



**VLS TEKNİĞİ İLE BAKIR OKSİT (CUO)
NANOTELLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ece AKTÜRK

**Yüksek Lisans Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı
Prof. Dr. Fatih SEVİM
2017
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**VLS TEKNİĞİ İLE BAKIR OKSİT (CuO) NANOTELLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ece AKTÜRK

**NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

VLS TEKNİĞİ İLE BAKIR OKSİT (CUO) NANOTELLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Fatih SEVİM danışmanlığında, Ece AKTÜRK tarafından hazırlanan bu çalışma 10./02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı – Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Raşit TURAN

İmza : 

Üye : Prof.Dr. Fatih SEVİM

İmza : 

Üye : Prof.Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza : 

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 16./02/2017 tarih ve 7.../...29 nolu kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan alıntılarının, çizelge, şekil ve fotoğraflarının kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VLS TEKNİĞİ İLE BAKIR OKSİT (CUO) NANOTELLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ece AKTÜRK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih SEVİM

Bu çalışmada, CuO nanoteller Buhar-Sıvı-Katı (VLS) tekniği ile Cu altlıklar üzerine başarılı bir şekilde büyütülmüştür. Cu altlık hidrotermalli ön aşamadan sonra, atmosfer ortamında ve tüp fırın içerisinde kendiliğinden oksitlenmesi sağlanmıştır. Bu teknikte nanotellerin büyüme karakteristikleri ve özellikleri; difüzyona, hidrotermal yönteme, kristal yüzeyine, sistemdeki basınç ve sıcaklık farklılıklarına, sistem içerisinde tutulma süresine, oluşan damlacığın termodinamik davranışına, altlığın boşluklu yapıya sahip olup olmamasına bağlı olmaktadır. Bu nedenle elde edilen nanotellerin karşılaştırılmalı olarak analiz edilmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-ışını Kırınımı (XRD) ve RAMAN kullanılmıştır. Bu nanotellerin oluşum sürecindeki nanoyapıların belirlenmesi için de Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDX) kullanılmıştır. Elde edilen deneysel bulgulara göre sıcaklık artışında (350-400-500-600°C) nanotel sayısının ve çapının arttığı gözlemlenmiş olup, süredeki artışta (30-60-120-240dk) ise nanotellerin boylarının yükseldiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen deneysel bulgular, diğer deneysel bulgu ve teorik verilerle karşılaştırıldığında iyi bir uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

2017, 76 sayfa

Anahtar Kelimeler: CuO, Cu₂O, Buhar-Sıvı-Katı (VLS) Tekniği, Hidrotermal Yöntem, Nanoteller, Nanoyapılar

ABSTRACT

MS. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER OXIDE (CUO) NANOWIRES BY VLS TECHNIQUE

Ece AKTÜRK

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Nanomaterials

Supervisor: Prof. Dr. Fatih SEVİM

In this study, CuO nanowires have been grown on the Cu bases with the technique of Vapor-Liquid-Solid (VLS) accomplishedly. After appraisal phrase with Cu base hydrothermal, it has been supplied to be oxidized in the atmosphere environment and within the tube oven by itself. In this technique, the growth features of nanowires depend upon the diffusion, the hydrothermal method, the facet, the differences of pressure and temperature in the system, the retention time in the system, the thermodynamic behaviour of the droplet composed and whether the base has a cellular structure or not. For that reason, Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and RAMAN have been used for the purpose that the composed nanowires are analyzed reciprocally. Energy Dispersive X-Ray Spectrometer has been also used to be defined the nanostructure in the process of formation of these nanowires. According to experimental findings acquired, it has been observed that the number and size of nanowire have increased in temperature rise (350-400-500-600 centigrade degree), and the heights of the nanowires have increased during the rise of temperature (30-60-120-140 minutes). Consequently, the experimental findings acquired have been mainted that they are in compliance by comparison with other experimental findings and theoretical data.

2017, 76 pages

Keywords: CuO, Cu₂O, Vapor-Liquid-Solid (VLS) Technique, Hydrothermal Method, Nanowires, Nanostructure

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca, seçtiğim yollara saygı ile yaklaşan, takıldığım noktalarda yardımını hiç esirgemeyen, her an desteği ile yanımda olduğunu bildiğim değerli danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Fatih SEVİM'e,

“Büyük öğretmen ilham verir” derler. Hayatıma ilham veren, ilmi ile yolumu aydınlatan, desteği ile yüksek lisansım boyunca bana güç veren, varlığı ile mutlu olup insani yönüyle her zaman örnek aldığım, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL hocama,

Deneysel çalışmalarımnda karşılaştığım sorunların üstesinden gelmemde emeğini ve zamanını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Arş. Gör. Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ'a ve Yrd. Doç. Dr. Fatma Nur TUZLUCA'ya,

Annem, Nilüfer AKTÜRK'e teşekkür ederim.

Ece AKTÜRK

Ocak, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Bakır Oksit (CuO) Yapısı.....	6
2.2. CuO Nanotellerin Büyütme Yöntemleri.....	8
2.2.1. VLS büyütme mekanizması	8
2.2.1.a. VLS mekanizmasında katalizörün etkisi	13
2.2.1.b. Termodinamik denge durumu	18
2.2.2. VS büyütme mekanizması.....	19
2.3. Nanotel Gelişme Mekanizması	22
2.3.1. Compressive ve tensile stres.....	22
2.3.2. Malzeme taşınım türleri.....	23
2.3.3. Nanotel gelişme mekanizmaları ile ilgili araştırmalar.....	24
2.3.4. CuO nanotel büyütme mekanizması.....	28
2.4. CuO Nanotel Temelli Eksendeş Süper Kapasitör Kablo.....	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	36
3.1. Bu Çalışmada Ulaşılmak İstenen Hedefler	36
3.2. Kaynak Materyal ve Deney Sistemi	37
3.3. Autoclave İçini Hazırlama.....	40
3.4. Altlık Malzeme Temizleme İşlemi.....	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	43
4.1. Hidrotermal Yöntemin Cu Altlık Üzerine Etkilerinin Yapısal Karakterizasyonu.....	43

4.2. Hidrotermal Ön İşleminin Ardından Tavlanmış Cu Altlık Üzerinde	
Oluşan Katmanların Yapısal ve Karakteristik Analizi.....	47
4.3. Sabit Sıcaklıklarda Farklı Sürelerde Yaptığımız Çalışmaların Yapısal	
Karakterizasyonu.....	53
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	72
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	77



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

1-D	Tek Boyutlu
3-D	Üç Boyutlu
CR	Carbothermal Reduction
CSC	Süper Kapasitör Kablo
CVD	Chemical Vapor Deposition
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
FET	Alan Etkili Transistör
GB	Grain Boundary (Tanecik Sınırı)
LA	Laser Ablation
LIB	Lityum İyon Pilleri
MBE	Molecular Beam Epitaxy
NW	Nanowire
OAG	Oksit Destekli VLS Büyütme
PAG	Parçacık Destekli VLS Büyütme
SAE	Seçici Alan Epitaksi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TA	Kalıp Yardımlı Büyütme
VLS	Vapor-Liquid-Solid
VS	Vapor-Solid
XRD	X-ışını Kırınımı

Simgeler

°C	Derece
μB	Bağlı Manyetik Geçirgenlik

μm	Mikrometre
A	Telin Kesit Alanı
Å	Molar Hacim
Al	Alüminyum
Au	Altın
AuPd	Altın Paladyum
Bi	Bizmut
CdTe	Kadmiyum Tellür
Cm	Santimetre
CO(NH ₂) ₂	Üre
Cr	Krom
Cu	Bakır
Cu ₂ O	Bakır (II) Oksit
Cu ₂ S	Bakır (I) Sülfür
CuO	Bakır Oksit
d	Nanotel Çapı
eV	Elektron Volt
Fe	Demir
GaAs	Galyum Arsenit
GaN	Galyum Nitrit
Ge	Germanyum
H ₂	Hidrojen
HCl	Hidroklorik asit
I	Akım
InAs	Indiyum Arsenit
InP	Indiyum Fosfit
K	Kelvin
kT	Isıl enerji
L	Tel uzunluğu
m	Kütle
Ma	Molarite
mAhg ⁻¹	Kapasite

mm	milimetre
mmol	milimol
MnO ₂	Mangan dioksit
n	Serbest Elektron Sayısı
NH ₄ F	Amonyum Florür
Ni	Nikel
nm	Nanometre
Pb	Kurşun
Pt	Pilatin
R	Direnç
r ₀	Temas bölgesinde Damlacığın Yarıçapı
Si	Silisyum
SiCl ₄	Silisyum Klorür
SiH ₄	Silane
SiO ₂	Silisyum Dioksit
T	Sıcaklık
TiO ₂	Titanyum dioksit
V	Potansiyel
W	Tel Kalınlığı
Zn	Çinko
ZnSe	Çinko Selenid
$\Delta\mu$	Kimyasal Potansiyel Fark
$\Delta\mu_0$	Düzlem Sınırındaki Potansiyel Fark
λ_F	Fermi Dalga Boyu
ρ	özdirenç
σ_{LS}	Katı-Sıvı Arayüz Gerilimi
σ_{VL}	Gaz-Sıvı Arayüz Gerilimi
σ_{VS}	Gaz-Katı Arayüz Gerilimi
τ	Hat Gerilimi
Ω	Atomik hacim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Parçacık büyüklüğünün azalması ile yüzey alanın artmasına bir örnek	2
Şekil 1.2. Bir boyutlu tellerde elektron taşınımı	3
Şekil 2.1. a) CuO birim hücresi, b) CuO kristal yapısının parçaları	6
Şekil 2.2. VLS büyüme mekanizmasının gösterimi	9
Şekil 2.3. VLS tekniğinin çeşitlerini gösteren şema	10
Şekil 2.4. Kataliz Kullanılmayan VLS modelleri	11
Şekil 2.5 Au-Si katalitik damlaları vasıtasıyla buhar fazlarından Si nanotel büyümesinin şematik gösterimi	11
Şekil 2.6. Ötektik noktanın VLS mekanizmasına etkisini gösteren şema	12
Şekil 2.7. Katalizör kalınlığının oluşan damlacığa etkisi	14
Şekil 2.8. Damlacık yarıçapının değişiminin gösterimi	15
Şekil 2.9. Faz sisteminde temas açısının (β_0) gösterimi	15
Şekil 2.10. Hat gerilimi arttıkça yarıçapın azaldığını gösteren grafik	16
Şekil 2.11. (a)VLS ile büyüyen Si nanotel (b) VLS ile büyüyen ZnSe nanotel	17
Şekil 2.12. Difüzyon yollarınının gösterimi	18
Şekil 2.13. Altlık üzerinde atomik adımlarla nanotel üretme yollarınının gösterimi	20
Şekil 2.14. Buhar-katı (VS) büyüme sürecinin gösterimi	21
Şekil 2.15. Compressive stres ve tensile stres gösterimi	23
Şekil 2.16 (a) Boyun bölgesinde malzeme taşınım türleri (1. Yüzey difüzyonu 2. Buharlaştırma ve yoğunlaşma 3. Hacim (latis) difüzyonu 4. Tane sınırı difüzyonu) (b) Polikristal bir katıda özdifüzyon katsayıları ve sıcaklığa bağımlılığı	23
Şekil 2.17. CuO nanotel büyüme mekanizmasını oluşturan difüzyonların ve göç atomlarınının gösterimi	27
Şekil 2.18. 500°C'de 4 saat tüp fırın içinde beklettiğimiz foilden kesit	29
Şekil 2.19. 450°C'de 30 dakika ile 4 saat arasında değişen oksidasyon süresi için iki oksit tabakasının (Cu ₂ O ve CuO) ölçülen kalınlığını göstermektedir.....	30
Şekil 2.20. (a) MnO ₂ @ CuO @ AuPd imalat sürecinin şematik gösterimi (b) Kuş bakışı olarak SEM resmi bakır telin tamamen CuO nanotel ile kaplı	

olduğunu gösteriyor. Ölçek çubuğu, 100 μ (c) SEM resmi ile CuO nanotelin dikey yerleştirilmiş şekilde yakın çekim görüntüsü. Ölçek çubuğu, 100 μ . (d) AuPd nanopartiküllerinin SEM görüntüsünde uyumlu bir şekilde her bir nanotel üzerine püskürtümlü kaplaması. Ölçek çubuğu 300 nm (e) MnO ₂ nin SEM görüntüsünde nanotelin üzerine homojen bir biçimde elektron bırakımı. Ölçek çubuğu, 200 nm. (f) CuO@AuPd@MnO ₂ nanotelin düşük büyütme TEM görüntüsü. Ölçek çubuğu, 200 nm (g) MnO ₂ @ AuPd @ CuO HRTEM görüntüsü. Ölçek çubuğu, 5 nm	34
Şekil 3.1. Alümina bot içindeki bakır numuneler	38
Şekil 3.2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.3. Altlık üzerinde oluşan katmanların şematize edilmiş hali.....	39
Şekil 3.4. Fırın içindeki numunede nanotel oluşum süreci.....	40
Şekil 3.5. Autoclave görüntüsü.....	40
Şekil 3.6. Hassas terazi ve magnetik karıştırıcı resmi	41
Şekil 3.7. Piroliz ve Etüv resmi	42
Şekil 4.1. a) Hidrotermal işleminden sonra 400°C’de 4 saat tavllanmış foil SEM görüntüleri b) Hidrotermalsiz 400°C’de 4saat tavllanmış foil SEM görüntüleri c) Hidrotermalsiz 400°C’de 4saat tavllanmış foam SEM görüntüleri d) Hidrotermal işleminden sonra 400°C’de 4 saat tavllanmış foam SEM.....	45
Şekil 4.2. Hidrotermal yapılmadan 4 saat tavllanmış foam numunelerin SEM görüntüleri	46
Şekil 4.3. a) Hidrotermal sonrası tavlandıktan önceki foil görüntüsü b) Hidrotermal sonrası tavlandıktan önceki foam görüntüsü.....	47
Şekil 4.4. Foilde kopan bir parçadan alınan SEM görüntüsünden alt katmanın EDX spektrumu	48
Şekil 4.5. Foilde kopan bir parçadan alınan SEM görüntüsünden ara katmanın EDX spektrumu	49
Şekil 4.6. Foilde kopan bir parçadan alınan SEM görüntüsünden nanotellerin EDX spektrumu	50

Şekil 4.7. 500°C 4saat hidrotermali yapılarak tavllanmış foil ve foamdeki katmanların SEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.8. 500°C 4saat hidrotermali yapılarak tavllanmış foamin katmanlarının atomik konsantrasyonlarını gösteren grafik	52
Şekil 4.9. 350°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde oluşan nanoteller	54
Şekil 4.10. 400°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde oluşan nanoteller	56
Şekil 4.11. 500°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde oluşan nanoteller	57
Şekil 4.12. 500°C sıcaklıkta 2saat tavlanan foam de oluşan nanoteller.....	58
Şekil 4.13. 500°C sıcaklıkta 2saat tavlanan Şekil 4.12'deki foamin XRD analizi	59
Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda 4saat tavlanan numunelerin XRD pikleri	59
Şekil 4.15. 600°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde oluşan nanoteller	61
Şekil 4.16. 350°C ile 400°C sıcaklıklarda elde edilen numunelerin karşılaştırılması	62
Şekil 4.17. 500°C ile 600°C sıcaklıklarda elde edilen numunelerin karşılaştırılması	63
Şekil 4.18. Yakınlaştırılmış bir nanotelin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.19. Sıcaklık ve süre değişimi ile nanotellerin ortalama boy ve cm ² başına düşen ortalama nanotel sayısı değişimini gösteren grafikler	66
Şekil 4.20. 350°C RAMAN mapping ve grafiği.....	67
Şekil 4.21. 400°C RAMAN mapping ve grafiği.....	68
Şekil 4.22. 500°C RAMAN mapping ve grafiği.....	69
Şekil 4.23. 600°C RAMAN mapping ve grafiği.....	70
Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış numuneleri RAMAN grafiği.....	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Şekil 4.4'deki elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi.....	49
Çizelge 4.2. Şekil 4.5'deki Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi.....	50
Çizelge 4.3. Şekil 4.6'daki elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi.....	51
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklık ve sürede tavlanan numunelerin SEM görüntülerinden elde edilen cm^2 başına düşen ortalama nanotel sayısı ve ortalama nanotel boyları	65

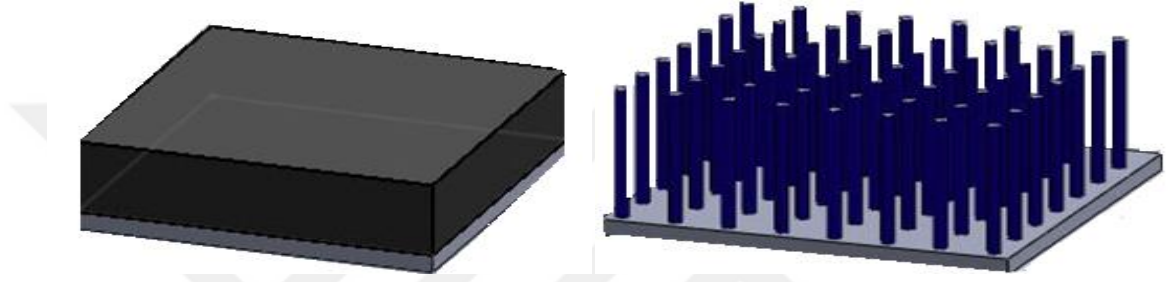
1. GİRİŞ

Nano-ölçekte maddenin kontrolü yoluyla materyallerin, cihazların ve sistemlerin oluşturulması ve kullanılması olarak tanımlanabilen nanoteknoloji, uzun süredir heyecan verici ve hızla genişleyen bir araştırma alanı olmuştur (Janata 1992; Morkoç *et al.* 1994; Krishnamoorthy and Goossen 1998).

Nanometre ölçeğinde ki fenomenler tamamen yeni bir dünya ortaya çıkarır ve maddenin nanoskaladaki özellikleri makro boyutlarda gözlemlenenler kadar öngörülebilir değildir. Nanoteknoloji, eşi benzeri olmayan malzeme ve cihazların anlaşılmasını desteklerken birçok alanda beraberinde etkilemeye devam ediyor. Tüm doğal malzemeler ve sistemler temellerini nano ölçeğe oturtuyor. Dolayısıyla, maddeyi atomik veya moleküler seviyelerde kontrol ederek, tam olarak temel özelliklerinin başladığı boyutta; özelliklerinin, fenomenlerinin ve süreçlerinin ayarlanması anlamına geliyor. Nanoteknoloji, otomobillerden ve elektronikten, ileri teşhis, ameliyat ve ilaçlardan ve doku ve kemik replasmanlarına kadar neredeyse her insanın yaptığı nesnenin üretimini etkileyebilir. Karbon nanotüplerinin bulunmasından bu yana, tek boyutlu (1-D) nanoyapılar, nanobilim ve nanoteknolojide önemli bir araştırma odağı haline geldi (Lijima 1991). Bu nanoyapılar, elektronik ve optik özellikleri doğrudan etkileyen benzersiz kuantum efektleri sağlar. Bu nedenle nanoyapılar, boyuta bağlı elektriksel, optik, termal ve mekanik özelliklerin anlaşılmasında ve nanoboyutta üretilmiş elektrik kavşaklarının, optoelektronik ve elektromekanik cihazların imalatında büyük potansiyel taşıyorlar (Wang 2003).

Nanoyapıların hazırlanması, yapısı ve özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, birçok fizik bilimleri, mühendislik ve biyoloji alanlarındaki sınırları aşan kolektif çabalarla yürütülmüştür (Xia *et al.* 2003). Üstelik, yüksek yüzey / hacim oranı, kuantum sınırlama etkisi ve yüksek kalitede kristallik nedeniyle, bu nanoyapılardan benzersiz veya gelişmiş özellikler de ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, nanoyapıların bulk yapılarla kıyasla benzersiz veya gelişmiş özelliklere sahip olduğu ve daha fazla cihazın bu özellikleri kullanmaya devam ettiği bulunmuştur (Huang *et al.* 2001). Bu nedenle optik,

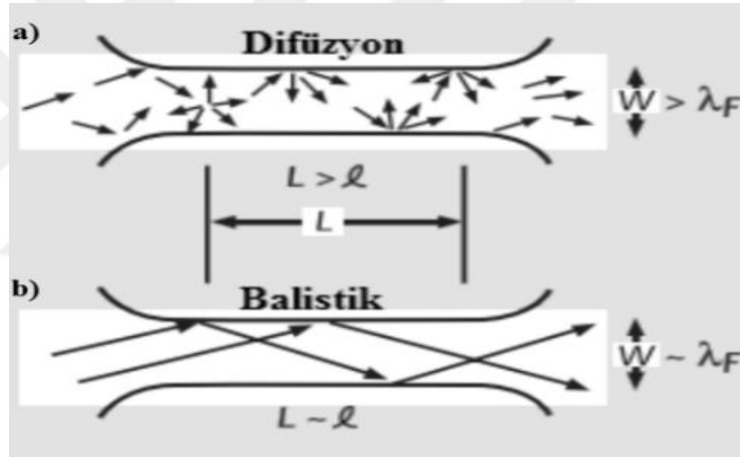
elektronik, mekanik ve biyomedikal biliminin çeşitli alanlarındaki laboratuvarlarda çok sayıda yeni uygulama önerilmiş ve hatta gösterilmiştir. Son yıllarda yoğun araştırma faaliyeti konusu olan nanoteller, yalnızca düşük boyutluluk ve ilginç iç özellikleri nedeniyle değil aynı zamanda kuantum sınırlandırıcı etkilerden ve doğrudan nanosistem entegrasyon yeteneklerinden kaynaklanan benzersiz özelliklerinden dolayı yoğun bir şekilde incelenmiştir (Xia *et al.* 2003).



Şekil 1.1. Parçacık büyüklüğünün azalması ile yüzey alanının artmasına bir örnek (Huang *et al.* 2001)

Nanotüpler gibi nanoteller de tüm nanoyapılı malzemelerin, nano aygıtların ve entegre nanosistemlerin önemli yapı taşı haline gelmiştir (Xia *et al.* 2003). Nanoteller, nanoyapı tasarımı ve üretimi için ilgi alanına giren tek boyutlu nanoyapılar olarak görülebilir. Bir nanotel, bir nanometre yapıdadır ve çapı bir nanometre (10^{-9} metre) arasındadır. Aynı zamanda, uzunluğun genişliğine oranı 20'den büyük olduğu orantı olarak da tanımlanabilir. Alternatif olarak, nanoteller, on nanometreye veya daha az sıklıkla kalınlığa veya çapa ve sınırlandırılmamış uzunluğa sahip yapılar olarak tanımlanabilir. Tipik nanoteller, en-boy oranları (uzunluk-genişlik oranı) 1000 veya daha fazla sergiler. Genellikle tek boyutlu (1-D) materyaller olarak adlandırılırlar. Nanotellerin bulk veya 3-D malzemelerde görülemeyen birçok ilginç özelliği vardır. Çünkü nanotellerde elektronlar kuantum yanal olarak sınırlandırılmış ve böylece yığınsal materyallerde bulunan geleneksel enerji seviyeleri veya bantları seviyelerinden farklı olan enerji seviyeleri işgal etmiştir. Bu ölçeklerde, "kuantum telleri" terimini oluşturan kuantum mekaniksel etkiler önemlidir (Xiang *et al.* 2006; Cao *et al.* 2010).

Bu kuantum mekaniksel etkileri açıklamak için makro boyutlarda bir bakır tel düşünelim. Bu makro boyutlardaki bir bakır telin uçlarına elektriksel gerilim (V) uygulandığında belli bir akım (I) ölçülür. Telin ölçülen direnci ($R=V/I$) iken aynı zamanda bakır telin uzunluğu (L), öz direnci (ρ), kesit alanı (A) ise direnç ($R=\rho L/A$) formülü ile de ölçülür. Yani telin direnci geometrik ölçülerine bağlı iken, hangi malzemeden yapıldığıyla da belirlenir. Öz direnci belirleyen etkenler ayrıca, numunedeki birim hacimdeki serbest elektronların sayısı (n), bu elektronların etkin kütleleri (m) ve bu elektronların kristal içinde hangi sıklıkla çarpışma yaşadıklarıdır ($\rho=m/(n l 2\tau)$). Buradaki (τ) elektronların iki çarpışma arasında geçirdiği ortalama serbest zamandır.



Şekil 1.2. Bir boyutlu tellerde elektron taşınımı

(a) Difüzyon: Telin uzunluğu (L) elektronların ortalama serbest mesafesinden (l), ve telin kalınlığı (W) da elektronların Fermi dalga boyu uzunluğundan (λ_F) daha büyük ise (b) Balistik: L ile l , λ_F ile W aynı mertebede ise (Takayanagi *et al.* 2001).

Eğer, τ sürede bir elektronun kristal içinde katedeceği ortalama yol (l) telin uzunluğundan çok daha küçükse, elektronların taşınımı difüzyon ile olacaktır. Fakat katedeceği ortalama yol telin uzunluğuna yakın (yani nanotel) ise, iletkenliği, uzunluğundan bağımsız olarak sadece kalınlığıyla ve evrensel sabit bir değer (iletkenlik kuantumu) katları halinde belirlenir. Elektriksel direnç açısından, telin içinden geçen elektronların herhangi bir çarpışma yaşamadığı, ancak kuantum fiziksel etkilerin çok daha önem kazandığı “balistik” karaktere ulaşmış olur (Takayanagi *et al.* 2001).

Son zamanlarda, bu balistik iletkenliğe sahip nanoteller giderek artan sayıda büyük ölçüde geliştirilmiş ve bu nanotellerin, mükemmel mekanik, elektriksel, optik ve termal özelliklere sahip oldukları bulunmuştur. Bu nanotellerin gelecekteki teknolojilerin kilit unsurları olması beklenirken; enerji, gıda, sağlık gibi dünya çapındaki sorunların üstesinden gelmek için yaygın bir şekilde kullanılacağı öne sürülüyor. Aynı zamanda nanotel, madde davranışlarının kuantum mekaniğinde ele alınması gereken yer olan mikroskobik dünya ile kuantum mekaniğinin klasik fiziğe dönüştüğü yer olan makroskobik dünya arasında bizim için köprü görevi yapar. Nanotellerin bileşimi tek kristal, poli-kristal, amorf veya organik zincir olabilir. Birçok uygulama için ideal malzemeler tek kristalli ve kusursuz olmalı ve tek kristalli nanoteller, benzersiz elektronik, optik, mekanik ve manyetik özelliklerinden dolayı en yoğun şekilde incelenmiş yapı konumundadır (Lieber 2006). Tek-kristal bir nanotel, belirli bir eksensel doğrultuda büyürken, yan yüzeyleri iyi tanımlanmış olabilir veya olmayabilir. Bir nanotelin kesiti, malzemenin kristalografisine göre yuvarlak, altıgen veya çok katlı olabilir. Bir nanotelin uzunluğu birkaç yüz nanometreden mikron veya hatta milimetreye kadar değişir. Bununla birlikte, kalınlığı daima uzunluğu ile kıyaslandığında ihmal edilemez derecede küçüktür (Mahalingam *et al.* 2006).

Birçok farklı türde (Ör., Ni, Pt, Au), yarı iletken (örneğin Si, InP, GaN, CuO, Cu₂O ve ZnO vb.) Ve yalıtkan (örn., SiO₂, TiO₂) de dahil olmak üzere, nanoteller mevcuttur. Moleküler nanoteller, organik (örneğin DNA) veya inorganik (örn., MO₆S_{9-x}I_x) moleküler birimlerin tekrarlanmasından oluşur (Garnett *et al.* 2011). Yarıiletken nanoteller (NW'ler) FET'ler, p-n diyotları, bipolar jonksiyon transistörleri ve tamamlayıcı invertörler (Huang *et al.* 2001), gaz sensörleri (Wang *et al.* 2011) ve güneş pilleri (Tian *et al.* 2007) de dahil olmak üzere bir dizi nanoaygıtların montajı için yapı taşları olarak da kullanılmıştır. Buhar-sıvı-katı (VLS), buhar-katı (VS), kalıp aracılı ve mekanızmalı (TA), solüsyon metodu, elektrospinning, termal buharlaştırma ve epitaksiyel büyüme metodu gibi çeşitli yaklaşımlar 1-D nanoyapılı yarıiletken materyallerini sentezlemek için benimsenmiştir (Liang *et al.* 2011).

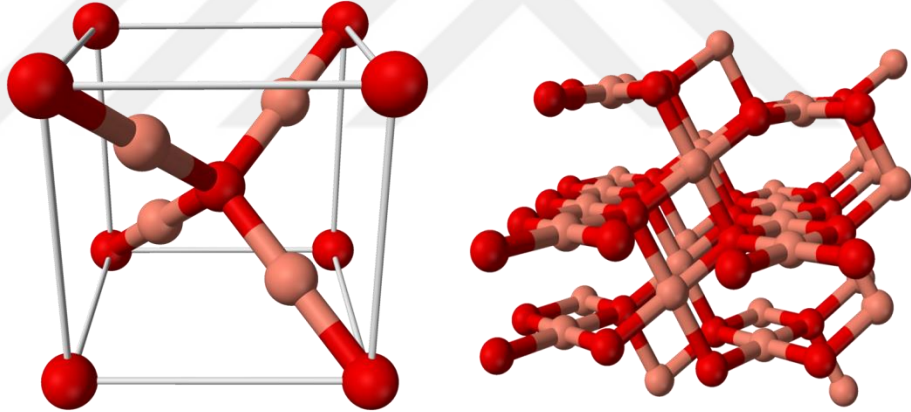
Nanotellerin elektronik, opto-elektronik ve nano elektromekanik cihazlarda önemli hale gelebileceği pek çok uygulama vardır. Nanotel geometrisi, foton dönüştürücü işleminin her adımında düzlemsel wafer esaslı veya ince film güneş pilleri üzerinde potansiyel avantajlar sağlar. Bu avantajlar, yansıma azalması, aşırı ışık tutma, geliştirilmiş bant aralığı ayarı, kolay gerilme gevşemesi ve artmış defekt toleransı içerir. Bu faydaların maksimum verimliliği standart sınırları aşması beklenmemektedir; Bunun yerine, bu limitlere yaklaşmak için gerekli olan materyalin niceliğini ve kalitesini düşürürler ve önemli miktarda maliyet düşürürler. Ayrıca, nanoteller, alaşım folyo, paslanmaz çelik ve iletken cam gibi düşük maliyetli substratlar ve elektrotlar üzerinde kompleks tek-kristalli yarı iletken aygıtlar imal etme fırsatı sunmakta ve mevcut fotovoltaik teknolojide başka bir büyük maliyet önermektedir (Garnett *et al.* 2011). Güneş pil araştırma ve nanotel araştırmaları son on yılda bilim ve mühendislik alanında sıcak konular haline geldi. Daha düşük maliyetle daha yüksek güneş pili verimliliği ihtiyacı belirginleşti ve aynı zamanda nanobilimdeki sentetik kontrol, yüksek performanslı elektronik cihazların mümkün hale gelmesi için geliştirildi (Xiang *et al.* 2006; Cao *et al.* 2010).

