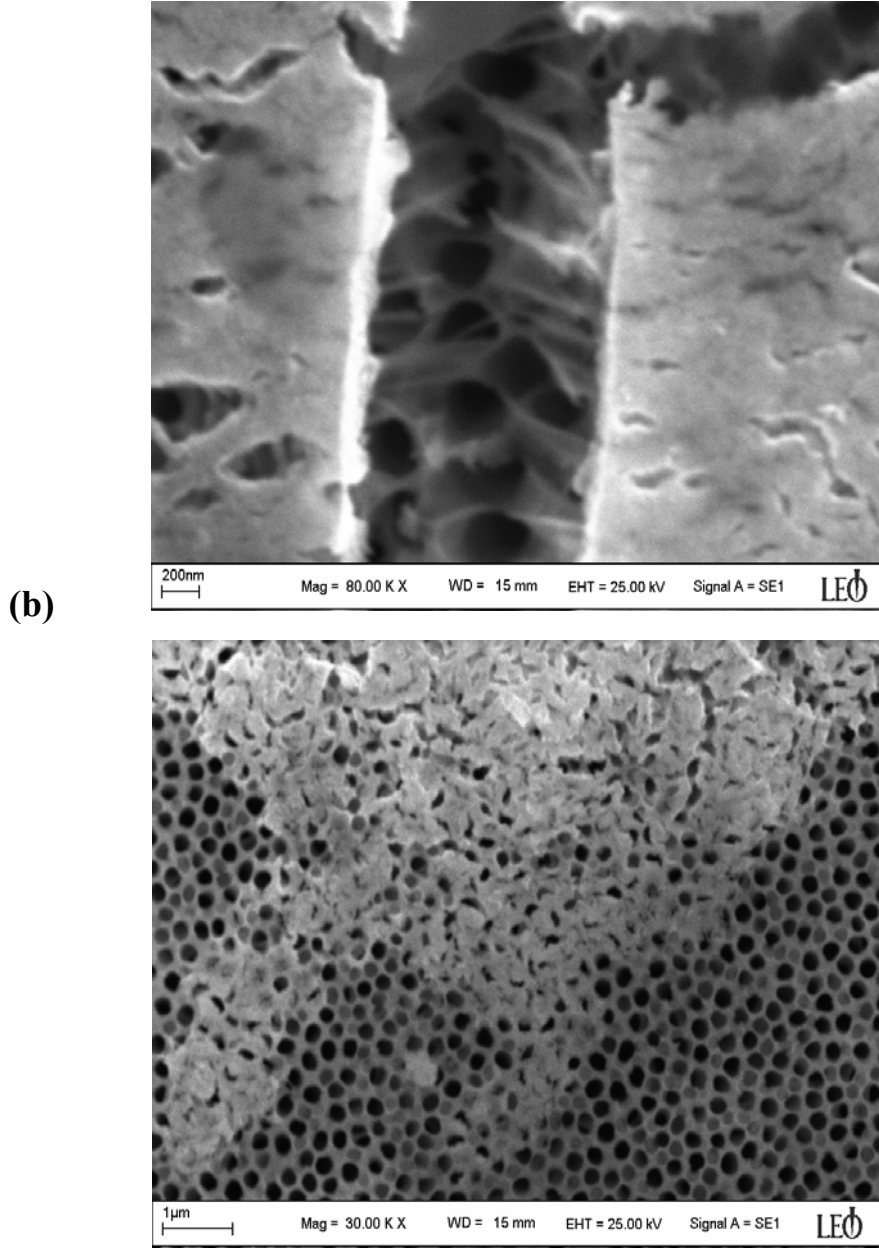
## 5.2 Nano-Tel Eldesine Yönelik Çalışmalar

Şekil 4.4' deki sistem kullanılarak elde edilen, nanogözeneklere gömülü LaCaMnO nanotelleri görüntülemek için, numuneler 1 M NaOH' da bekletilmiştir. 400 °C ve 700 °C' de ısıtıl işlem görmüş nanotel düzenleri için kimyasal aşındırma süresinin ısıtıl işlem sıcaklığıyla doğru orantılı olarak artırılması gerektiği sonucu bulunmuştur.

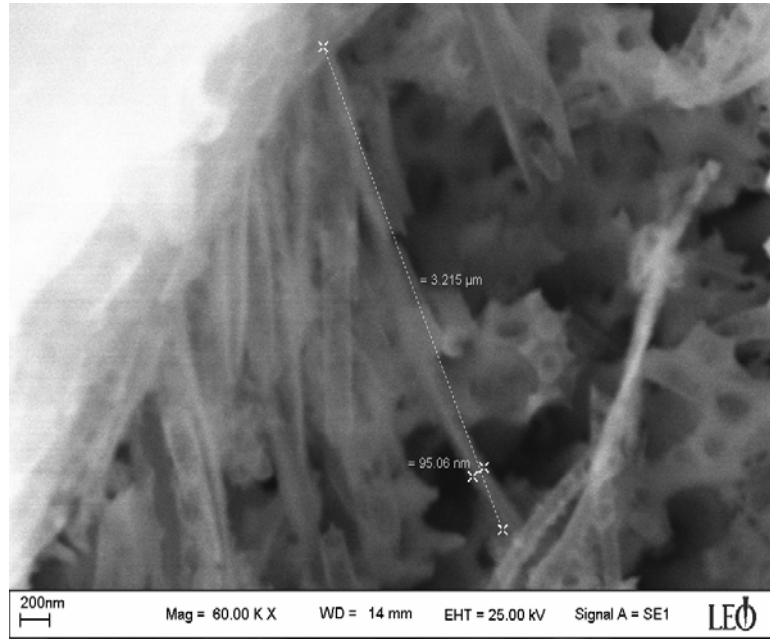
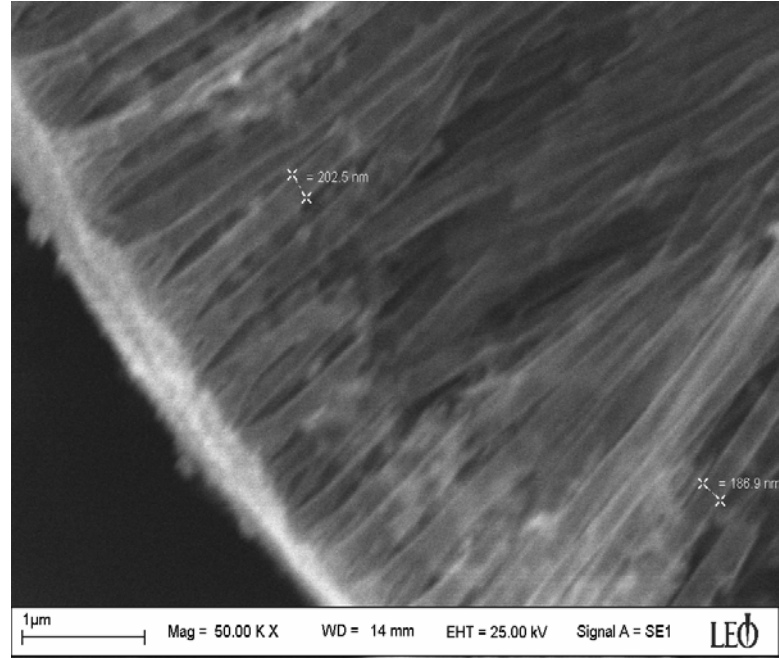


**Şekil 5.6 a-)** 400 °C ve 700 °C' de ısıtıl işlem gördükten sonra 5 dakika kimyasal aşındırmaya maruz kalmış a-) pH 4 çözeltisinden elde edilmiş, b-) pH5 çözeltisinden elde edilmiş LaCaMnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotel düzenleri.

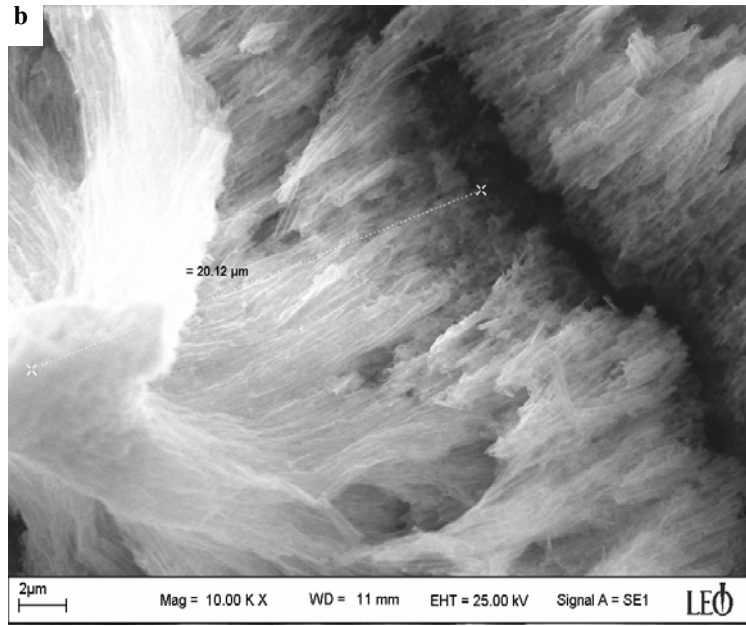
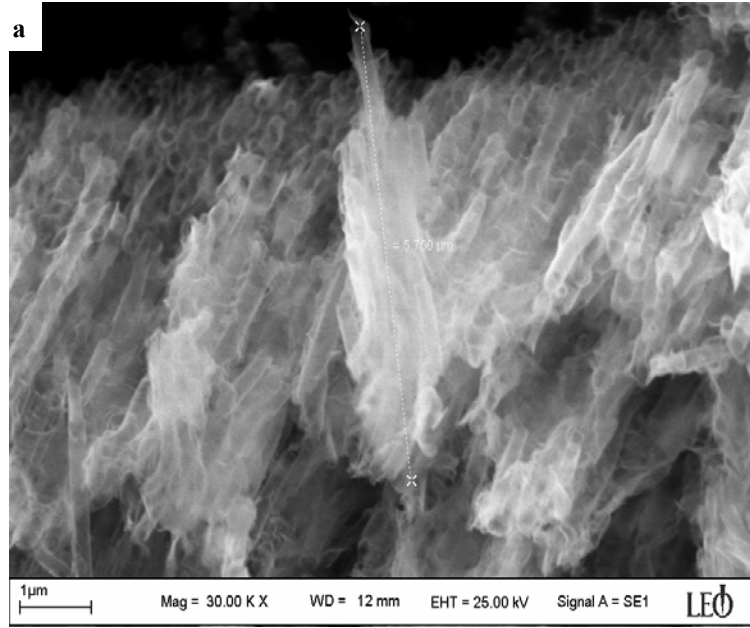
5 dakikalık bir aşındırma, 400 °C’ de ısıt işlem görmüş numunede nanotellerin gözükmesi için yeterli iken, bu süre 700 °C’ de ısıt işlem görmüş numune için en az 90 dakika olmalıdır. 400 °C ve 700 °C ısıt işlem uygulamasından sonra, 5 dakikalık kimyasal aşındırma işlemi uygulanmış nanotel düzenlerinin SEM görüntüleri Şekil 5.6’ da verilmiştir.



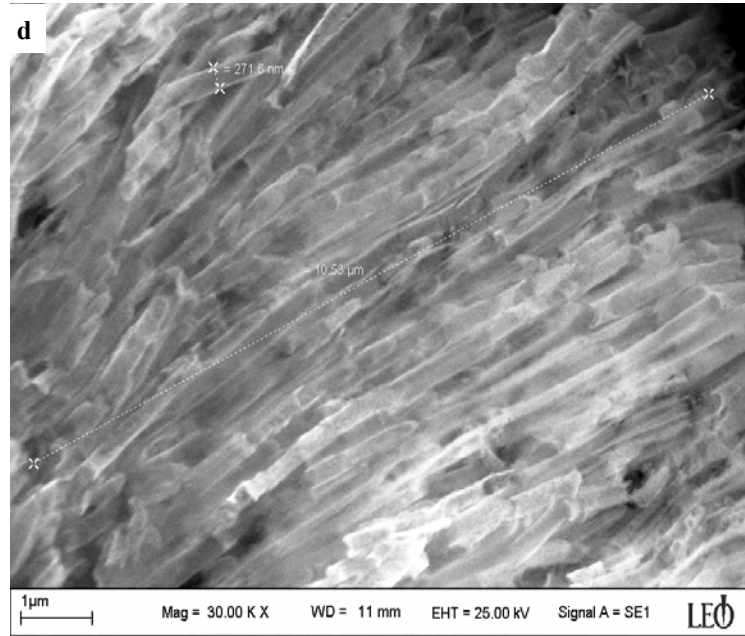
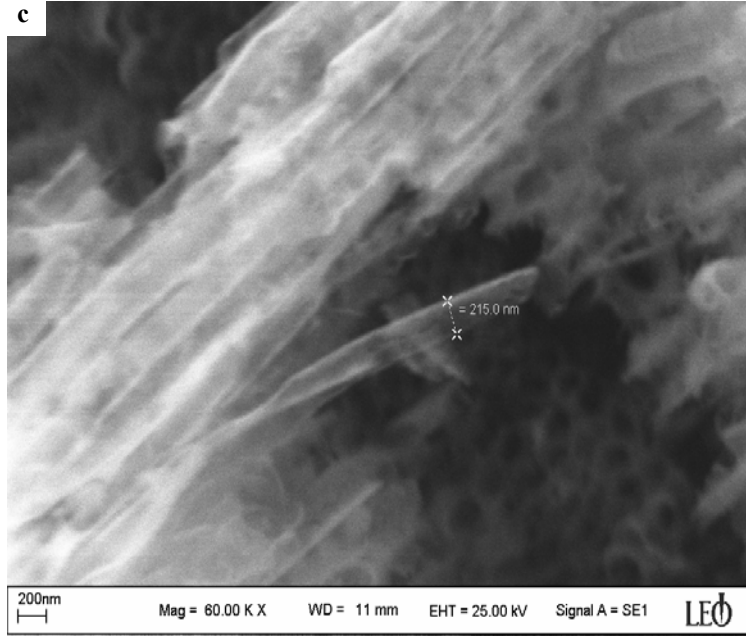
700 °C’ de ısıt işlem gören  $\text{LaCaMnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanotel düzenlerine 90 dakika boyunca 1 M NaOH’ da kimyasal aşındırma uygulanmıştır. Elde edilen farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri Şekil 5.7’ de verilmiştir. pH 5 çözeltisinden elde edilen nanotel düzenlerinin bir birine paralel, düzgün, oldukça homojen bir dağılıma sahip görülmektedir.



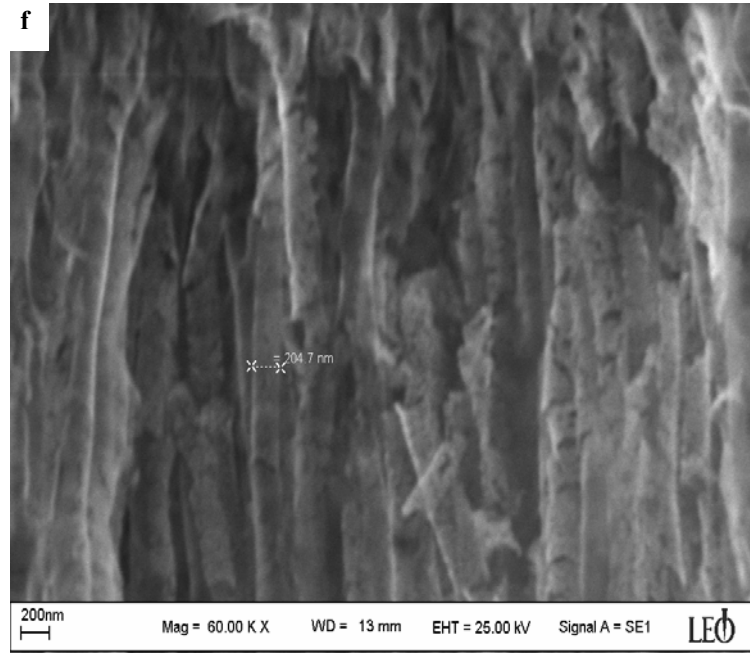
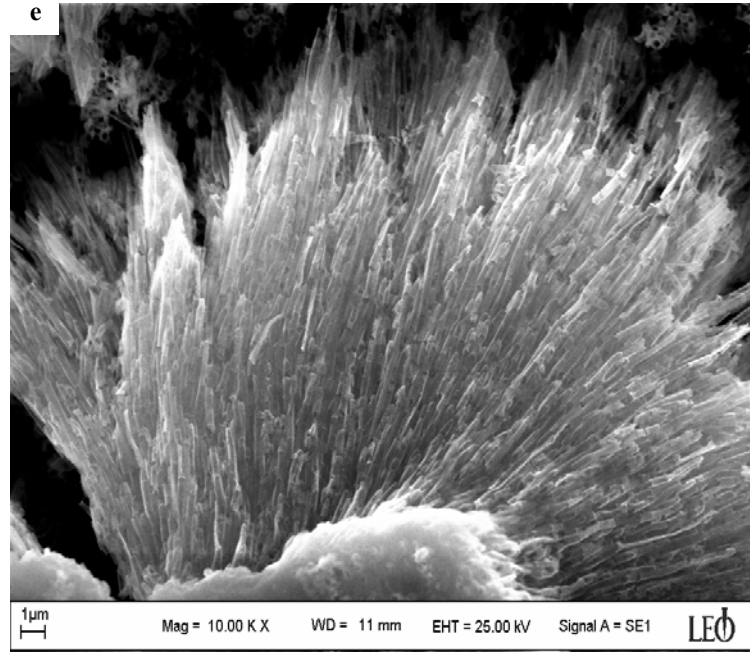
**Şekil 5.7.** pH 5 çözeltisinden elde edildikten sonra 700 °C’ de ısıtıl işlem uygulanarak, 90 dakika kimyasal aşındırmaya maruz kalmış nanotel düzenleri.