Nanotelin güneş pilleri, optik, elektriksel ve gerinim gevşetme etkileri ile ilgili geleneksel wafer esaslı veya ince filmlili cihazlara kıyasla bazı potansiyel faydalar sağlar; yeni yük ayırma mekanizmaları ve maliyet. Radyal bağlantı olan dikey nanoteller dizileri, tüm bu etkilerden yararlanır, ancak eksenel bağlantı noktaları veya rasgele diziler kullanılarak yapılan güneş pilleri düzlemsel hücreler üzerinde hala bazı avantajlara sahip olabilir. Optimum konfigürasyonda dahi, nanotel hücrelerinin düzlemsel cihazların verimlilik sınırlarını aşması pek olası değildir; Bunun yerine, bu sınırlara yaklaşmak için gerekli şartları rahatlatır, düşük maliyetli, önceden atılmış materyallerin ve işleme seçeneklerinin kapısını açarlar. İşleyen nanotel fotovoltaikleri, Si, Ge, ZnO, ZnSO₄, CdTe, CuO, TiO₂, GaN, InGaN, GaAs, InAs ve birçok polimer / nanotel kombinasyonunu içeren çok çeşitli materyaller kullanılarak imal edilmiştir (Dong *et al.* 2009; E. Garnett and Yang 2010)

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Bakır Oksit (CuO) Yapısı

CuO yapısında koordinasyon küreleri yönünden, merkezdeki bakır çift olarak bulunurken oksitler tetrahedral yapı halindedir. Bundan dolayı yapı, bazı bakımlardan hem SiO₂'in ana polimorflarına benzemekte ve hem de yapı özelliği iç içe geçmiş kafes biçimindedir. Cu₂O kafes sabiti =4,2696 Å olan kübik bir yapıda kristalleşir. Cu atomları fcc alt kafeste, O atomları ise bcc alt kafeste dizilmiştir. Bir alt kafes diyagonal birimin dörtte bir oranında yer değiştirir. Uzay grubu *Pn3m* olup tam oktahedral simetrlili nokta grubu içerir (Nicholls 1973; Richardson 2002).



Şekil 2.1. a) CuO birim hücresi, b) CuO kristal yapısının parçaları (Nicholls 1973; Richardson 2002)

CuO geçiş metali grubunda, dar bantgaplı (1.2 eV) bir p tipi yarıiletkenidir. Monoklinik yapısı, yüksek sıcaklıkta süper iletkenliği, yüksek kararlılığı, fotovoltaik özellikleri ve antimikrobiyal özellikleri mevcuttur. Bu özelliklerinden dolayı; aktif katalizör, gaz sensörü, yüksek verimli termal iletken malzeme, manyetik kayıt ortamı ile çok iyi seçicilik veya güneş pilleri uygulamaları gibi birçok teknolojik alanda kullanılır. Cu değerliliği ve dalgalanmasının, çeşitli kuprik bileşiklerin süperiletkenliğini belirlemede önemli roller oynadığı düşünülmektedir. Örneğin, monoklinik katı CuO, Mott

izolatörler olarak bilinen, elektronik yapıları klasik bant teorisi kullanılarak basitçe tarif edilemeyen belirli bir malzeme sınıfına aittir (Jiang *et al.* 2002) Bunlara ek olarak $0.60\mu\text{B}$ 'lik birim formülüne göre lokal manyetik momente sahip antiferromanyetik bir malzemedir ve süper hidrofobik özelliklere de sahiptir (Ghijsen *et al.* 1988; Wu *et al.* 2006) Birkaç grup tarafından yapılan son çalışmalar CuO'nun üç farklı manyetik fazda var olabileceğini göstermektedir. 213K'nin altındaki sıcaklıklarda bir 3-D eşdoğrusal mıknatıssavar olabiliyor. Sıcaklık yükseldiğinde, ilk önce 230K'a kadar eşdoğrusal olmayan yetersiz manyetik faz haline geliyor ve daha sonra 1-D kuantum mıknatıssavar bir madde gibi davranıyor. Dahası, bu heterojenlikte nanoyapılı bakıroksitin çok umut verici uygulamaları vardır. Hidrokarbonların karbon dioksit dönüşümünde heterojen kataliz, ısı iletkenliğinin artırılması ile nanoyapılı, nanoenerjili malzemeler, süperkapasitörler ve Lityum iyon pilleri (LIB'leri) için anot malzemeleri olarak kullanılır (Jiang *et al.* 2002).

CuO, yüksek teorik kapasite (670 mA hg^{-1}), düşük maliyetli, çevresel duyarlı, kolay üretim ve kolay depolama gibi cazip avantajlarından dolayı tercih ediliyor (Zhang *et al.* 2014). Şimdiye kadar nanotüpler de dahil olmak üzere çeşitli 1-D CuO nanoarray (Xiang *et al.* 2008), nanoriblin (Ke *et al.* 2009), nanorod (Wang *et al.* 2011), çam iğnesi benzeri dizi (Chen *et al.* 2012), doğrudan iletken olarak büyüyen nanoteller (Liu *et al.* 2012), nanoneedles (Saadat *et al.* 2013) ve nanosheets (Cao *et al.* 2010) olarak birçok teknik tarafından elde edilmiştir. Bunların yanında, iletken yüzeyler üzerine sabitlenen 1-D CuO nanotelleri, benzersiz özellikleri ve yaygın uygulamaları nedeniyle özellikle dikkat çekmiştir (Zhang *et al.* 2014).

Pfefferkorn *et al.* (1950'lerde) CuO ve Cu₂O nanotellerin, bakır alt katmanların yükseltilmiş sıcaklıkta oksitlenmesi yoluyla oluşabileceğini buldular. Teller nispeten kısa bir uzunlukta ($<5\mu\text{m}$) ve büyük çaplı ($>100 \text{ nm}$) karakterizedir ve bu tellerin yüzey kapsamı da oldukça düşüktür. Bir gösteride, Wang ve arkadaşları CuO nanotellerinin bazik bir solüsyonda hidrazin ile bakır sülfat indirgenmesiyle oluştuğu durumlarda CuO nanotelin bir yan ürün olarak yer alabileceğini önermektedir. Bir başka çalışmada, Yang ve arkadaşları Cu₂S nanotelleri yükseltilmiş sıcaklıklarda O₂ ile oksitlendiğinde hem

CuO hem de Cu₂O içeren polikristal nanotellerin oluşumunu gözlemledi. Burada, 30-100 nm aralığında kontrol edilebilir çaplara ve 15 um'ye kadar uzunluklara sahip üniform CuO nanotellerinin sentezi için basit bir prosedürü açıkladılar (Jiang *et al.* 2002).

2.2. CuO Nanotellerin Büyütme Yöntemleri

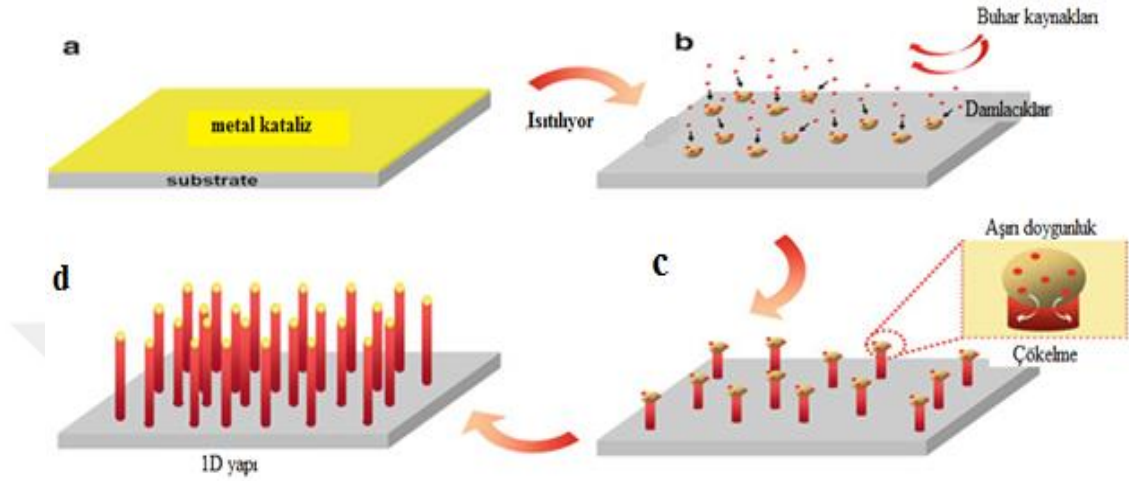
Düşük maliyet ve nispeten basit sentezleme yöntemi nedeniyle, metal oksit nanotelleri materyalleri bu çalışmada bakır oksit (CuO) üzerine odaklanmıştır. Bakır oksitin nanotelin potansiyel olarak birçok uygulama alanı vardır: gaz sensörleri, güneş pilleri, FET emitörleri, optik anahtar, elektronik katot malzemeleri ve katalizörler... Bu uygulamalara dayanarak, çeşitli morfolojilere sahip CuO nanoteli hazırlamak için birçok yöntem geliştirildi (Yamada *et al.* 2004; Zheng *et al.* 2004) Buhar-sıvı-katı (VLS), buhar-katı (VS), lazer destekli büyüme, termal buharlaştırma, metal katalizli moleküler ışın epitaksi, kalıp yardımcı ve mekanizmalı (TA), solisyon metodu vs... bunlardan bazılarıdır.

2.2.1. VLS büyütme mekanizması

Bu metoda Vapur “buhar olan taşıyıcı bileşikler”, Liquid “ kataliz oluşumları”, Solid “çökeltilecek oluşturulan tek boyutlu yapıları” temsil eder. VLS kuantum nanokabloları ve nanonoktalar için en çok kullanılan tekniktir. Hammadde lazerle kopartılmışsa ya da gaz halde ise kullanılır. II-VI yarıiletkenler, III-V yarıiletkenler, oksitler, nitritler ve karbürler bu teknikte kullanılır.

VLS büyütme metodu ile nanotel büyütme işleminde buhar fazlı kaynak materyallerin sağlanması gerekmektedir. Buhar fazdan tel büyümesinin gerçekleşebilmesi için de sıvı bir faz gereklidir. Çünkü sıvı faz bir katalizördür ve herhangi bir tek yönlü büyümeye aracılık etmektedir. Kısaca VLS büyütme metodunda kristalimsi bir altlık üzerine buhar olarak gelen kaynak materyal, altlık ile sıvı damlacığı (katalizör) arasındaki ara yüzeye

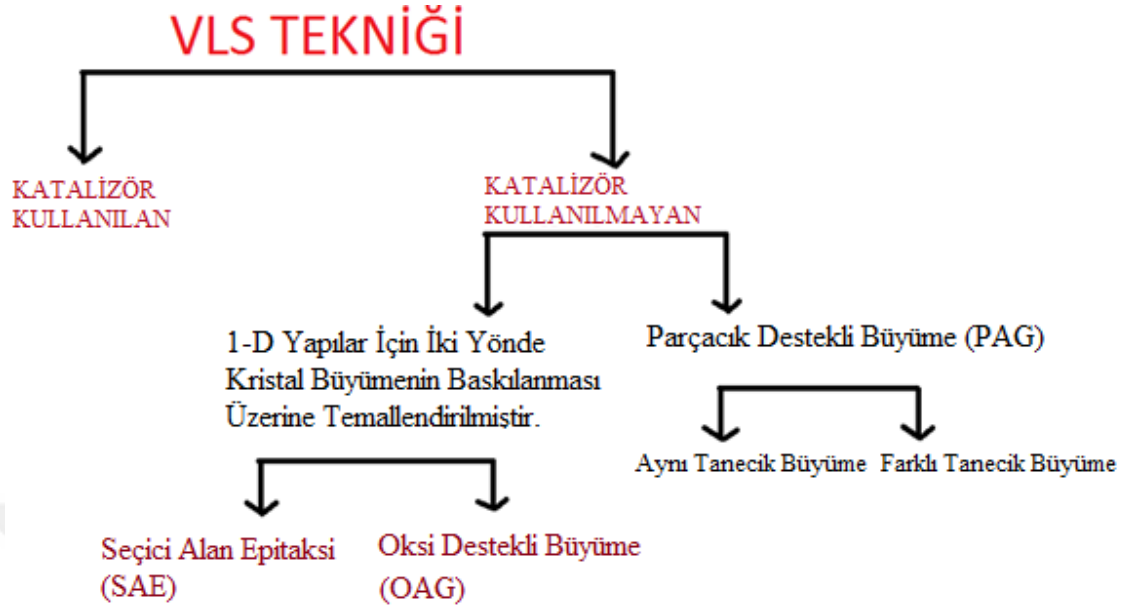
nüfuz ederek katılaştır. Katalizör sıvı kaldığı sürece, tek kristal nanoteller büyür (Morales and Lieber 2016).



Şekil 2.2. VLS büyüme mekanizmasının gösterimi (Tomioka *et al.* 2012)

- Bu mekanizmada metal kataliz absorpsiyonlanan buhar bileşiklerle yüksek sıcaklıkta sıvı damlacıklı alaşım oluşturur.
- Sıcaklık ve buhar basıncı gibi sebeplerden dolayı bileşik aşırı doymuş hale gelir.
- Alaşım sistemin minimum serbest enerjiye ulaşması için katı-sıvı arasındaki çökelmeyi sağlar.

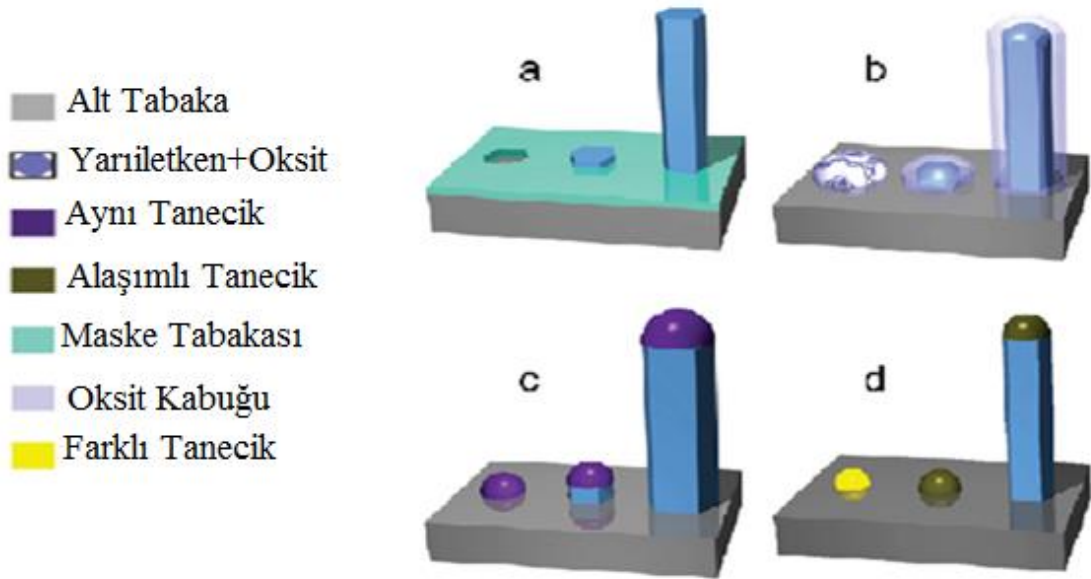
Böylece 1-D boyutlu kristaller büyümeye başlar (Tomioka *et al.* 2012).



Şekil 2.3. VLS tekniğinin çeşitlerini gösteren şema

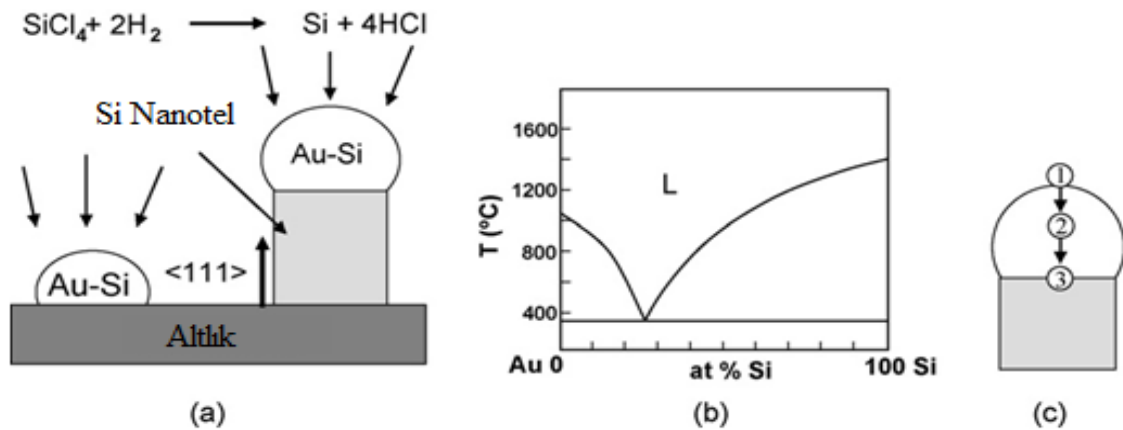
SAE, iyi belirlenmiş aralıkları olan bir maske tabakası ile tellerin dıştan katman katman büyümesini sağlar. Yanal alana aşırı büyümenin aksine tek boyutlu büyümenin devam etmesi maske katmanıyla olur. Düşük yüzey enerji ile yan yönlere yavaş büyümenin oluşumuna atfedilir. Bu çeşit büyümede çekirdek partikülleri kullanılmamıştır (Şekil 2.4.a) OAG, bunda büyüme baskılayan oksitlerin pasifleştirici kabukların boyunca yarıiletken metallerin çekirdeklenmesine neden olan faz ayrışmasının meydana gelmesidir. Bu durum yanal büyüme için yarıiletken metallerin kaplanmasıyla meydana gelir (Şekil 2.4.b).

PAG, (Şekil 2.4.c) aynı partikül büyüme, (Şekil 2.4.d) farklı partikül büyüme. Her iki durumda da partikül ve kristal ara yüzeyinde büyüme sisteminin süperdoyması hızlı bir şekilde materyal kristarizasyonuna yol açar (Mandl *et al.* 2010).



Şekil 2.4. Kataliz Kullanılmayan VLS modelleri (Mandl *et al.* 2010)

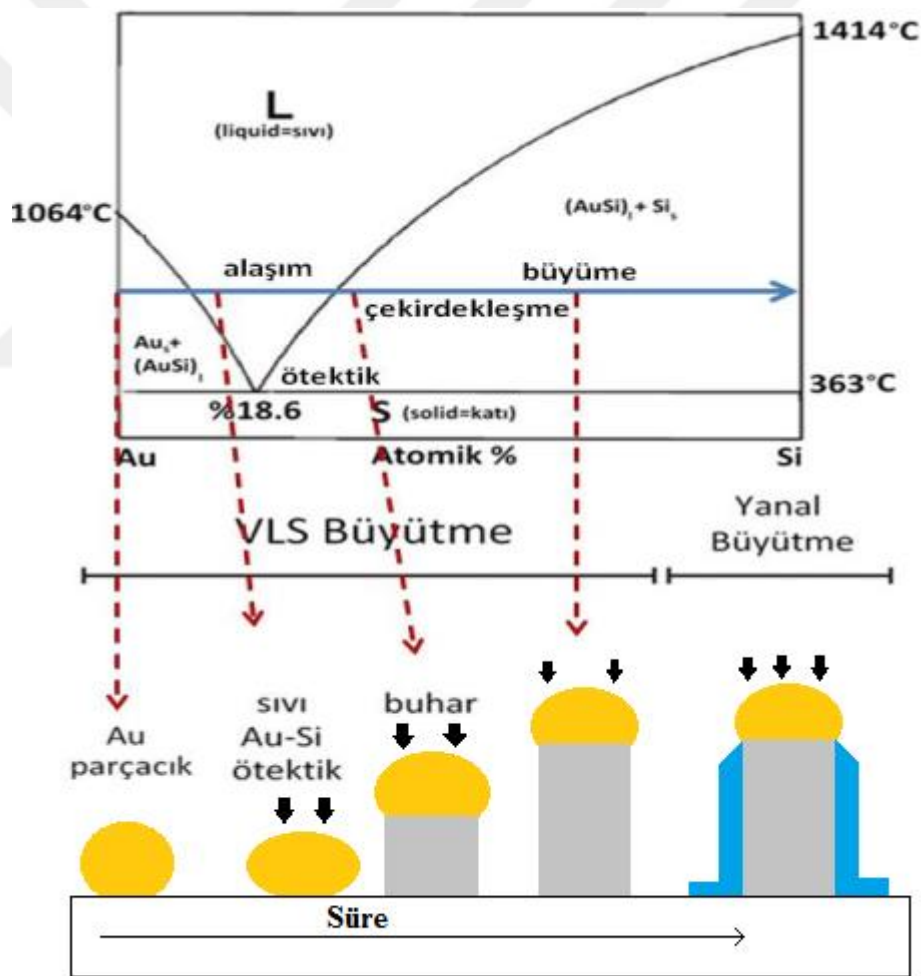
1964 yılında VLS tekniğini Wagner ve Ellis mikrometre boyutlu yarıiletken materyaller üzerinde çalışmalarından sonra ilk olarak tarif ettiler. Bunlar Au kataliz ile beraber SiCl_4 ve SiH_4 buhar kaynakları kullanarak Si nanotel büyüttüler (Wang *et al.* 2008).



Şekil 2.5 Au-Si katalitik damlaları vasıtasıyla buhar fazlarından Si nanotel büyümesinin şematik gösterimi

(a) Bir Si alt tabakasında oluşan Au-Si damlacığı ardından nanotel büyümesi; (b) Au-Si faz diyagramında ötektik noktasının gösterimi; (c) Kaynak metallere bir metal damlacığından difüzyon yolu (Wang *et al.* 2008)

$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$ reaksiyonun katalizsiz gerçekleşmesi için 800°C ve üzerinde sıcaklığa ihtiyaç vardır. Fakat burada buhar kaynakları, kataliz ile birleşip damlacıklarda reaksiyon gerçekleştirir. Si normalde erime sıcaklığı 1200°C 'dir. Au ile Si damlacıklarda 363°C 'de ötektik bir nokta oluşturabildiği için Si damlacık içinde katılaşmaya başlar. Böylelikle bir katı ara yüzey meydana gelir (Wang *et al.* 2008) Ayrıca damlacık aşırı doygunluğun vermiş olduğu kararsızlık halini çökeltme gerçekleştirerek giderebilmiş olur. Damlacık ara yüzeyde denge durumuna gelene kadar katı çökmesini devam ettirerek nanotel oluşturmuş olur (Tomioka *et al.* 2012).



Şekil 2.6. Ötektik noktanın VLS mekanizmasına etkisini gösteren şema

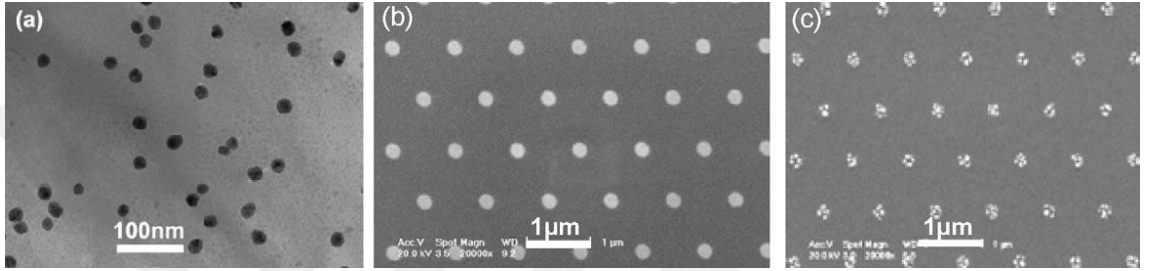
Ötektik nokta; iki veya daha fazla katının karışımının (mesela bir alaşımın) erime noktası, karışımı oluşturan unsurların görece oranlarına bağlıdır. Bir ötektik veya ötektik karışım erime noktasının olabildiğince düşük olduğundaki karışım oranlarıdır ve ayrıca karışımı oluşturan tüm unsurlar bu sıcaklıkta sıvılaşmış akıcı solüsyondan eş zamanlı olarak kristalleşir. Ötektik bir karışımın böylesi eş zamanlı kristalleşmesi ötektik reaksiyon (tepkime), bunun gerçekleştiği sıcaklık ötektik sıcaklık ve bunun meydana geldiği bileşim ve sıcaklık ötektik nokta olarak adlandırılır (Smith and Hashemi 2006). Şekil 2.6'da görüldüğü gibi Si için minimum büyüme sıcaklığı sistemin ötektik noktasından (363°C) yüksek olmalıdır. Ötektik nokta üzerindeki Au-Si alaşımlarının kompozisyonu katı ve sıvı arasındaki dengeyi temsil eden sıvı hat üzerindedir. Sıcaklık ve buhar basıncı etkisiyle sıvı hat sağa doğru hareket eder. Sağa doğru hareket ile Si daha çok çözünmeye başlamaktadır. Bunun adına da aşırıdoymuşluk denir. Termodinamik olarak aşırı doymuşluk kararsız ve dengesiz bir durumdur. Böylece denge durumuna ulaşana kadar sıvı alaşımda katı fazın çökmesi devam eder.

2.2.1.a. VLS mekanizmasında katalizörün etkisi

Metal katalist damlacığının boyutu ve konumu 1-D yapıların pozisyonu ve çapı ile ilişkilendirilir. Aynı şekilde sıvı faz çökelen katı fazın alanını da sınırladığı bilinir. Yüksek sıcaklıkta metal katalizör sıvı alaşım oluşturur. VLS tekniğinde metal katalizörün sıvı alaşım oluşturması yüksek sıcaklığa bağlı olduğu için CVD, MBE, LA, CR'ye benzer. Metal katalizör termal buharlaştırma veya suputter yöntemi ile altlığa kaplanır.

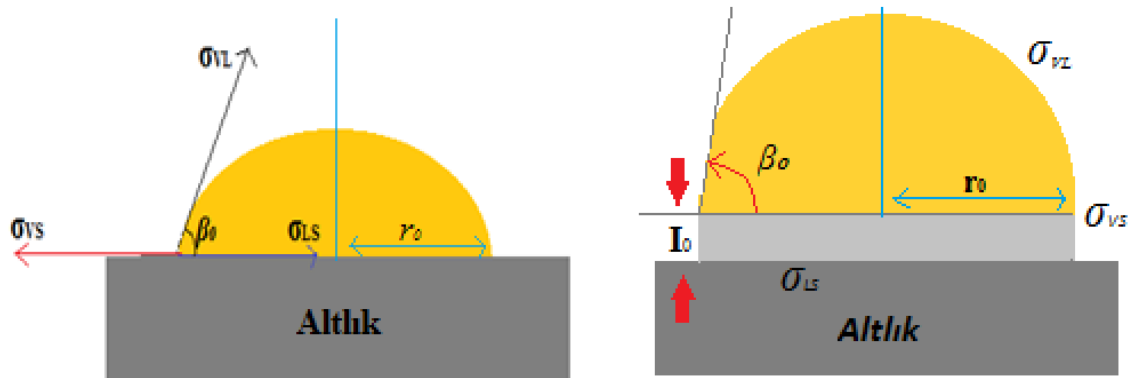
1-D yapısının çapı, katalizör boyutu ile sınırlandırıldığından nanoteller nano boyutta katalizör kullanılarak büyütülebilir. Nanofilm kullanılarak elde edilen nanotellerde katalizör boyutunun azalmasını ve sınırsız biçimdeki nanotellerin çapının azalmasının zor olmasından dolayı nanotellerin kontrolü zordur. Örneğin,

- a) 1nm boyutundaki (500 °C) Au incefilm tavlama ile Au nanotanecekler üretiliyor.Şekil 2.7 (a).Fakat 1nm'den kalın olsa daha büyük çaplı nanopartikül ile sonuçlanıyor.
- b) Au nanotanecekler litografi ilede yapılabilir Şekil 2.7 (b).
- c) Au filmler aşırı ince olsa bu sefer de nanotanecekler kendi içinde ayrılmalara başlar. Şekil 2.7 (c) (Wang *et al.* 2008).

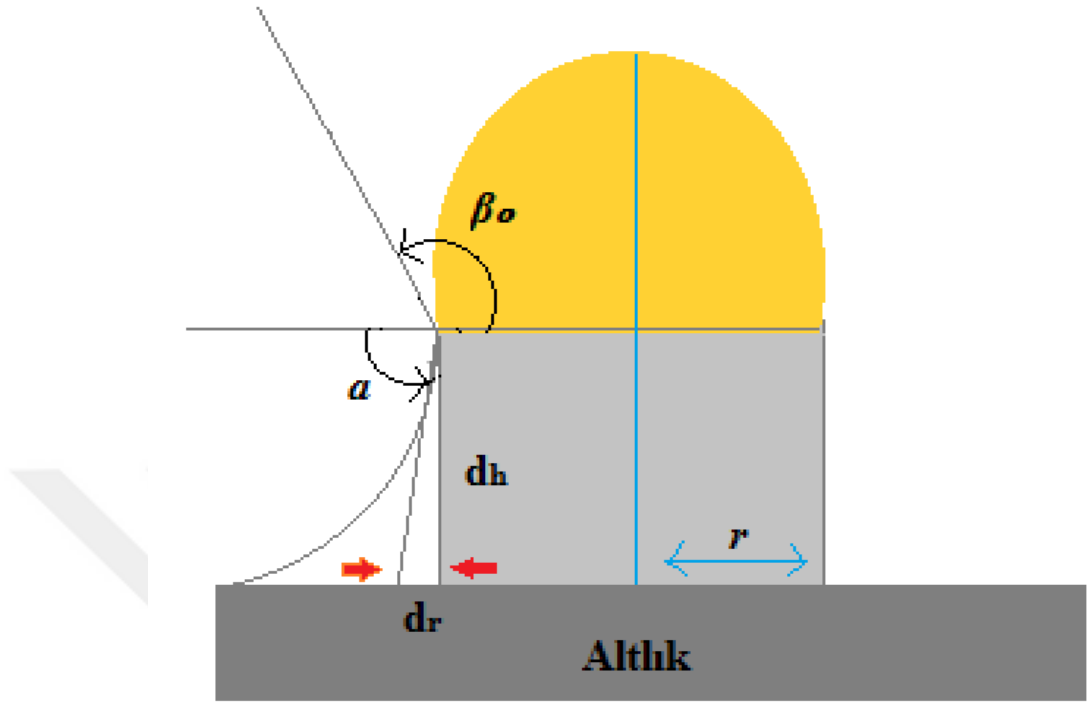


Şekil 2.7. Katalizör kalınlığının oluşan damlacığa etkisi (Wang *et al.* 2008)

Damlacığın boyut kontrolü yapılırken; damlacık yarıçapı temas açısına bağlı olarak aşağıdaki gibi değişir (Wagner *et al.* 1970).



Şekil 2.8. (devam)



Şekil 2.8. Damlacık yarıçapının değişiminin gösterimi

(r_0) → temas bölgesinin yarıçapı

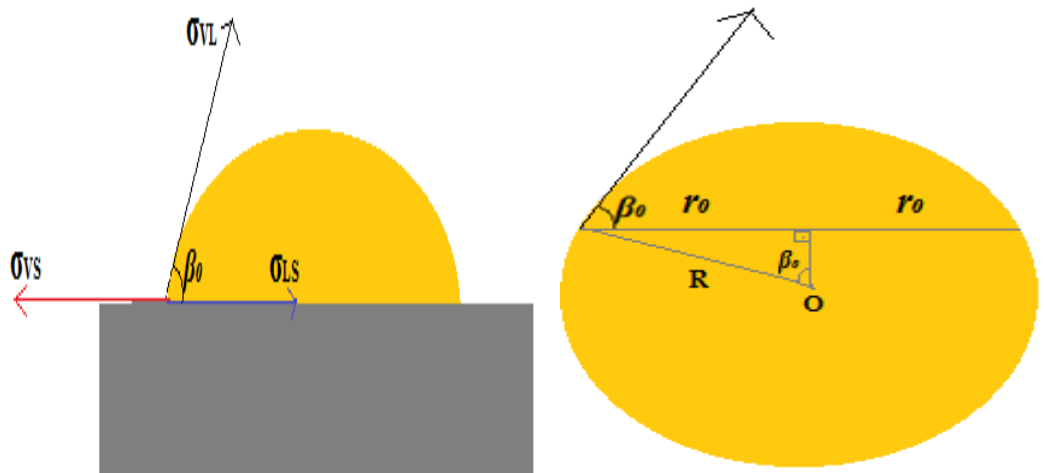
(R) → damlacığın yarıçapı

(r) → nanotelin yarıçapı

$(\sigma_{VS}), (\sigma_{VL}), (\sigma_{LS})$ → gaz ve katı, gaz ve sıvı, sıvı ve katı arasındaki ara yüz gerilimi

(β_0) → temas açısı

(a) → tabandaki eğim açısı (başlangıçta 0° dir.)



Şekil 2.9. Faz sisteminde temas açısının (β_0) gösterimi

Young denklemine göre,

$$\sigma_{VS} - \sigma_{LS} = \sigma_{VL} \cdot \cos\beta_0 \quad (2.1)$$

Yarım küre nanoboyutta olduğu için young denklemine hat gerilimi (τ) eklenir (Schimmele and Dietrich 2009).

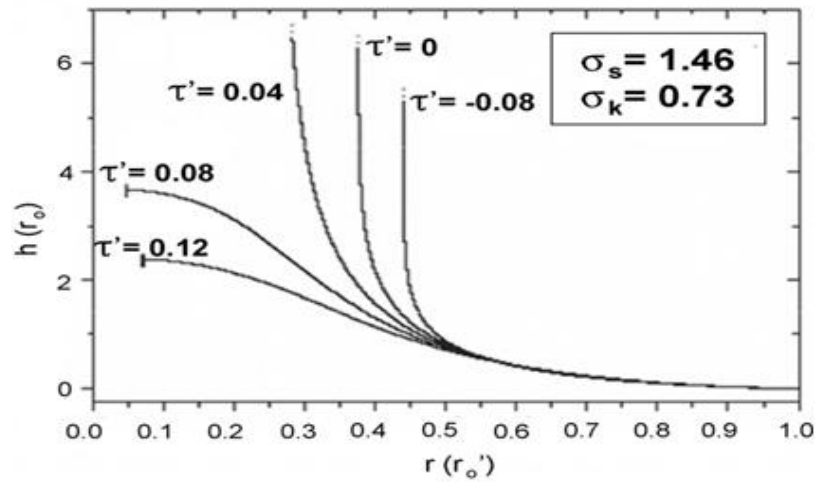
$$\sigma_{VL} \cdot \cos\beta_0 = \sigma_{VS} - \sigma_{LS} - \tau/r_0 \quad (2.2)$$

$$R = r_0/\sin\beta_0 \text{ (damlacığın yarıçapı temas açısına bağlı değişir)} \quad (2.3)$$

Büyüme devam ederken, nanotellerin tabanındaki eğim açısı (α , tel büyümesinden önce sıfır olarak ayarlanır) ve β_0 da olduğu gibi artar (bkz Şekil c) Hat gerilimi arttıkça tepecik büyümesiyle sonuçlanır ve böylece büyüme durabilir.

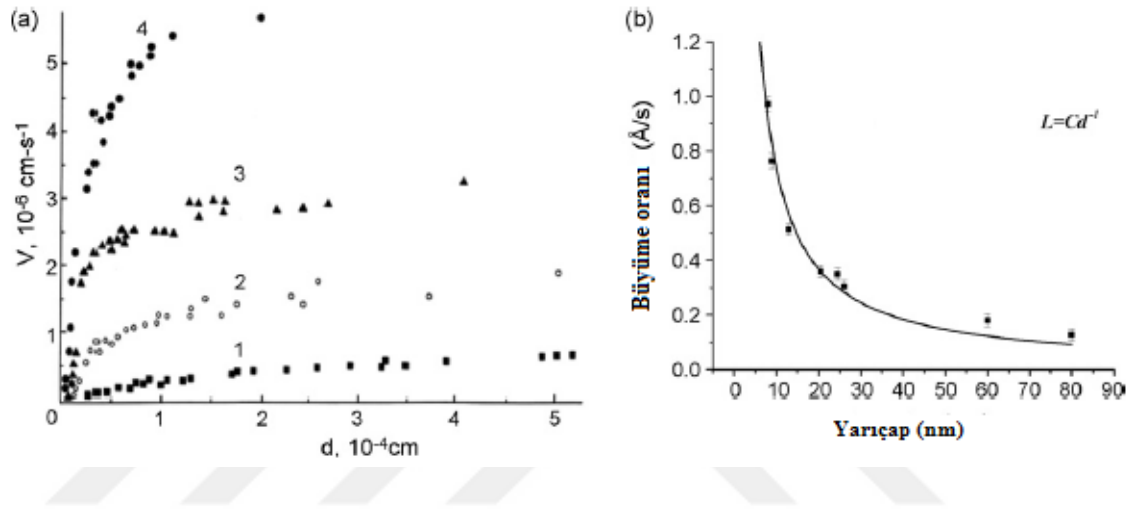
$$\sigma_{VL} \cdot \cos\beta_0 = \sigma_{VS} \cdot \cos\alpha - \sigma_{VL} - \tau/r_0 \quad (2.4)$$

Şekil 2.8'de görüldüğü gibi bir nanotelin büyümeye başlamasıyla birlikte, yüksekliği bir miktar dh artarken temas bölgesinin yarıçapı dr miktarında azalma yaşanır.



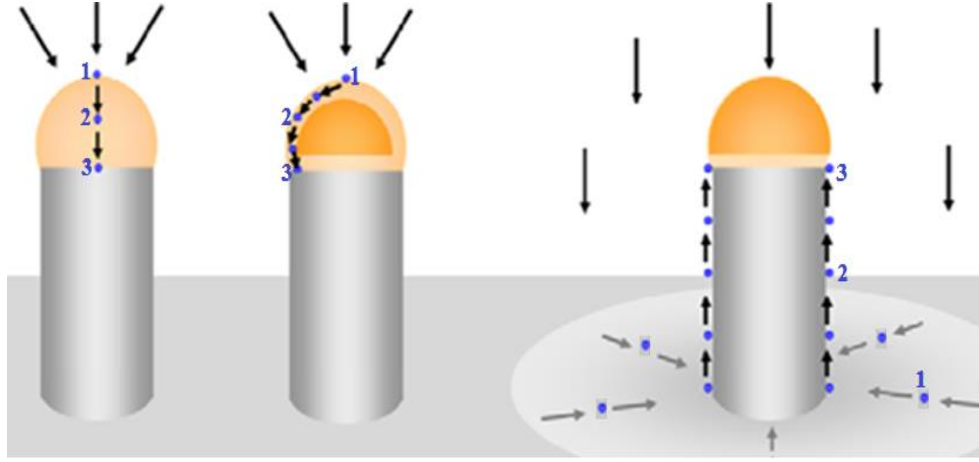
Şekil 2.10. Hat gerilimi arttıkça yarıçapın azaldığını gösteren grafik (Wang *et al.* 2008)

Damlacığın temas ettiği yerdeki yarıçap nanotelin boyunu etkilediği gibi büyüme oranının hızını da etkiler. VLS ile kalın nanotellerin büyüme davranışlarını rahatlıkla açıklayabiliyoruz. Eğer nanotelin çapı (d) kalın ise, büyüme oranı hızlıdır fakat sabit olma eğilimindedir. Eğer $d < 100\text{nm}$ ise, büyüme davranışları farklı malzemelerde farklı özellikler göstermeye başlıyor.



Şekil 2.11. (a)VLS ile büyüyen Si nanotel (b) VLS ile büyüyen ZnSe nanotel (Wang *et al.* 2008)

Wang nanotel büyümesini yüzey difüzyonu ile kontrol edilebileceğini göstermiştir. Büyüme oranlarındaki sapmanın temel nedeninin kaynak atomlarının difüzyon yolları ve büyüme sürecinin değişimine bağlamıştır. Kalın nanotelerde yüzey difüzyonu önemsiz iken ince teller için yüzey difüzyonu önemli hale gelir (Wang *et al.* 2008).



Şekil 2.12. Difüzyon yollarının gösterimi

(a) 1- buhar ve sıvı arasında kimyasal reaksiyon 2-Sıvı faz içinde difüzyon 3- Kristal kafesteki atomların birleşmesi

(b) Nanotel ile metal kataliz damlacık arasındaki arayüz yarıerimiş halde olabilir. Bu halin erime sıcaklığı, bulk halin erime sıcaklığından daha düşüktür. Bu ara yüzey atomik difüzyon için hızlı bir kanal olduğu bilinmektedir.

(c) Doğrudan çarpan atoma ek olarak altlıktan alttan gelen kaynak atomunda olabilir. Altlık yüzeyi boyunca ve tel yan yüzeyi boyunca difüzyon olarak telin sivrileşmesine neden olurlar (Wang *et al.* 2008)

2.2.1.b. Termodinamik denge durumu

Termodinamik denge durumu damlacığın doygunluk derecesine bağlıdır. Aşağıdaki formül ile belirlenir.

$$d_{min} = \frac{4\alpha\Omega}{k.T.\ln S} \quad (2.5)$$

$$\Delta\mu = k.T.\ln S \quad (2.6)$$

$k.T \rightarrow$ Isıl enerji $\propto \rightarrow$ spesifik serbest enerji $\Omega \rightarrow$ atomik hacim $d \rightarrow$ tel çapı

$\Delta\mu \rightarrow$ kimyasal potansiyel fark (tel büyümesi için itici güç)

$\Delta\mu_o \rightarrow$ düzlemin sınırındaki potansiyel fark

$$\Delta\mu = \Delta\mu_o - \frac{4\alpha\Omega}{d} \quad (2.7)$$

Damlacığın doygunluğu arttıkça çap azalır. Çapın azalması $\Delta\mu$ 'nün azalmasına neden oluyor. $\Delta\mu = 0$ olduğunda kritik çap meydana geliyor ve nanotelin büyümesi duruyor (Wang *et al.* 2008)

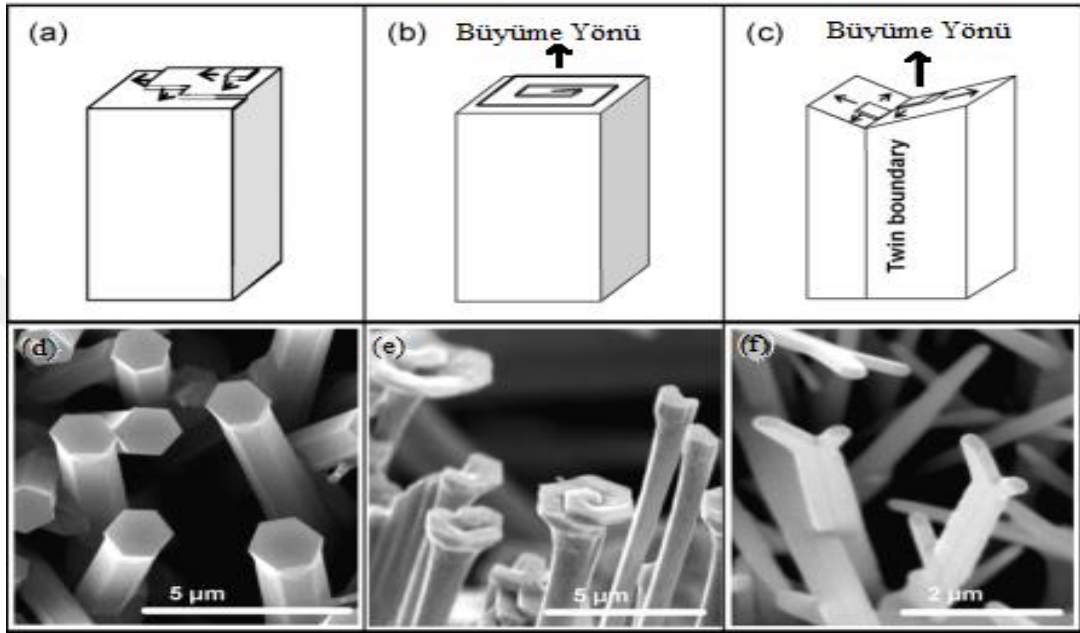
2.2.2. VS büyütme mekanizması

VS (Vapor-Solid) metodu ise, metal katalizörlerin yardımı olmadan, metal oksit ve bazı yarı iletken nanomalzemeleri sentezlemek için kullanılmıştır. Genellikle kendi kendini katalitik büyüme (self catalytic VLS) olarak adlandırılır; çünkü nanoyapılar doğrudan buhar fazlarından büyür. Tarihsel olarak buhardan katı faza geçiş ile nanotel oluşumu 1946'da gözlemlenmiştir. Doğrudan buhar fazından katı faza geçişte nanotel büyümesinden sorumlu olan mekanizmanın tam olarak anlaşılammıştır. 1950'li yılların başında, Cu, Cr, Fe, Pb, Ti, W ve Zn gibi metallerin, belirli sıcaklıklarda havada ısıtıldığında metallerin dış yüzeylerinde oksitli iğnemsî yapıların üretilebildiği bildirilmiştir (Yue 2012).

VS işlemleri nanokristal büyümesi için önemli faktörlerdir. Klasik büyüme teorilerine göre, büyüme yüzeyi depozisyon için kritik öneme sahiptir. İki tür mikroskopik yüzey vardır:

1. Yaklaşık birkaç katmandaki atomların iyi düzenlenmediği pürüzlü yüzeyler. Düz bir yüzeye kıyasla atomların birikmesi nispeten kolaydır ve yeterli sayıda kaynak atomu sürekli olarak sağlanırsa kristal büyümesi devam edebilir;

2. Atomların iyi düzenlendiği atomik olarak düz yüzeyler. Kaynaktan gelen atomlar düz yüzeylerle zayıf bir bağa sahiptir ve kolayca sıvı / buhar fazına dönebilirler. Atomların depolanması sadece atomik basamaklarda gerçekleşir.



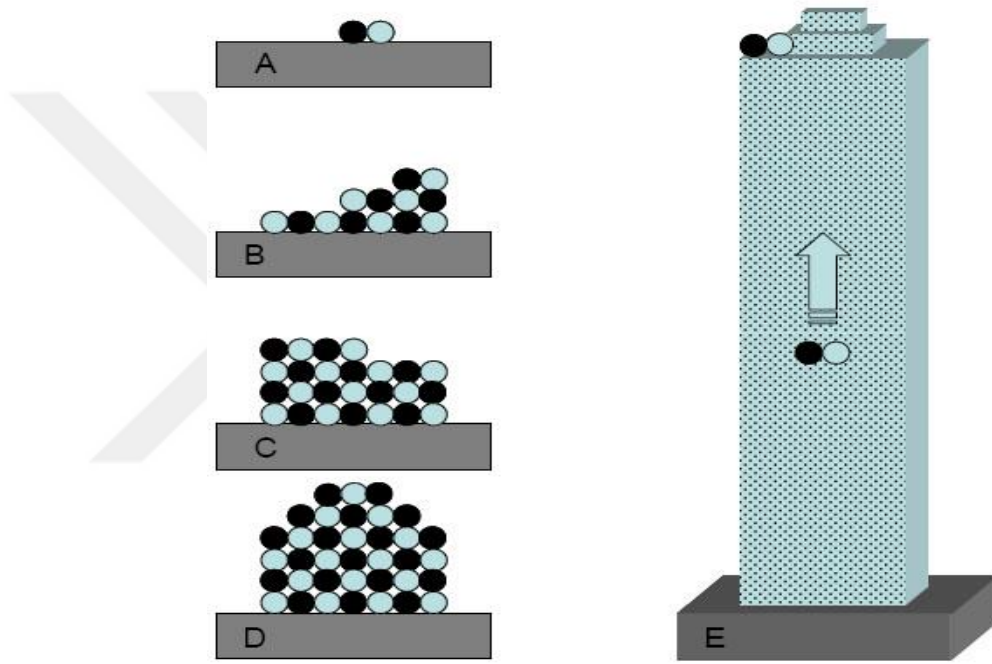
Şekil 2.13. Altlık üzerinde atomik adımlarla nanotel üretme yollarının gösterimi (Wang *et al.* 2008)

Düz bir yüzey üzerinde atomik adımlar üretmenin şekil 2.13'deki gibi üç yolu vardır:

- Yeni iki boyutlu adaların çekirdeklenmesi zor, çünkü çekirdeklenme bariyeri yüksektir.
- Atomların sürekli olarak çökmesine yardımcı olmak için atomik basamaklar üreten sarmal dislokasyon yapı
- İki grain yüzeyinin kesiştiği bölgede bükülü bir bölge oluşur. Atomlar bükülü bölgenin oluşturduğu hendeğe basamaklar oluşturarak büyümeyi gerçekleştirirler (Wang *et al.* 2008).

VS işlemi üzerine yapılan araştırmaların bir sonucu olarak, doğal olarak büyüyen bıyıkların, aşırı doyuma dayanan kinetik olarak yönlendirilmiş, anizotropik,

kristalleştirme işlemleri olduğu düşünülmektedir. Tek kelimeyle, sıcaklık ve aşırı doymuşluk oranı VS büyümesi sırasında iki baskın faktördür ve çöken ürünün morfolojisini kontrol etme yeteneği sağlar. Neyse ki sıcaklık ve aşırı doyum oranı, sentez sırasında kolayca kontrol edilen parametrelerdir. Buhar-katı (VS) büyüme süreci Şekil 2.14’de de gösterilmiştir. Kaynak materyalleri, yüksek sıcaklıkta moleküler türe dönüşür ve taşıyıcı gazla aşağı doğru taşınır.



Şekil 2.14. Buhar-katı (VS) büyüme sürecinin gösterimi (Yue 2012)

Düşük sıcaklık bölgede, Şekil 2.14’de (a) da gösterildiği gibi, buhar altlık üzerine yoğunlaşmıştır. Yoğunlaşma sırasında, katyon-anyon molekülleri; şekil 2.14’de (b) de görüldüğü gibi uygun katyon-anyon koordinasyonun küçük molekülleri şekillendiren yerel değişim ve yapısal simetriyi dengelemek için korunduğu şekilde düzenler. Yeni gelen moleküller; daha düşük enerjili yüzeyler olan yan yüzeyleri şekillendirmeye başlarken, şekillenmiş çekirdekler üzerinde çökelmeye devam eder. Yerel artış sıcaklığı yüzünden, atomların/moleküllerin hareketliliği; enine gelişim normalini iç yüzeylere önleyen, enerji yüzeylerinin düz olmaya eğilimli olduğu yeterlikte yüksektir, Şekil (c) de görüldüğü gibi. Yan yüzey, Şekil 2.14’de (d) ve (e) de, da fazla molekülün uzun

nanotelin oluşumu ve bir nanotelin hızlı gelişimine yol açan sert gelişimi üzerine yaptığı gibi genişler. Nanotelin büyüklüğü; kristal gelişim kinetikleri içindeki aşırı doyum oranı ve artan sıcaklığa göre belirlenir. Bundan dolayı, VS büyümesi "kendiliğinden katalitik" oluşumunun başlangıcı olarak görülebilir (Yue 2012).

2.3. Nanotel Gelişme Mekanizması

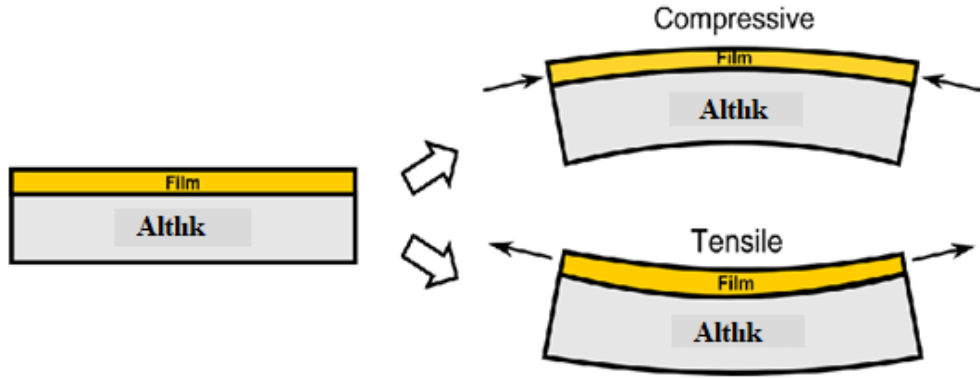
Nanotelin oluşumunun özü, yüzlerce yıldır araştırılan kristalleştirme yöntemidir. Bir katı maddenin buhar, sıvı veya katı fazdan evrimi iki temel basamak içerir: çekirdekleşme ve büyüme. Malzemelerin kesintisiz bir şekilde beslenmesiyle, bu çekirdekler uzun bir tel oluşturmak üzere daha fazla büyüme için tohum görevi görür. Buna ek olarak, homojen bir bileşim ve muntazam morfolojiye sahip kristaller elde etmek için yapı taşlarının iyi bir oranda kontrolünün sağlanması gerekir.

Bakır substrat, bakır filmi veya diğer yabancı substratlar üzerindeki VLS tekniği ile CuO nanotellerini sentezlemek, geniş çaplı kullanılan bir metot olmasına rağmen, gelişme mekanizması hala belirsiz olarak kalır.

Büyüme mekanizmalarını anlamak için bazı bazı stres ve malzeme taşınım türlerini öğrenmemiz gerekir.

2.3.1. Compressive ve tensile stres

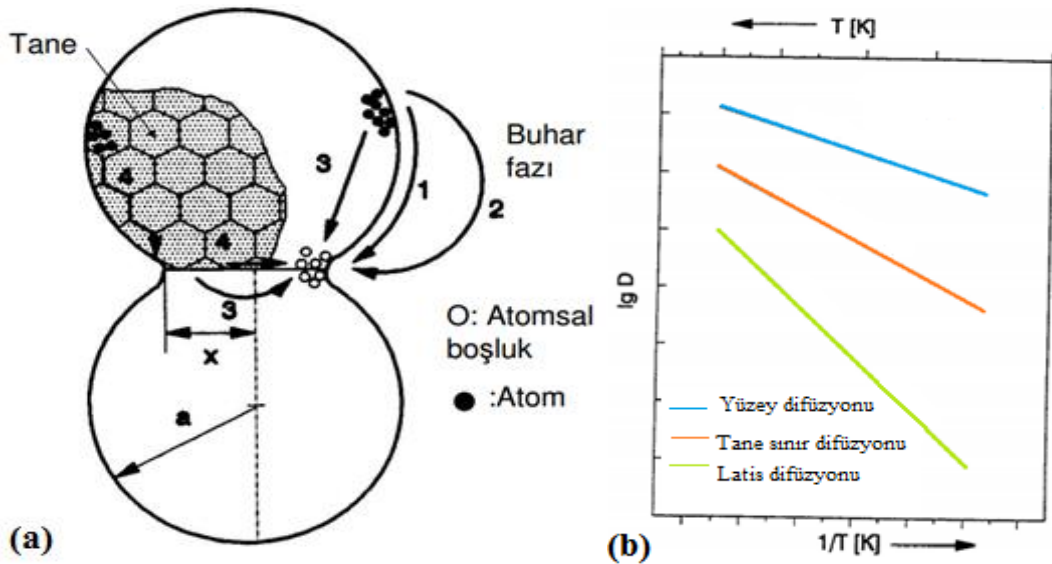
Çekme gerilimi (tensile stress), malzemeyi kuvvet yönünde uzatacak şekilde, yüzey alanına dik yönde kuvvet uygulanmasıyla ortaya çıkmaktadır. Uygulanan kuvvet miktarı sabit kalsa da, kuvvetin uygulandığı alanın büyüklüğüne bağlı olarak gerilim değeri değişim gösterebilmektedir. Dolayısıyla, malzemenin kesit alanında ki çok ufak değişimler bile malzeme boyunca gerilimin farklılık göstermesine yol açabiliyor.



Şekil 2.15. Compressive stres ve tensile stres gösterimi

Baskı gerilimi (compressive stress) yaratmak için yine yüzey alanına dik yönde, fakat malzemeyi sıkıştıracak şekilde kuvvet uygulanması gerekir. Çekme ve baskı gerilmeleri uygulandıkları yüzeylere dik etki ettikleri için, bu iki gerilim türünü *normal gerilmeler* olarak adlandırılır.

2.3.2. Malzeme taşınım türleri



Şekil 2.16 (a) Boyun bölgesinde malzeme taşınım türleri (1. Yüzey difüzyonu 2. Buharlaşma ve yoğunlaşma 3. Hacim (latis) difüzyonu 4. Tane sınırı difüzyonu) (b) Polikristal bir katıda özdiffüzyon katsayıları ve sıcaklığa bağımlılığı (Thümmeler and Oberacker 1993)

Şekil 2.16 (a)'da;

- 1) Yüzey difüzyonu, dış yüzeydeki (katı-gaz ara yüzeyindeki) yüzey atomları yüzey boşlukları sayesinde hareket etmesine denir.
- 2) Buharlaştırma ve yoğunlaştırma, buhar basıncı yüksek malzemelerde bu mekanizma görülür. Dış yüzey yüzeylerde boyun bölgesine kıyasla buhar basıncı daha yüksek olduğundan boyun bölgesine buhar taşınımı mümkündür. Boyun büyümesi, gözenek yuvarlaklaşması ve kapanması bu mekanizma ile olur.
- 3) Latis difüzyonu, metalik malzemelerde görülen önemli kütle taşınım mekanizmasıdır. Latis difüzyonu, katı kristal malzeme içinde atomların hareketidir. En önemli atom hareketi, atomsal boşluk yer değiştirme (vacancy exchange) mekanizması ile olur. Yani atomlar, latis içindeki boş noktalara yerleşir. Boşluklar, sıcaklık ile konsantrasyonu artmaktadır. Eğer, konsantrasyon dağılımı homojen değilse yani konsantrasyon gradyanı var ise ve sıcaklık yeteri kadar yüksek ise atom veya boşluk hareketi söz konusudur. Atomlar, boşluk konsantrasyonunun fazla olduğu yerlere doğru hareket eder. Boşlukların hareketi ise ters yöndedir.
- 4) Tane Sınırı Difüzyonu (GB), dış yüzeydeki atomlar tane sınırı boyunca, atomik boşluk mekanizması ile hareket etmesine denir.

Anlatılan mekanizmalardan hacimsel (latis) difüzyon ve tane sınırı difüzyon mekanizmaları çekirdek küçülmesine, giderilmesine ve yoğunlaşmaya neden olmaktadır. Bu mekanizmalar şekil 2.16 (b) grafiğinde görüldüğü gibi, yüzey difüzyon mekanizmasına kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda etkin rol oynar (Thümmel and Oberacker 1993).

2.3.3. Nanotel gelişme mekanizmaları ile ilgili araştırmalar

Bazı araştırmacılar, Cu-nanonanotellerin polikristal filmlerde hızla ve yığılma büyüdüğünü bildirdiler. Nanotellerin çapları ve uzunlukları sıcaklık, film kalınlığı, tane boyutu ve zamanı tarafından yönetilmektedir. Cu atomları, malzeme tekilliklerinden ve

tanelerin anizotropisi ile tane sınırlarına neden olan geometrik tekilliklerden kaynaklanan grainlerde yerel gerilme gradyanına bağılı olarak yayılır. Filmler üzerindeki oksit katmanlarındaki zayıf noktalar, nanotellerin başlatma bölgeleri olarak hareket eder (Saka *et al.* 2007).

Bir başka araştırmacılar bu yöntemle Bi nanoteller yaptıklarını bildirdiler (Cheng *et al.* 2002) Bu nanoteller, Bi ve krom-nitridten oluşan yeni yetiştirilen kompozit ince filmlerin yüzeylerinden oda sıcaklığında saniyede birkaç mikrometre oranında kendiliğinden ekstrüzyona tabi tutuldu. Bu kompozit ince filmlerdeki compressive stres, nanotelin oluşumundan sorumlu 'itici güç' olduğunu belirttiler. Bazı araştırmacılar da, tekli kristal halinde Bi nanotellerinin, termal tavlama işleminden sonra sputter ile oluşturulmuş filmler üzerine büyüdüğünü bildirdiler. Bu işlem, termal oksitlenmiş Si ile film arasında termal genişlemeninin yarattığı stresi gevşeme ile kolaylaştırdı (Shim *et al.* 2009).

Bir başka araştırmacılar da, ısıtma işlemi ile Al film üzerinde büyüyen nanotellerin çekirdeklenme ve büyüme davranışlarını etkileyen ısıtma şartlarını ve koşullarını araştırdılar. Bu araştırmacılar nanotellerin büyüme süreci için, yüzey difüzyonu sayesinde yeniden düzenlenen Al oksitinin veya atomunun yüzeyi için yüzey difüzyonunun kritik rol oynadığını belirttiler (Hinode *et al.* 1996).

Isıtma sıcaklığının, elde edilen nanotellerin çaplarını kontrol etmek için önemli bir faktör olduğu kaynaklarda da bildirilmektedir (Wu *et al.* 2004; White *et al.* 2006). Stres güdümlü bir mekanizma yoğun olarak metal oksitlenme sürecinde oksit nanoteli açıklamak için kullanılır. Yine de, compressive stresin oksit nanotellerin gelişimini nasıl azalttığı yönünde hala genel olarak kabul görmüş bir yorum yoktur.

Bazı araştırmacılar CuO nanotellerinin oluşumunun; oksitlenme süreci içerisinde CuO tabakalarının değişimi tarafından sebep olunan compressive stressin gevşemesine katkıda bulunduğunu ileri sürdü, diğerleri ise, CuO nanotellerinin gelişiminin; Cu

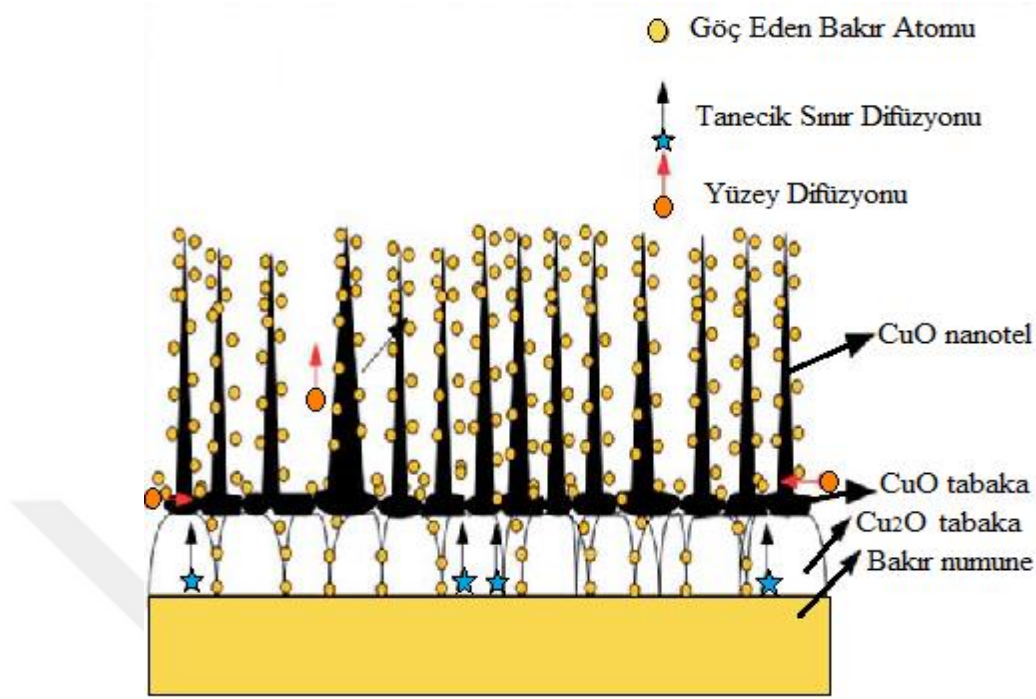
katyonlarının hızlı yüzeye yayılması ile takip eden stres-güdümlü tane sınırındaki difüzyon sonucu olarak ortaya çıktığını gösterdi (Kumar *et al.* 2004; Wang *et al.* 2011).