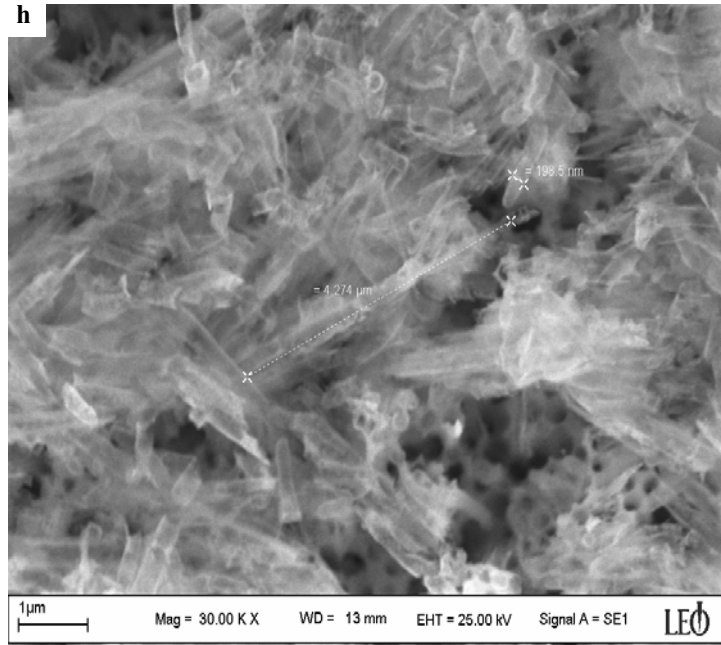
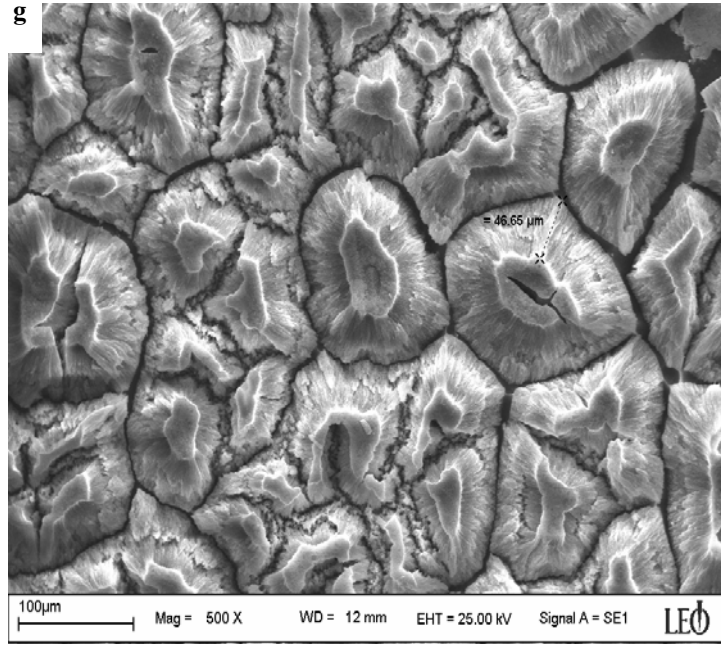
**Şekil 5.8** pH'leri farklı çözeltilerden elde edilerek 700 °C' de ısıtılma işlem ve 90 dakikalık kimyasal aşındırma uygulanmış LaCaMnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotel düzenlerinin SEM görüntüleri **a-)** pH 2 30 bin kat büyütmede, **b-)** pH 3 10 bin kat büyütmede, **c-)** pH 3 60 bin kat büyütmede, **d-)** pH 4 30 bin kat büyütmede, **e-)** pH 4 10 bin kat büyütmede, **f-)** pH 5 60 bin kat büyütmede, **g-)** pH 6 500 kat büyütmede, **h-)** pH 6 30 bin kat büyütmede, **i-)** pH 7 60 bin kat büyütmede **i-)** pH 7 10 bin kat büyütmede.



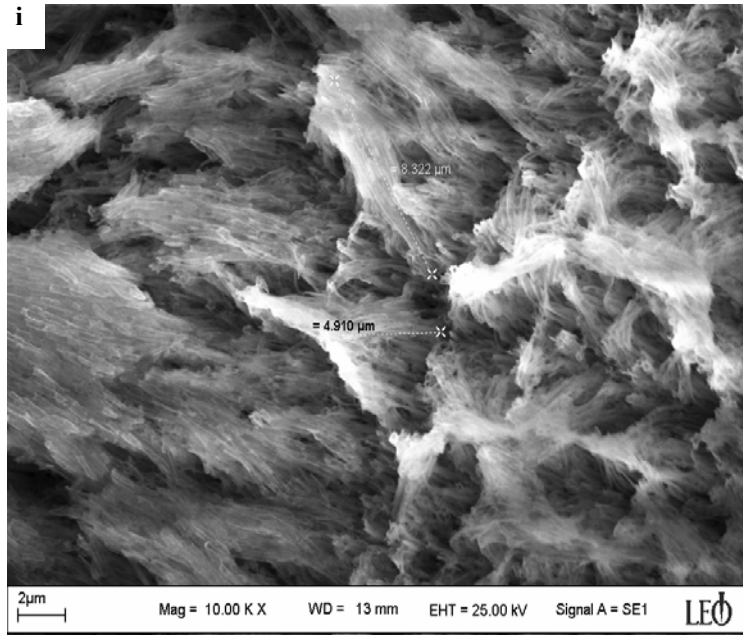
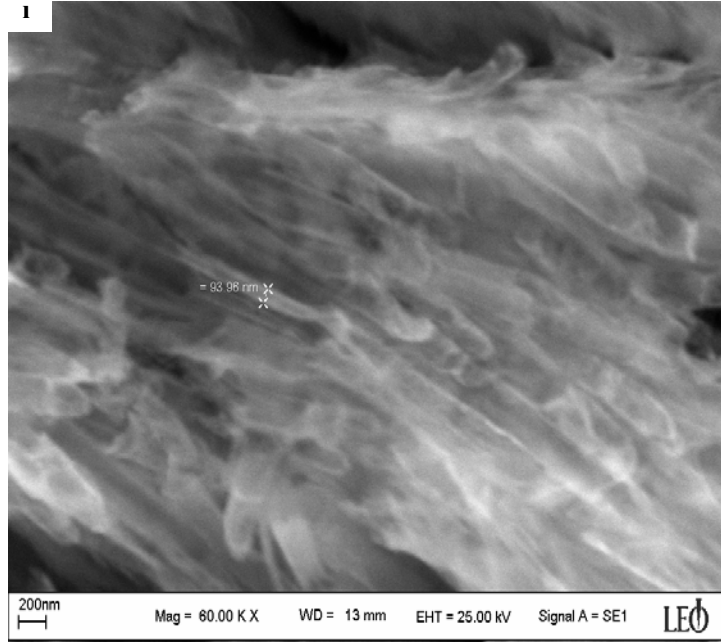
Şekil 5.8 devam ediyor.



Şekil 5.8 devam ediyor.

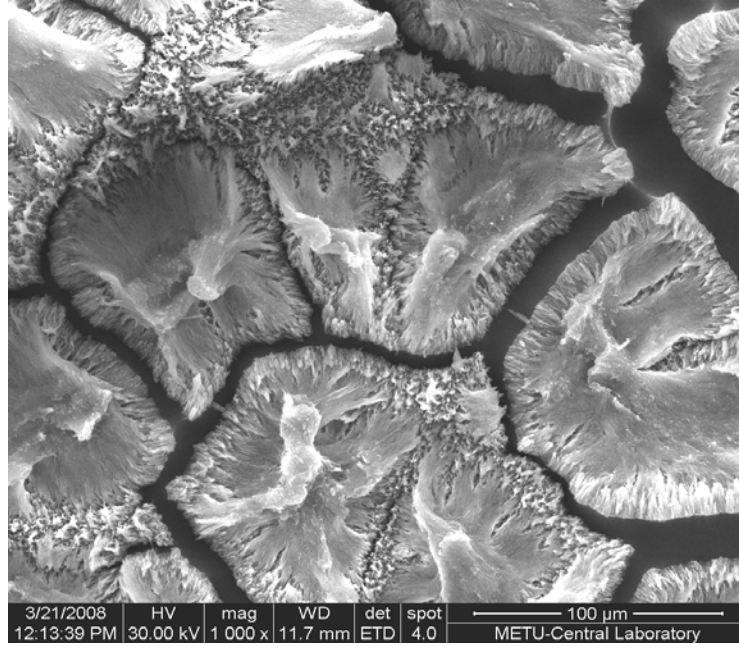


Şekil 5.8 devam ediyor.

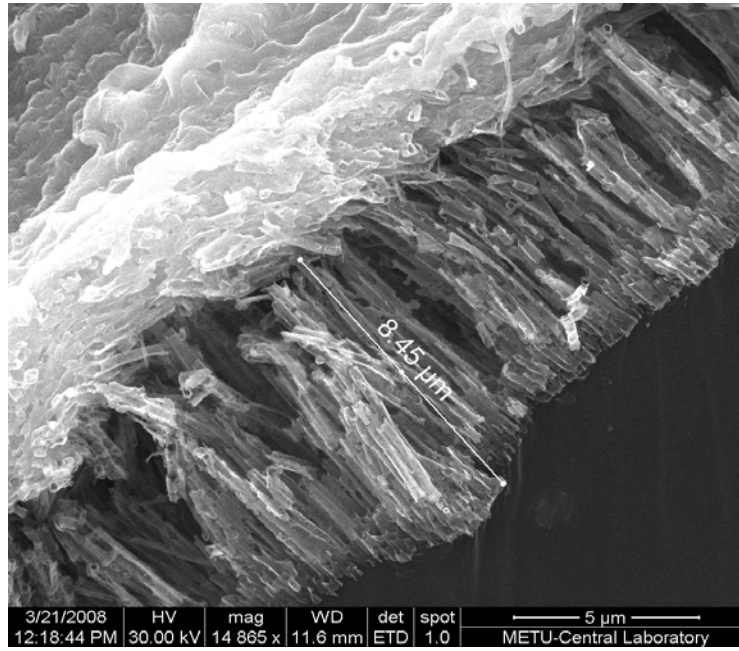


**Şekil 5.8** devam ediyor.

Değişik pH değerleri için, sol-gel yöntemiyle 192 °C’ de elde edilerek 700 °C’ de ısıt işlem uygulanmış ve 120 dakika kimyasal aşındırma uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.8’ de verilmiştir.



(a)

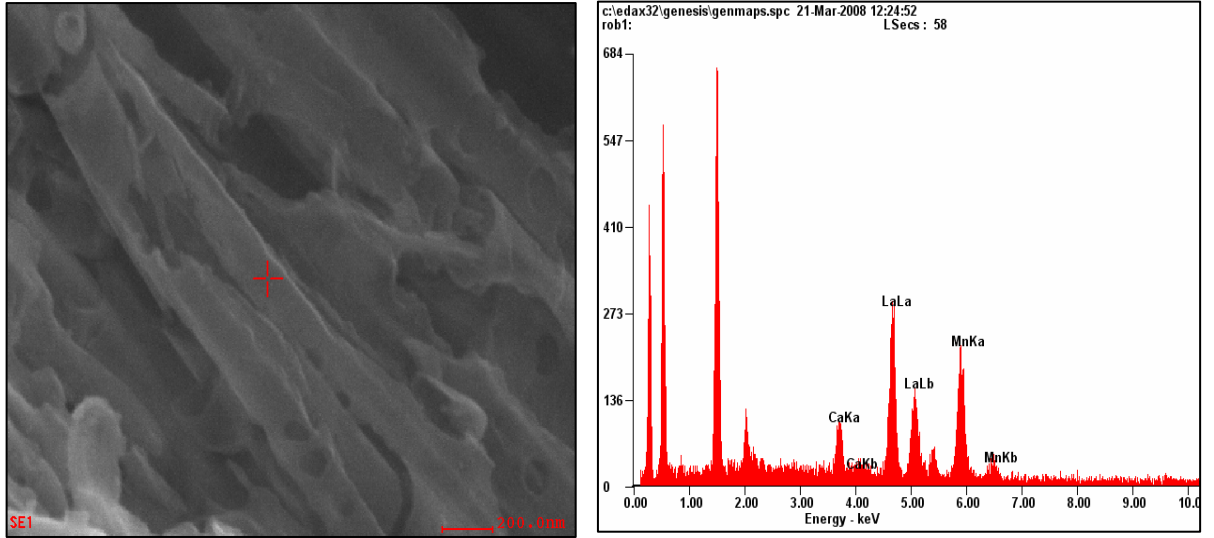


(b)

**Şekil 5.9** pH 3 çözeltisinden elde edilen LaCaMnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotel düzenlerinin FESEM görüntüsü **a-)** 10 bin kat büyütmede, **b-)** 14 bin kat büyütmede **c-)** 100 bin kat büyütmede. **d-)** EDX spektrumu.

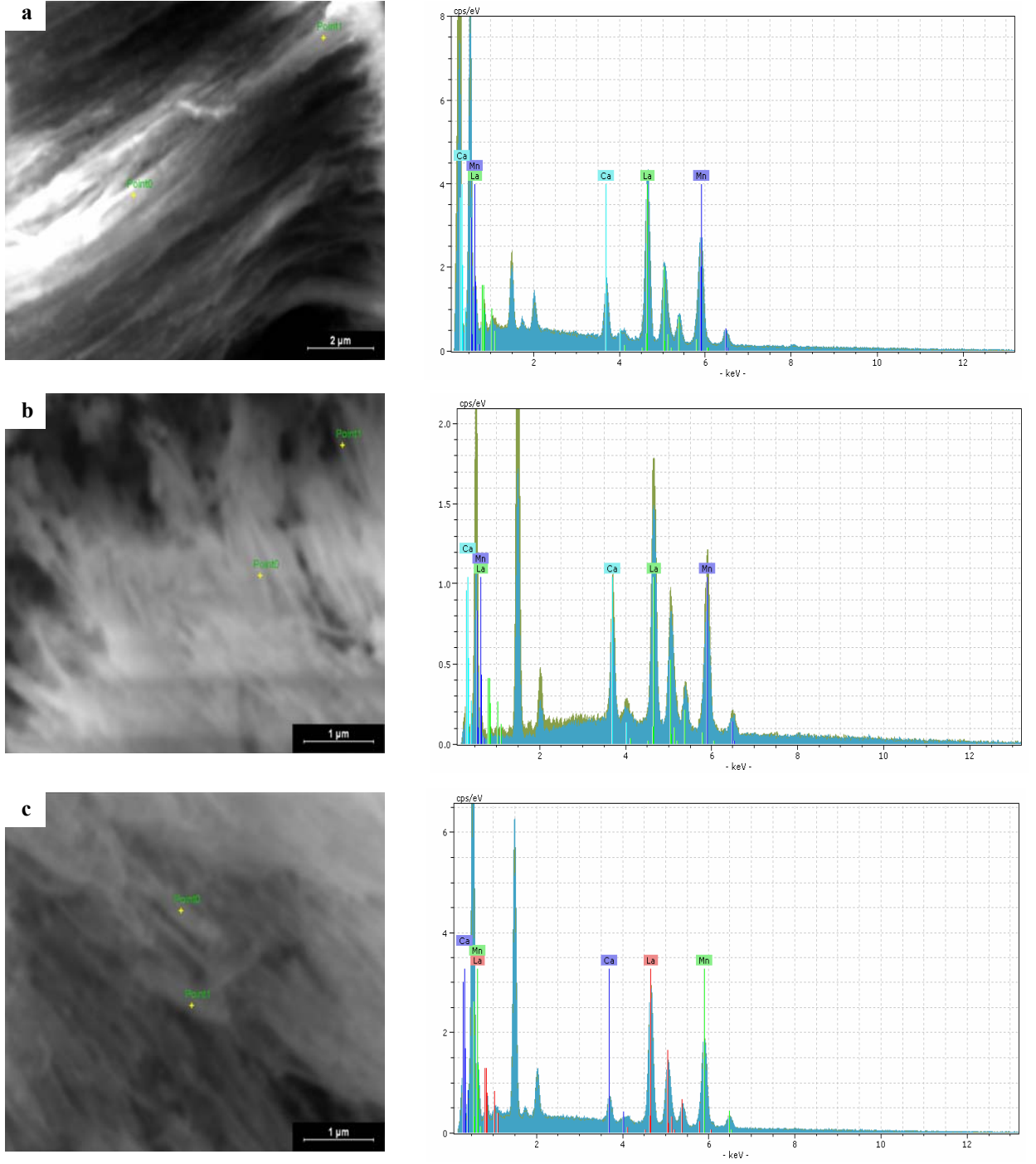


(c)