Kumar *et al.*; oksijen akımı altındaki bakır folyonun termal oksitlenmesi aracılığıyla sentezlenen CuO nanotellerin oluşumunun hacim ve yapısal değişiklikler yüzünden CuO-Cu₂O-Cu arayüzünde compressive stressin gevşemesinin olduğu rapor etti. Bakır film havada oksitlendiğinde Cu ile temas halinde Cu bakımından zengin bir Cu₂O fazı ve en üstteki CuO katmanı içeren iki katmanlı yapılar oluşur. Farklı tabakaların mol hacimleri çok farklı olduğu için (Cu-Cu₂O-CuO) compressive stres Cu₂O tabakası ve CuO tabakasının alt yüzeylerinde meydana gelir ve sırasıyla compressive stres gradyanı Cu-Cu₂O arayüzünden CuO-hava yüzeyine hasıl eder. Stres; oksitlenme sürecini devam ettirdiği zaman hesaplanır, bu da iki yol olan latis ve tane sınırı difüzyonu ile Cu-Cu₂O dan CuO-hava arayüzüne taşınmak için Cu atomlarını gerektirir.

Yunan *et al.*; stres güdümlü tane sınırı (grain boundary-GB) difüzyonu ile CuO nanotellerinin gelişimini açıklamak için kinetik bir model önerdi. CuO-Cu₂O arayüzünde katı hal evre dönüşümü ile alakalı yani arayüzle alakalı stresin; CuO yapıları üzerindeki CuO nanotelleri için Cu iyonlarının sürekli kaynağı olarak hareket eden Cu katyonlarının tane sınırı difüzyonunun dışı yönlendirdiğini gösterdiler.

Gonçalves *et al.* ve Hansen *et al.* aynı zamanda Cu iyonlarının tane sınırı difüzyonu yoluyla CuO nanotellerinin büyümesini destekledi. Buna rağmen, Cu iyonlarının tane sınırını oluşturan sebepler açıklanamadı.

Shao *et al.* sabit hava basıncında bakır mikrokonteynırı termal olarak oksitledi. CuO nanotellerinin yalnızca mikrokonteynırın iç yüzeyinden geliştiğini dış yüzeyinde gelişmediği buldular. Araştırmacılar; oksijen atomlarının bakır mikrokonteynırın içinde dağıldığı zaman, tensile stres ve compressive stres sırayla dış tümsek yüzeyde ve iç çukur yüzeyde meydana geldiğini açıkladı. Böylece, CuO nanotelleri; iç yüzeydeki basınçlı kuvvetin gevşemesi yüzünden gelişti.



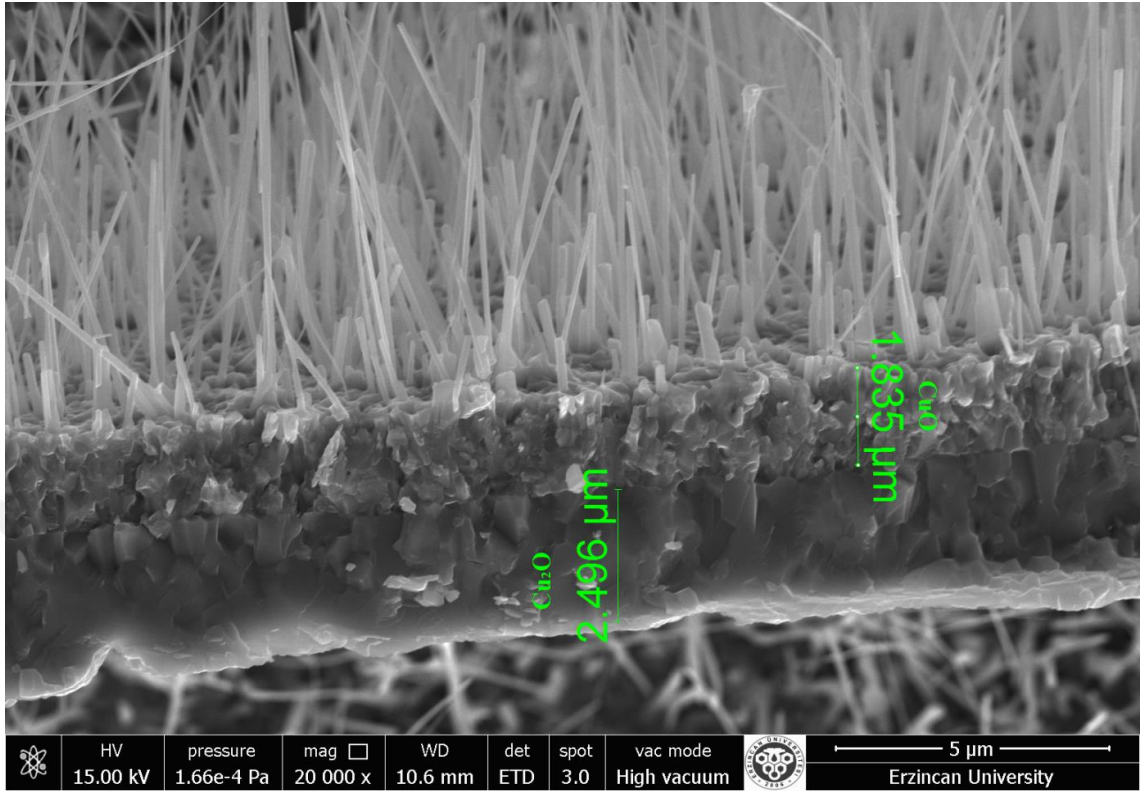
Şekil 2.17. CuO nanotel büyüme mekanizmasını oluşturan difüzyonların ve göç atomlarının gösterimi (Zhang *et al.* 2014)

Gelişim mekanizması üzerinde daha fazla bilgi almak için; Yuan et al ve Mumm et al, termal oksitlenme ile bakır substrat üzerinde CuO nanotelleri sentezledi. Geniş çaplı CuO nanotelleri daha geniş CuO grainleri ile bağlantılıydı ve CuO nanotellerinin çoğu koni şekline sahipti. Yani, rapor edilen sonuçlara göre temelde daha büyük ve uçlarda daha küçük şekle sahiptir. İlginç bir özellik, konik nanotellerin uzun ve tek düze çaplı nanotellere kıyasla çok daha pürüzlü bir yan yüzeye sahip olmalarıdır. CuO nanoteller, tane sınırlarından (GB'ler) ziyade doğrudan CuO tabakanın tanelerinden kaynaklandığını doğrulamak için, Cu alt katmanı kısa bir süre okside olur. Böylece başlangıçtaki büyüme morfolojileri gözlemlenebilir. Bu sonuçlar; yüzeydeki üçgen şeklindeki piramit şekilli baş CuO tanelerinin, CuO nanoteli gelişimi için yapısal bir şablon olarak hizmet edebildiğini gösterir. Üçgen pramit şekliyle arayüz alanı en aza indirildiğinden, Cu_2O -CuO arayüzünde var olan büyük stres, üçgen piramitlerde nispeten yüksek olacak ve böylece CuO tane sınırı boyunca Cu kationlarının/atomlarının daha fazla dışa doğru difüzyonuna neden olacak, aynı zamanda CuO grainine daha uygun CuO nanotelinin büyümesine neden olacaktır.

Stresle indüklenen tane sınır difüzyonuyla sürekli olarak göç eden Cu atomlarının yüzey difüzyonu yoluyla mevcut CuO tanelerine dahil edilmesi ve CuO nanotellerinin büyümesi için kaynak olarak kullanılmak üzere ortamdan oksijen ile reaksiyona girmesi beklenir. Şekil 2.17’de şematize edildiği gibi, yüzey difüzyonunun tanecik sınır birleşim alanları arasındaki Cu iyonları, konsantrasyon gradyanındaki değişim ile CuO nanotellerin kökten ucuna doğru hareket eder. Nanotellerin başlatılmasından sonra gelen Cu atomlarının akışı hızla nanotellerin yan duvarları boyunca dağılırlar, aynı anda CuO nanotellerinin uçlarındaki oksijenle reaksiyona girerler ve daha önceden oluşturulmuş CuO nanotellerinin yapısına dahil edilirler. CuO nanotellerinin ısıtma süresinin artmasıyla uzunluğu ve yoğunluğunun artması ve nanotellerin çapı alttan uca incelmesinin sebebi budur. Bu mekanizma, CuO nanotellerinin sentezi üzerindeki farklı parametrelerin gözlenen etkilerini iyi açıklamak için kullanılabilir (Zhang *et al.* 2014).

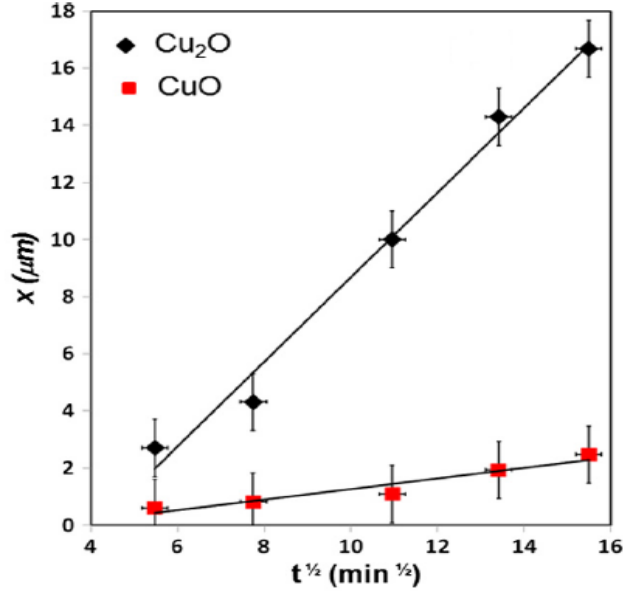
2.3.4. CuO nanotel büyütme mekanizması

CuO nanoteller bakır ve oksijenin erime sıcaklığında daha düşük bir sıcaklıkta (ötektik sıcaklıkta) ve küçük denge basıncından meydana gelmektedir. Büyüme sebepleri sadece bunlarla açıklanamaz. Bununla birlikte Cu katyonlarının da doğru difüzyon ile serbest yüzeydeki sınırlandırılmamış oksit büyümesi göz önüne alındığında, oksit tabakalarında compressive stresin nasıl oluştuğu açık değildir. Burada, CuO nanoteknoloji formasyonu CuO tabakası içerisindeki compressive stres üreten CuO/Cu₂O reaksiyonları ile ilişkilidir. Böylece CuO grainler üzerinde büyüyen CuO nanotel ile sonuçlanan CuO grain sınırı boyunca Cu katyonlarının dışa difüzyon sağlanır. Termodinamik olarak Cu oksijen ile reaksiyona girerek, iki yoğun oksit katından, yani, iç bölgede Cu₂O tabakası ve ara bölgede CuO tabakasından oluşur. Şekil 2.18’deki SEM görüntüsünde Cu₂O tabakası CuO katmanından çok daha kalın olduğu açıktır. Cu₂O tabakası, Cu tabanına dik olan kaba sütunlu tanelerden oluşurken ara CuO tabakası, oldukça ince tanelerden oluşur.



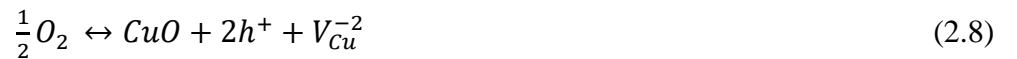
Şekil 2.18. 500°C’de 4 saat tüp fırın içinde beklettiğimiz foilden kesit

Metal katyonların dışa doğru difüzyonuyla kontrol edilen oksidasyon için, oksit büyümesi parabolik büyüme yasasını takip etmelidir, yani, $x \sim \sqrt{2kt}$, burada x oksit tabakasının kalınlığı, k hız sabiti ve t oksidasyon süresidir.



Şekil 2.19. 450°C’de 30 dakika ile 4 saat arasında değişen oksidasyon süresi için iki oksit tabakasının (Cu₂O ve CuO) ölçülen kalınlığını göstermektedir (Yuan *et al.* 2011)

Şekil 2.19’da görüldüğü gibi oksit kat kalınlığının parabolik bir çizimi böylece düz bir çizgi verir. Oksit büyümesinde oksit latisi içerisinde oksijen gazını oluşturmak için ilk önce, oksijen Cu latisinden elektron alarak CuO yüzeyi üzerinde kimyasal olarak tutunur. Böylece elektron boşluğu oluşur. Kimyasal olarak tutunan oksijen tamamen başka bir boşluk oluşturarak iyonize edilir. Cu⁺² iyonları O⁻² iyonları ile birleşmek için yüzey içine girer. Bu seferde birleşince katyon boşlukları da oluşur. Böylece katyon ve elektron boşlukları CuO/Oksijen arayüzeyinde oluşturulurlar. Bu olaydan sonra yeni CuO molekülleri oluşturmak için CuO latisi dışından CuO yüzeyindeki oksijenler Cu⁺² iyonlarını kullanır. Bu şekilde üretilen katyon ve elektron boşlukları CuO ve Cu₂O katmanlarından geçerek Cu₂O ve Cu ara yüzeyinde yok edilir.



Ayrıca Cu₂O tabakasının büyümesi boyunca Cu₂O/CuO ara yüzeyindeki faz-sınır reaksiyonları yeni katyon boşlukları ve elektron boşlukları oluşturur. Bu boşluklarda Cu₂O tabakası boyunca göç eder ve Cu katmanı yüzeyinde yok edilir.



Bu kusur türleri (örneğin, CuO) oksijenle zengin tabakalar içerisindeki katıhal reaksiyonlarından oluşur. Oksijenle zengin tabakalar yeni CuO/Cu₂O arayüzeyinde Cu₂O tabakasının daha fazla oksidini oluşturmak için ayrılmaya uğrar. Böylece 1 tane katyon ve elektron boşlukları meydana gelir. Elektron hol ile birlikte katyon boşluğu Cu₂O tabakasını kalınlığını artırmak için yeni Cu₂O formu CuO molekülünün katı hal dönüşümüyle üretilir. Bu oluşumda Cu₂O kalınlığını artırmak için (yani Cu₂O tabakasının büyümesi için) gerekli oksijeni elde etmek için oksijenle zengin CuO tabakasının ayrışması gerekir. CuO ve Cu₂O tabakasının parabolik büyümesi oksidasyonunun kontrollü difüzyonuyla desteklenir. Yani, CuO /Cu₂O arayüzeyinde ayrışan CuO iki oksit tabaka içerisindeki Cu katyonlarının difüzyon oranından hızlıdır.

Ayrıca önceki çalışmalarda CuO içerisindeki Cu katyonlarının yayılması Cu₂O içerisindekinden de daha küçüktür. Cu₂O, iki oksit tabaka arasındaki ara yüzeyde sürekli oksit oluşturma reaksiyonları yoluyla oluşan bakıroksitin ayrışmasıyla büyür. Cu₂O (77.83 Å³) ile CuO (81.16 Å³) katmanlarının (Å) molar hacimleri farklı olduğu için her ikisinde katyonlarının dışa difüzyonuyla büyür.

Lokal hacim konaklaması (o bölgeye yerleşmesi) zorluklarının sağlanması oksit-metal ara yüzeyi oksit-atmosfer arasındaki oksijen kısmi basıncı büyüklük farkının birçok düzeniyle oluşan kimyasal potansiyel gradyenti yardımıyla yönlendirilen normal Cu katyon difüzyon akışına ek olarak Cu atomlarının dışa difüzyonu için itici bir güç sağlayan Cu₂O/CuO ara yüzey bölgesi, stresin oluşumuna yol açar.

Bu özel durum için, CuO'ın Cu₂O'e dönüştürülmesiyle ilgili hacimsel küçülmeye bağlı olarak CuO ara yüz bölgesinde biriken basınç gerilmeleri oluşur. CuO üst katmanının, gerilimi serbest bırakacak bir yol sağladığı düşünülür. Bunu nedeni, CuO tabakasının Cu₂O tabakasından çok daha incelmış olması ve CuO katmanında bulunan çok sayıda ve ince boyutta tane sınırının bulunmasıdır. Araştırmalara göre CuO nanotel büyümesinin başlaması için CuO katmanının kalınlığı 1 µm veya daha az olması gerekir.

Bu durum CuO nanotel büyümesini hem kalınlık sınırını hem de CuO/Cu₂O arayüzünde tane sınırı difüzyonu yoluyla compressive stresin etkin bir şekilde rahatlamasını gerektiren itici güce bağlanır.

Nanotel büyümesinin gerçekleştiği oksidasyon sıcaklığı ~(300-550)°C ve CuO katmandaki küçük boyutlu tanelerin ara aralığı için, atomik akı öncelikle CuO tane sınırları boyunca gelir. Cu iyonları, compressive (CuO / Cu₂O arayüzünün yakınında) gerilme olmaksızın CuO katmanının dış yüzeyine doğru tanecik sınırı boyunca yayılır. Bu difüzyon, her GB boyunca hareket eden stres gradyanı (σ) tarafından indüklenen kimyasal potansiyelin gradyanı tarafından yönlendirilir. GB düzlemindeki kimyasal potansiyel stres (σ) ile ilişkilidir ki $\mu = \Delta\mu_o - \sigma\Omega$, burada, bir atomun stres barındırmayan bir sistemdeki kimyasal potansiyeli (μ) ve atomik hacmi de (Ω) dır. Fick yasasından, belirli bir GB boyunca difüzyon akımı, GB boyunca normal compressive bileşenin (σ_n) derecesine bağlıdır.

$$J_{GB} = \frac{D_{GB}}{kT} \frac{\Omega \delta \sigma_n}{\sigma_s} \quad (2.10)$$

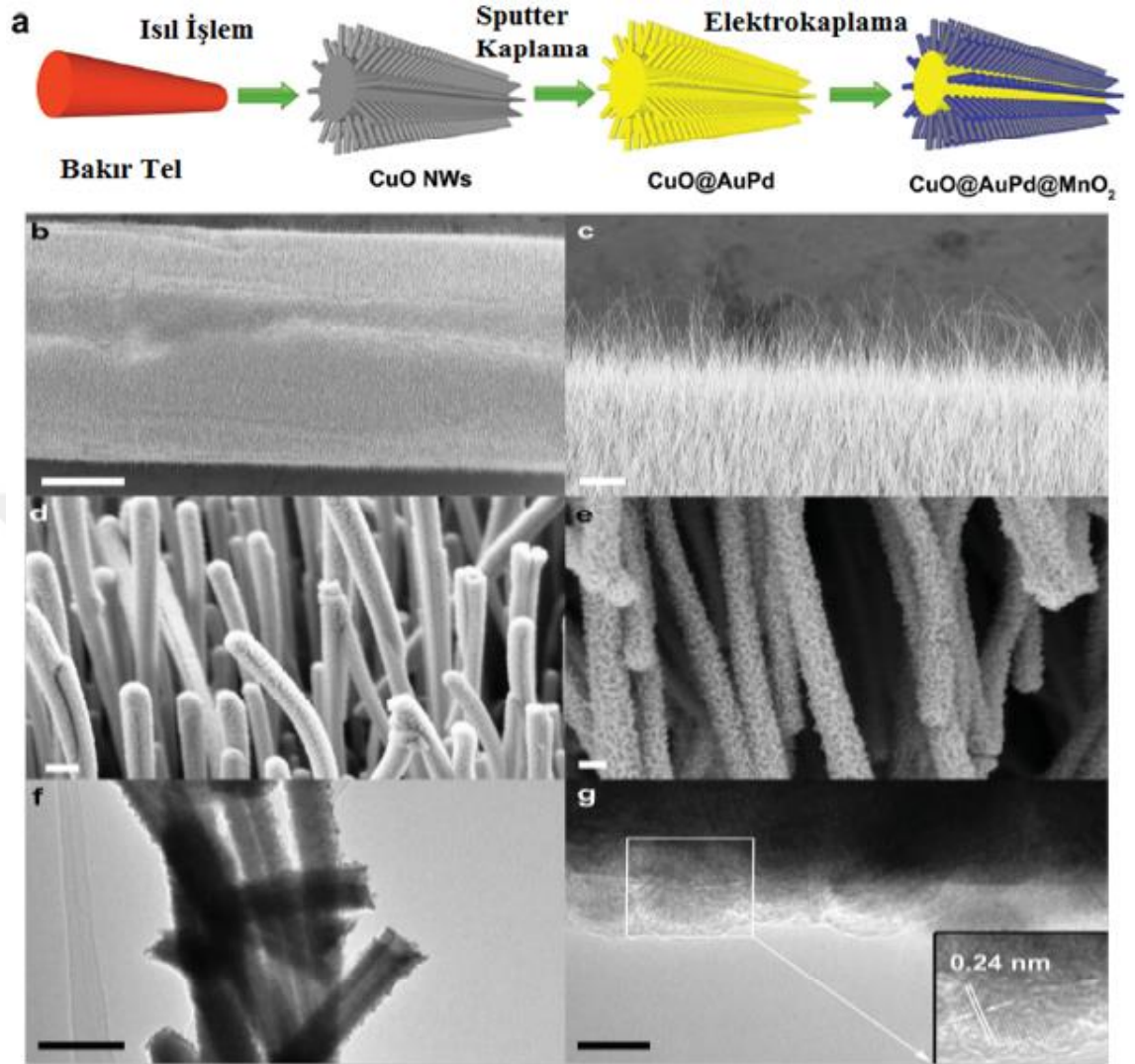
Burada (D_{GB}) yayılım katsayısıdır, (δ) GB genişliği, (k) Boltzmann katsayısı, (T) salt sıcaklık ve (s) yayılım yolları boyunca lokal uzaysal koordinatlarıdır. Mevcut oluşmuş CuO tanecikleri, CuO nanotel gelişimini başlatmak için yapı şablonu olarak görev yapar, yani CuO katyonları yüzey difüzyon aracılığıyla taneciklerin yüzeyinde toplanan GBs boyunca yayılır. Yüzeysel difüzyon GB bağlantı bölgeleri ve nanotel kökleri arasında Cu iyonlarının konsantrasyon gradiyenti aracılığıyla gerçekleşir ve nanotel uçları Cu iyonlarının olduğu yerde buharlaşan oksijenle tepkimeye girmesiyle nanotel gelişimlerinin içinde birleşir. Bu şekilde birleşme sürecinde CuO tanecikleri üzerine çıkan Cu atomları kinetik olarak GB birleşim bölgelerinde şekillenen yeni CuO çekirdeklerinden daha uygundur çünkü sadece çekirdeklenme bariyerlerini aşmaz aynı zamanda GB boyunca Cu iyonlarının yayılım yolunu engeller. CuO tabakalarında sıkıştırma gerilimi olduğu sürece Cu₂O/Cu ara yüzünde katı hal dönüşümü devam ettirilir, bu Cu atomlarının dışa yayılım akısını devam ettirir ve CuO nanotel gelişimi

için Cu katyonlarının devamlı kaynağı olarak davranır. Bahsedilen gelişim süreci buhardan direk olarak gelen oksijen ve Cu iyonlarının birleşmesi için çökerek nanotel uçlarında atomik basamakların varlığını gerektirir. Nanotel ucundaki atomların büyük bölümünde uç kısımlardaki atomların parçalarında kıvrımların (bükülmelerin) ya da eğer ikili kristal sınırı nanotel ve nanotel ucu boyunca devam ederse ikili sınırına yakın ara kademedir. Uç kısımların civarındaki atomik basamaklar bölgeleri, gelen Cu katyonlarının kolay birleşmesi için destek sağlar. Diğer taraftan, üniform çapıyla CuO nanotellerin uzunluğunun yan kısımları düz bir yüzeye sahiptir. NW gelişimi basamak ve kıvrımların çok olduğu yüzeylerin köşelerinden başlar ve sonra taneciklerin çok boyutlu yüzeyleri arasında yayılır. Bu nedenle her bir yüzeyde kristallerin gelişimi doğal olarak eş ya da çok eşli yapıların oluşumu için taneciklerin en üst noktasından başlar eksen doğrultusunda nanotel boyunca içeri devam eder (Yuan *et al.* 2011).

2.4. CuO Nanotel Temelli Eksendeş Süper Kapasitör Kablo

Elektiriksel düzenek ile elektrik depolama aynı kablo içine yerleştirilebilirse bu enerji depolamada devrim olurdu. Eksendeş kablo (koaksiyel kablo) bu elektrik ve sinyal aktarımında en çok kullanılan basit kablo dizaynıdır. Bu terim (eksendeş) kullanılıyor çünkü iç ve dış kondüktörün ikisinde aynı geometrik eksenini paylaşıyor. Eksendeş dizayn da, iki farklı işlevsel aygıtı tek bir aygıtta birleştirerek hala bağımsız olarak esas işlevini gerçekleştirmesi mümkün olabiliyor.

Bu makalede; geniş alan, şablonsuz, yüksek en-boy oranı ve serbest CuO@AuPd@MnO₂ çekirdek kabuk nanotel dizaynı geliştirilmiş. Elektrokimyasal ölçümleri gösteriyor ki bu CuO@AuPd@MnO₂ nanotel, yüksek özellikte elektrikte kapasitesi, mükemmel tersine çevrilebilen redoks reaksiyonları, hızlı şarj-deşarj kabiliyeti gibi göze çarpan özellikler ortaya koyuyor. Dahası, elektrik iletkenliği ve bakır modifikasyonu ile enerji depolayabilen yeni eksendeş süper kapasitör kablo (CSC) elektrik iletimi için kullanılabileceği ispat edilmiştir.



Şekil 2.20. (a) $\text{MnO}_2 @ \text{CuO} @ \text{AuPd}$ imalat sürecinin şematik gösterimi (b) Kuş bakışı olarak SEM resmi bakır telin tamamen CuO nanotel ile kaplı olduğunu gösteriyor. Ölçek çubuğu, 100μ (c) SEM resmi ile CuO nanotelin dikey yerleştirilmiş şekilde yakın çekim görüntüsü. Ölçek çubuğu, 100μ . (d) AuPd nanopartiküllerinin SEM görüntüsünde uyumlu bir şekilde her bir nanotel üzerine püskürtümlü kaplaması. Ölçek çubuğu 300 nm (e) MnO_2 nin SEM görüntüsünde nanotelin üzerine homojen bir biçimde elektron bırakımı. Ölçek çubuğu, 200 nm . (f) $\text{CuO} @ \text{AuPd} @ \text{MnO}_2$ nanotelin düşük büyütme TEM görüntüsü. Ölçek çubuğu, 200 nm (g) $\text{MnO}_2 @ \text{AuPd} @ \text{CuO}$ HRTEM görüntüsü. Ölçek çubuğu, 5 nm (Zhang *et al.* 2014)

Başarı ile tamamlamak için superkapasitörün performansı için geniş yüzey alanı gerekli olduğundan bakır telin dış yüzeyinde VLS metodu ile nanotel geliştirmişler. Eksendeş dizaynının kullanılmasındaki cazip avantajı elektrik, iç iletken sayesinde metal tele iletilir ve nano yapıları eşmerkezli tabakanın bu metal tele oksit katmanı ile eklenip elektrik

enerjisinin ikisi arasına depolanması sağlanabilir. Ağırlık ve alanı korumak adına havacılığı içeren bir çok uygulamada önemli bir noktadır. Bu yüzden, tek bir üniteye yerleştirilen elektrik kablosu ve enerji depolama aygıtı aynı anda hem elektriği iletmek hem de enerji depolamak için çok ümit verici bir öneridir. İlâveten, nanotel ile inşa edilen bu CSC mükemmel eğrilebilirlik ve bükülebilirlik, üstün uzun vadeli tur döngüsü, yüksek güç ve enerji akım şiddeti sergilemektedir. CSC tüm hibrid ve elektrikli araçlar, ağır makineler, elektrikli trenler, uçak ve askeri olmak üzere birçok uygulama alanı için cazip olacaktır (Zhang *et al.* 2014).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

Nanotelleri imal etmek için kullanılan diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, bu çalışmadaki stresle desteklenen yöntem oldukça basit ve etkili bir yöntem olarak bakır oksit nanotellerde herhangi bir katalizator, katkı maddesi, kompleks prosedür veya tampon tabaka olmadan sadece metalik Cu altlık kullanılmaktadır. Bu yöntem, herhangi bir kimyasal reaksiyon olmaksızın düşük maliyetlidir. Basit prosedür ve yüksek verim performansından faydalanır.

3.1. Bu Çalışmada Ulaşılmak İstenen Hedefler

Nanoteknoloji, modern bilim ve mühendislik araştırmalarında heyecan verici sınırlardan birini temsil eder. Arzulanan nanotelleri iyi kontrol edilen bir şekilde yapmak, nanoteknoloji araştırmalarında günümüz araştırmacılarının ve mühendislerinin karşılaştığı en zorlu zorluklardan birini temsil etmektedir. İmalat işleminde nanoaygıtların yapısı, morfolojisi, çap ve en-boy oranı da dahil olmak üzere CuO nanotellerinin fiziksel özelliklerini iyi bir şekilde kontrol etme kabiliyeti önemli bir mücadele olmaya devam etmektedir. Bu tezdeki çalışmanın temel amacı, düzgün bakır oksit nanotellerin imalatıdır.

Bu nedenle, bu tezin araştırma hedefleri şöyledir:

Hedef 1: Düzgün ve kaliteli nanotellerin imalatı. VLS yöntemi, bakır oksit nanotellerini imal etmek için kullanılacaktır. Çeşitli parametrelerin nanotelin büyümesini nasıl etkilediği konusu araştırılacaktır. Nanotellerin ve geometrinin en-boy oranı, çapı ve bileşimi araştırılacaktır. En sonunda, optimum büyüme koşulu bulunacaktır.

Hedef 2: Nanotelin çapının kontrolü. Gelecekteki uygulamalar için nanotel çapını kontrol etmek için basit ve erişilebilir bir yol bulmak önemlidir.

Hedef 3: Büyüme mekanizmasının analizi. Nanotelin büyümesinin arkasındaki mekanizmanın anlaşılmasıyla nihai hedef, elde edilen nanotellerin özelliklerini hassas

bir şekilde kontrol edebilmek için nanometrik materyallerin atomik hassas morfolojisi, yapısı, kompozisyonu ve boyutuyla kontrol edilmesidir.

Hedef 4: İstenilen desenlerle önceden belirlenmiş pozisyonlarda nanotelin büyümesi. Bu araştırma nanoteknolojinin geleceği için, çoğaltarak seri üretim ve birçok endüstriyel ve ticari uygulama için ana kaynak sağlayabilir

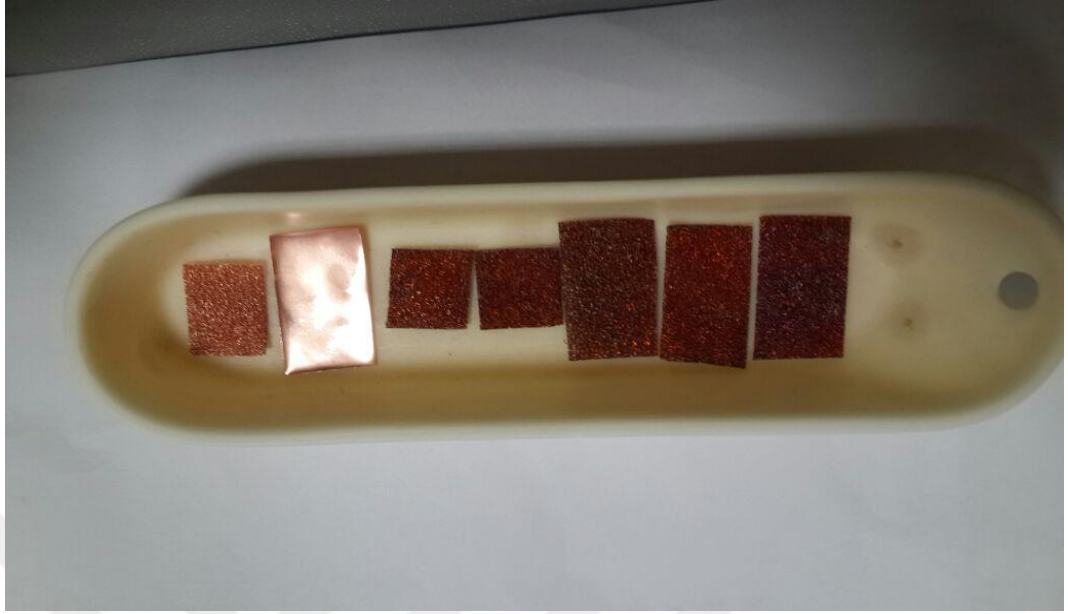
Hedef 5: Aynı eksenli süperkapasitör kablo (CSC) için CuO nanotellerine başvuru.