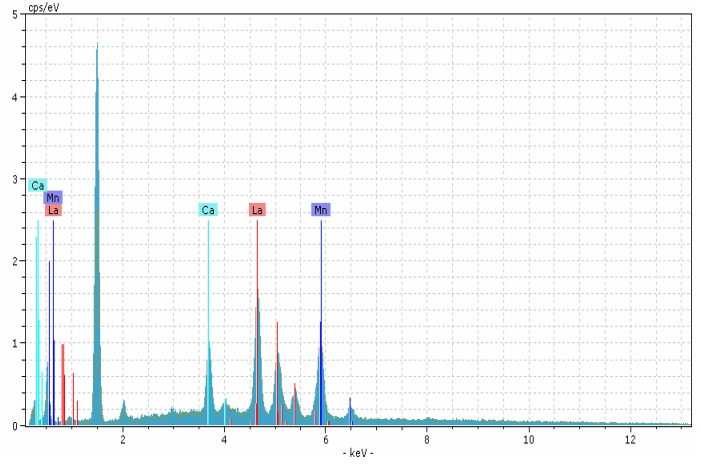
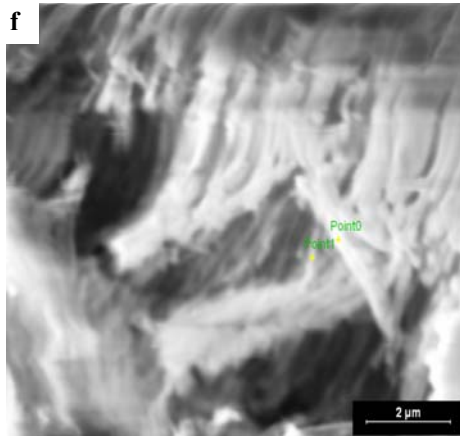
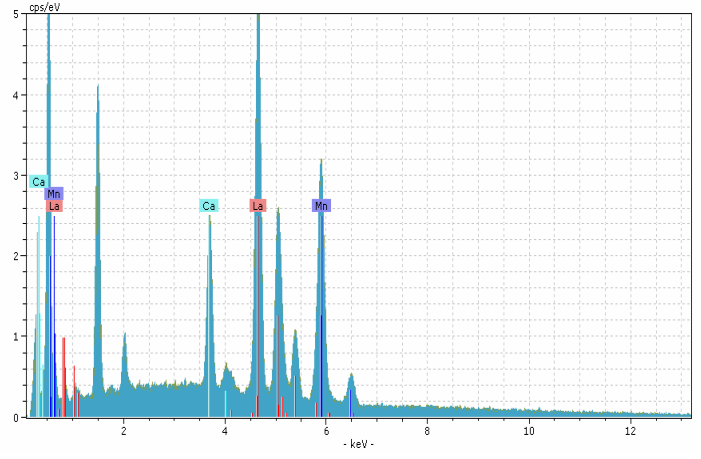
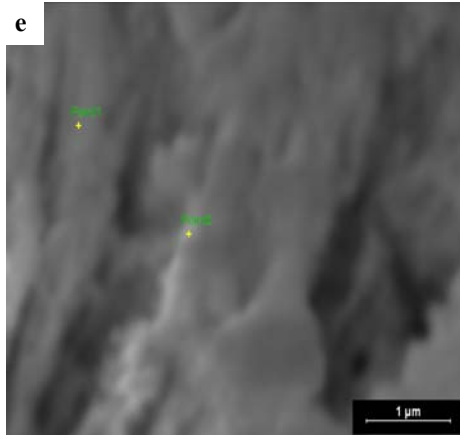
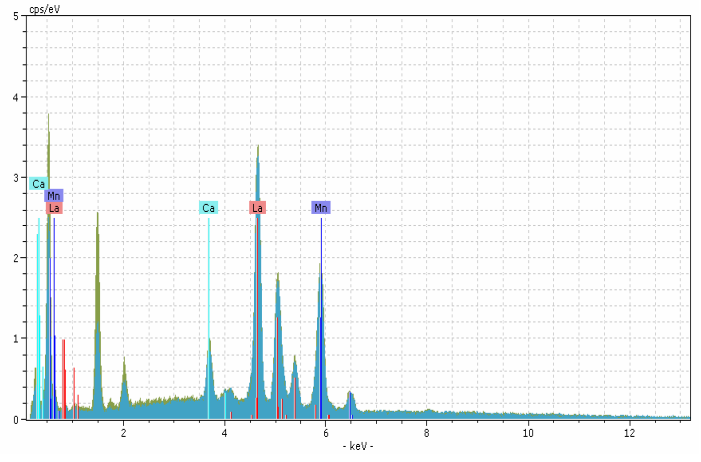
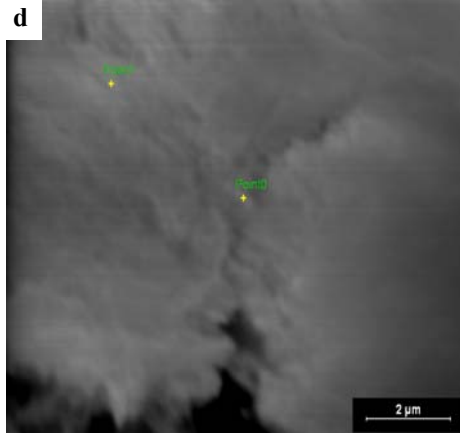


(d)

Şekil 5.9' da pH 3 çözeltisinden elde edilmiş numunelerin FESEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 5.9' da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  üzerindeki kısmi çözülmüş  $\text{LaCaMnO}$  nanotel düzenlerinin adacıklar şeklinde yer aldığı görülmektedir. Isıl işleme nanotellerin kristalleştiği ve tellerin kırılğan bir görünüm aldığı gözlenmiştir (Şekil 5.9c). Nanotellerin boyu  $8.45 \mu\text{m}$  civarındadır. EDX analizi ise tellerin  $\text{LaCaMnO}$ ' dan oluştuğunu ispatlamaktadır.

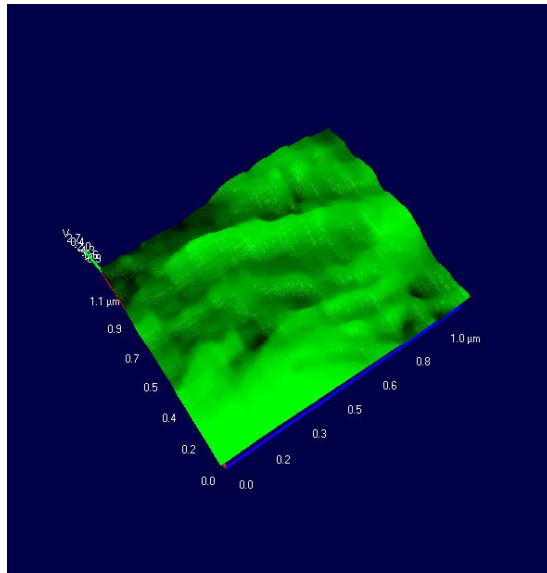
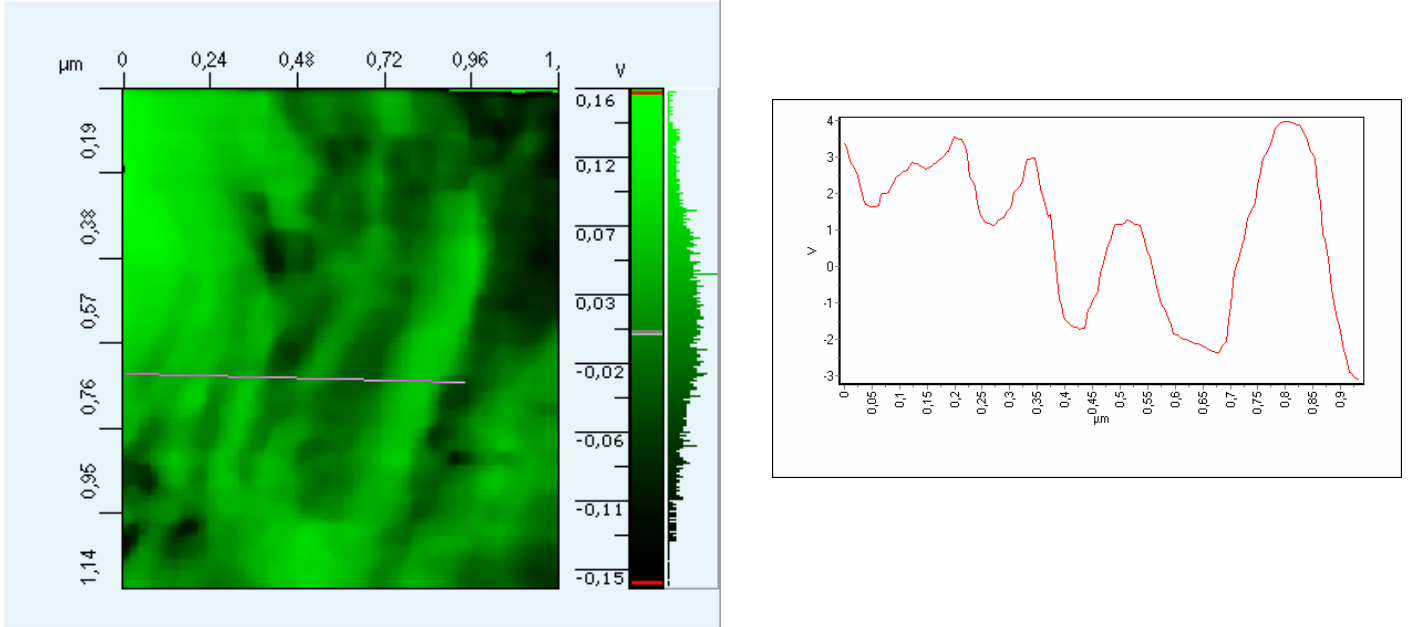


**Şekil 5.10** Farklı pH' ler için elde edilmiş ve 700 °C' de ısıtılmış LaCaMn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotel düzenlerinin EDX sonuçları. **a-)** pH 2, **b-)** pH 3 **c-)** pH 4, **d-)** pH 5, **e-)** pH 6, **f-)** pH 7 sunulmakta.



Şekil 5.10 devam ediyor.

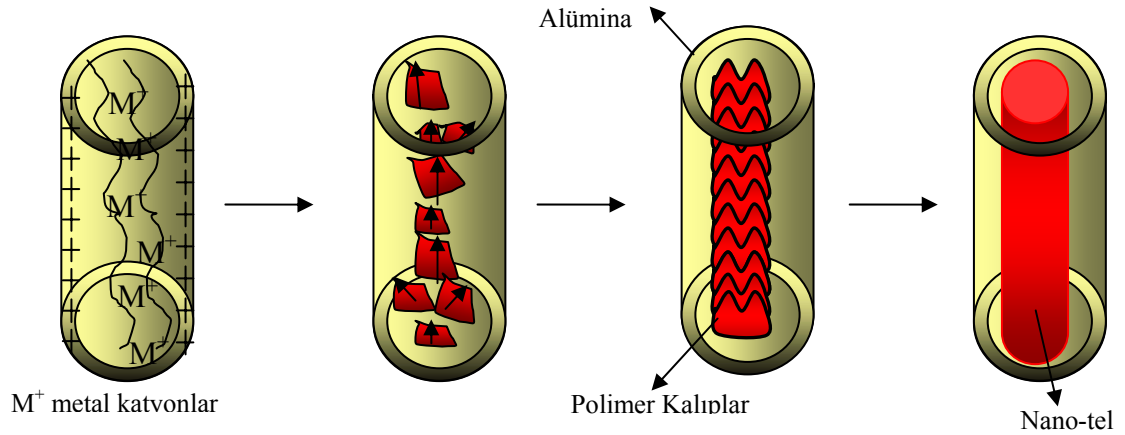
Tellerin kimyasal bileşimleri EDX analizi ile belirlenmiştir. Şekil 5.10’ da gösterilen EDX analizleri, nanotellerin LaCaMnO’dan oluştuğunu ispatlamaktadır. EDX spekturumunda gözükten büyük pik ise taban olarak kullanılan alüminyumdan gelmektedir. SEM-EDX sonuçları ile FESEM-EDX sonuçları uyuşmaktadır.



**Şekil 5.11** LaCaMnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotel düzenleri için yapılan AFM çalışmaları.

Elde edilen nanotel düzenleri için 120 dakika kimyasal aşındırmaya maruz kaldıktan sonra yapılan AFM çalışmaları Şekil 5.11’ de verilmiştir. Tel çaplarının 200 nm civarında olduğu tespit edilmiştir.

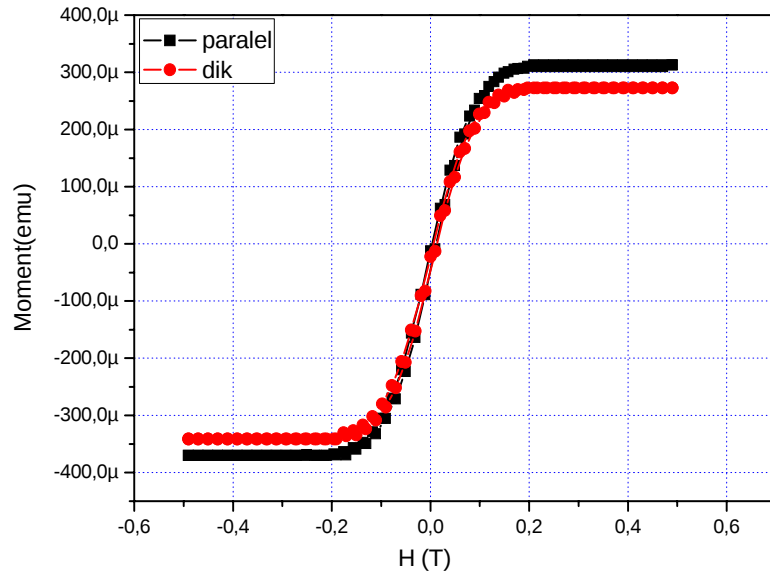
Nanotellerin oluşumunda belirleyici olan etkenler; koloidal jeli oluşturan parçacıkların büyüklüğü, jelin viskozitesi ve kolloidlerin sahip olduğu yüzey yükleridir. Nanotel oluşturabilmek için parçacık çapı 200 nm' nin altında bir değere ayarlanmalıdır. Aksi takdirde, jel gözenek içine akamayacak, yüzeyde birikecektir. Böylece alümina gözenek üzerinde, tel yerine film benzeri bir yapı oluşacaktır. Jelin viskozitesi iyi ayarlanmalıdır. Çok büyük viskozite değerlerinde jel gözeneklere doğru hareket edemeyecektir. Kolloidlerin yüzey yükü tellerin çekirdeklenme aşamasında belirleyici olmaktadır. Taban olarak kullanılan alüminanın asidik çözeltilerde hazırlanmasından dolayı yüzeyinde bulunan  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{+2}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^{+4}$  gibi komplekslerin varlığı, alümina gözeneklerin duvarlarının pozitif yüklü olmasını sağlamaktadır. Bu sebeple, gözenek duvarları ile pozitif yüklü koloidal parçacıklar birbirini itmektedir. Bu itme, tellerin çekirdeklenmesinin, gözeneklerin merkezinde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu şekilde kolloidlerin kendi etrafında hareket edebileceği bir alan oluşmakta ve kusursuz yapılar elde edilmektedir. Şekil 5.12'de tellerin şekillenimi sırasıyla gösterilmektedir [80].



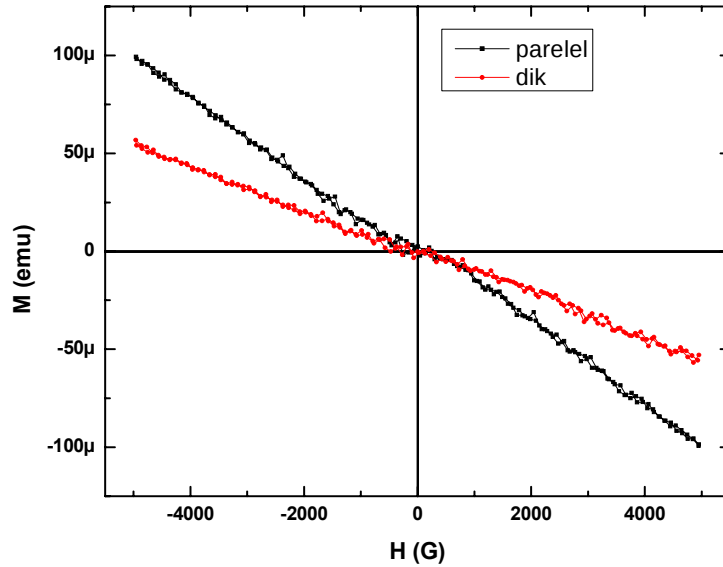
**Şekil 5.12** Alümina gözeneklerde nanotellerin oluşturulması

Yaptığımız çalışmalarda, kısım 5.3' de sunulacağı üzere  $\text{LaCaMnO}$  nanoparçacıkları için Curie sıcaklığı 78 K olarak belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda ise perovskite-manganit mikro kristallerin paramanyetik-ferromanyetik faz geçiş sıcaklığı 260 K civarında olduğu belirtilmiştir [81]. Ancak pH 3 çözeltisi için 192 °C tepkime sıcaklığında oluşturulan nanoteller oda sıcaklığında ferromanyetik özellik göstermiştir. Aslında diğer çözeltilerden değerlerinde elde edilen tellerinde ferromanyetik olduğu düşünülmektedir. Ancak bu tellerin manyetik ölçümlerini gerçekleştirebilmek için SQUID gibi daha hassas sistemlere ihtiyaç vardır. Şekil 5.13'de pH 3 çözeltisinden elde edilen nanotelin M-H eğrisi görülmektedir. Manyetik

alan numuneye paralel ve dik olarak uygulanmıştır. M-H eğrilerinden elde edilen coercivity değerleri, alan numune yüzeyine dik (yani tellere paralel) iken 33,22 gauss, alan numuneye paralel (yani tellere dik) iken 38,69 gaussdır. Perovskite-manganitlerin faz geçiş sıcaklıklarında, Mn-O ve Mn-O-Mn arasındaki bağ açıları belirleyicidir. Parçacıklara göre, nanotellerde bu bağ açılarının  $180^\circ$  'ye daha da yakın olması, nanotellerin oda sıcaklığında ferromanyetik özellik sergilemesine sebep olmuş olabilir [51].