Eğer elektiriksel düzenek ile elektrik depolama aynı kablo içine nano boyutta yerleştirilebilirse bu enerji depolamada devrim olur. Yüksek verimli ve düşük maliyetli elektrik depolayıcı cihazlar üretmek için yepyeni bir yol keşfedebilir.

Nanoteknolojide aktif bir alan olan bakır oksit nanotellerinin üretimi ve uygulanması üzerine yapılan bir sistematik çalışma bu tez çalışmasında sunulmuştur. Özellikle bu araştırmanın temel amacı, elektriksel, optiksel ve manyetiksel özelliklere sahip en önemli fonksiyonel yarı iletken malzemelerden biri olan bakır oksit nanotel üretiminde, kontrol edilebilir nanotellerin çapından, büyüme mekanizmalarının anlaşılmasına, önceden belirlenmiş konumlarda nanotelin büyümesinden, uygulamalarının genişletilmesine kadar birçok parametreyi ele aldı.

3.2. Kaynak Materyal ve Deney Sistemi

Şekil de gösterildiği gibi bu çalışmada %99.99 saflıkta 1 mm kalınlıkta bakır foil, 0,15mm foam ve 0,1 mm çapında tel kullanılmıştır. Açık hava da, Protherm marka PC442T modeli 3 bölgeli fırın iki ucu falanşlarla kapatılarak kullanılmıştır. Fırın maksimum 1200°C'ye çıkabilmektedir. Fırın içi sıcaklığı, sıcaklık kontrol ünitesi ile sabitleştirilmiştir. Fırın içindeki kirliliği gidermek için fırın önce 900°C'de 2 saat bekletilmiştir. Kaynak materyallerin kuartz tüp içerisine yükleme işlemi ise erime sıcaklığı ~2070°C olan alümina bot aracılığıyla yapılmıştır.



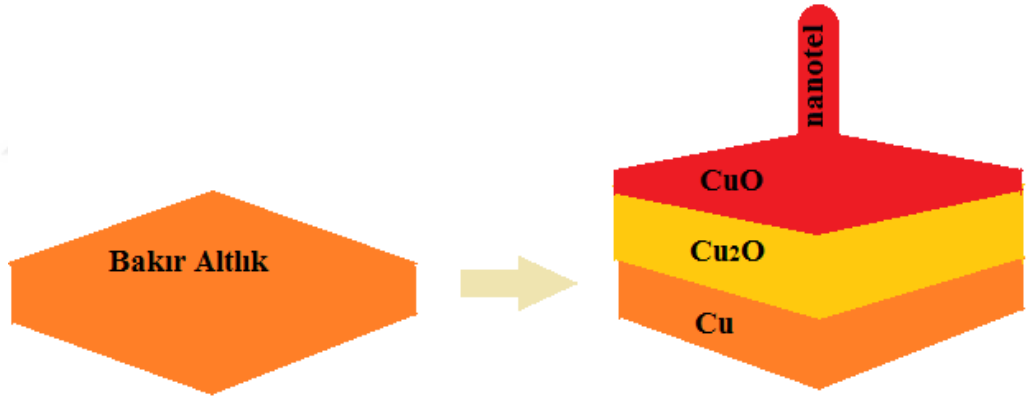
Şekil 3.1. Alümina bot içindeki bakır numuneler



Şekil 3.2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

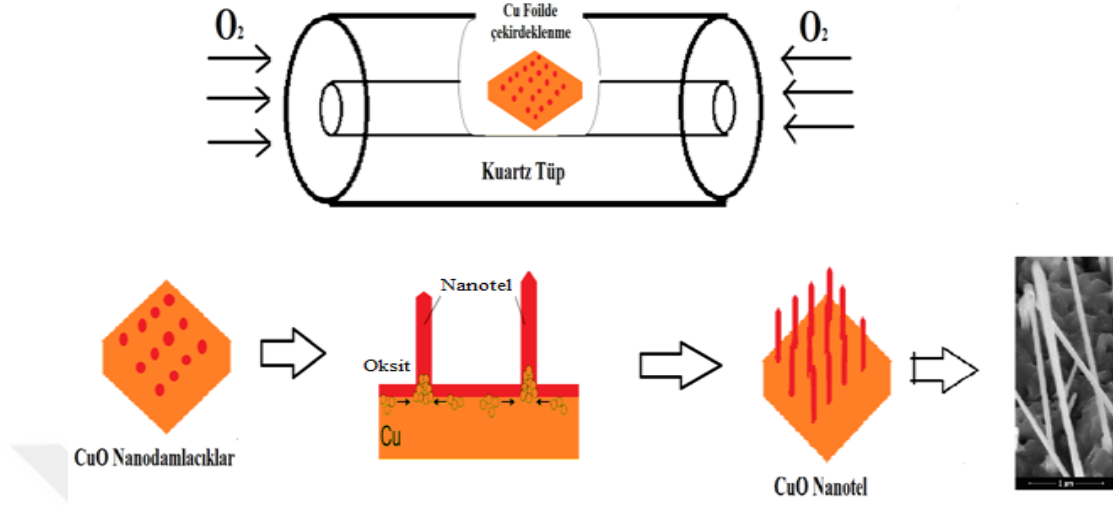
Fırın ölçüleri : 51cmx34cmx70cm. Fırın içindeki kuartz tüp boyu: 60cm. Sıcaklık sapması $\pm 2^{\circ}\text{C}$ Fırın ağırlığı: 28kg

Kimyasal temizliği yapılarak hazırlanmış numuneler, autoclave içinde hazır olan karışımın içine atılarak ETÜV'de 120°C'de 10 saat bekletildi. Bu hidrotermal yöntem numunelerde ki ilk çekirdeklenme olayını gözlemlememize neden oldu. Numuneler üzerinde Denklem (3.1)'deki reaksiyon autoclave içinde gerçekleşmiş oldu. 10 saat sonunda autoclavedan çıkan numuneleri saf suya daldırdık. Bir miktar saf suda beklettikten sonra ETÜV'de 80°C'de 2 saat daha kuruttuktan sonra numuneler fırın içine girmeye hazır hale gelmiş oldu.



Şekil 3.3. Altık üzerinde oluşan katmanların şematize edilmiş hali

Sıcaklık fırında istenen değere ulaştığı an alimüna bot içindeki numunelerle kuartz borunun içine borunun boyu ortalanarak sürülür. Önceden belirlenen süre kadar bot içeride bekletilir. Süre dolunca fırının soğuması beklenmeden bot aniden çıkarılır. Kuartz tüpün içerisinde gerçekleşen reaksiyon tepkimeleri Denklem (3.2)'de verilmiştir.



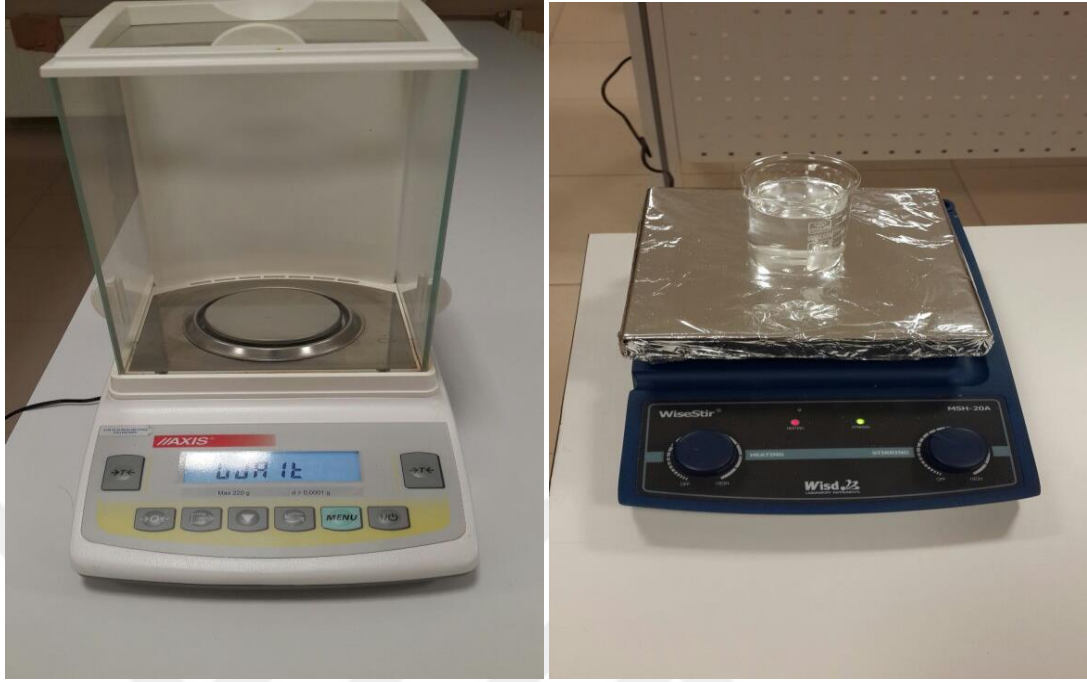
Şekil 3.4. Fırın içindeki numunede nanotel oluşum süreci

3.3. Autoclave İçini Hazırlama



Şekil 3.5. Autoclave görüntüsü

Bir beher içine Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)'dan kalibrasyonu yapılmış hassas terazi ile ölçerek 60.06 g/mol aldık. $n=m / Ma$ hesabından 10 mmol almış olduk. NH_4F (Amonyumflorür)'den 37.07 g/mol yani 10 mmol aldık.



Şekil 3.6. Hassas terazi ve magnetik karıştırıcı resmi

Elde edilen karışımı 50 ml saf su içerisinde magnetik karıştırıcıda 1 saat karıştırdık. Temizliği yapılmış numunelerle birlikte karışımı autoclave içerisine döktük.

3.4. Altlık Malzeme Temizleme İşlemi

Bir beher içine ilk önce 25ml saf su konuldu. Üstüne 25 ml HCl asit eklendi. Ardından da 50ml daha saf su eklenip numuneler de içerisine atılarak 15dk piroliz cihazında bırakıldı.



Şekil 3.7. Piroliz ve Etüv resmi

Sonra numuneler asitli sudan alınıp 15dk saf suda piroliz içine bırakıldı. Daha sonra saf sudan da alınan numuneler etanolin içine alınarak 15dk pirolize bırakıldı. Temizliği yapılmış halde etonelden alınan numuneler kurutulmak üzere 80°C ETÜV’de 3 saat bekletildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Nanotellerin karakteristikleri ve özellikleri; hidrotermal yöntemle, sistemdeki basınç ve sıcaklık farklılıklarına, sistem içerisinde tutulma süresine, altlığın foil, tel yada foam gibi boşluklu yapıya sahip olup olmamasına bağlı olmaktadır. Bu sebeplerden yola çıkarak sıcaklık gradyenti, deney süreleri, altlık cinsinin farklılıkları, hidrotermal yapılmış veya yapılmamış altlık gibi farklı parametreler dikkate alınmıştır. Bu koşulları dikkate alarak yaptığımız deneylerde farklı morfolojik yapıda nanoteller elde etmiş olduk.

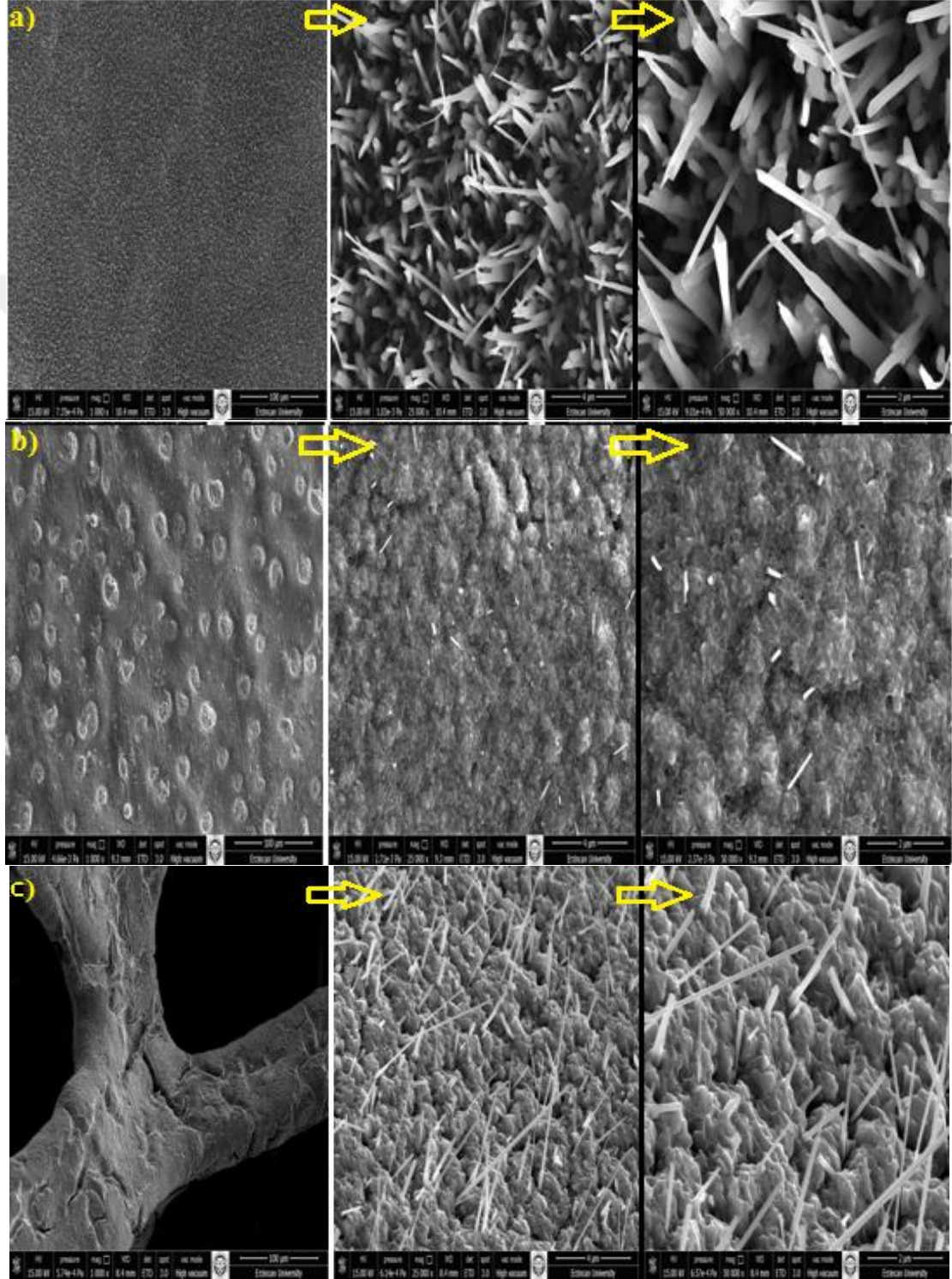
Her bir parametreyi dikkate alarak yaptığımız deneylerde analizler için XRD (X-Ray Diffraction, X- Işını Kırınımı) cihazı (PANalytical Empyrean, Cu-K_α, λ=1.54060 Å) , FESEM (Field Emission Scanning Tunelling Microscopy- Alan etkili taramalı elektron mikroskopu) cihazı (FEI Quanta 450 FEG) ve RAMAN (Alpha 300r) kullanılmıştır. Ayrıca tüm numunelerin elementel EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy-Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi) analizleri FESEM sisteminde yer alan EDAX, AMETEK Materials Analysis Division yazılımı ile alınmıştır.

Numunelerin XRD analiz sonuçlarında CuO kırınımları için JCPDS card No. 80-1917, Cu kırınımları için JCPDS card No. 85-1326, Cu₂O kırınımları için de JCPDS card No. 78-2076 kullanılmıştır. XRD kırınımları, genellikle 25°-80° (2θ) aralığında alınmıştır.

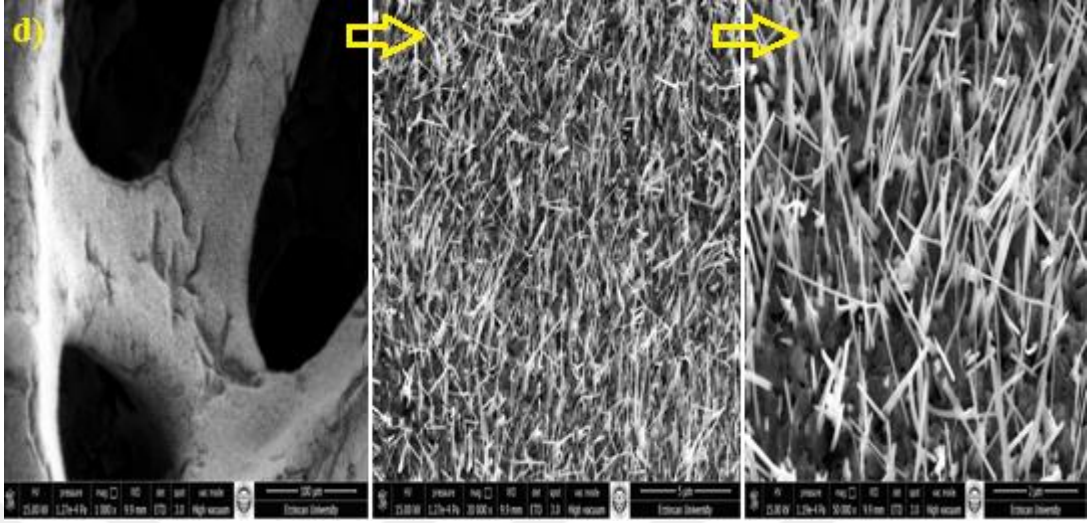
4.1. Hidrotermal Yöntemin Cu Altlık Üzerine Etkilerinin Yapısal Karakterizasyonu

Hidrotermal ön işleme başvurmadan yaptığımız deneylerimizde Şekil 4.1’de görüldüğü gibi istenilen çoklukta nanotel oluşumunun gerçekleşmemiş olmasından dolayı, hidrotermal etkinin niçin bu derece pozitif bir artı sağladığını anlayabilmek için hidrotermal yönteminden (ETÜV içinde Autoclave’da 120°C’de 10 saat bekletilen)

sonra tavlanan numunelerimiz ile hidrotermal uygulanmadan tavlanan numunelerimizin SEM görüntülerini alarak karşılaştırma yaptık.

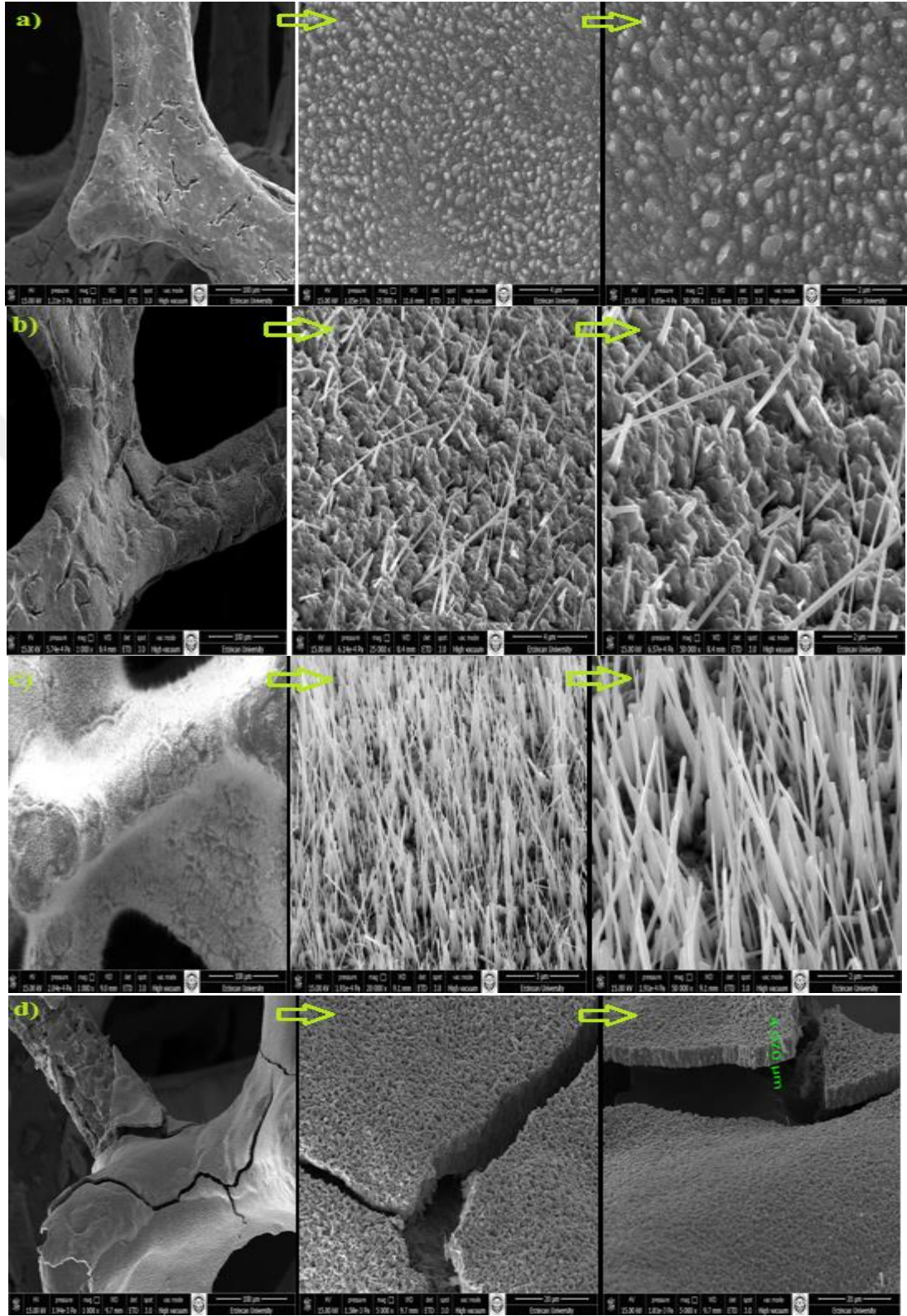


Şekil 4.1. (devam)



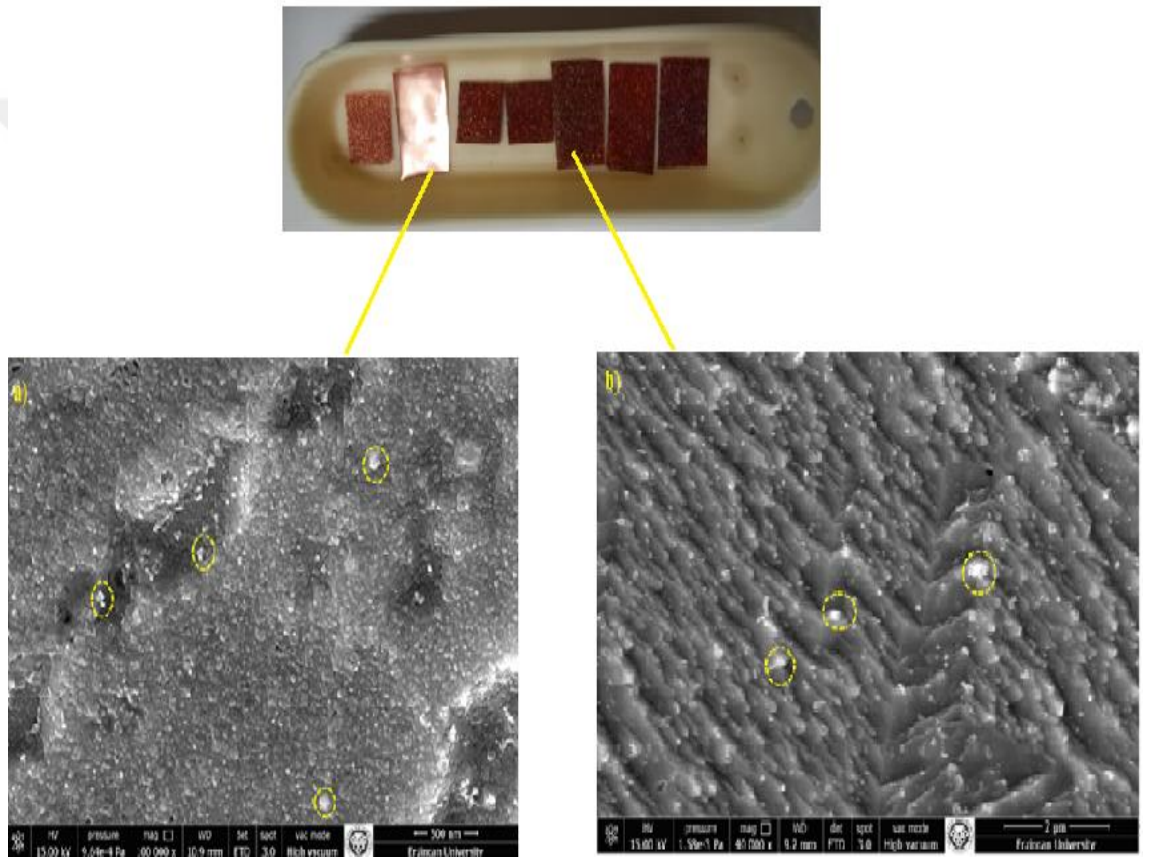
Şekil 4.1. a) Hidrotermal işleminden sonra 400°C’de 4 saat tavllanmış foil SEM görüntüleri b) Hidrotermalsiz 400°C’de 4saat tavllanmış foil SEM görüntüleri c) Hidrotermalsiz 400°C’de 4saat tavllanmış foam SEM görüntüleri d) Hidrotermal işleminden sonra 400°C’de 4 saat tavllanmış foam SEM

Aynı zamanda hidrotermal ön işlemini yapmadan farklı sıcaklıklarda tavlamamızda nasıl bir değişiklik olduğunu görmek için Şekil 4.2’de görüldüğü gibi 300°C - 400°C- 500°C- 600°C sıcaklık aralıklarında çalışarak SEM görüntüleri elde ettik. 300°C ve 600°C’de hiçbir nanotel ile karşılaşmazken 400°C ve 500°C’de istenilen ölçüde olmasada nanotellere rastlanmıştır.



Şekil 4.2. Hidrotermal yapılmadan 4 saat tavlanmış foam numunelerin SEM görüntüleri
a) 300°C b) 400°C c) 500°C d) 600°C

Hidrotermal ön işlemler yapılan numunelerde ilk çekirdeklenme olayı gözlenirken hidrotermali yapılmamış numuneler ancak fırın içinde çekirdeklenme sağlayabildiği için büyüme evresine geçişte az olmaktadır. Bu sebepten dolayı hidrotermal, nanotel büyümesinin gerçekleşebilmesi için çekirdeklenme evresini hazır hale getirmektedir. Tavlanmadan önce hidrotermali yapılmış numunelerin üzerindeki ilk çekirdeklenmeleri Şekil 4.3’de SEM görüntülerinde görebiliyoruz.

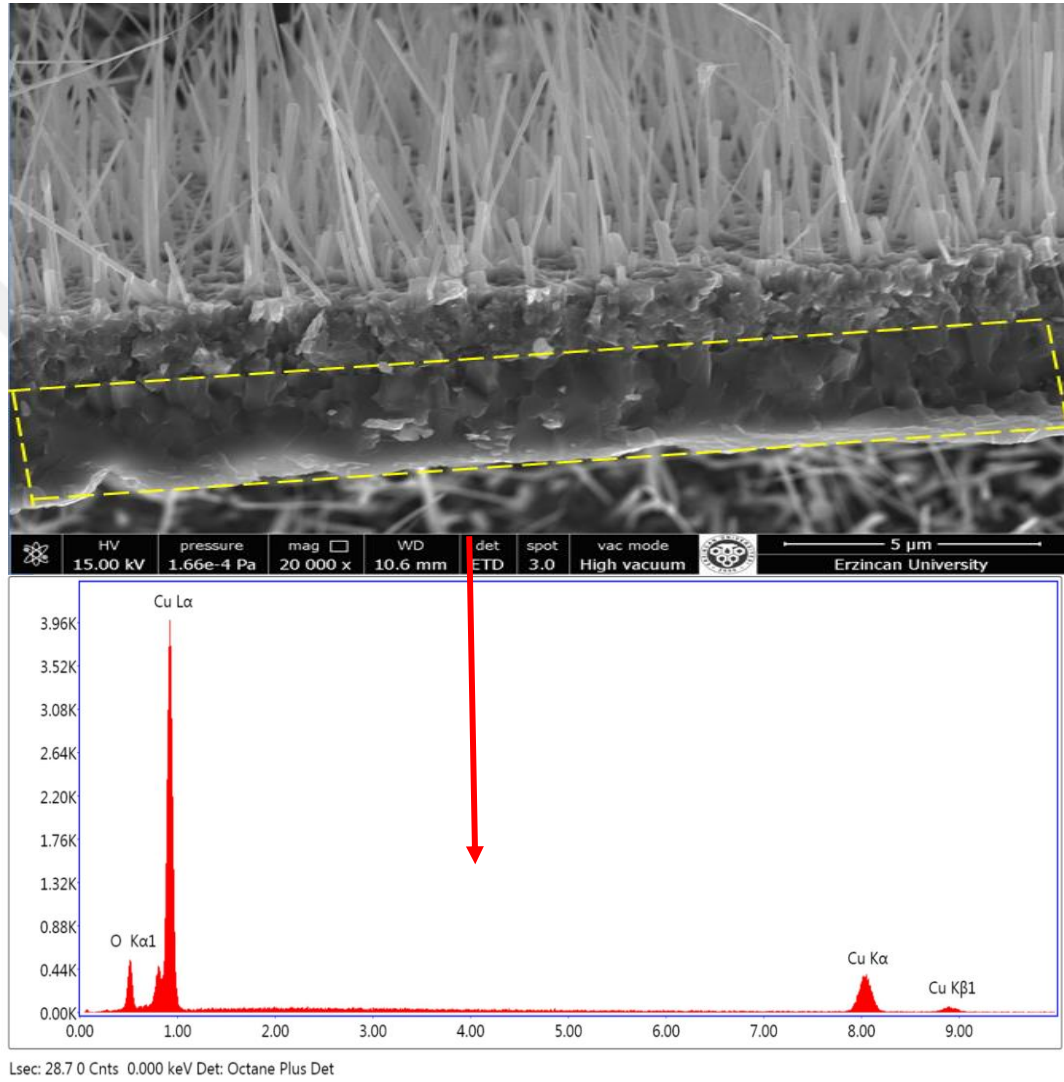


Şekil 4.3. a) Hidrotermal sonrası tavlansmadan önceki foil görüntüsü b) Hidrotermal sonrası tavlansmadan önceki foam görüntüsü

4.2. Hidrotermal Ön İşleminin Ardından Tavlansmış Cu Altlık Üzerinde Oluşan Katmanların Yapısal ve Karakteristik Analizi

Bu çekirdeklenmelerin gerçekleşmesi için yani ilk nanodamlacıkların oluşması için Cu altlığın önce oksitlenerek Denklem 3.1’deki gibi Cu_2O ’te dönüşmesi gerekir. Bu birinci

atmandan sonra Denklem 3.2'deki gibi Cu_2O de oksitlenmeye devam ederek ikinci katman olan CuO 'i oluşturur. Şekil 4.4'de 500°C 4saat hidrotermali yapılarak tavllanmış foilde kopan bir parçanın yan kesitinden katmanların EDX analizi yapılmıştır.