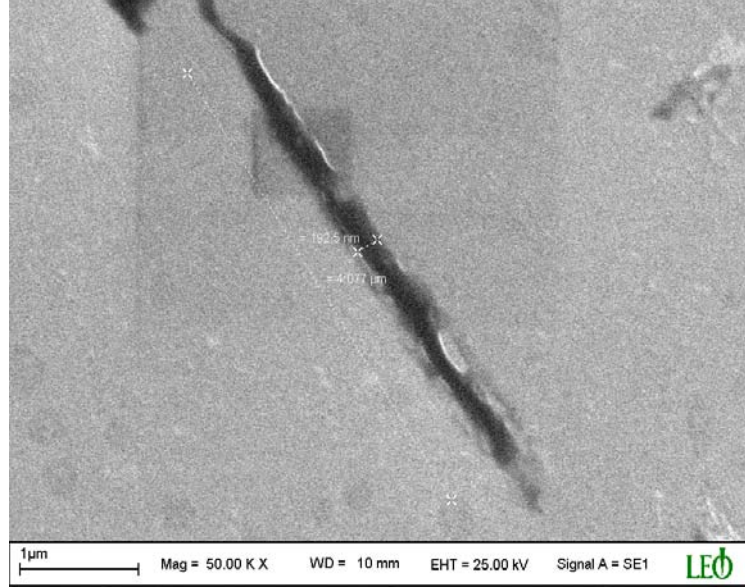
(a)



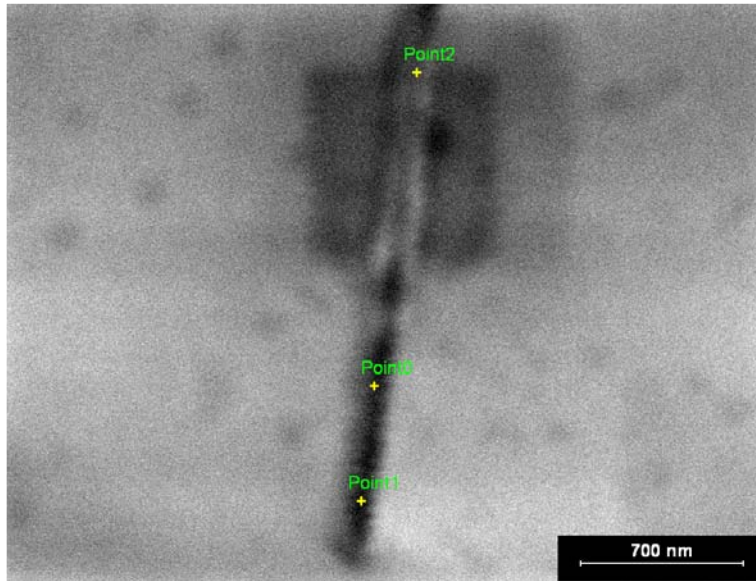
(b)

**Şekil 5.13** Sol- Gel yöntemiyle  $192^\circ\text{C}$ 'de a-) pH 3, b-) pH 5 olan çözeltilerden elde edilmiş LaCaMnO nanotel düzenlerinin oda sıcaklığında M-H eğrileri.

pH'si 3 olan çözeltiden elde edilmiş tek bir nanotelin Si taban üzerinde SEM görüntüsü Şekil 5.14'de görülmektedir. Tek bir nanotelin görüntüsünü SEM'de alabilmek için örnek hazırlama işlemleri ise kısım 4.4' de anlatılmaktadır.



(a)



(b)

**Şekil 5.14** Tek bir LaCaMnO nanotelin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüsü.

### 5.3 NanoParçacık Eldesine Yönelik Çalışmalar

Bu kısımda nanotel oluşumundan artan jelden elde edilen nanoparçacıkların fiziksel, yapısal ve manyetik özellikleri sunulmuştur.

Nanoparçacık elde etme işlemleri kısım 4.3.2’ de anlatılmaktadır. Bu işlemler için seçilen mol oranları; La:Ca:Mn:Etilen Glikol 0,67:0,33:1:8,9 dir. Deneylerde sıcaklık ve mol oranı sabit tutulmuş, pH değişiminin etkileri incelenmiştir. Çözeltinin asitliği arttıkça jelleşme süresinde azaldığı gözlenmiştir. Tablo 5.2’ de pH değerlerine karşılık gelen jelleşme süreleri verilmektedir.

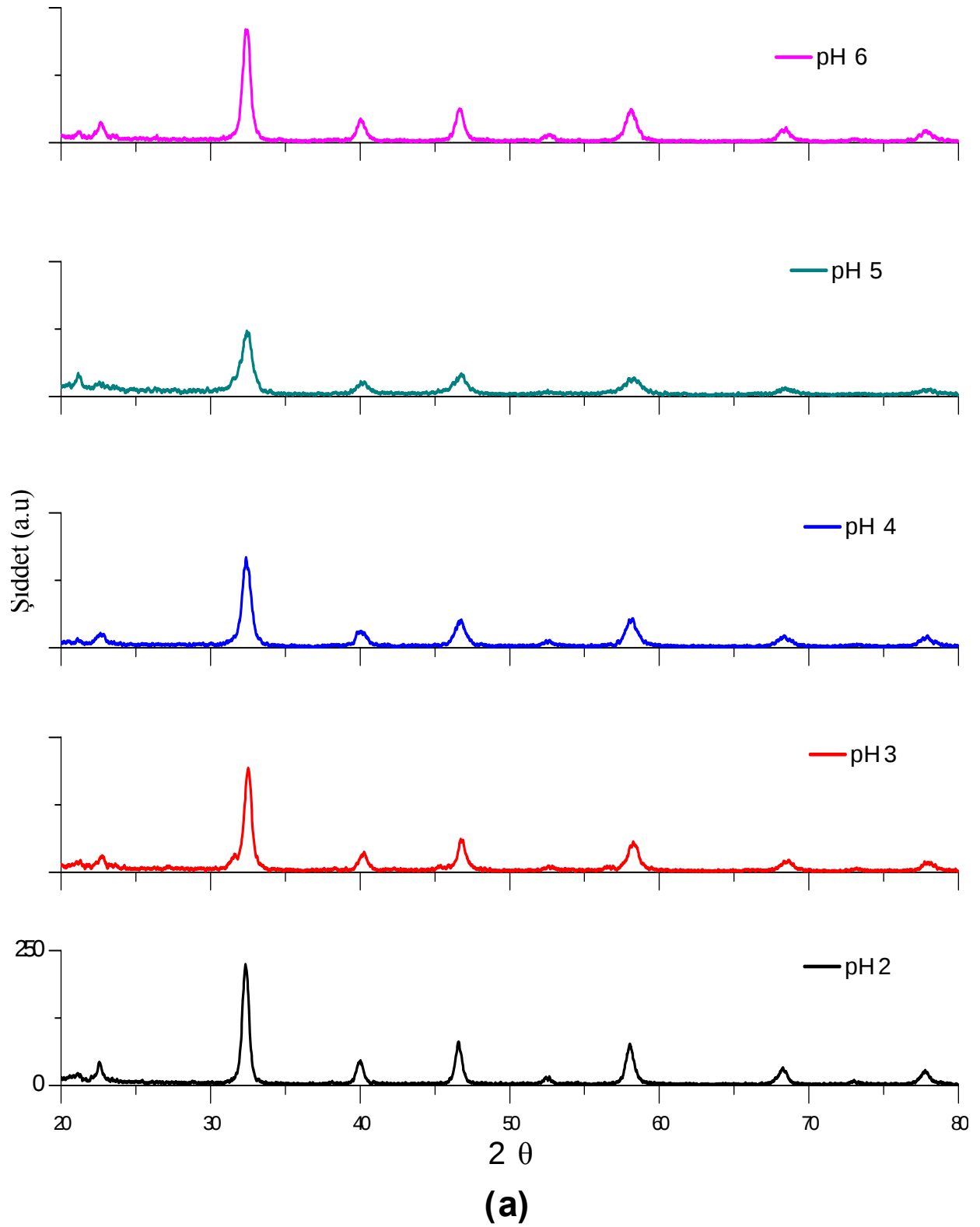
**Tablo 5.2** Jelleşme sürecinin pH’ ye bağlı değişimi.

| pH               | 2  | 3  | 4   | 5  | 6   |
|------------------|----|----|-----|----|-----|
| Süre<br>(dakika) | 60 | 60 | 120 | 70 | 110 |

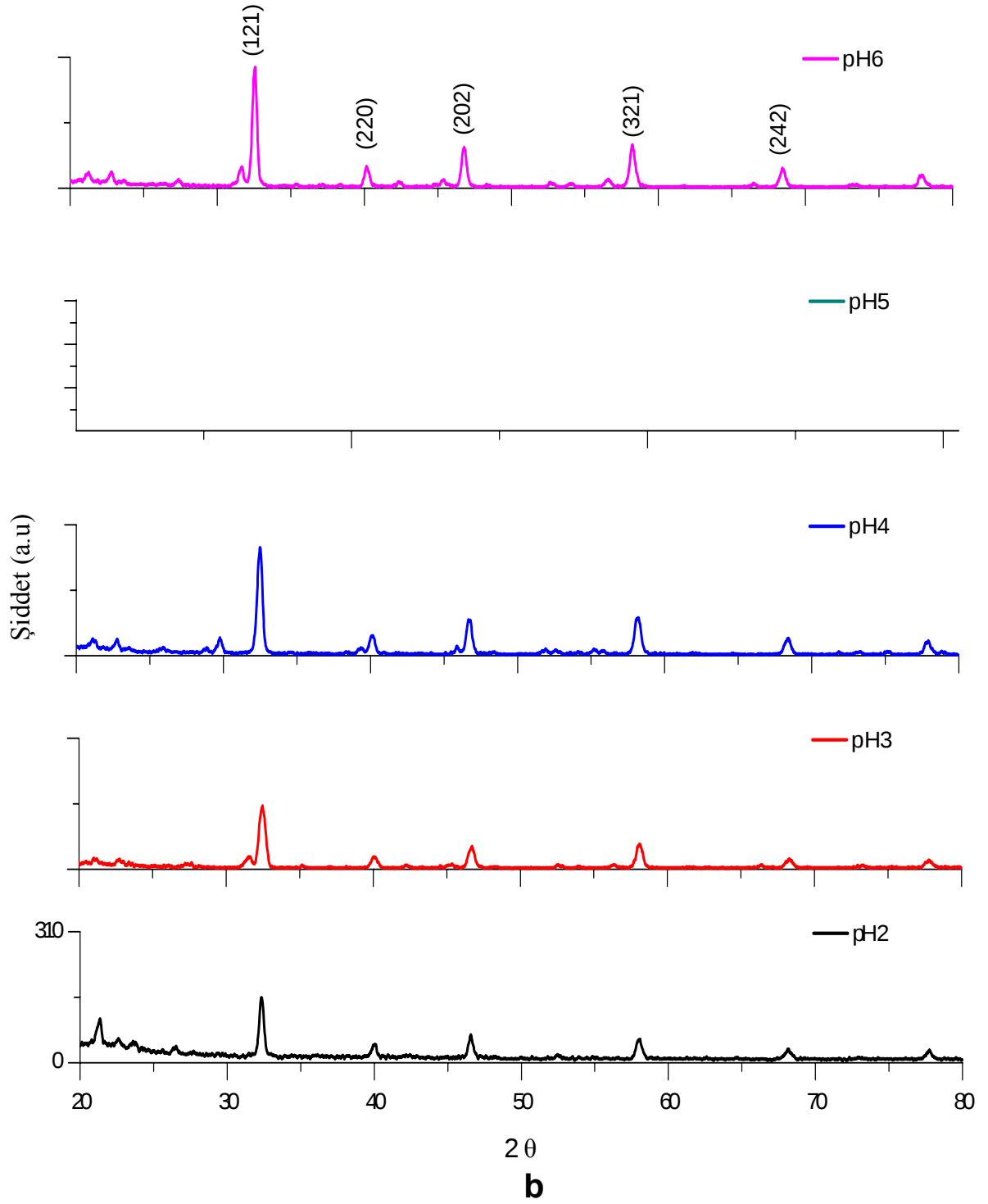
X-ışınları difraksiyon piklerinden, çözelti pH’sinin arttıkça parçacık boyutunun azaldığı gözlenmiştir. Nanoparçacıkların X-ışınları kırınım desenleri, perovskite-manganit yapının oluştuğunu göstermektedir. Sonuçlar literatürle uyushmaktadır. Şekil 5.15 a-c, pH’ si 2-6 aralığında değişen çözeltilerden elde edilmiş parçacıkların, 700 °C, 1073 °C ve 1400 °C’deki ısıt işlemleri sonucundaki XRD spektrumlarını göstermektedir. Parçacık boyutu Debye-Scherrer ifadesi ile hesaplanmıştır. Debye-Scherrer eşitliği

$$\frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} = d \quad (5.d1)$$

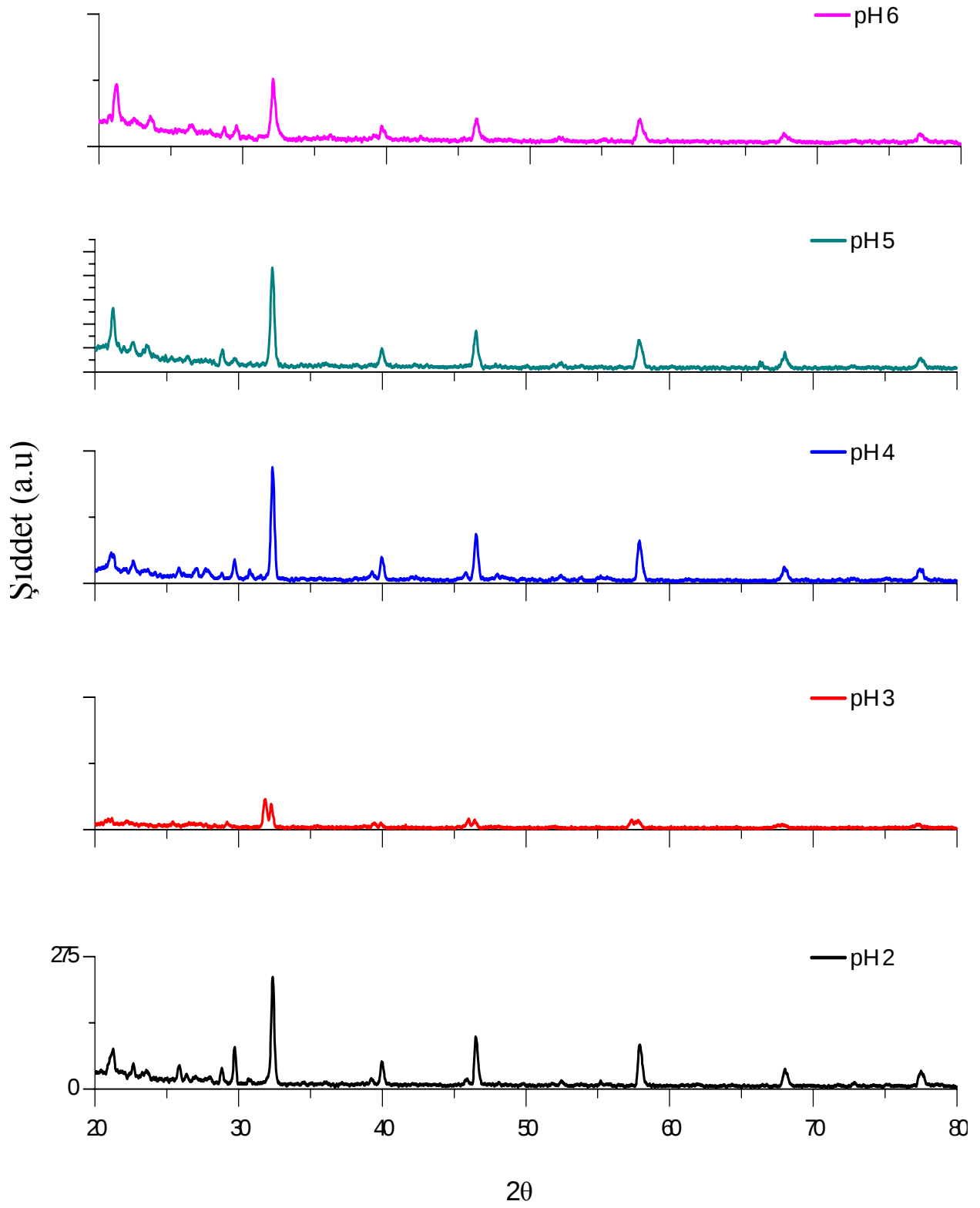
ile verilir. Burada d parçacık boyutu,  $\lambda$  X- ışını dalga boyu olup,  $\beta$  en şiddetli XRD pikinin yarı pik yüksekliğindeki pik genişliğidir. Şekil 5.16’ da parçacık boyutunun, pH ve farklı ısıt işlemlere göre değişimi karşılaştırılmaktadır. 700 °C de ısıt işlem görmüş parçacıkların çapları 18 nm ile 34 nm arasında değişmektedir. XRD sonuçlarından hesaplan parçacık boyutunun, Şekil 5.16’da görüldüğü gibi 700 °C sıcaklık için çözelti pH’si 2 ile 5 aralığında arttıkça parçacık boyutunun azaldığı görülmüştür. pH 6 içinse parçacık boyutu tekrar artmıştır. Daha az asidik çözeltilerde yoğunlaşmanın hidrolize göre daha yavaş gerçekleşmesi oksit yüzey alanlarının daha da büyük olmasını sağlamış olabilir veya çözeltinin asitliğiyle bağlantılı olarak aynı yüklü kolloidlerin birbirini daha kuvvetli itmesi yoluyla parçacık çapının daha küçük olmasına sebep olmuş olabilir [81].



**Şekil 5.15** pH 2,3,4,5 ve 6 çözeltilerinden sol-gel yöntemi ile 192 °C’ de elde edilen tozların pelet haline getirilmesiyle, değişik ısı işlemler uygulanarak oluşturulmuş LaCaMnO’nun XRD spektrumları. **a-)**700 °C, **b-)** 1073 °C, **c-)** 1400 °C.

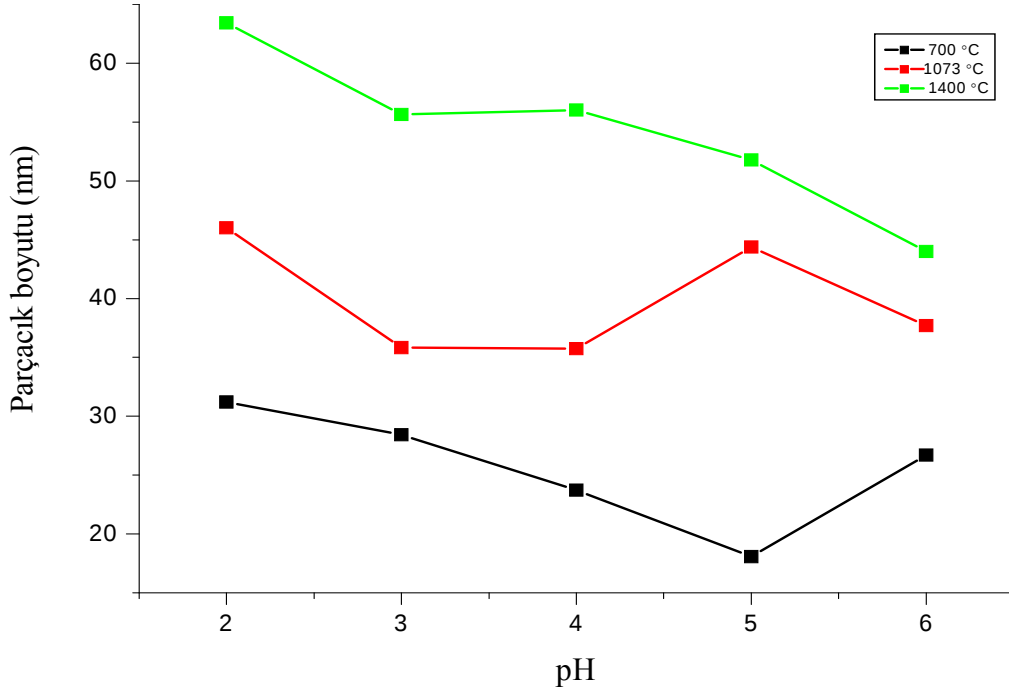


Şekil 5.15 devam ediyor.



(c)

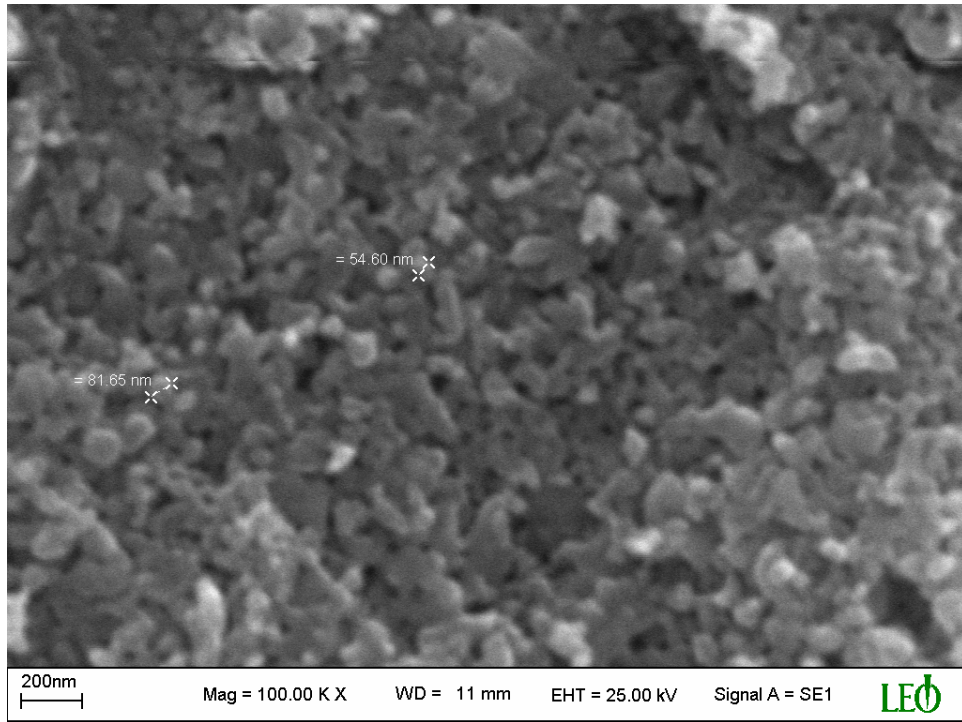
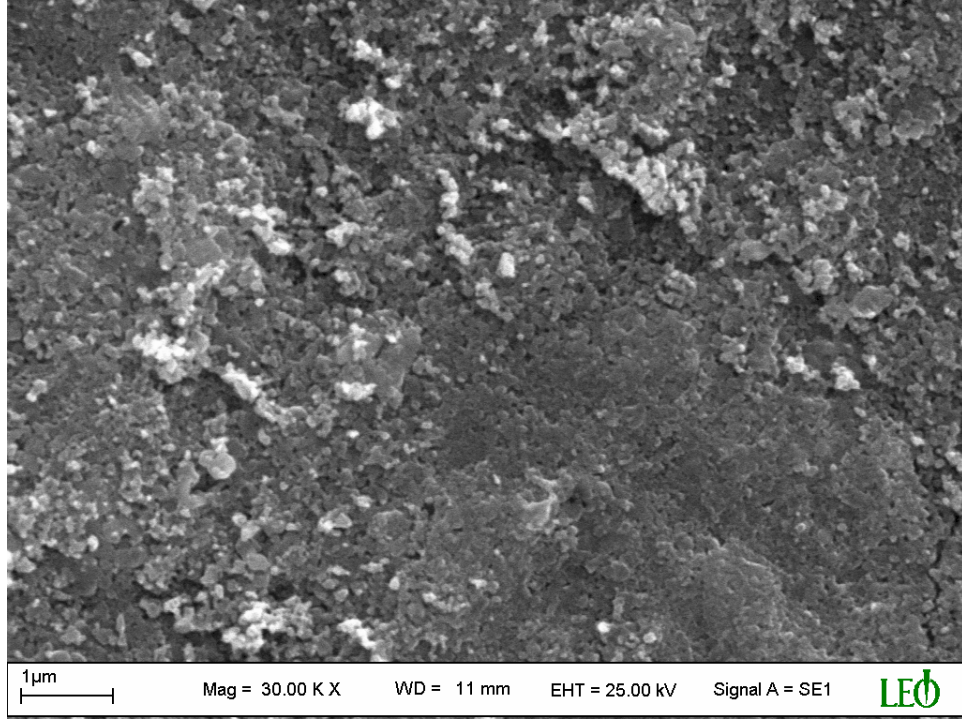
Şekil 5.15 devam ediyor.



**Şekil 5.16** Parçacık boyutunun pH ile değişiminin X-ray sonuçlarından elde edilmiş değerleri.

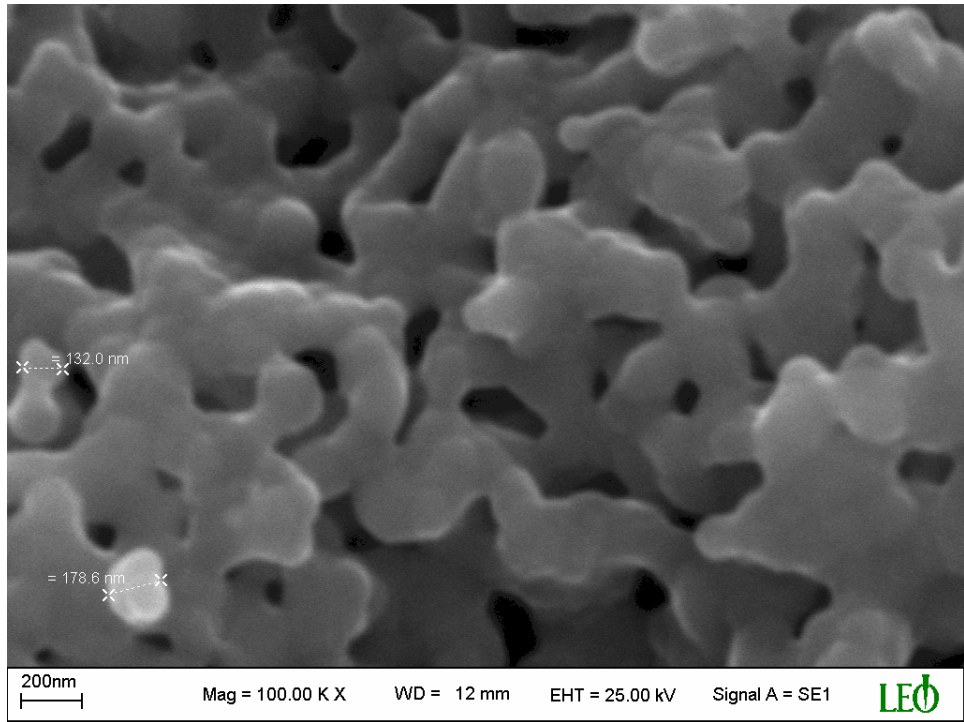
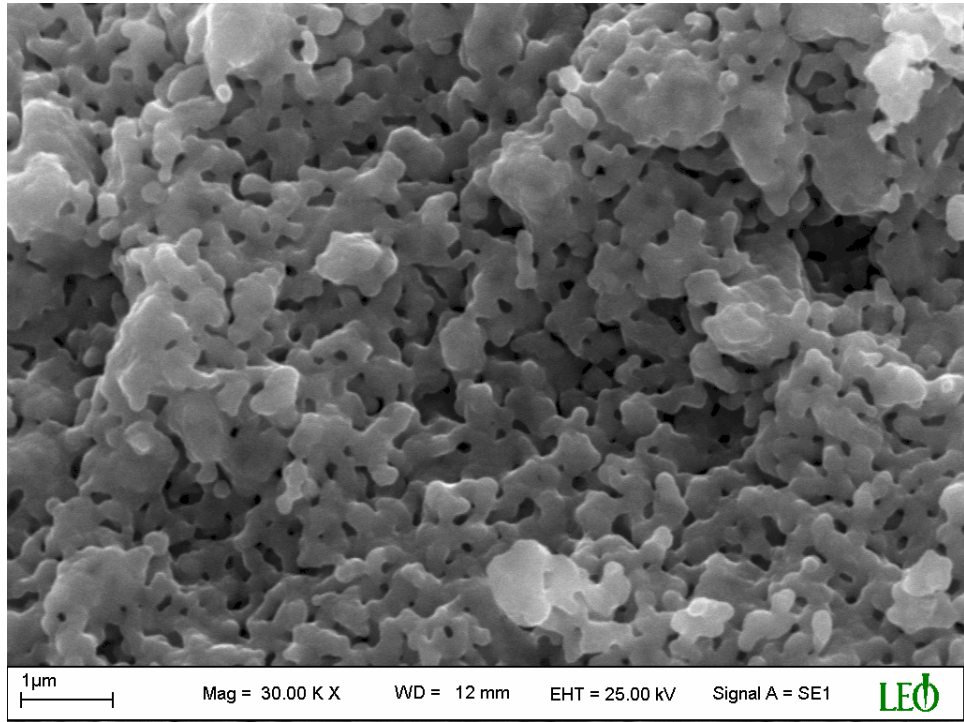
Şekil 5.15’de görüldüğü gibi 700 °C ve 1073 °C ısıt işlemleri sonucunda oluşan parçacık boyutlarının büyüme oranlarının pH’ye göre değişimi düzensizlik gösterirken 1400 °C ısıt işlem sonucunda pH arttıkça parçacık boyutu azalmıştır.

Nanoparçacıkların SEM çalışmalarından elde edilen tanecik boyutları, XRD spektrumundan elde edilen sonuçlar ile uyum içindedir. Isıt işlem sıcaklığı arttıkça, parçacık boyutunda arttığı görülmüştür. Şekil 5.17’ de 700 °C, 1073 °C ve 1400 °C’ de ısıt işlemler sonucu elde edilmiş LaCaMnO’nun SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.18’ de ise bu parçacıkların EDX spektrumları yer almaktadır. Şekil 5.19’ de ise yine 1400 °C ısıt işlem sonucunda farklı pH değerlerinden elde edilmiş nanoparçacıkların SEM görüntüsü, Şekil 5.20’ da ise bu parçacıklardan elde edilmiş EDX spektrumu verilmiştir.



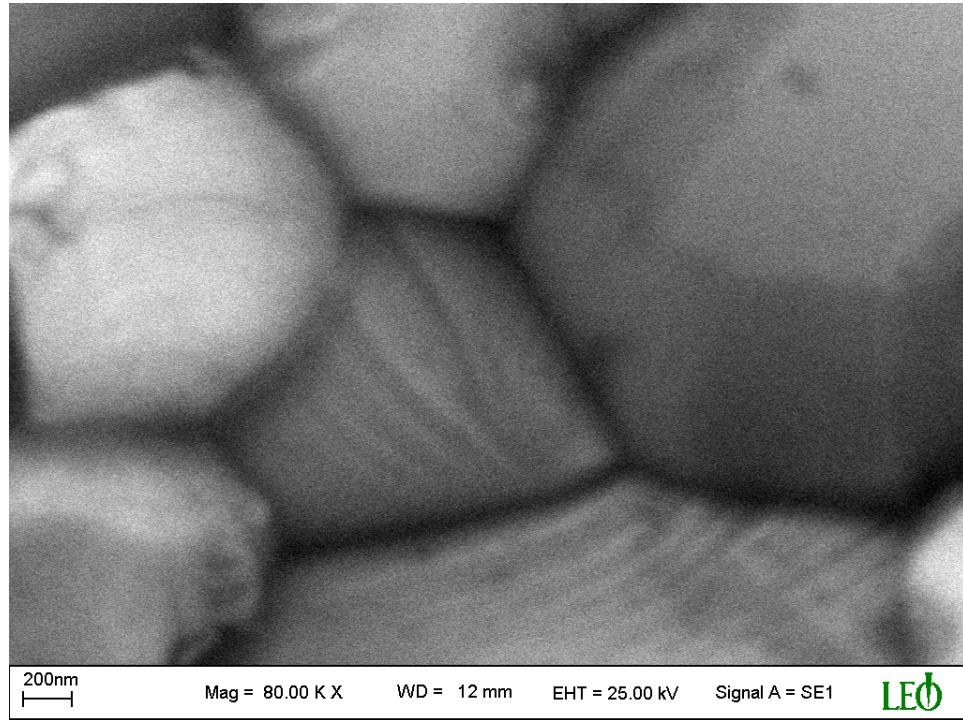
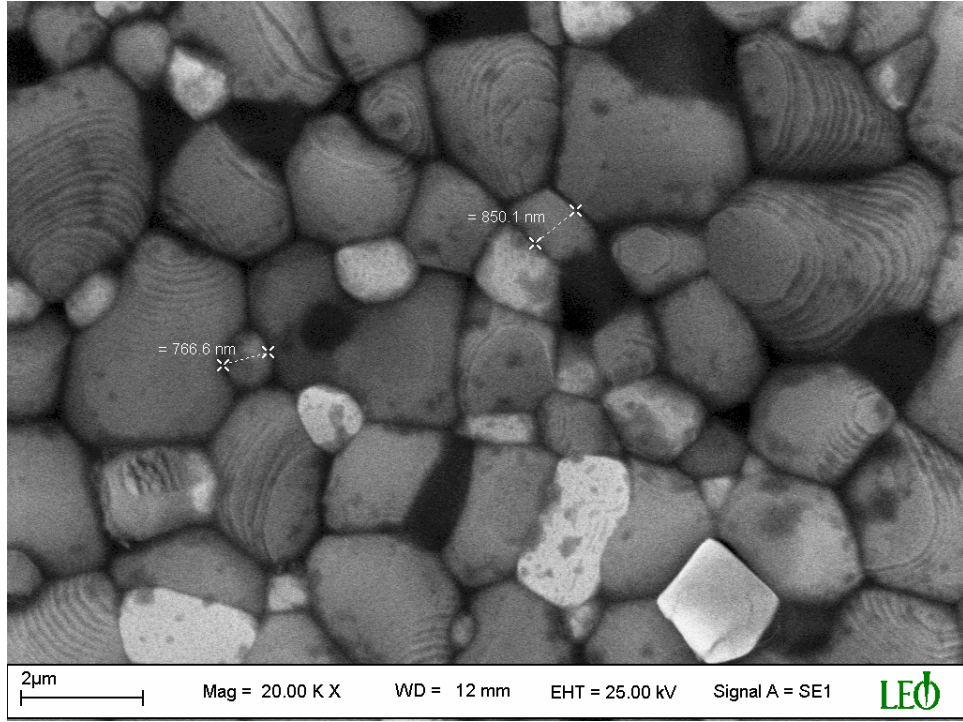
(a)

**Şekil 5.17** Sol-Gel yöntemi ile pH'si 6 olan çözeltiden 192 °C tepkime sıcaklığında oluşturularak, pelet haline getirilerek ısıtılmış  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}$  numunelerinin SEM görüntüleri. **a-)** 700 °C, **b-)** 1073 °C, **c-)** 1400 °C.