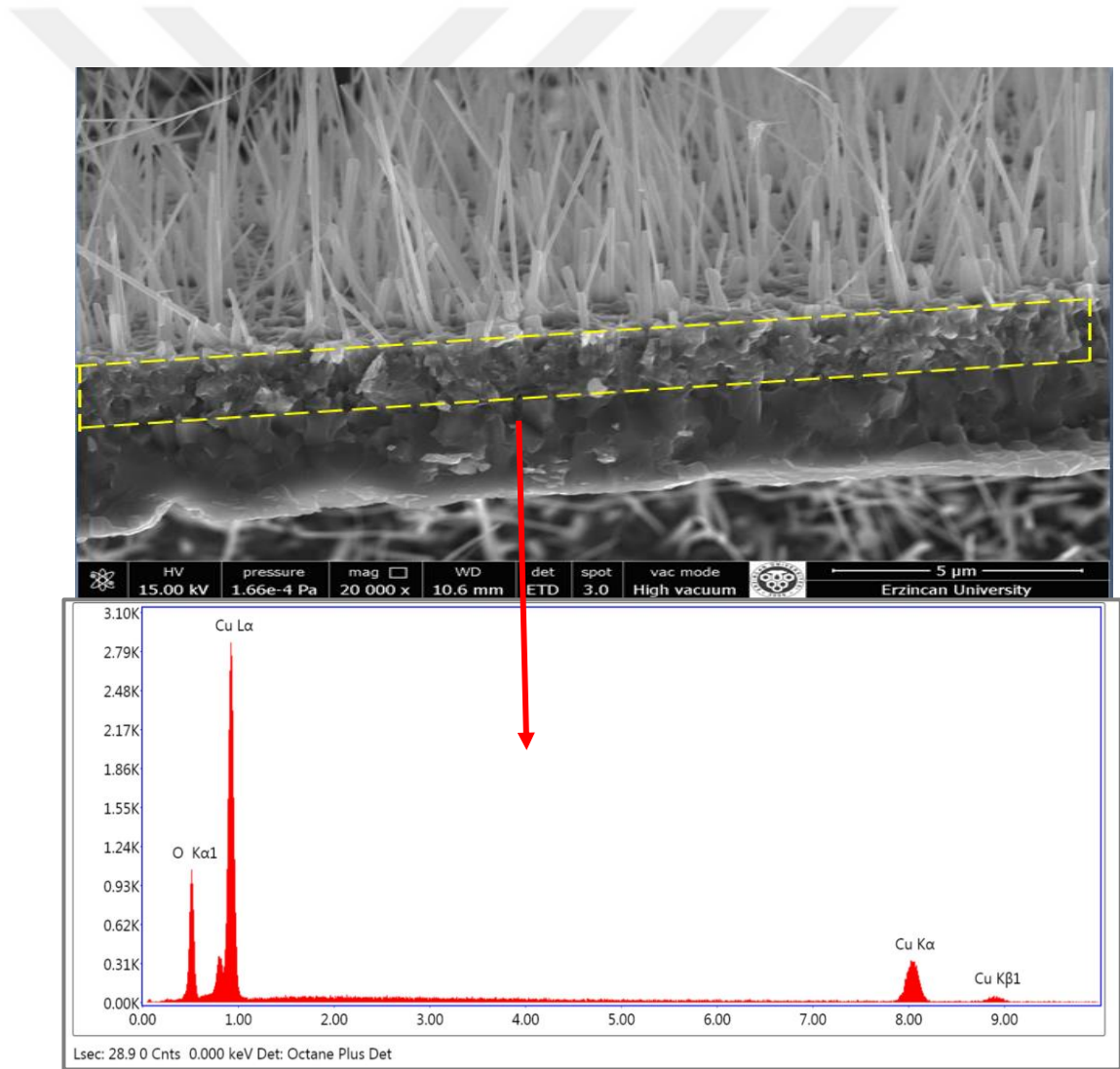


Şekil 4.4. Foilde kopan bir parçadan alınan SEM görüntüsünden alt katmanının EDX spektrumu

Çizelge 4.1. Şekil 4.4'deki elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
O K	9.67	29.83	112.72	8.56	0.06	1.3	0.86	0.47	1
CuK	90.33	70.17	202.27	4.95	0.90	0.96	1.01	1	1.04

Şekil 4.5 ve Çizelge 4.2'de bakır yüzdesinin azaldığını EDX analizi ile saptamış olduk. İkinci ara katmanın CuO olduğu açık bir şekilde görülmüş oldu.

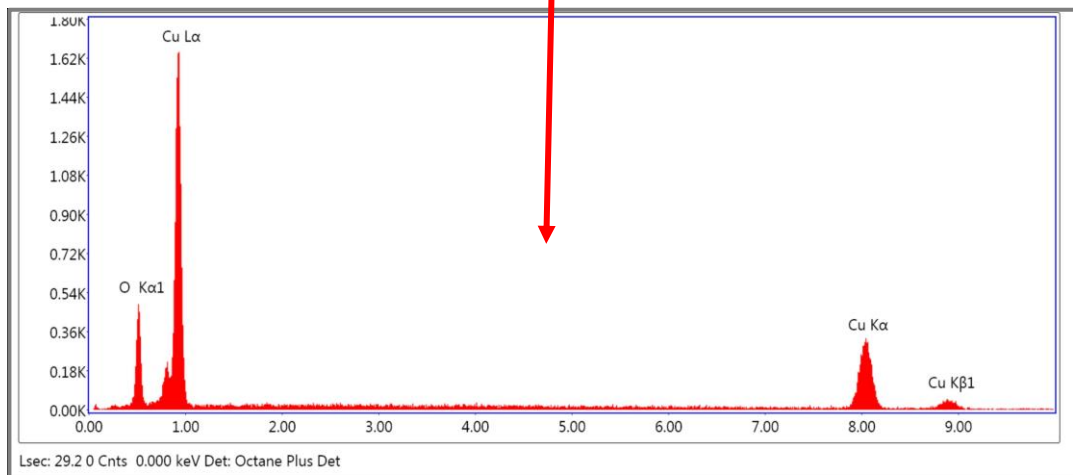
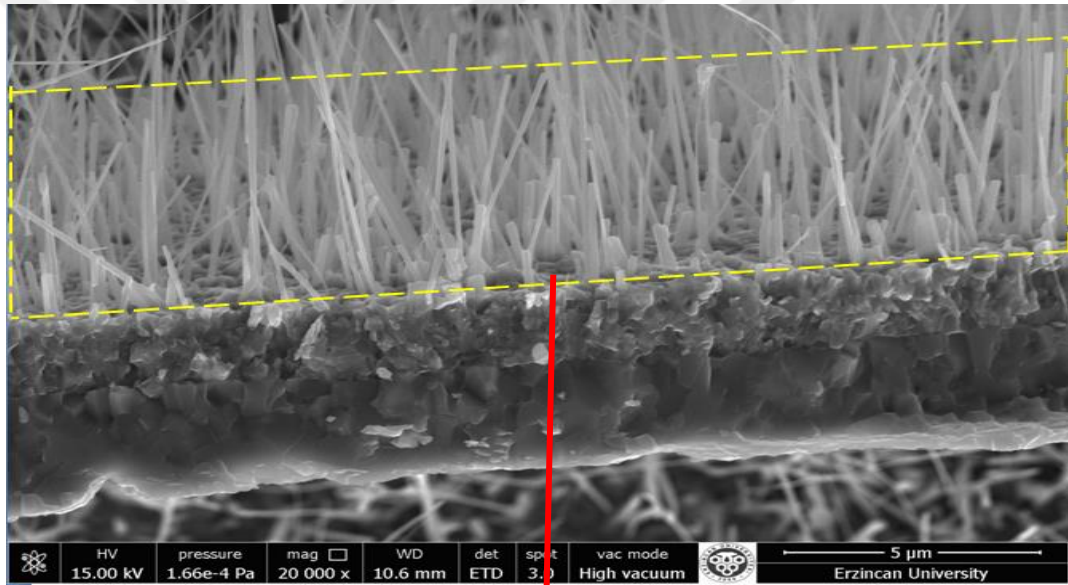


Şekil 4.5. Foilde kopan bir parçadan alınan SEM görüntüsünden ara katmanın EDX spektrumu

Çizelge 4.2. Şekil 4.5'deki Elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
O K	17.75	46.16	210.87	7.76	0.11	1.26	0.87	0.49	1
CuK	82.25	53.84	176.80	5.25	0.80	0.93	1.01	1	1.04

Bakırın yüzdesinin düşüşü ile oksijen yüzdesinde düştüğünü yani oksijenin kullanılarak nanotellerin oluştuğunu Şekil 4.6 ve Çizelge 4.3'de görebiliyoruz.

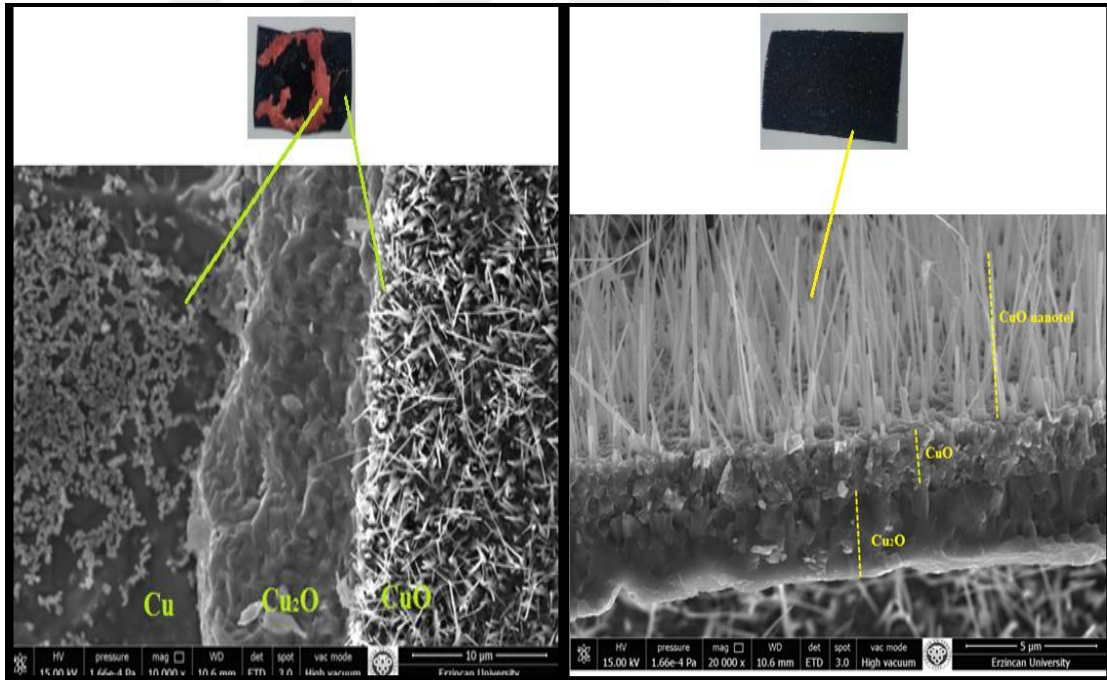


Şekil 4.6. Foilde kopan bir parçadan alınan SEM görüntüsünden nanotellerin EDX spektrumu

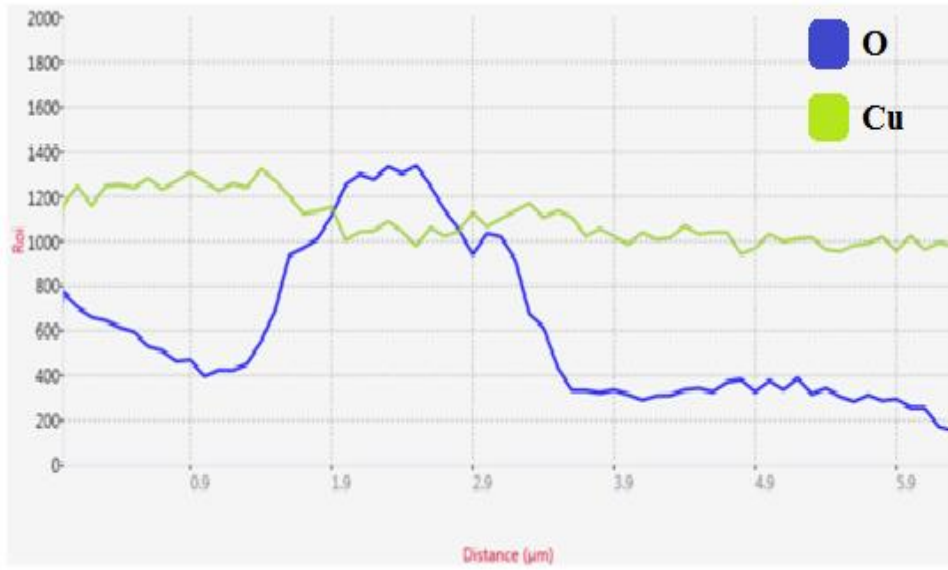
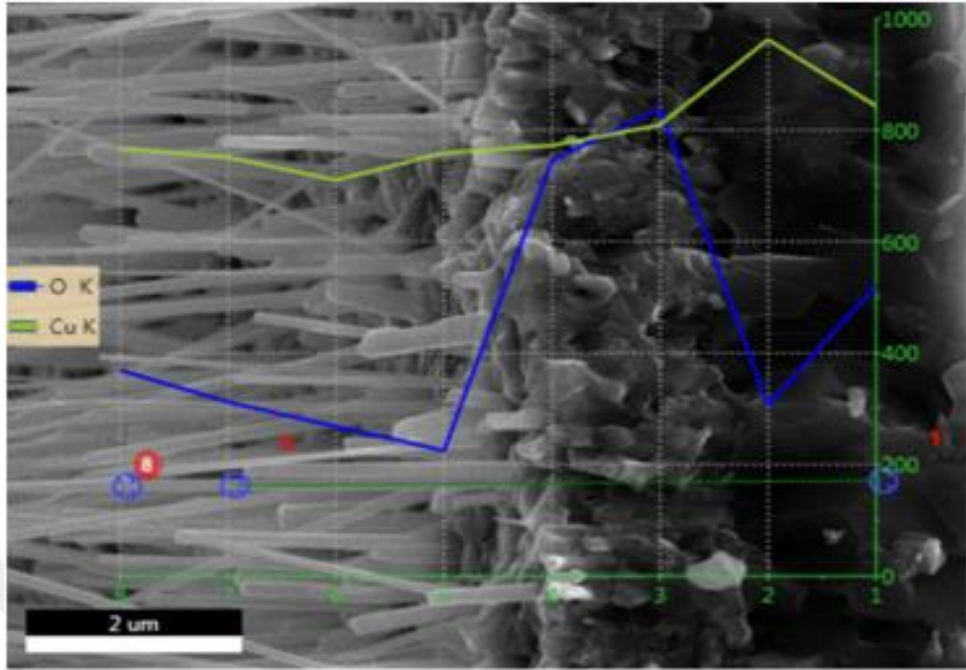
Çizelge 4.3. Şekil 4.6'daki elementlerin kütlece ve atomik konsantrasyonlarını ifade eden EDS analizi

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
O K	9.72	29.96	95.74	8.67	0.06	1.3	0.86	0.47	1
CuK	90.28	70.04	170.66	4.88	0.90	0.96	1.01	1	1.04

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi nanotel oluşumu gözlenmiş foil üzerindeki katmanlar arasında stresten kaynaklı soyulmalar meydana geliyor. Bu soyulmalar bizim için de avantaj teşkil ediyorlar. Ancak foam gözenekli bir yapıda olduğu için yüzeyi eğimli bir yapıya sahiptir. Bundan dolayı katmanlar oluşurken aralarındaki stres foile göre foamde daha az meydana geldiği için foamde herhangi bir soyulma meydana gelmemektedir. Ayrıca foamde foile göre daha düzenli sıralanan nanoteller oluşuyor.



Şekil 4.7. 500°C 4saat hidrotermali yapılarak tavllanmış foil ve foamdeki katmanların SEM görüntüsü

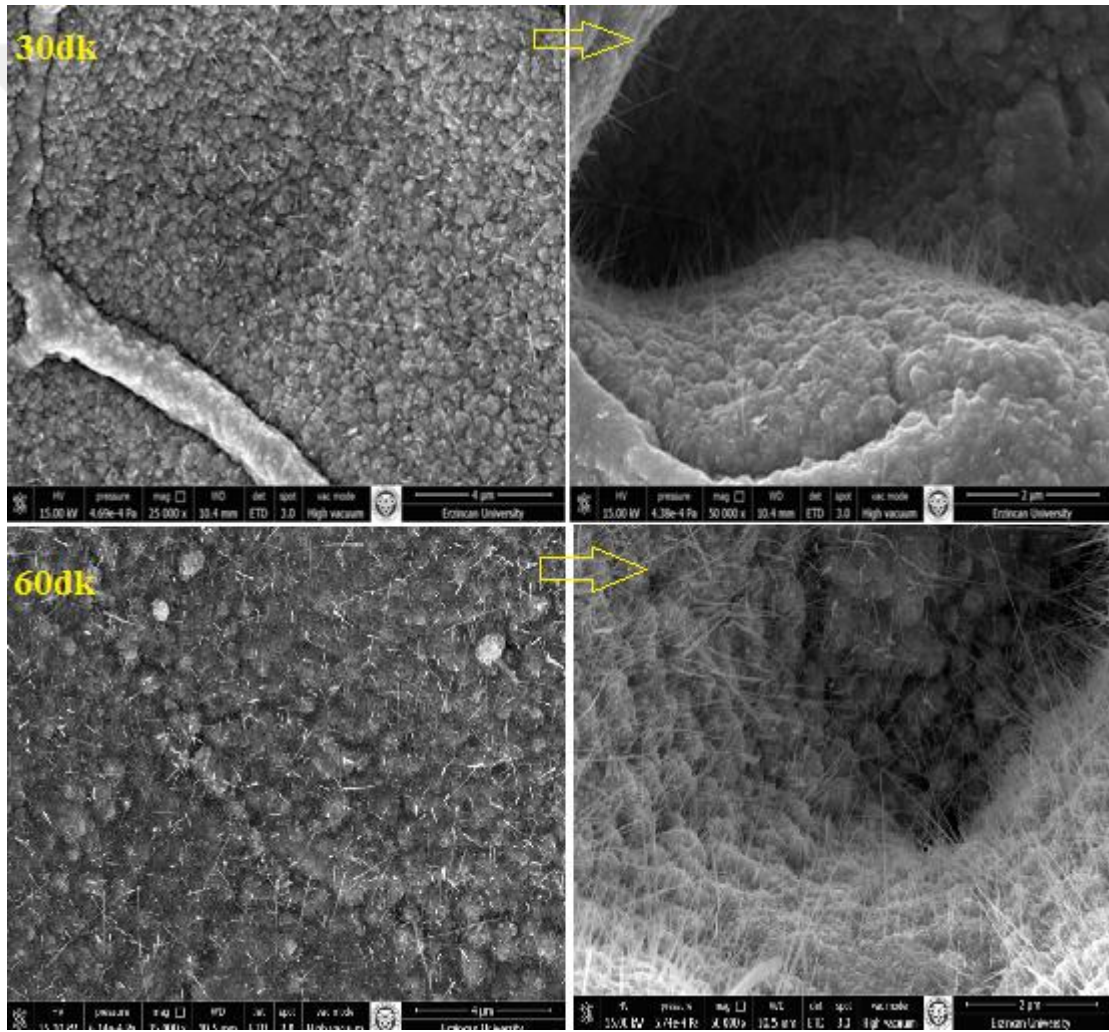


Şekil 4.8. 500°C 4saat hidrotermali yapılarak tavllanmış foamin katmanlarının atomik konsantrasyonlarını gösteren grafik

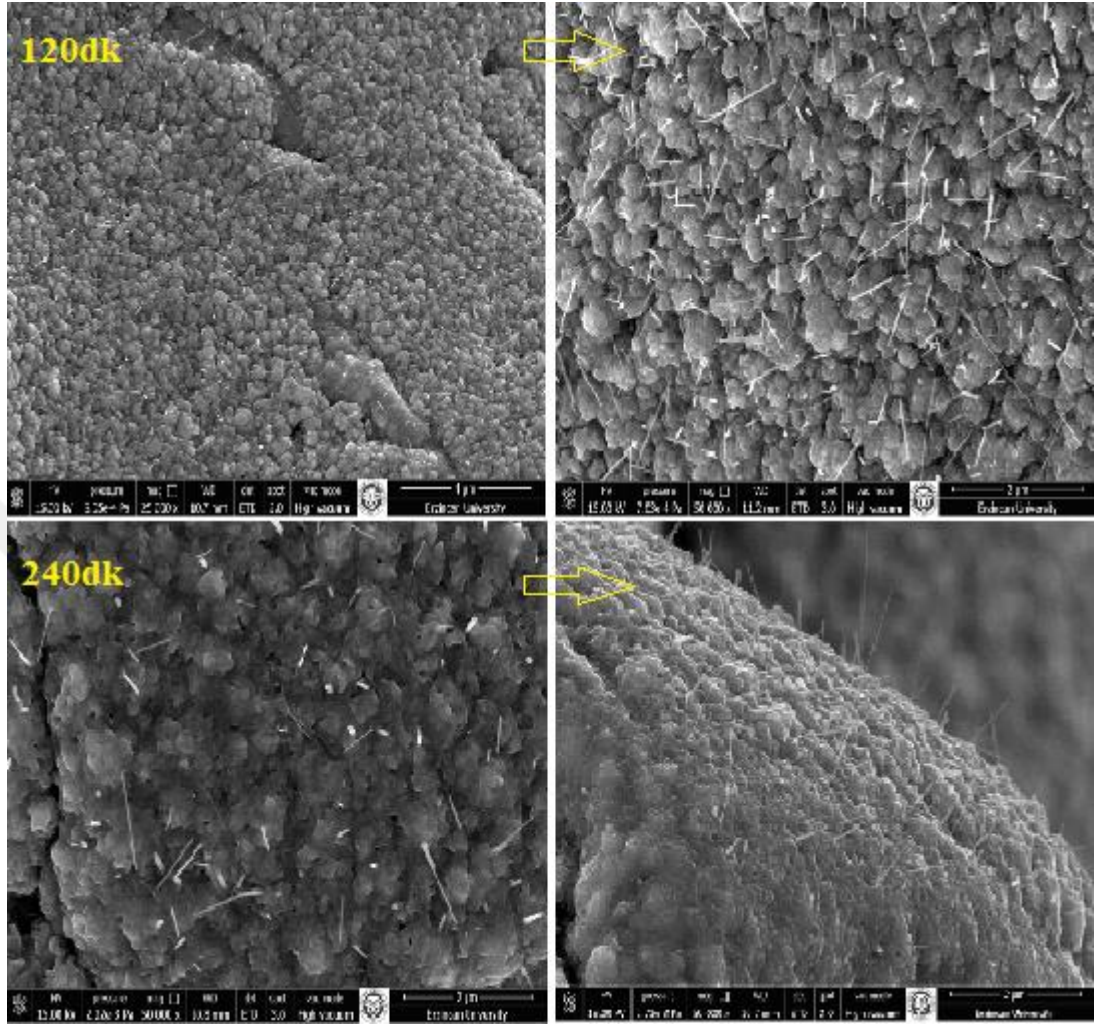
Altık üstünde oluşan katmalardaki nanoyapıların kompozisyonunun daha iyi belirlenmesi amacıyla alınan EDX analizi Şekil 4.8'de verilmiştir.

4.3. Sabit Sıcaklıklarda Farklı Sürelerde Yaptığımız Çalışmaların Yapısal Karakterizasyonu

Çalışmalarımızı 350-400-500-600°C sıcaklık değerlerinde yürütürken, her bir sıcaklıkta numunlerimizi tavlama için ise 30-60-120-240dk zaman dilimlerini kullandık. Böylelikle nanotel oluşumunda sürenin ve sıcaklığın etkilerini tespit etmiş olduk. İlk olarak 350°C sıcaklığı sabit tutup Şekil 4.9'daki gibi sürenin etkilerini gözlemledik.

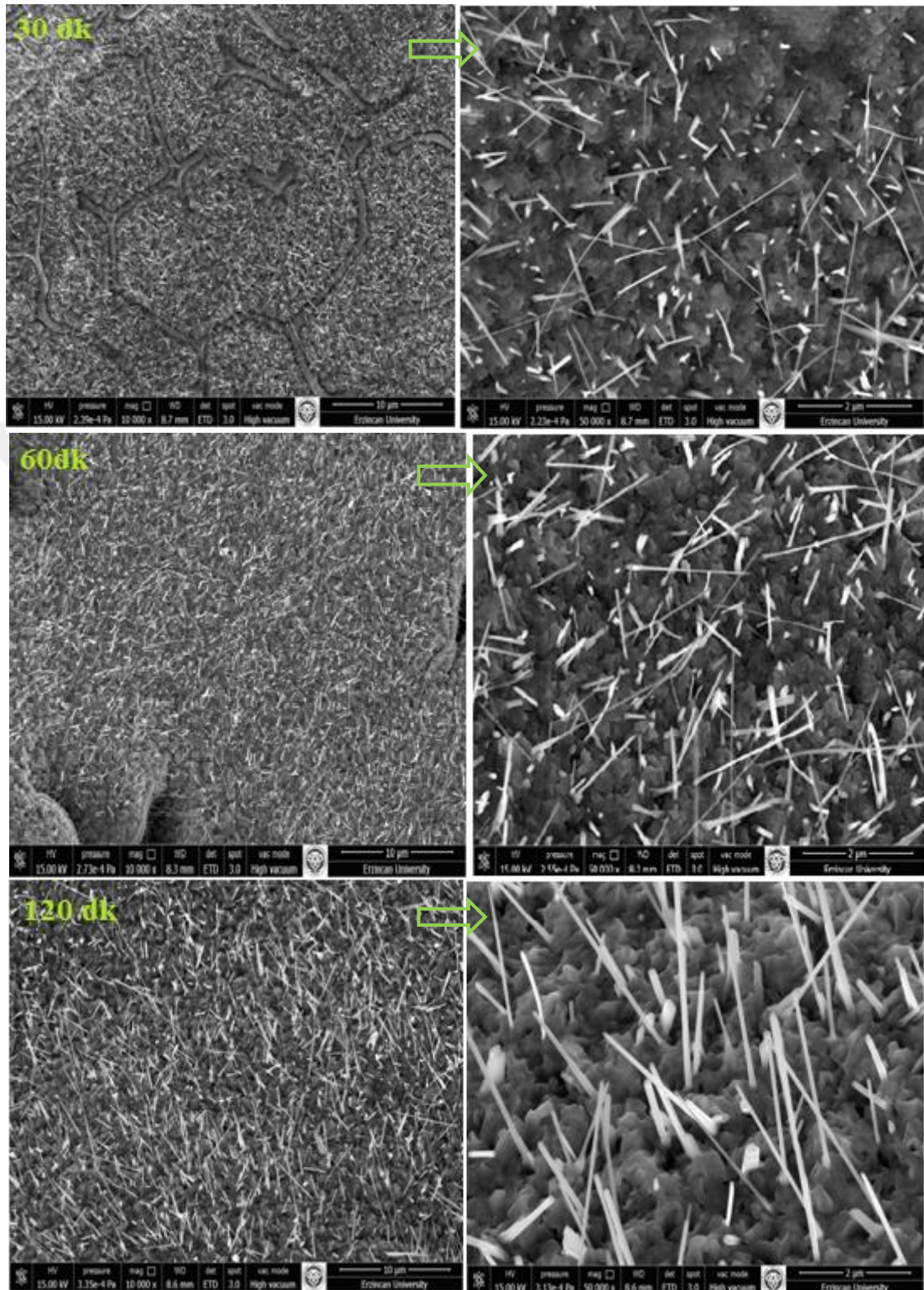


Şekil 4.9. (devam)

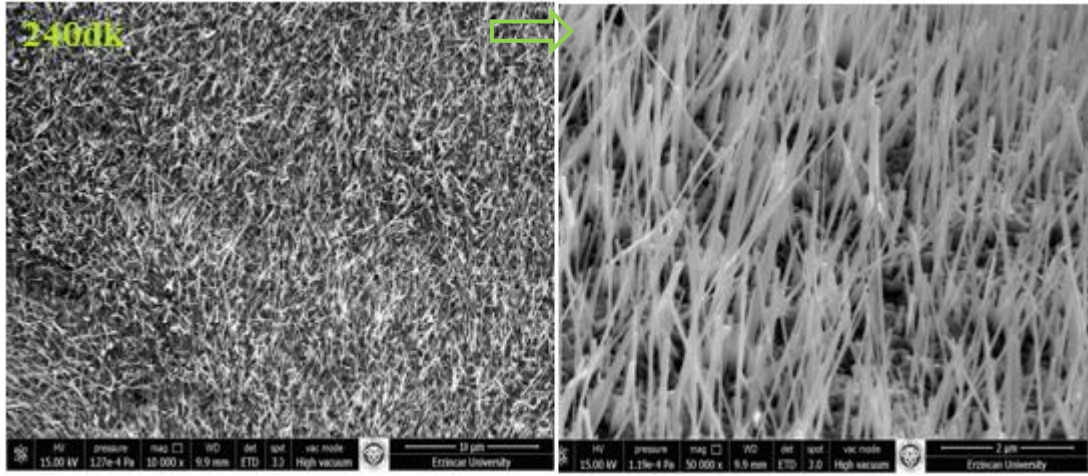


Şekil 4.9. 350°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde oluşan nanoteller

SEM görüntülerini içeren Şekil 4.9’da süre arttıkça nanotel boylarının arttığı ancak 30 dakikadan 1 saate geçerken sadece sayı artışı gözlemlenirken süre artmaya devam ettikçe sayının pek değişmediği açıktır. Nanotellerin çapları ise oldukça küçüktür. Bu çaplarının küçüklüğü ise oluşan damlacık çaplarında küçük olduğu gösterir.