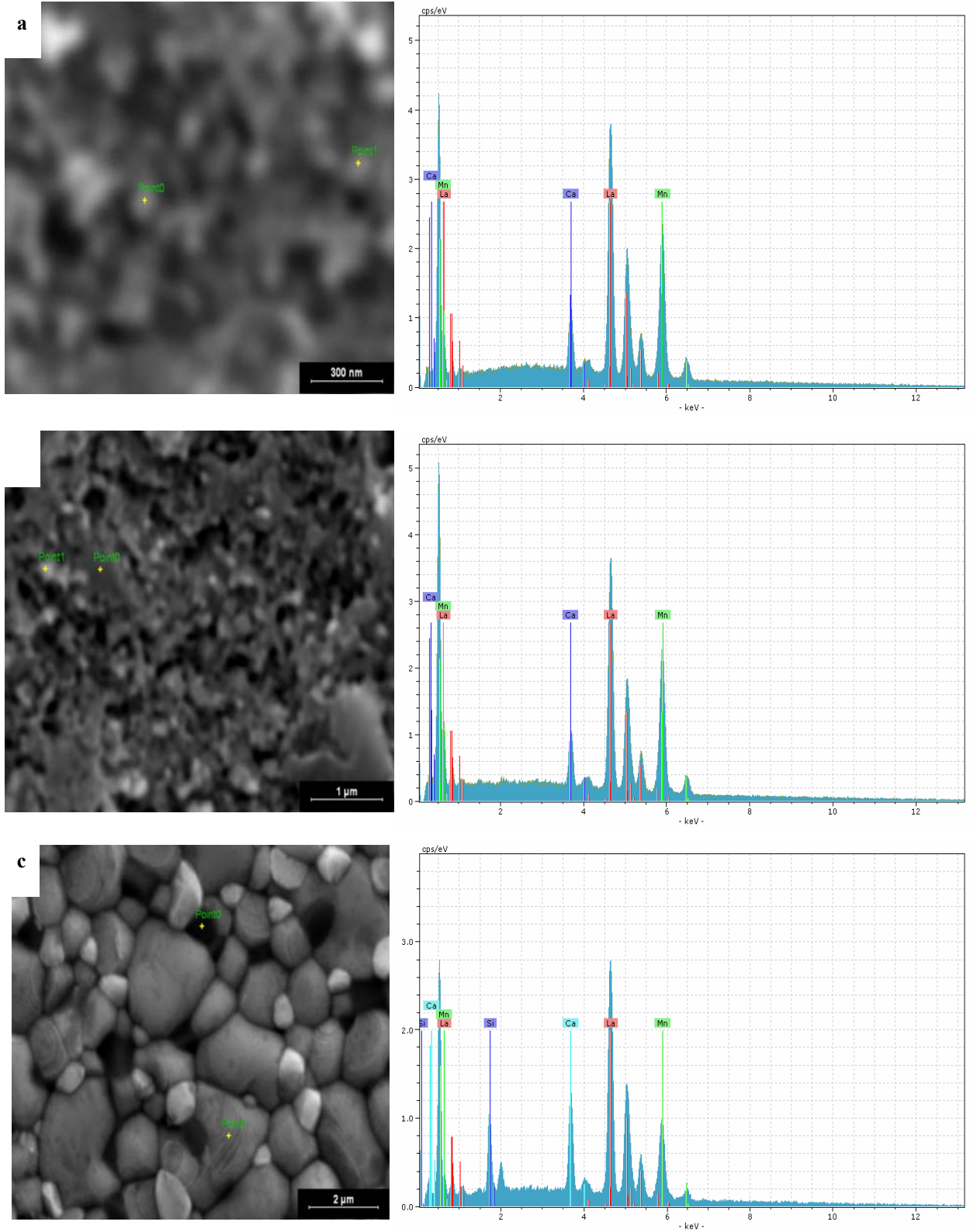
(b)

Şekil 5.17 devam ediyor.

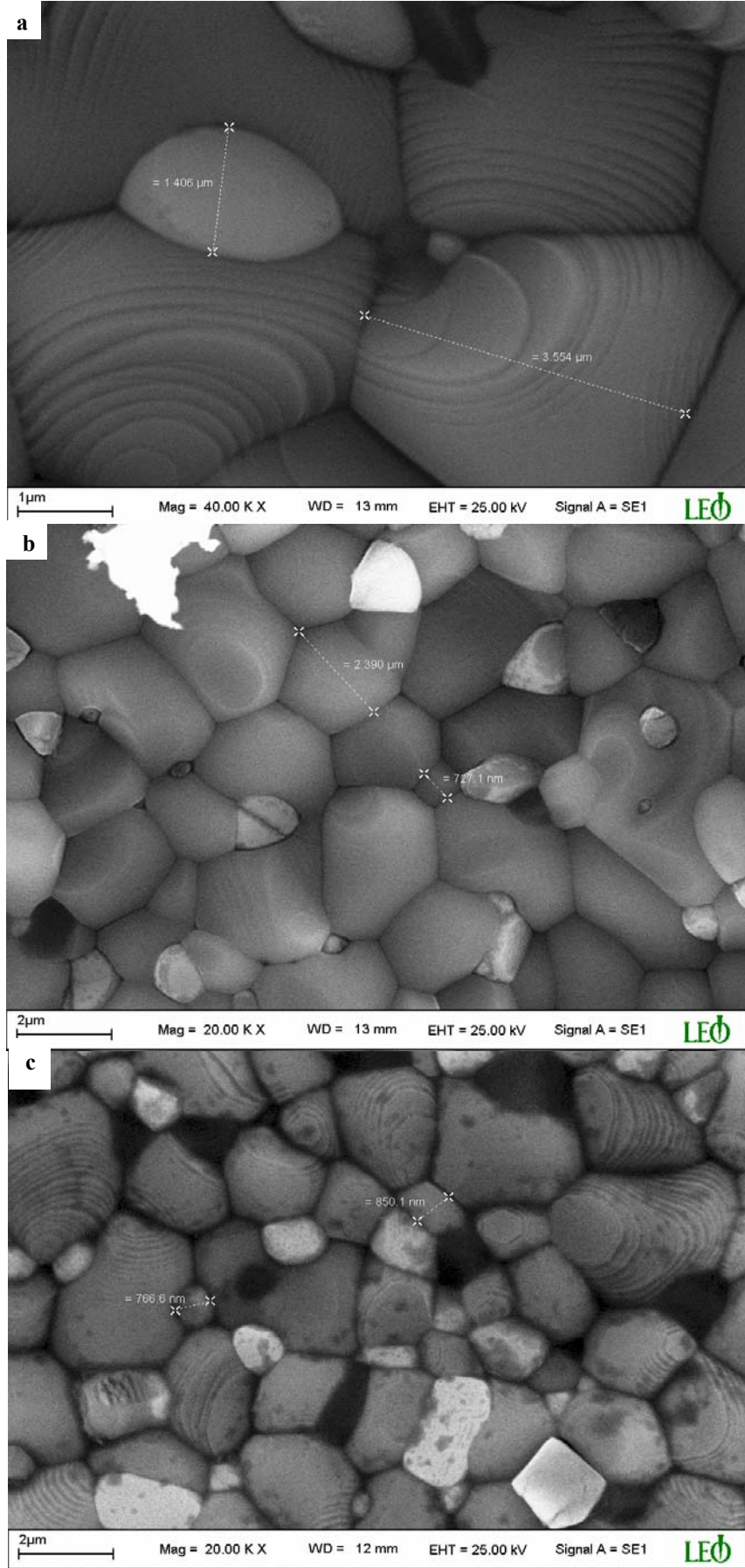


(c)

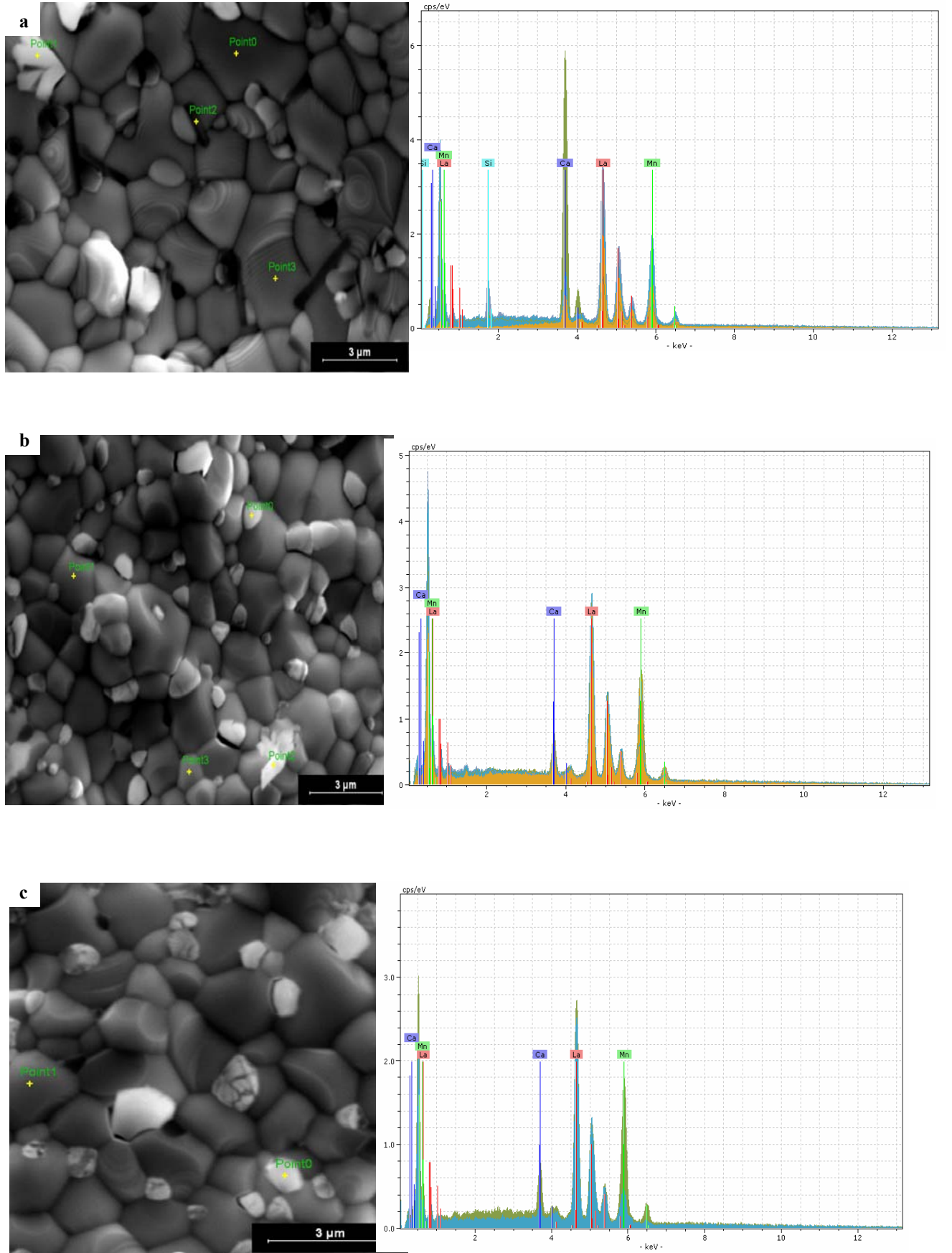
Şekil 5.17 devam ediyor.



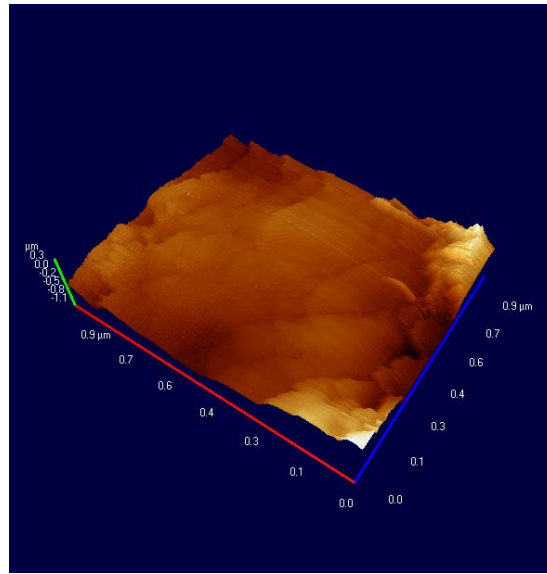
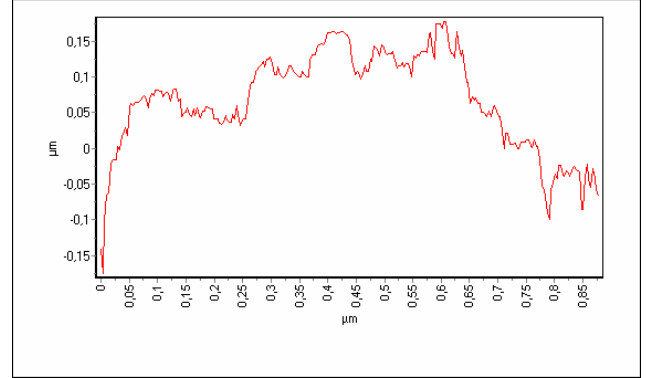
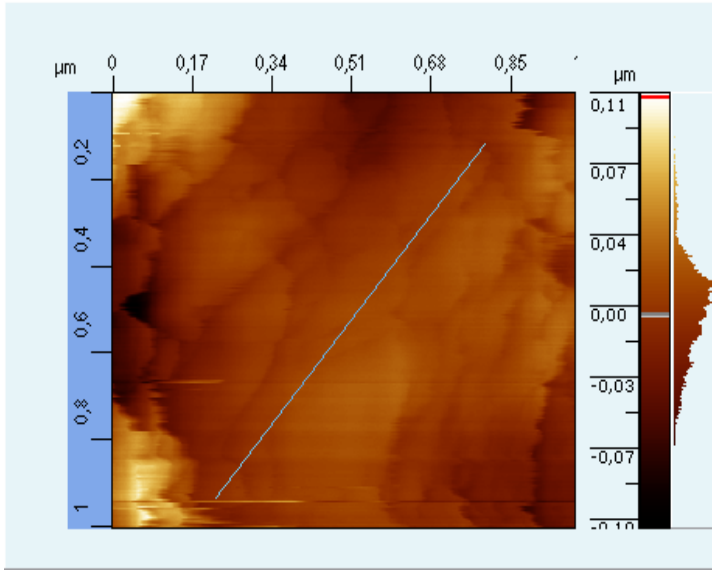
**Şekil 5.18** Sol-Gel yöntemi ile pH'si 6 olan çözeltiden 192 °C tepkime sıcaklığında oluşturulup, pelet haline getirilerek 700 °C'de ısıtılmış  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}$  numunesinin EDX spektrumları. **a-)** 700 °C, **b-)** 1073 °C, **c-)** 1400 °C.



**Şekil 5.19** 1400 °C’de ısıtıl işlem görmüş LaCaMnO parçacıklarının SEM görüntüleri **a-)** pH 2, **b-)** pH 3, **c-)** pH 4.