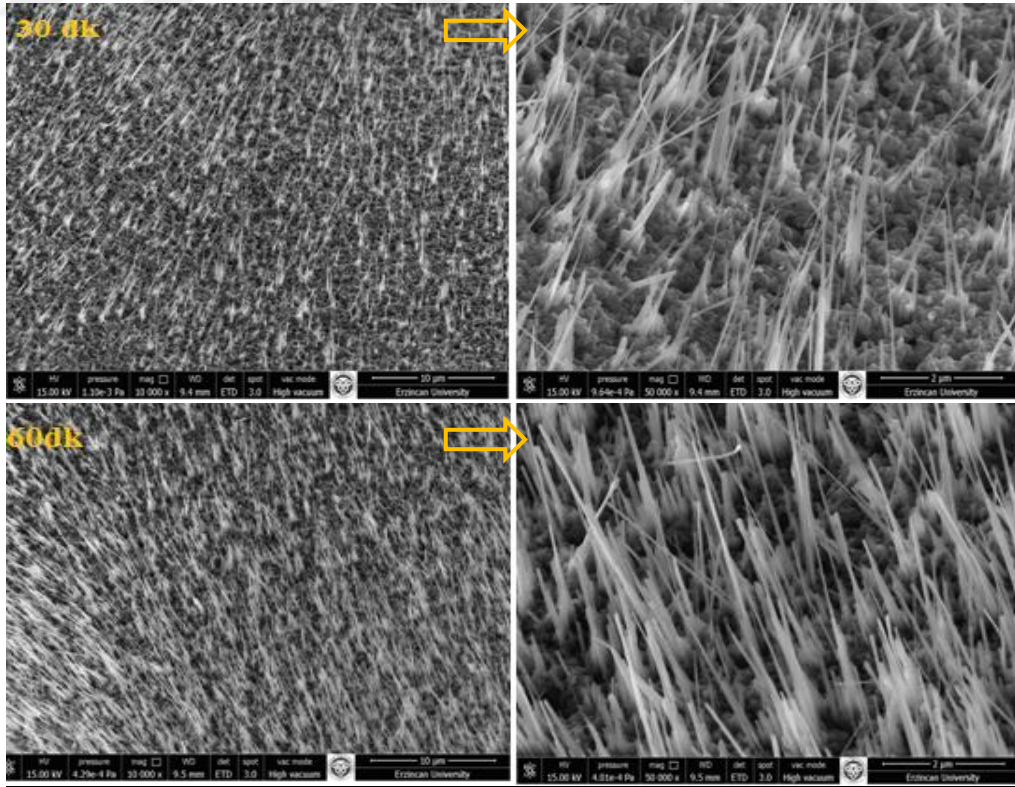


Şekil 4.9. (devam)

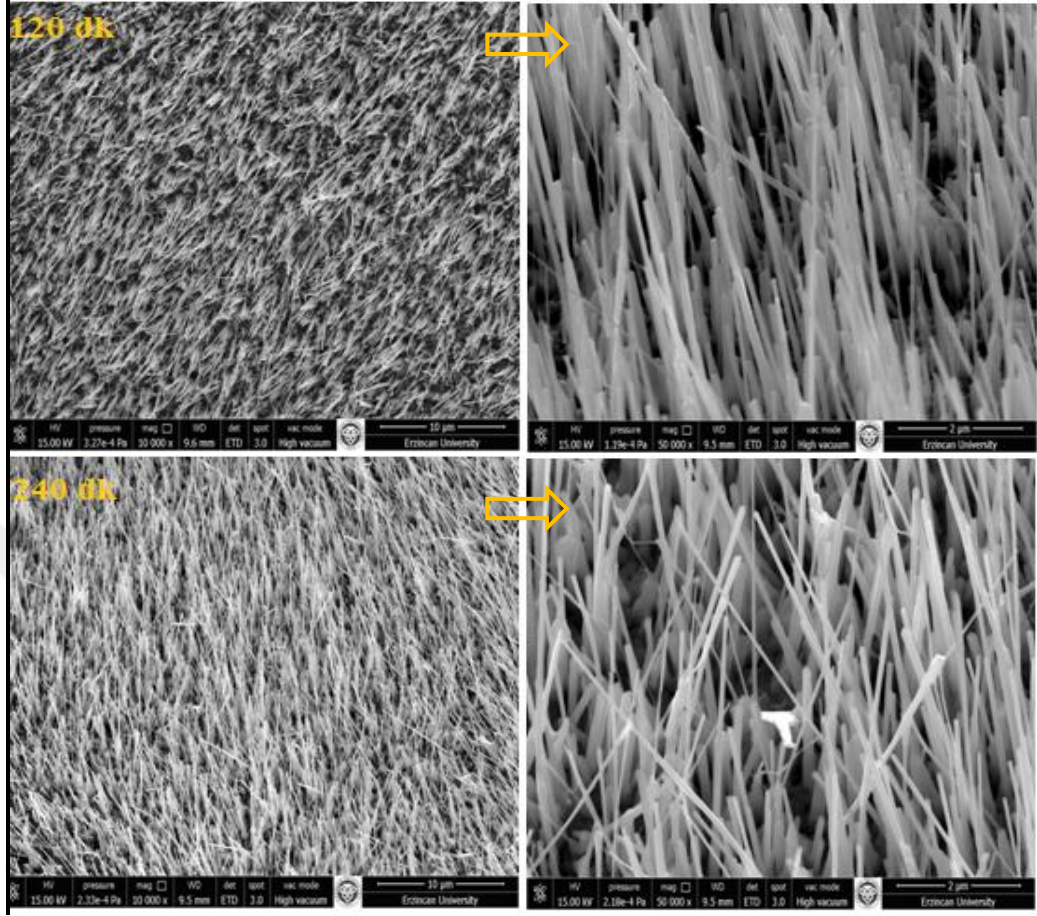


Şekil 4.10. 400°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde oluşan nanoteller

400°C'deki tavlamada elde edilen Şekil 4.10'daki SEM görüntülerinde sürenin etkisine bakıldığında nanotellerin çaplarının artarak daha sıkı bir şekilde altlığa dik ve birbirine paralel nanoteller oluştuğu açıktır.

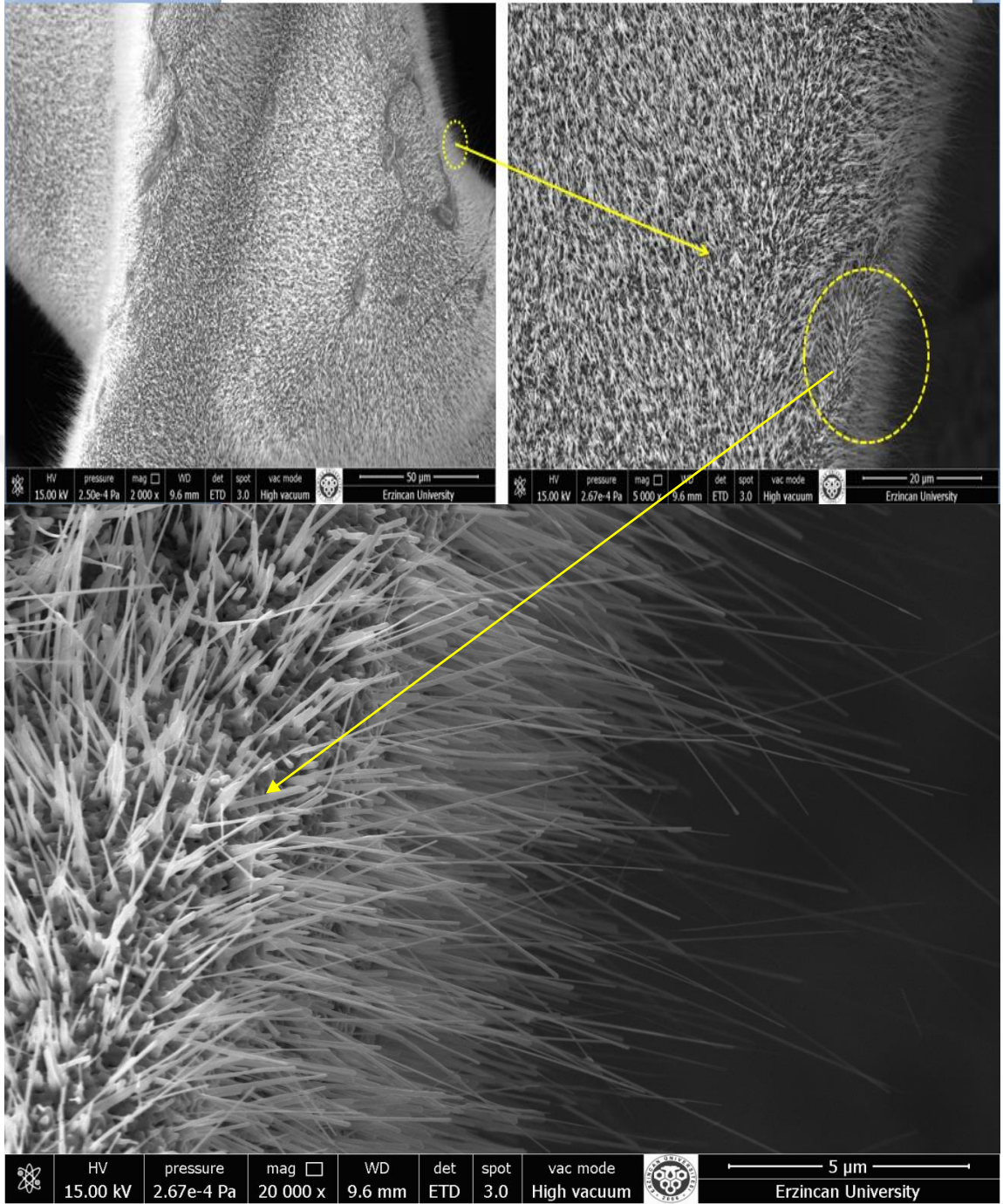


Şekil 4.11. (devam)



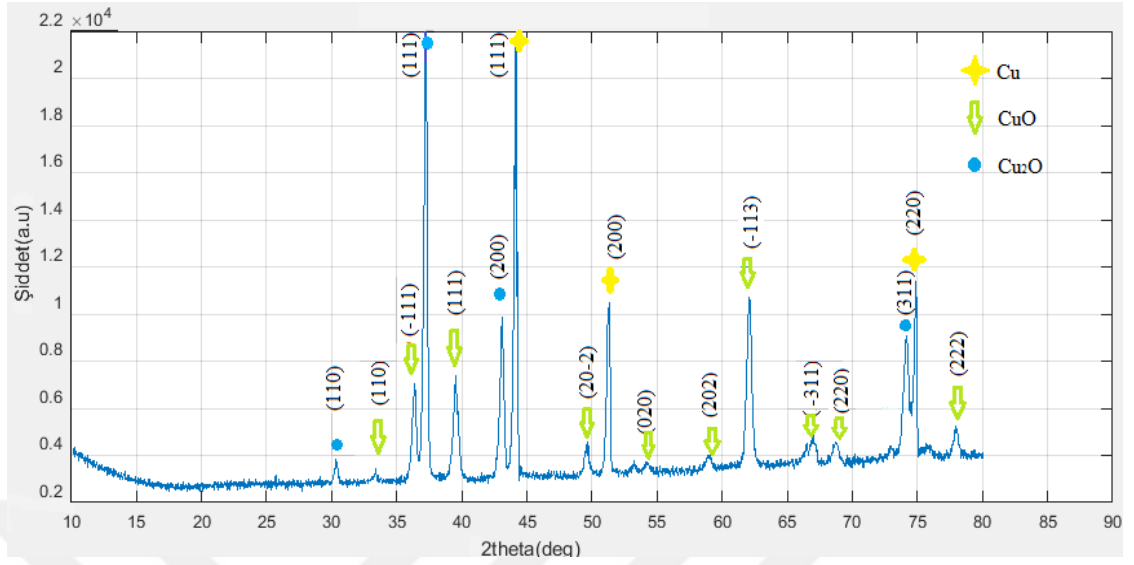
Şekil 4.11. 500°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde oluşan nanoteller

500°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde oluşan nanoteller incelendiğinde süre artışıyla nanotel çapının ve büyüme yoğunluğunun arttığını Şekil 4.11’de görebiliyoruz. Bu çalışmada en iyi büyütülen nanotellerin 500°C sıcaklıkta 4 saatte olduğu belirgin şekilde görülmektedir. 350°C’den 500°C’ye gelindiğinde sıcaklık artışı ile grain sayısı ve alanı artıyor. Böylelikle damlacık sayısı ve çapı artarak daha yoğun ve geniş çaplı nanoteller oluşuyor.

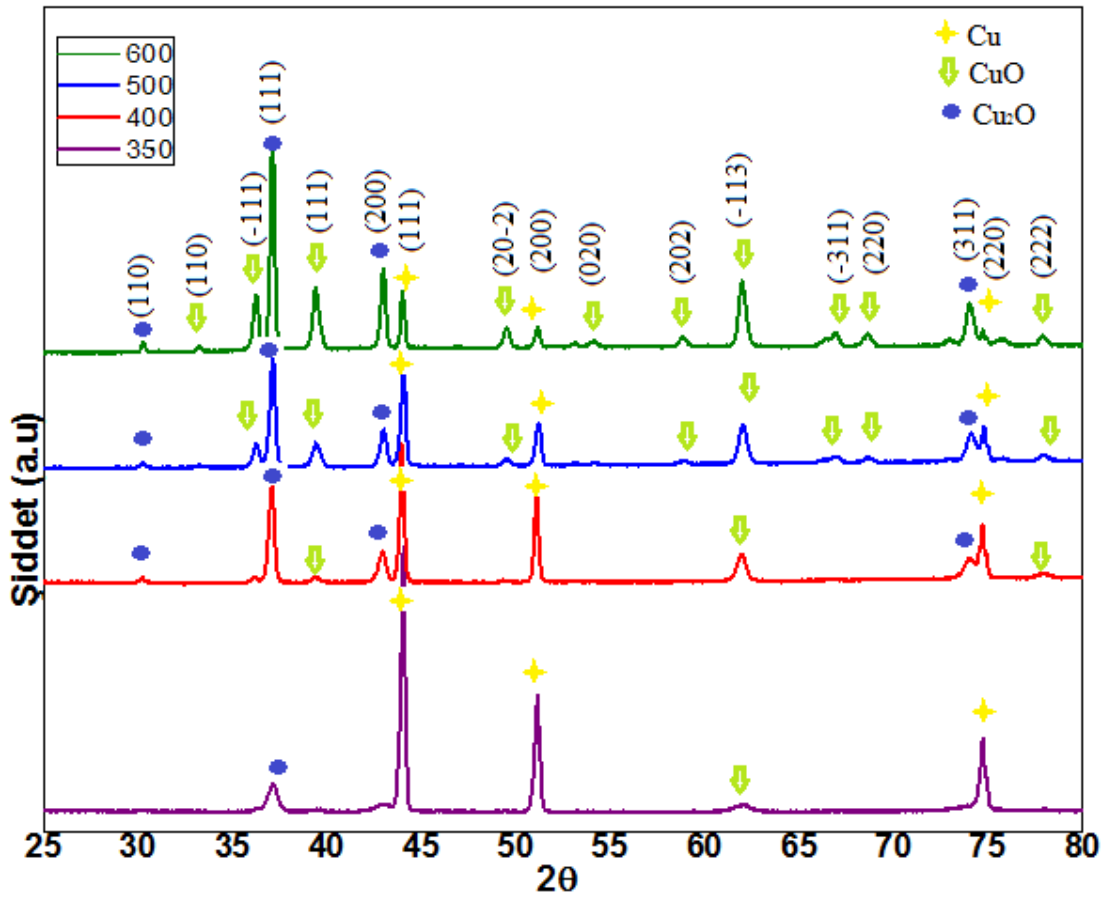


Şekil 4.12. 500°C sıcaklıkta 2saat tavlanan foam de oluşan nanoteller

SEM görüntüleri Şekil 4.12'de verilen numunenin X-ışını kırınım deseni ise Şekil 4.13'de verilmektedir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere bu numune tamamiyle nanokristal morfolojilerine sahiptir.

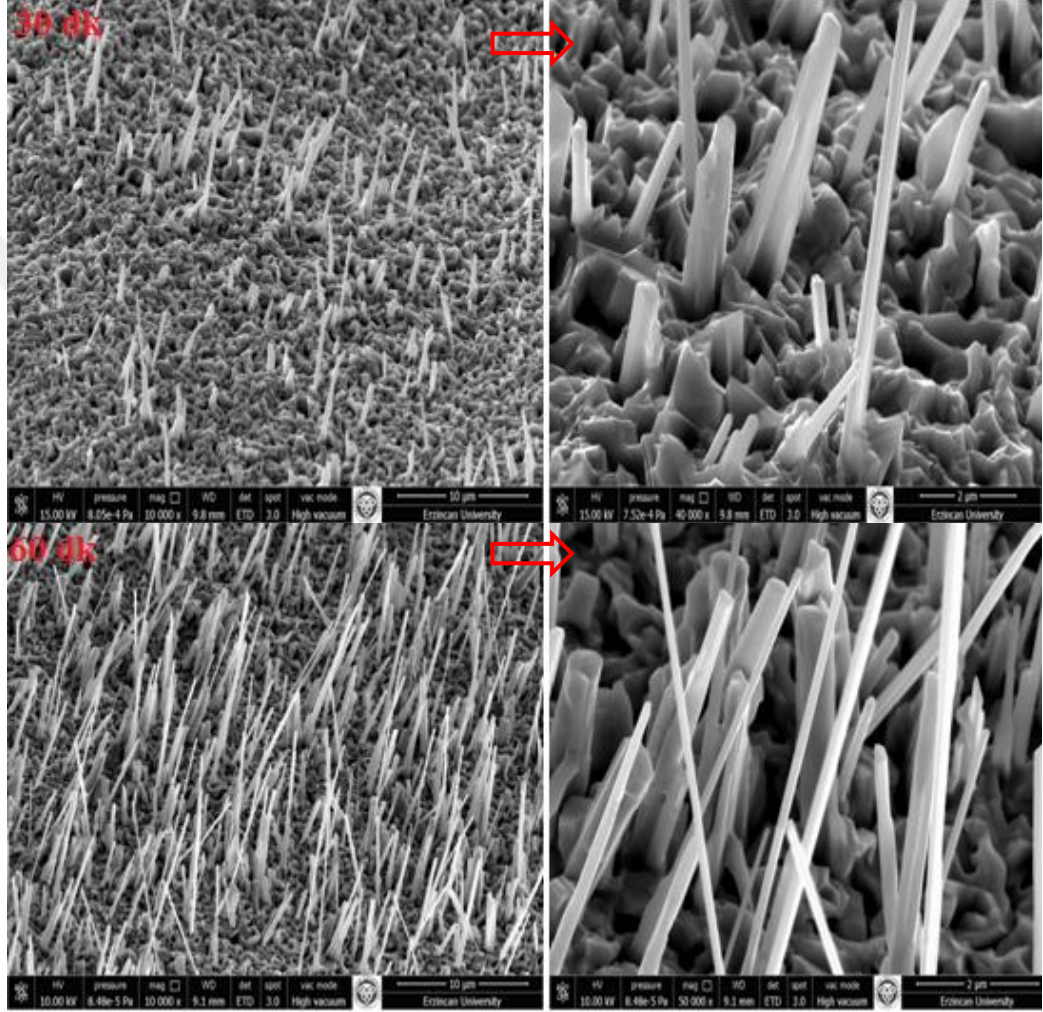


Şekil 4.13. 500°C sıcaklıkta 2saat tavlanan Şekil 4.12'deki foamin XRD analizi

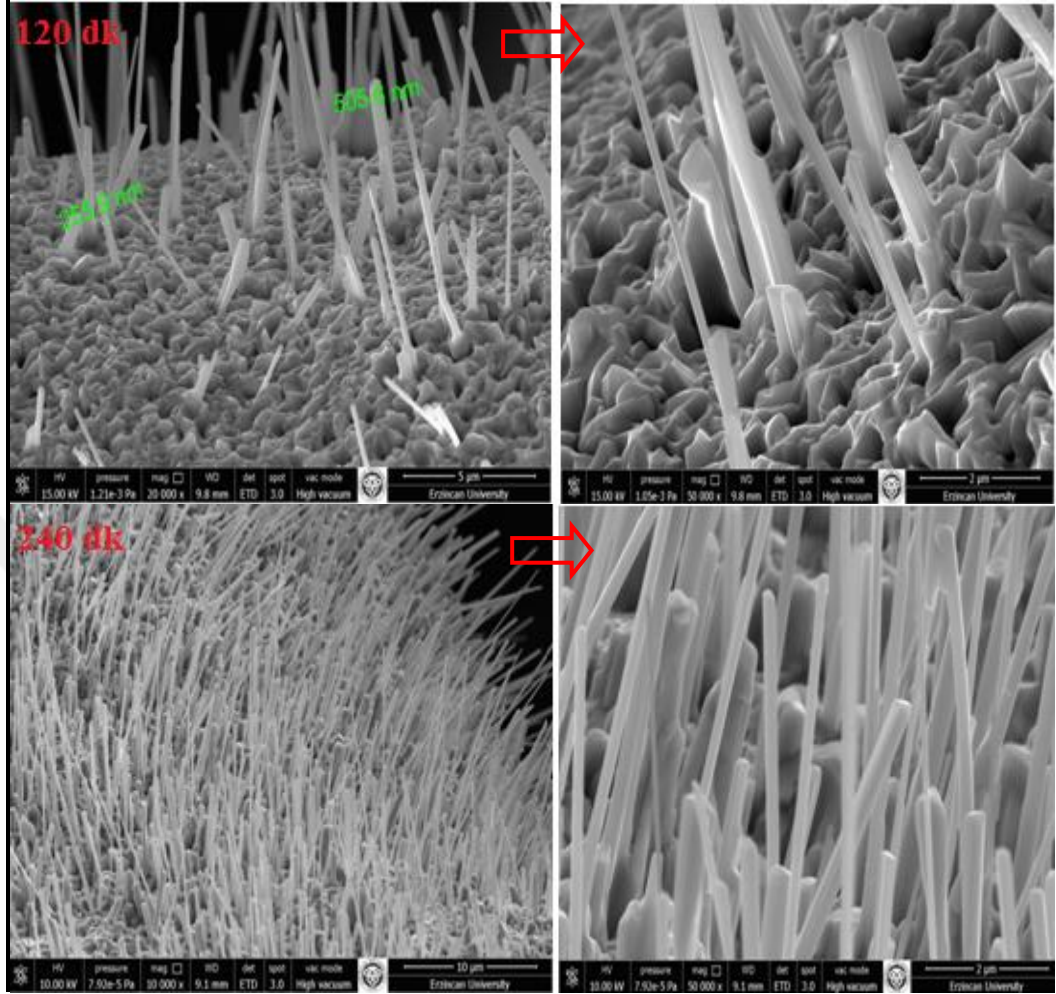


Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda 4saat tavlanan numunelerin XRD pikleri

Şekil 4.14'de ki XRD piklerinde sıcaklık artışı ile Cu fazının giderek azalarak tespit edilmez hale geldiği açık şekilde görülür. Bu bakırın bakıroksit haline geçerek tamamen oksitlendiğini bize gösterir. Aynı şekilde sıcaklık arttıkça CuO pikleri ile Cu_2O pikleride bakır altlık oksitlendikçe artmıştır.

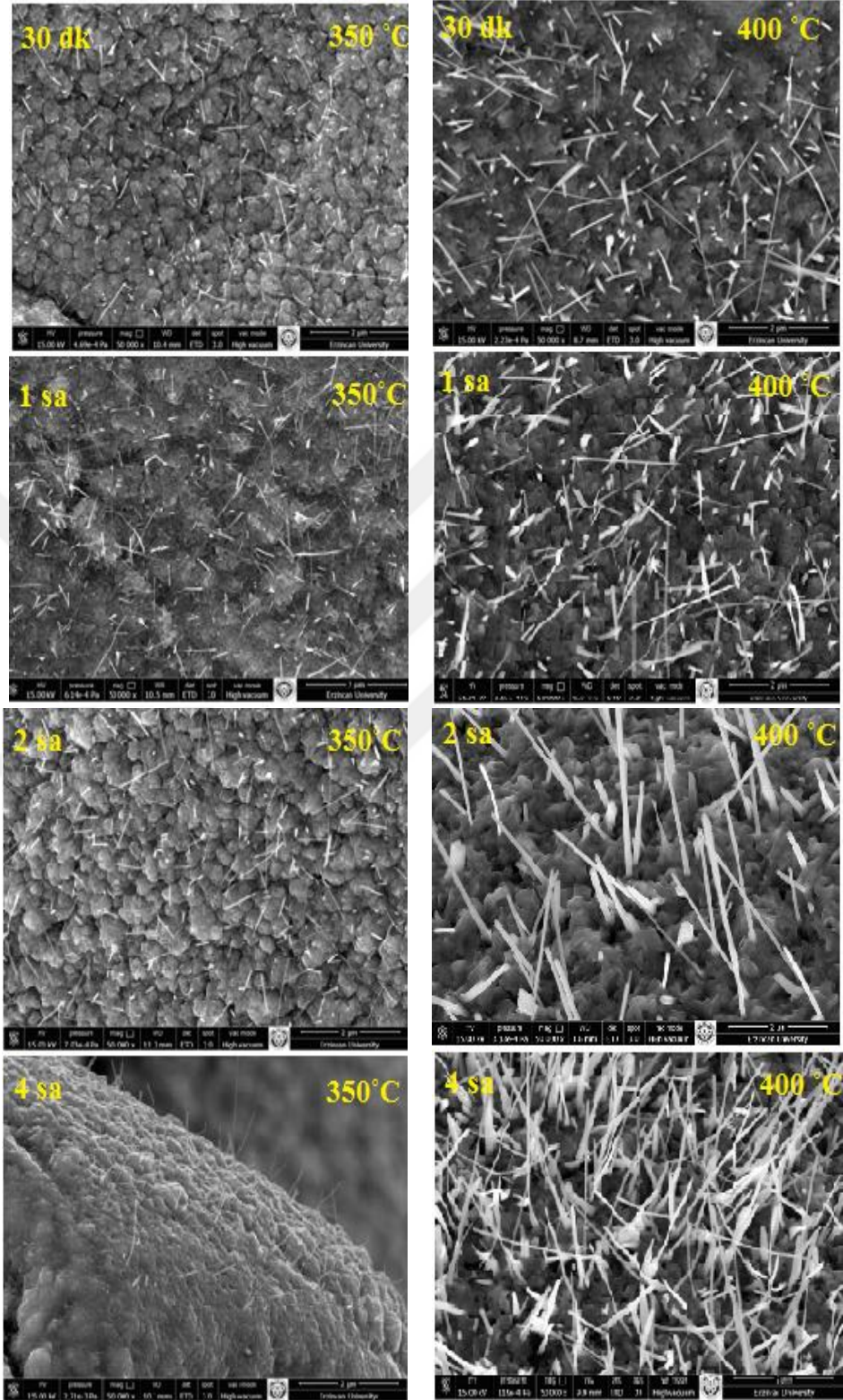


Şekil 4.15. (devam)

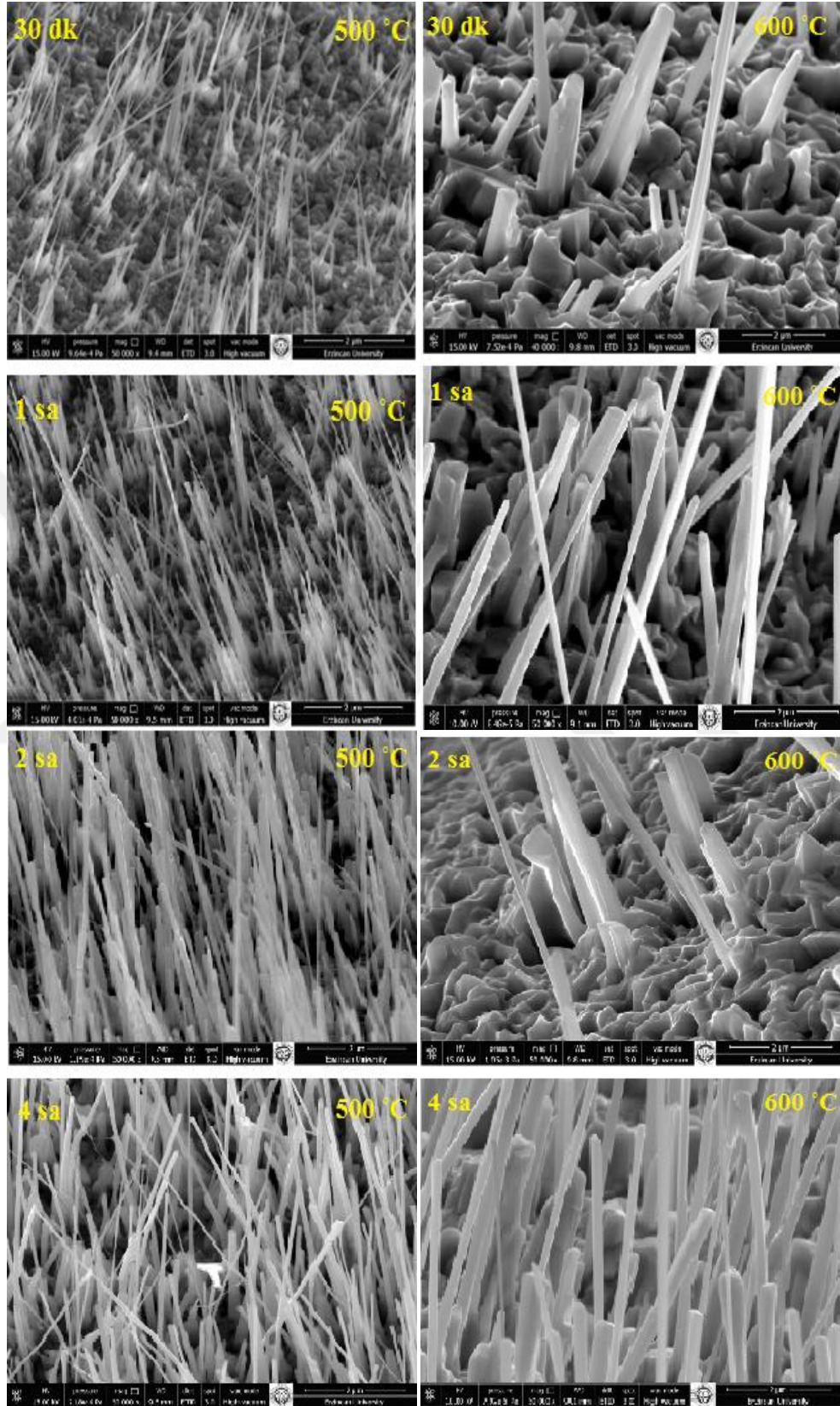


Şekil 4.15. 600°C tavlama sıcaklığında farklı sürelerde oluşan nanoteller

Şekil 4.15'deki numunelerde 600°C tavlama sıcaklığına çıkıldığında nanotel çaplarının süre ile arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda tavlanan numunelere göre de nanotellerin çaplarının genişlediği tespit edilmiştir. 500°C'nin üstündeki sıcaklıklarda damlacıkların sayısı artınca kısa yol difüzyonu ile damlacıklar birleşmeye başlıyor ve daha geniş çaplı damlacıklar meydana geliyor. Bu sebepten dolayı geniş nanotellere 600°C'de rastlıyoruz.

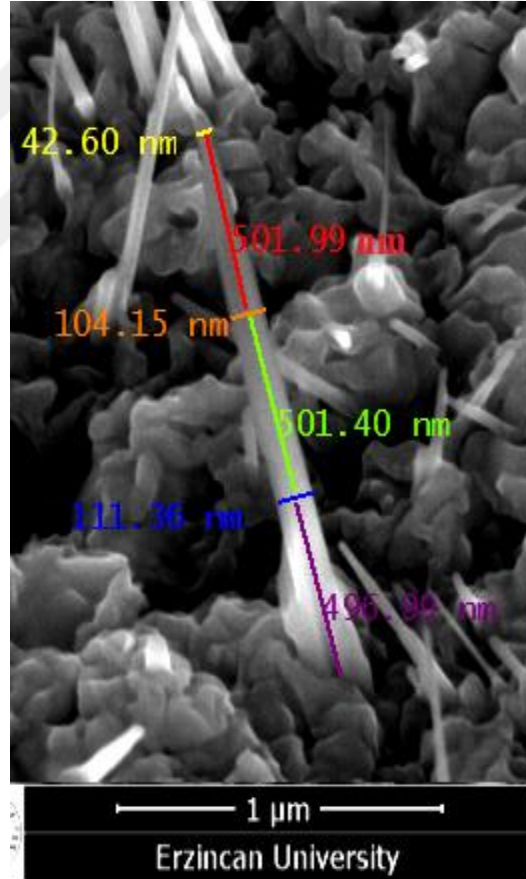


Şekil 4.16. 350°C ile 400°C sıcaklıklarda elde edilen numunelerin karşılaştırılması



Şekil 4.17. 500°C ile 600°C sıcaklıklarda elde edilen numunelerin karşılaştırılması

Şekil 4.17’de yakınlaştırılmış bir nanotelin her ~ 500 nm deki çapı ölçülmüştür. Nanotellerin başlatılmasından sonra gelen Cu atomlarının akışı hızla nanotellerin yan duvarları boyunca dağılırlar, aynı anda CuO nanotellerinin uçlarındaki oksijenle reaksiyona girerler ve daha önceden oluşturulmuş CuO nanotellerinin yapısına dahil edilirler. CuO nanotellerinin ısıtma süresinin artmasıyla uzunluğu ve yoğunluğunun artması ve nanotellerin çapı alttan uca incelmesinin sebebi budur. Çapının giderek azalması nanotelin konik şekilli olduğunu göstermiş olup bu konik morfolojinin , uzun ve tek düze çaplı nanotellere kıyasla çok daha pürüzlü bir yan yüzeye sahip olduklarını daha önce belirtmiştik.