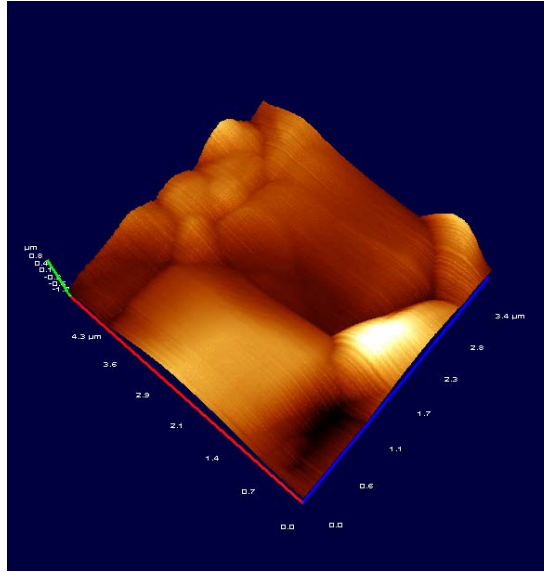
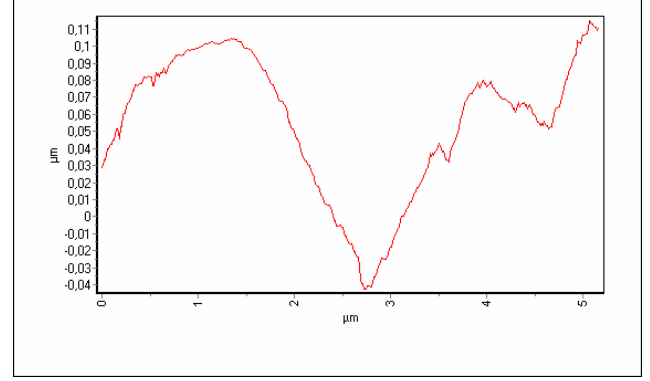
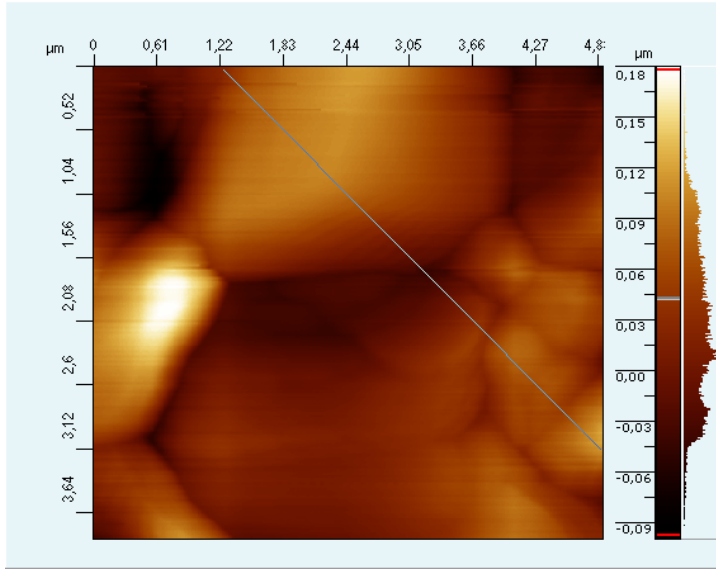


**Şekil 5.20** 1400 °C’de ısıl işlem görmüş LaCaMnO parçacıkların EDX spektrumları **a-)** pH 2, **b-)** pH 3 **c-)** pH 6



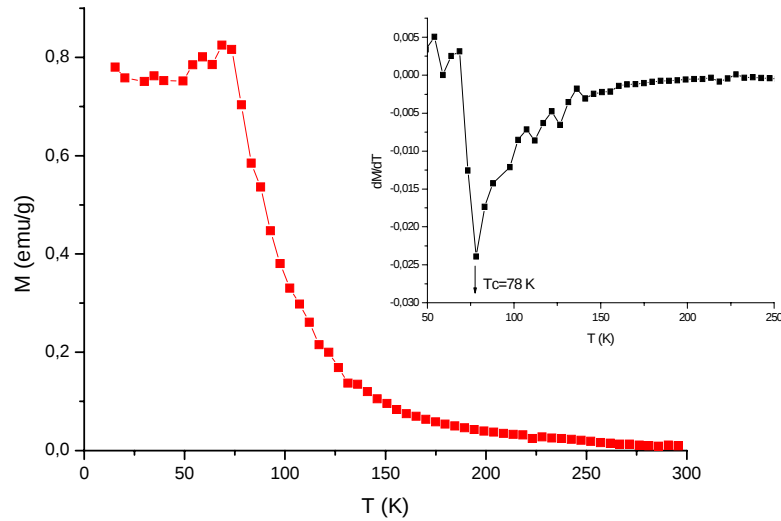
**Şekil 5.21** 700 °C ısıt işlem görmüş LaCaMnO için yapılan AFM çalışmaları

Şekil 5.21 ve Şekil 5.22’de 700 °C ve 1400 °C’ de ısıt işlem görmüş numuneler için yapılmış AFM çalışmaları görülmektedir. AFM çalışmalarından 50-70 nm büyüklükte parçacıkların yer aldığı görülmektedir (Şekil 5.21). 1400 °C’ de ısıt işlem görmüş numunenin AFM görüntüsünden büyüklükleri 0,5-2,5 μm arasında grainler gözlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü yaklaşık 100 nm civarındadır (Şekil 5.22).

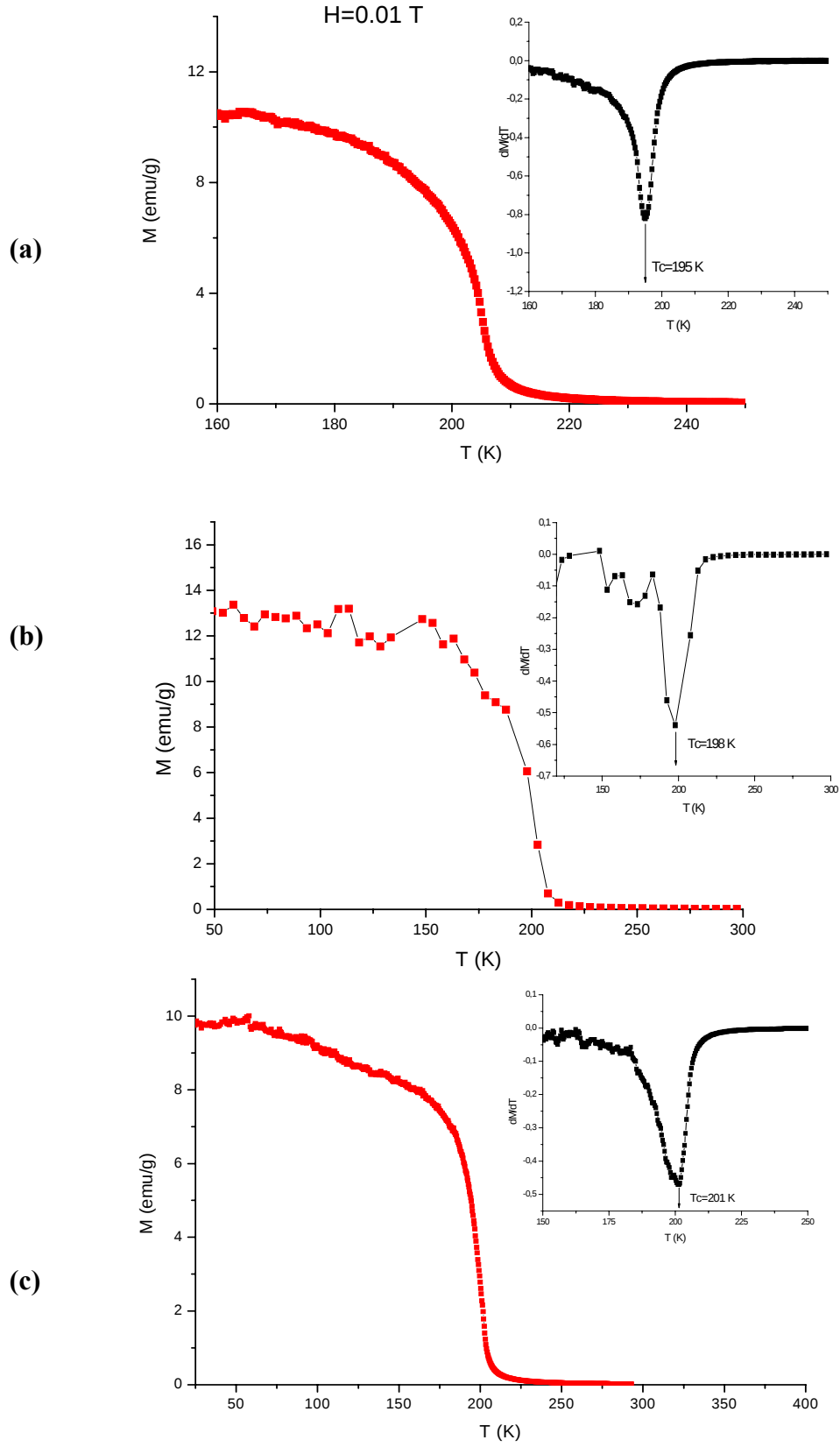


**Şekil 22** 1400 °C ısıtıl işlem görmüş LaCaMnO için yapılan AFM çalışmaları

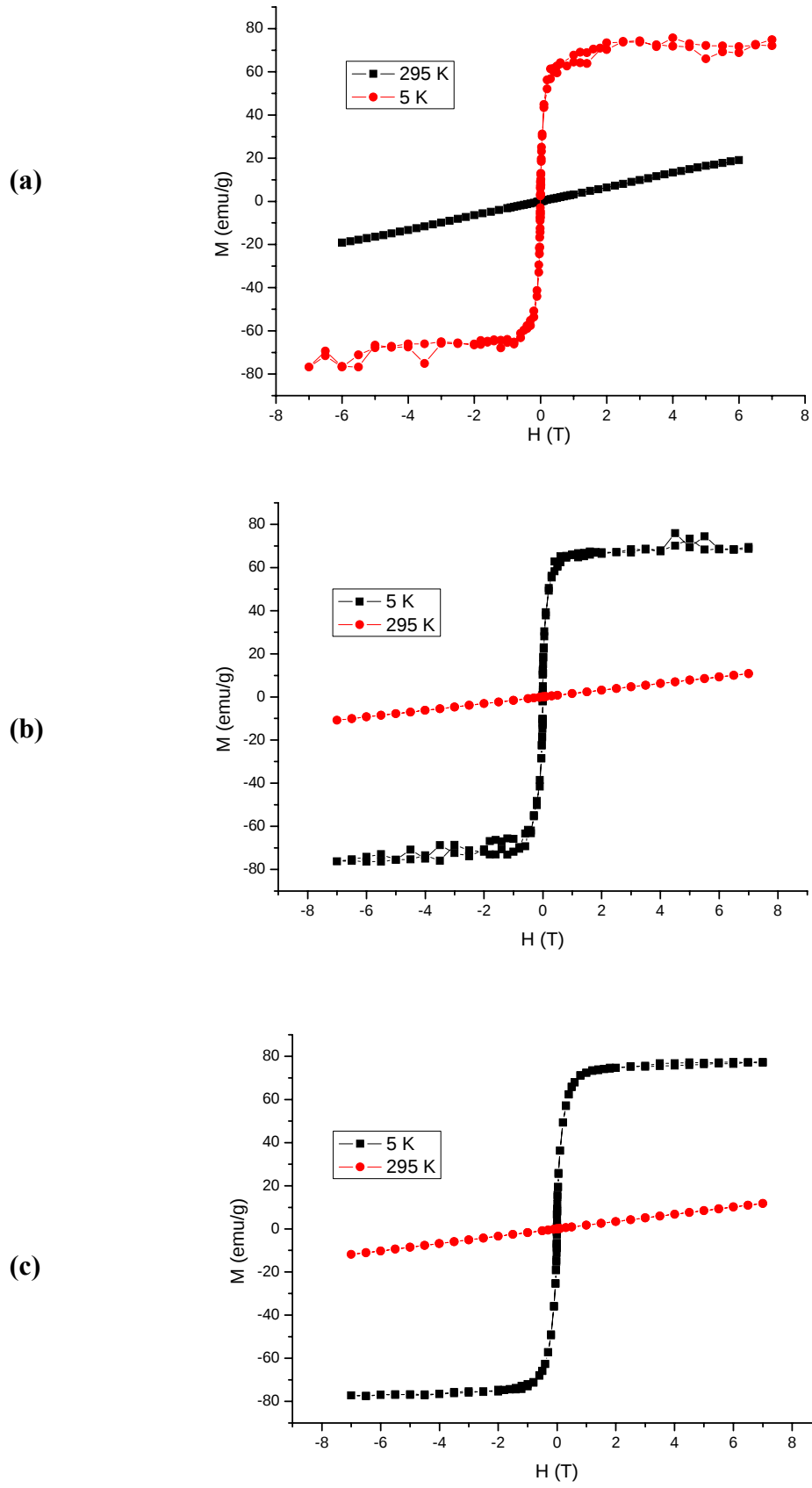
Nanoparçacıkların manyetik özellikleri M-H ve M-T eğrilerinden yararlanılarak belirlenmiştir. Her ölçüm için yaklaşık 0,20 gr pelet halinde LaCaMnO kullanılmıştır. Şekil 23–24’ de M-T eğrileri gösterilmiştir.  $T_c$  geçiş sıcaklığı M-T eğrilerinin birinci türevinden faydalanılarak bulunmuştur. Parçacık boyutunun azalmasıyla,  $T_c$  geçiş sıcaklığının da düştüğü görülmüştür. Bu durum yapı içindeki uzun erişimli ferromanyetik düzenlerin parçacık boyutunun küçülmesi ile birlikte kısaldığı ve manyetik olmayan bölgelerin oluşması ile açıklanmaktadır. 1073 °C’ de elde edilmiş 37 nm çaplı parçacık için  $T_c$ , 78 K’ iken; 1400 °C’ de elde edilmiş 63 nm çaplı parçacık için  $T_c$ , 195 K olduğu gözlenmiştir. 1400 °C ısıtım işlem görmüş parçacıklar için, pH artışıyla birlikte  $T_c$  geçiş sıcaklığının da azaldığı gözlenmiştir. Geçiş sıcaklığı pH 2 için 195 K iken, pH 5 için 198 K olmuştur. Manyetizasyon ölçümleri 0,01 T alanda gerçekleştirilmiştir. Şekil 25-26’da ise M-H eğrileri görülmektedir. M-H eğrilerinden nanoparçacıkların oda sıcaklığında paramanyetik, 5K sıcaklık altında ise ferromanyetik davranış sergiledikleri görülmektedir.



**Şekil 5.23** pH 2 için 1073 °C’ ısıtım sonucu LaCaMnO’ dan elde edilen M-T eğrisi, ek eğri-) M-T eğrisinin dM/dT eğrisi.

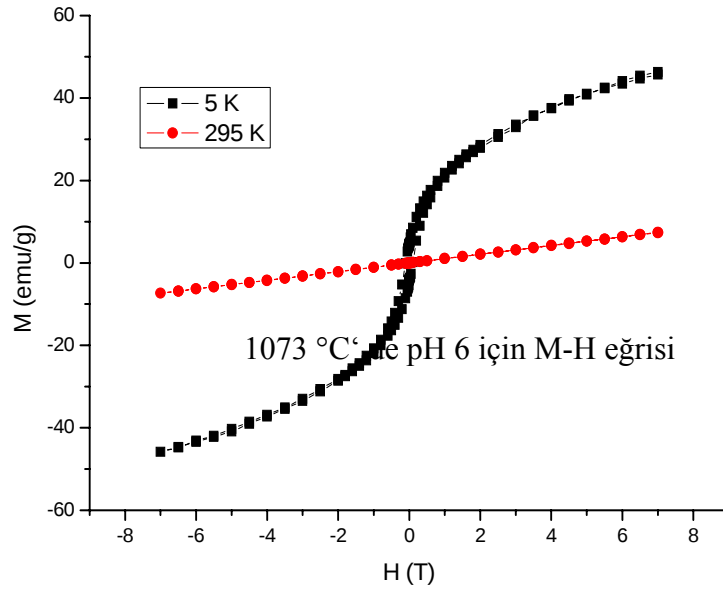


**Şekil 5.24** 1400 °C’ ısıtış sonucu  $\text{LaCaMnO}$ ’dan elde edilen M-T eğrileri. **a-)** pH 2 ( $T_C=195$ K), **b-)** pH 5 ( $T_C=198$ K), **c-)** pH 6 ( $T_C=201$ K), **ek eğriler-)** M-T eğrisinin  $dM/dT$  eğrisi



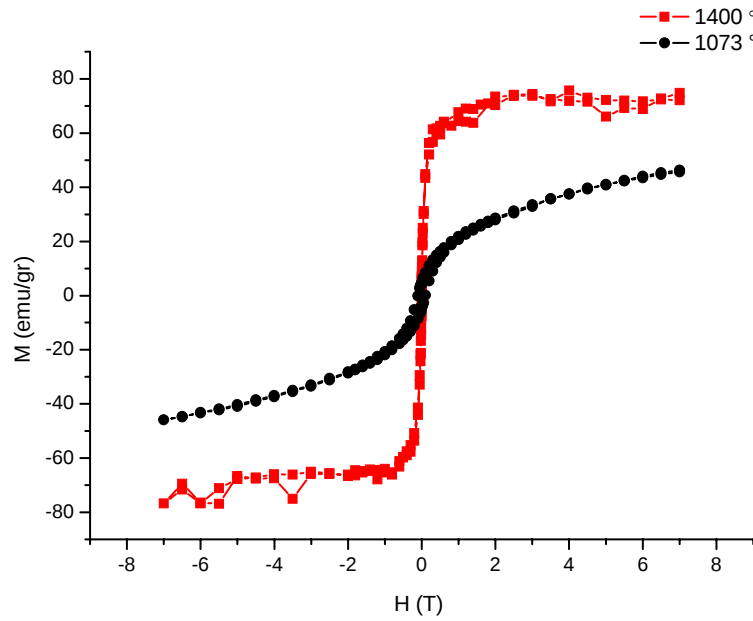
Şekil 5.25 1400 °C' ısıt işem sonucu LaCaMnO'dan elde edilen M-H eğriler. a-) pH 2,

b-) pH 5 c-) pH 6.



**Şekil 5.26** pH 2 için 1073 °C' ısıt işlem sonucu LaCaMnO'dan elde edilen M-H eğrisi.

Farklı pH'lerde elde edilmiş LaCaMnO numuneler 1400 °C sıcaklıkta manyetik özelliklerinin birbirine benzediği M-H eğrilerinden görülmektedir. 1073 °C'de ısıt işlem görmüş numunenin M-H eğrisinden tam olarak doyuma ulaşmadığı ve bir manyetik anizotropinin varlığı görülmektedir (Şekil 5.27). 1400 °C' deki ısıt işleminden sonra bu anizotropi ortadan kalkmıştır.



**Şekil 5.27** 1073 °C ve 1400 °C’de ısıtılma işlemi görmüş numunelerin M-H eğrilerinin karşılaştırılması.

## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Düzenli AAO tabanları kullanarak kuantum noktaları, nanotelleri ve nanotüp düzenlerini üretmeye olan ilgi son zamanlarda büyük ölçüde artmıştır. Bu amaçla, bu tezde ilk olarak perovskite manganitleri nanotel şeklinde üretebilmek için taban malzeme olarak kullanılan nanogözenekli alüminalar iki aşamalı anodik oksitleme yöntemiyle hazırlanmıştır. 30–200 nm boyutlu hexagonal düzenlenime sahip nanogözenekler farklı anodik oksitleme voltajları ve kimyasal aşındırma süreçlerinde elde edilmiştir.

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  tuzları uygun miktarda etylen glicol içerisinde çözülerek ve çözelti pH’ı 2-6 aralığında ayarlanarak, 192 °C’de jel halini alıncaya kadar ısıtılmıştır. ~200 nm çaplı gözenekli  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tabanlar, 50 °C’lik su banyosunda, jel içerisinde 30 dakika bekletildikten sonra, vakumla filtrelenmiştir. Daha sonra  $\text{LaCaMn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanotel düzenlerine 400 °C’de ve 700 °C’ de 2 saat boyunca açık havada ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Isıtılma oranına göre 1 M NaOH çözeltisinde farklı zaman aralıklarında kısmi olarak çözülen nanotel düzenlerinin SEM, FESEM, AFM ve EDX çalışmalarından  $\text{LaCaMnO}$  nanotel düzenlerinin elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca pH 3 çözeltisinden elde edilen  $\text{LaCaMnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ’ ün oda sıcaklığında ferromagnetik özelliğe sahip olduğu M-H eğrisinden gözlenmiştir. Numunenin her iki doğrultuda da koersivitesinin çok düşük olduğu hysteresiz eğrisinden görülmektedir. Düşük koersivite ve yüksek manyetizasyona sahip bu nanotel düzenleri magnetik kayıt cihazları için çok istenen bir özelliğe sahiptir.

Filtreleme işleminden geriye kalan kısım pelet haline getirilerek 700 °C, 1073 °C ve 1400 °C’ de ısıtılma işlemi uygulanmıştır. 700 °C’ de ateşlenmiş numunede parçacık boyutların başlangıç çözeltisinin pH sı’ na bağlı olarak 18 ile 34 nm arasında değiştiği X-ışınları difraksiyon piklerinin analizinden belirlenmiştir. Parçacık boyutu pH 2 ile 5 Aralığında lineer olarak azalırken, pH 6 da artmıştır. Bu daha az asidik olan çözeltilerde yoğunlaşmanın hidroliz olayına göre daha yavaş gerçekleşmesi sonucu oksit yüzey alanlarının büyümesi olarak yorumlanabilir [82]. SEM ve AFM çalışmalarından ısıtılma işlem sıcaklığının artması ile parçacıkların birleşerek  $\mu\text{m}$  boyutlu grainler oluşturdukları gözlenmiştir. Farklı pH değerleri için elde edilmiş numuneler benzer manyetik davranış sergilemekte olup, parçacık boyutunun azalması ile birlikte manyetik geçiş sıcaklıkları

düşük sıcaklık bölgesine kaymıştır. Oda sıcaklığında paramagnetik olan bu malzemelerin, 0.01 T sabit manyetik alandaki M-T eğrisinden 1073 °C’ de ısıtılma işlemi gören pH 2 numunesi için 78 K’ de, 1400 °C’ de ateşlenmiş pH 6 numunesi için ise 201 K’ de ferromagnetik geçiş sıcaklığının olduğu bulunmuştur. Yine 1400 °C’ de ısıtılma işlemi görmüş numunelerin, 5 K’de alınan M-H eğrilerinden pH 2, pH 5 ve pH 6 başlangıç çözeltisinden elde edilen numunelerin doyum manyetizasyonlarının sırası ile 75, 69 ve 76 emu/g olduğu gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, sol-jel sentezi ve nanomalzemeler için geliştirilmiş taban üretiminin birleştirildiği bu çalışmada yoğun ve düzenli görünüme sahip LaCaMnO nanotelleri ve de nanoparçacıkları başarıyla üretilmiştir. Bu yöntemle farklı şekillenimli bugünün teknolojisinde büyük öneme sahip süperiletken, yarıiletken gibi oksitli birçok nanomalzemenin üretimi gerçekleştirilebilir.

Jelleşme sıcaklığının ve jelleşme süresinin değiştirilmesinin nanotellerin oluşumu ve özellikleri üzerine etkisi incelenebilir. Nanotel bileşenlerini oluşturan La ve Ca oranlarının değiştirilerek veya yapıya Bi ve V gibi elementler katılarak elde edilecek nanotellerin özellikleri incelenebilir.

Ayrıca nanotellerin tamamen, bulundukları Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> düzeni içerisinde izole edilmesi de bu çalışmada başarılmıştır. Bundan sonraki hedefimiz tek bir LaCaMnO nanotele temas yaparak, bunların elektriksel özelliklerini incelemek ve bunların nanoelektronik devrelerini yapmak olacaktır.

## 7. KAYNAKÇA

- [1] Ulf Leonhardt, *Nature Photonics*, 1 (2007) 207
- [2] [http://en.wikipedia.org/wiki/Wollaston\\_wire](http://en.wikipedia.org/wiki/Wollaston_wire)
- [3] L. Monthieux ve V.L. Kuznetsov, *Carbon*, 44 (2006) 1621
- [4] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- [5] Importance of Nanosensors: Feynman's Vision and the Birth of Nanotechnology  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 952
- [6] R. Bennewitz, J N Crain, A Kirakosian, J-L Lin, J L McChesney, D Y Petrovykh  
ve F J Himpsel, *Nanotechnology* 13 (2002) 499
- [7] <http://www.intel.com/technology/mooreslaw/>
- [8] G.H. Jonker, J.H. van Santen, *Physica*, 16 (1950) 337
- [9] C. Zener, *Physical Review*, 81 (1951) 403
- [10] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen,  
*Science* 264 (1994) 413.
- [11] S. Jin, M. McCormack, T.H. Tiefel, R. Ramesh, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 6929.
- [12] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfer, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rew. Lett.*, 71 (1993) 2331.
- [13] R. Von Helmolt, J. Wecker, L. Haupt, K. Barner, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 6925.
- [14] CAO GUOZHONG, “Nanostructrued and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications” Imperial College Press, Seattle, 2004
- [15] WAGNER RS, ELLIS WC. *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 89
- [16] V. SIVAKOV, G. Andrä, U. Gösele, S. Christiansen, *Phys. Stat. Sol.* 203 (2006) 3692
- [17] S.R. HEJAZI, H.R. Madaah Hosseini, M. Sasani Ghamsari, *JALCOM*. 15549 (2007)
- [18] Y. W. HEOA et al., *Materials Science and Engineering*, R 47 1 (2004)
- [19] Yiyi Wu, Haoquan Yan, Michael Huang, Benjamin Messer, Jae Hee Song, and Peidong Yang, *Chem. Eur., J.*, 8 (2002) 1260
- [20] Aneta J. Mieszawska, Romaneh Jalilian, Gamini U. Sumanasekera, and Francis P. Zamborini, *Small*, 3 (2007) 722
- [21] Y. YIN, G. Zhang ve Y. Xia, *Adv. Funct. Mater*, 12 (2002) 293
- [22] Yuan-Ron Ma, Chi-Ming Lin, and Chun-Liang Yeh, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23 (2005) 2141

- [23] H. DAL, Charles M. Lieber, *Nature*, 375 (1995) 769
- [24] <http://www.nanoscience.gatech.edu/zwang/index.html>
- [25] WEI-QIANG HAN, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 133118
- [26] Maggie Paulose, Oomman K. Varghese, and Craig A. Grimes, *J. Nanosci. Nanotech.*, 3 (2003) 341
- [27] Chih-Yuan Wang, Lih-Hsiung Chan, Da-Qing Xiao, Tien-Chih Lin, and Han C. Shih, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 24 (2006) 613
- [28] C.N.R. RAO, A. GOVINDARAJ, *Nanotubes and Nanowires*, The Royal Society of Chemistry (2005)
- [29] R. WALTON, *Chem. Soc. Rev.*, 31, (2002) 230
- [30] Soumitra Kar, Subhadra Chaudhuri, *Materials Letter*, 59 (2005) 289
- [31] Feng Wei Guicun Li and Zhikun Zhang, 7 (2005) 685
- [32] Yadong Li,\* Hongwei Liao, Yi Ding, Yue Fan, Yue Zhang, and Yitai Qian, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 1382
- [33] J. YANG, Xue-Liang Yang, Shu-Hong Yu, *Materials Research Bulletin*, 35 (2000) 1509
- [34] X. MA, Hui Zhang, Yujie Ji, Jin Xu, Deren Yang, *Materials Letter*, 58 (2004) 1180
- [35] X. CHEN, Z.Wang, X.Wang, J.Wan, Y. Qian, *Appl. Phys. A*, 80 (2005) 1443
- [36] Yugang Sun, Brian Mayers, Thurston Herricks, and Younan Xia, *Nano Lett.*, 3 (2003) 955
- [37] Y. GAO,..., Sishen Xie, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 38 (2005) 1061
- [38] Z. ZHONG, Fang Qian, Deli Wang, Charles M. Lieber, *Nano Lett.*, 3 (2003) 343
- [39] Q.-G. FU et al, Xiao-Hong Shi, Ke-Zhi Li, Jian Wei, Zhi-Biao Hu, *Materials Chemistry and Physics*. 100 (2006) 108
- [40] Z. YANG, Xiaosong Sun, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 10 (2007) 1016
- [41] H. KAYA, Doktora Semineri, İnönü Üniversitesi, Malatya (2007)
- [42] F.E.ATALAY, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya (1994)
- [43] H. KAYA, Doktora Semineri, İnönü Üniversitesi, Malatya (2006)
- [44] C. J. BRINKER, G. W. SCHREER, *Sol-Gel Science*, Academic Press (1989)
- [45] FERHAT ASLAN, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Urfa (2005)
- [46] H.D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.*, 58 (1946) 133
- [47] V. Serkan KOLAT, Doktora Tezi, Malatya (2007)

- [48] Z.B. Guo, J.R. Zhang, Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 904
- [49] Jeffrey J. Urban, Wan Soo Yun, Qian Gu, and Hongkun Park, J. AM. CHEM. SOC. , 124 (2002) 1187
- [50] Deliang Zhua, Hong Zhua, Yuheng Zhanga, Journal of Crystal Growth 249 (2003) 172.
- [51] T. Zhang, C. G. Jin, T. Qian, X. L. Lu, J. M. Bai and X. G. Li, Journal of Materials Chemistry, 14 (2004) 2787
- [52] F Chen, HWLiu, KFWang, H Yu, S Dong,X Y Chen, X P Jiang, Z F Ren and J-M Liu, J. Phys.: Condens. Matter ,17 (2005) L467
- [53] X.Y. Zhang, J.Y. Dai , C.W. Lai, Progress in Solid State Chemistry, 33 (2005) 147
- [54] Zhong-Ai Hu, Hongying Wu , Xiuli Shang , Ren-Jiang Lu , Hu-Lin Li, Materials Research Bulletin 41 (2006) 1045
- [55] Z. Yang, Y. Huang, B Dong, h.-l. Li, s.-q. shi1,, Appl. Phys. A 84 (2006) 117
- [56] Zhi Yang, Yi Huang, Bin Dong, Hu-Lin Li, Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 1157
- [57] X.G. Li, T. Zhang, Ceramics International, 10 (2008) 1016
- [58] N. Ohj, N. Enomoto, T. Mizushima, K.Noriyoshi, Y.Morioka, A.Ueno, J. Chem. Faraday. Trans. 90, (1994) 1279.
- [59] C.R. Martin, Science, 266, (1994) 1961.
- [60] C.R. Martin, Acc. Chem. Res. 28 (1995) 61.
- [61] C.R. Martin, Chem. Mater. 8, (1996) 1739.
- [62] J. W. DIGGLE, T. C. DOWNIE, C. W. GOULDING, Rutherford College of Technology (1968).
- [63] <http://www.historyofaluminum.com>.
- [64] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/aluminum>
- [65] William F. Smith, Structure and Properties of Engineering Alloys, McGraw-Hill, New York, 1993.
- [66] J. D. Edwards, F. C. Frary and Z. Jeffries, Aluminum and its Production, McGraw-Hill, New York (1930).
- [67] J. C. Kotz and P. Treichel, Chemistry and Chemical Reactivity, Harcourt Brace, Fort Worth (1996).
- [68] <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-a02-anodizing.htm>
- [69] M. S. Hunter ve P. E. Fowle, J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 481

- [70] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, ve H. Masuda, J.Electrochem. Soc., 148 (2001) B152
- [71] R.C. Furneaux, G.E. Thompson, ve G.C. WoodCorrosion Science, 18 (1978) 853
- [72] E.D. Johnson, Cocke, D.L, Catal. Rev.-Sci. Eng., 26 (1984) 163
- [73] M. S. Hunter ve P. E. Fowle, ibid, 101 (1954) 481
- [74] F. Keller, M. S. Hunter, ve D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 411
- [74] G. C. Wood and J. P. O’Sullivan, J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 618
- [76] J. P. O’Sullivan., Proc. R. Soc. London, A317, (1970) 511
- [77] Andrew Isaac Gapin, p.H.D Thesis, SAN DIEGO (2007)
- [78] H. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) L126
- [79] Funda Ersoy Atalay, Harun Kaya, Selçuk Atalay, Suleyman Tari, Journal of Alloys and Compounds, 17526 (2008)
- [80] K Shantha, Shankar, A KRaychaudhuri, Nanotechnology 15 (2004) 1312
- [81] H.İ. Adigüzel, V.S. Kolat, H. Gencer, T. Seçkin ve S. Atalay
- [82] <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/index.html>

**Adı soyadı : Vedat YAĞMUR**  
**Doğum Tarihi : 1982**

### **EĞİTİM BİLGİLERİ**

| Ülke    | Üniversite         | Fakülte/Enstitü         | Öğrenim Alanı | Derece        | Mezuniyet Yılı |
|---------|--------------------|-------------------------|---------------|---------------|----------------|
| Türkiye | İnönü Üniversitesi | FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ | FİZİK         | Yüksek Lisans | 2008           |
| Türkiye | İnönü Üniversitesi | FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ  | FİZİK         | Lisans        | 2005           |

### **YAYINLARI**

#### **Hakemli konferans/sempozyumların bildiri kitaplarında yer alan yayınlar**

- 1- Funda Ersoy Atalay, Harun Kaya, Süleyman Tari , Yıldız Emre and Vedat Yağmur "Electrochemical Deposition of Magnetic CoNiFe Nanotubes " Nano Tr4, 9-13 Haziran 2008, İstanbul - TÜRKİYE
- 2- Vedat Yağmur, Funda Ersoy Atalay, Harun Kaya, Selçuk Atalay, " Sol-Gel Yöntemi İle Elde Edilen LaCaMnO Nano-tellerin ve Nano Tozların Özelliklerinin İncelenmesi" tfd-25, 25-29 Ağustos, 2008, Bodrum-TÜRKİYE (sunulacak)

### **İLETİŞİM**

|                        |                                                                             |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| <b>Yazışma Adresi:</b> | İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü<br>Malatya/Türkiye |
| <b>Telefon :</b>       | 0422-3410010- 1868                                                          |
| <b>e-posta:</b>        | vdyağmur@stu.inonu.edu.tr                                                   |