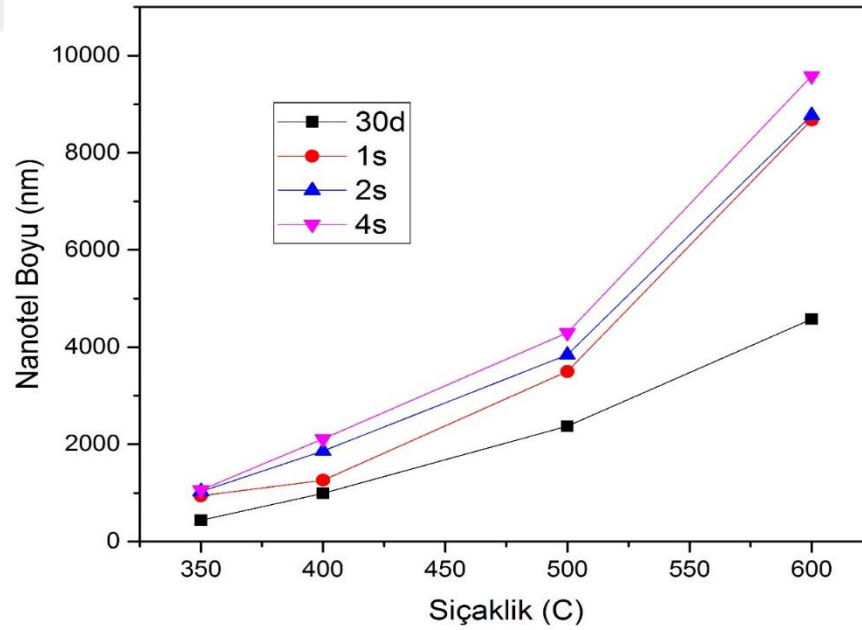


Şekil 4.18. Yakınlaştırılmış bir nanotelin SEM görüntüsü

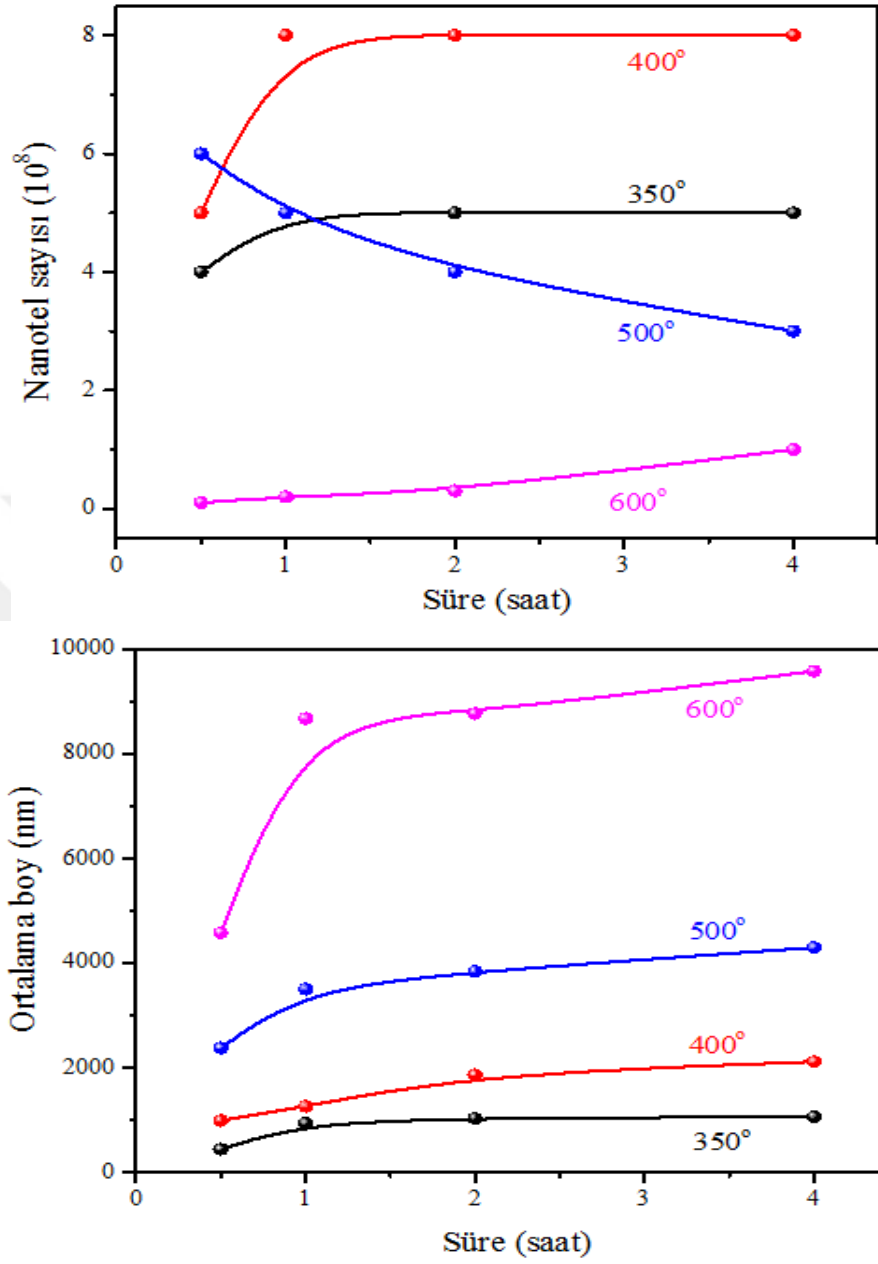
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklık ve sürede tavlanan numunelerin SEM görüntülerinden elde edilen cm^2 başına düşen ortalama nanotel sayısı ve ortalama nanotel boyları

Sıcaklık	350°C		400°C		500°C		600°C	
Süre	Nanotel sayısı/ cm^2	Ortalama Boy (nm)	Nanotel sayısı/ cm^2	Ortalama Boy (nm)	Nanotel sayısı/ cm^2	Ortalama Boy (nm)	Nanotel sayısı/ cm^2	Ortalama Boy (nm)
30dk	4×10^8	440	5×10^8	990	6×10^8	2375	1×10^7	4579
1s	5×10^8	940	8×10^8	1260	5×10^8	3500	2×10^7	8677
2s	5×10^8	1030	8×10^8	1865	4×10^8	3840	3×10^7	8771
4s	5×10^8	1060	8×10^8	2115	3×10^8	4295	1×10^8	9581

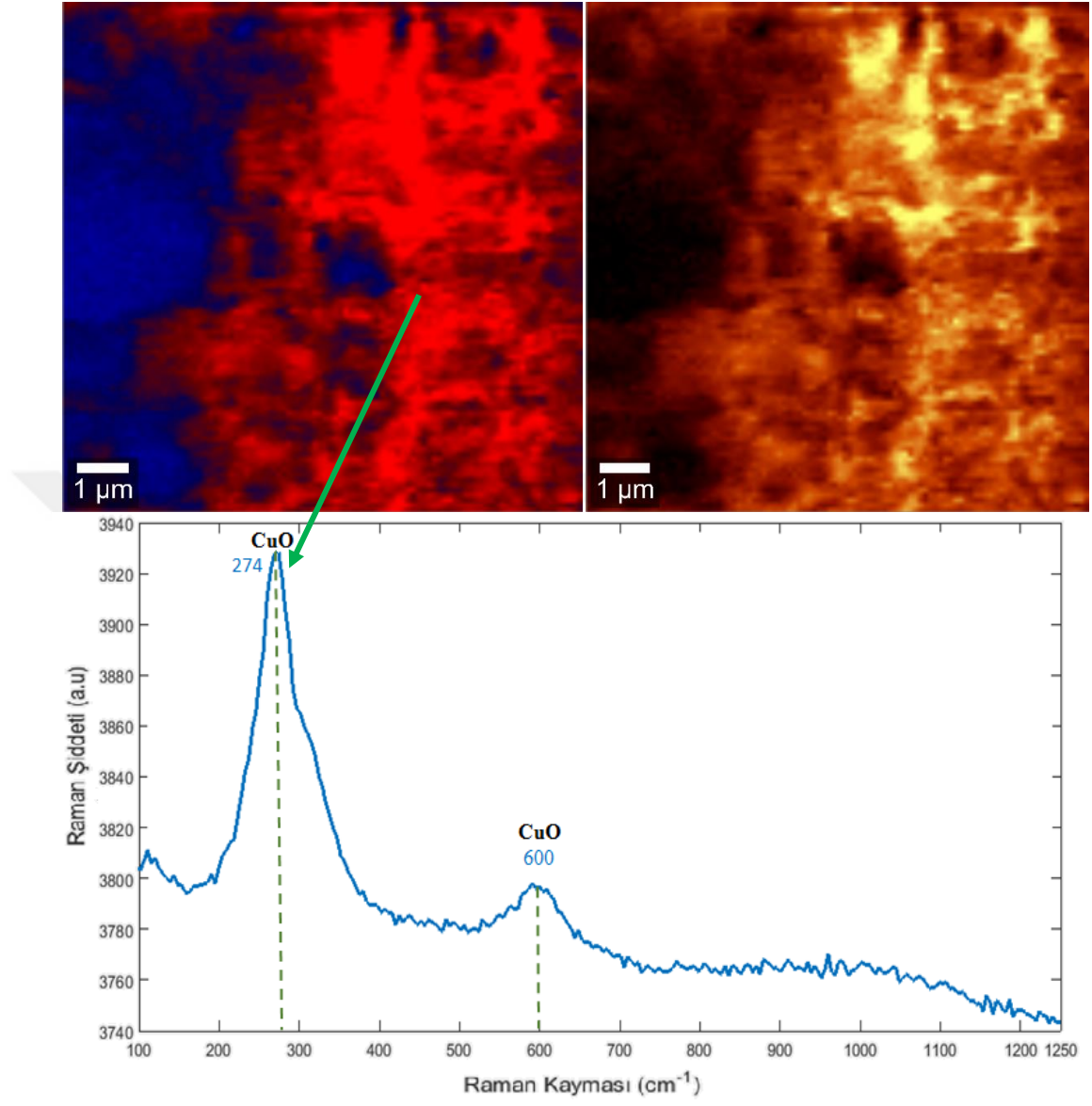
Çizelge 4.4'deki tablodan elde edilen grafikler Şekil 4.19'da verilmiştir.



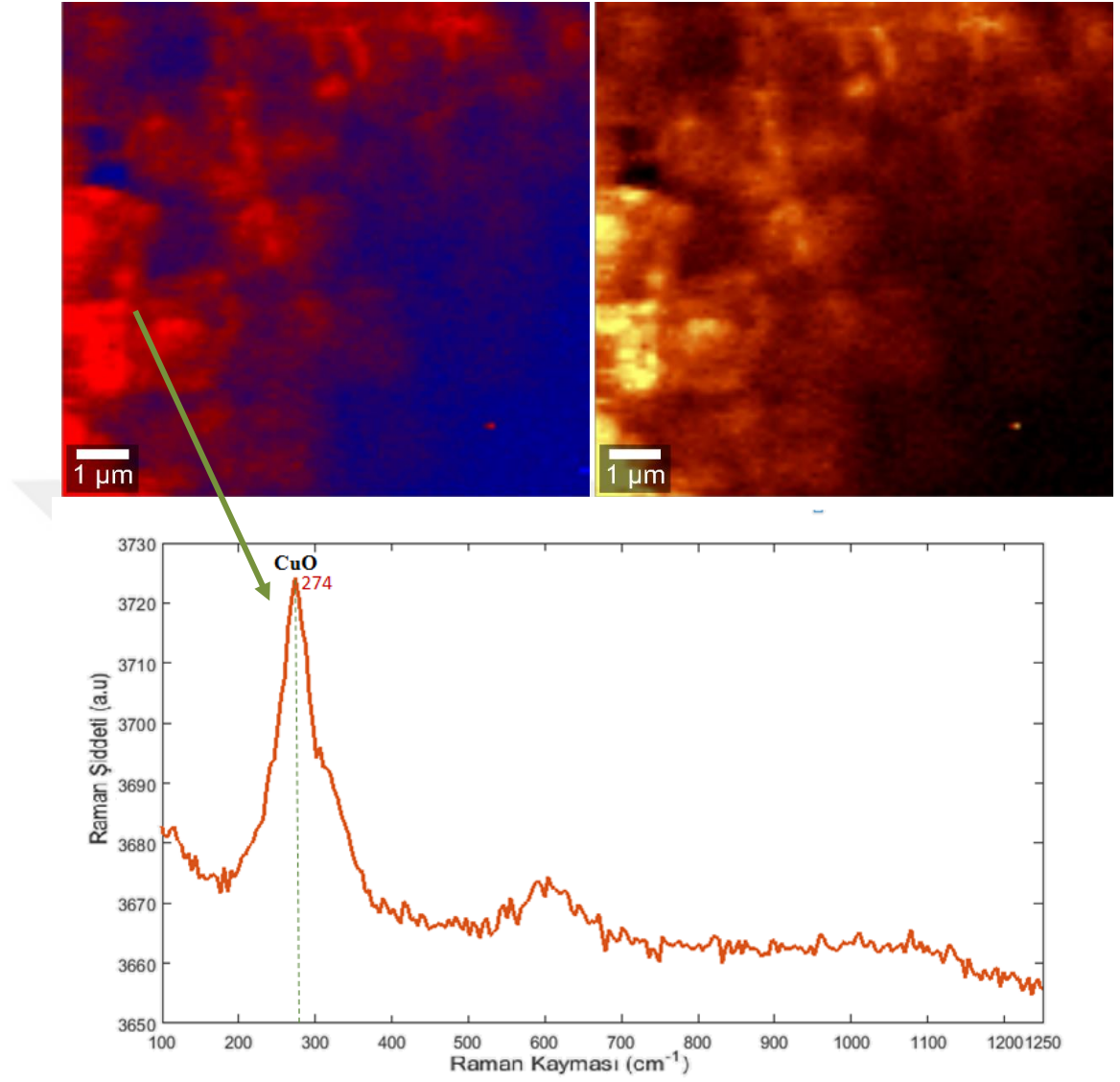
Şekil 4.19. (devam)



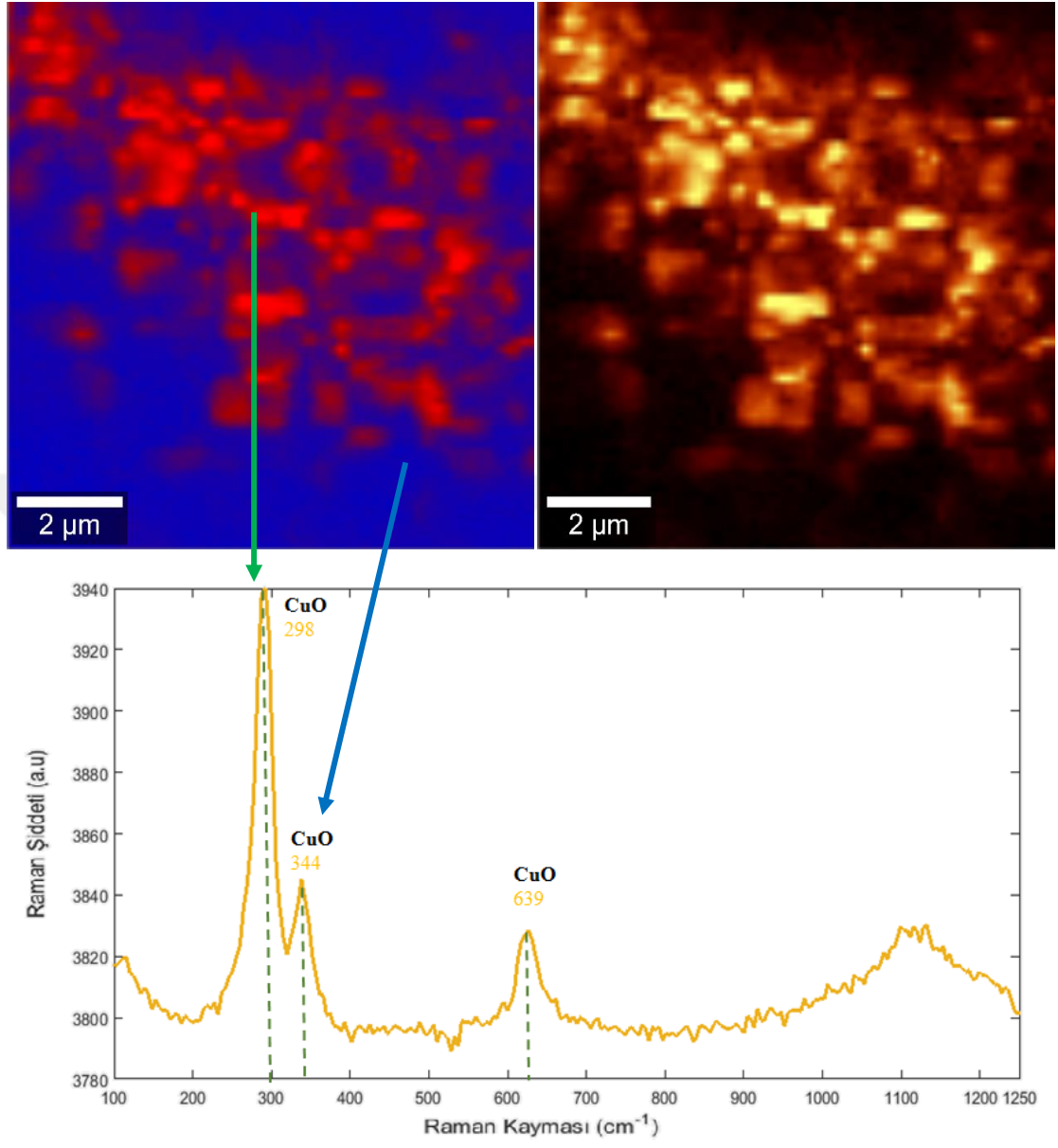
Şekil 4.19. Sıcaklık ve süre değişimi ile nanotellerin ortalama boy ve cm^2 başına düşen ortalama nanotel sayısı değişimini gösteren grafikler



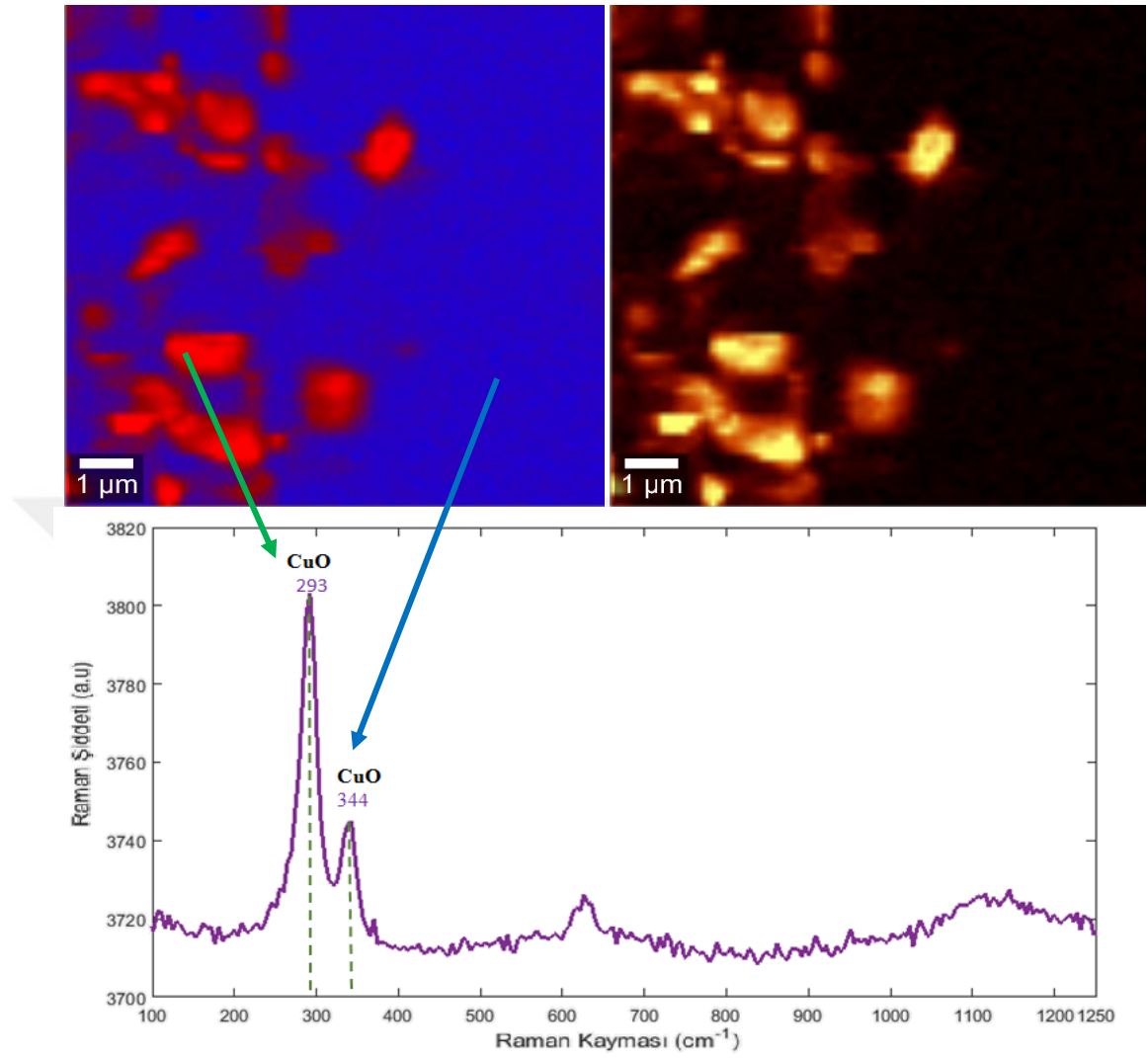
Şekil 4.20. 350°C RAMAN mapping ve grafiği



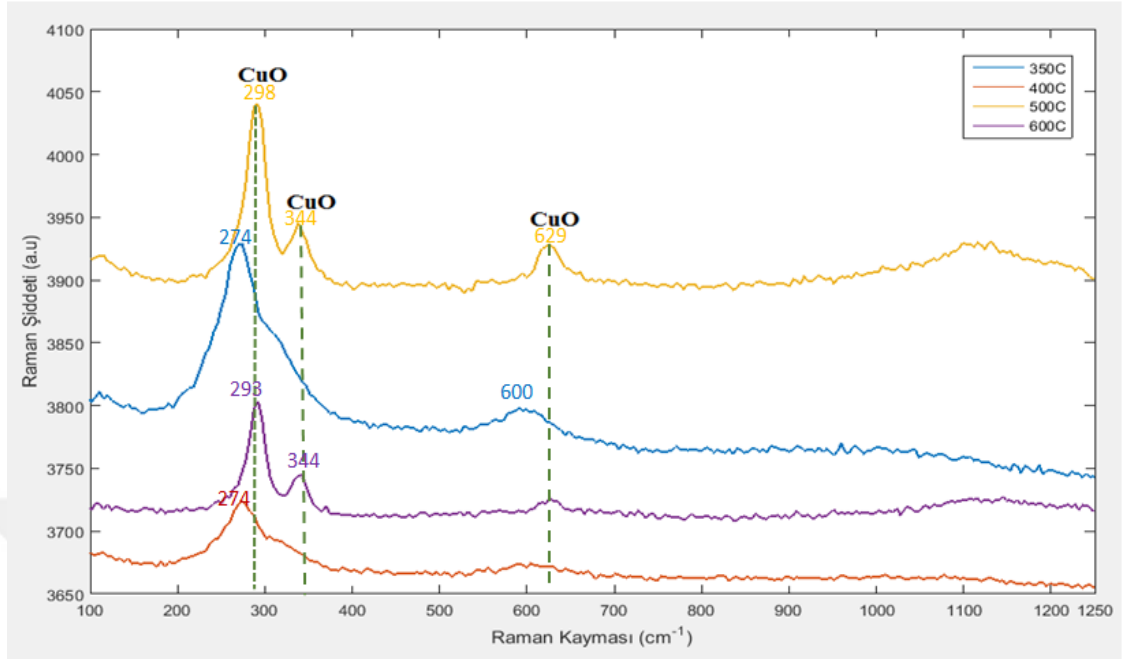
Şekil 4.21. 400°C RAMAN mapping ve grafiği



Şekil 4.22. 500°C RAMAN mapping ve grafiği



Şekil 4.23. 600°C RAMAN mapping ve grafiği



Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış numuneleri RAMAN grafiği

Şekil 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24’de görüldüğü gibi 350°C’de tavlanan numunelerde 274, 600 cm^{-1} ; 400°C’de 274 cm^{-1} ; 500°C’de 298,344,629 cm^{-1} ; 600°C’de 293, 344 cm^{-1} değerlerinde CuO RAMAN kayması gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça tanecik boyutu da arttığı için RAMAN kayması sağa doğru kaymaktadır. (Turan *et al.* 2014). Ayrıca 500°C ve 600°C’de mavi alan arttığı için yeni bir RAMAN kayması daha eklenmektedir. Buda bize CuO taneciklerinin büyüklüğünün arttığını göstermektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında hidrotermal yöntemi ön işlem olarak yapıldıktan sonra kendiliğinden gerçekleşen VLS tekniği ile CuO nanoteller yüksek verimlilikle üretilmiştir. Yapılan tüm deneysel çalışmalarda verimliliği artıran esas nedenin üretim yönteminin yanı sıra amonyum florür (NH₄F) ile yüzeyi daha aktif hale getirilen Cu altlık malzemeler olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak autoclave içerisine konulacak çözeltilere eklenen üre (CO(NH₂)₂) sayesinde de çok daha yoğun bir şekilde büyüyen nanoteller elde edilmiştir. Yapılan XRD analizleri, üretilen nanotellerin oldukça yüksek kristaliniteye sahip olduğunu göstermektedir.

Cu₂O orta tabaka olduğu için nanotellerin morfolojisini Cu₂O tabaka belirledi. Aynı zamanda Cu₂O'nin CuO'e dönüşme reaksiyonu Cu'nun CuO'e dönüşme reaksiyonundan daha yavaş gerçekleşmektedir (Jiang *et al.*2002). CuO'e dönüşme reaksiyonunun daha yavaş gerçekleşmesi büyüme hızının yavaşlamasına neden olmaktadır. Bu yavaş büyüme sayesinde nanoteller daha homojen dağılım göstermektedir.

Sıcaklık 700°C'den küçükken CuO, Cu₂O'nin üzerinde Cu₂O tabakası ile aynı tanecik ve latisinde büyüdü. Tavlama sıcaklığı çok düşük olduğunda (örneğin, bu çalışmada 350°C), oksidasyon oranı düşüktür ve tanelerin alanı küçüktür. Sonuç olarak, oksit tabakasının büyümesi ve içindeki stres birikimi yavaştır. Bu nedenle, katı-hal faz dönüşümüyle stres oluşturma oranı, oksit nanotelin büyümesi için etkili tane-sınır difüzyonunu teşvik edecek kadar yüksek değildir. Ayrıca 400°C sıcaklığın altında basınç da düşük olmaktadır. Bu yüzden birikme yani doyma da tam gerçekleşmemektedir. Bu saydığımız sebeplerden dolayı 350°C'de çapları ve sayıları az nanoteller elde edilmektedir. 400°C ve 500°C'de taneciklerin sayısı ve çapı artmaktadır. Böylece 350°C'ye göre hem nanotel sayılarında hemde çaplarında artış gözlemlenmektedir. Ancak sıcaklık çok yüksekse (örneğin, bu çalışmada 600 °C), nanotellerin yoğunluğu çok düşük olmaktadır. Bunun nedeni, latis difüzyonudur. Yüksek sıcaklıklarda tane sınır difüzyonundan daha uygundur. CuO-Cu₂O arayüzünde katı-hal faz dönüşümüyle ilişkili ara yüzey gerilimi, latis difüzyonuyla hızlı bir şekilde

serbest bırakılabilir, bu da CuO nanotellerinin yerine CuO tanelerinin büyümesine neden olur.

Bunlara ilave olarak autoclave ile yapılan hidrotermal ön işlemin nanotellerin büyümesi için ilk aşama olan çekirdeklenmeyi sağladığı tespit edilmiş olup bu ön işlemin büyük önem arz ettiği anlaşılmıştır.



KAYNAKLAR

- Cao, L., Park, J. S., Fan, P., Clemens, B. and Brongersma, M. L., 2010. Resonant germanium nanoantenna photodetectors. *Nano Letters*, 10(4), 1229–1233.
- Chen, X., Zhang, N. and Sun, K., 2012. Facile fabrication of CuO 1D pine-needle-like arrays for super-rate lithium storage. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 15080–15084.
- Cheng, Y. T., Weiner, A. M., Wong, C., Balogh, M. P. and Lukitsch, M. J., 2002. Stress-induced growth of bismuth nanowires. *Applied Physics Letters*, 81(17), 3248–3250.
- Dong, Y. J., Tian, B. Z., Kempa, T. J. and Lieber, C. M., 2009. Coaxial Group III-Nitride Nanowire Photovoltaics. *Nano Letters*, 9(April), 2183–2187.
- Garnett, E. and Yang, P., 2010. Light trapping in silicon nanowire solar cells. *Nano Letters*, 10(3), 1082–1087.
- Garnett, E. C., Brongersma, M. L., Cui, Y. and McGehee, M. D., 2011. Nanowire Solar Cells. *Annual Review of Material Research*, 269–295.
- Ghijsen, J., Tjeng, L. H., Elp, J., Eskes, H., Westerink, J., Sawatzky, G. A. and Czyzyk, M. T., 1988. Electronic structure of Cu_2O and CuO . *Physical Review B*, 38(16), 1171–1180.
- Hinode, K., Homma, Y. and Sasaki, Y., 1996. Whiskers grown on aluminum thin films during heat treatments. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(4), 2570.
- Huang, Y., Duan, X., Cui, Y., Lauhon, L. J., Kim, K. H. and Lieber, C. M., 2001. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science (New York, N.Y.)*, 294(5545), 1313–1317.
- Janata, J., 1992. Chemical sensors. *Analytical Chemistry*, 64(12), 196–219.
- Jiang, X., Herricks, T. and Xia, Y., 2002. CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air. *Nano Letters*, 2(12), 1333–1338.
- Ke, F.S., Huang, L., Wei, G.Z., Xue, L.J., Li, J.T., Zhang, B. and Sun, S.G., 2009. One-step fabrication of CuO nanoribbons array electrode and its excellent lithium storage performance. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5825–5829.
- Krishnamoorthy, A. V. and Goossen, K. W., 1998. Optoelectronic-VLSI: Photonics integrated with VLSI circuits. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 4(6), 899–912.
- Kumar, A., Srivastava, A. K., Tiwari, P. and Baxter, W. F., 2004. The effect of growth parameters on the aspect ratio and number density of CuO nanorods. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(47), 8531–8543.
- Liang, J., Kishi, N., Soga, T. and Jimbo, T., 2011. The synthesis of highly aligned cupric oxide nanowires by heating copper foil. *Journal of Nanomaterials*, 2011.
- Lieber, W. L. and C. M., 2006. Semiconductor nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(21), R387.
- Liu, X., 2014. Synthesis of copper oxide and zinc oxide nanowires by thermal oxidation for photovoltaic devices. Ph. D. Thesis, Nagoya Institute of Technology, Japan.
- Liu, X., Li, Z., Zhang, Q., Li, F. and Kong, T., 2012. Preparation of CuO/C core-shell nanowires and its application in lithium ion batteries. *Materials Letters (Vol. 80)*.

- Mahalingam, T., Chitra, J. S. P., Chu, J. P., Moon, H., Kwon, H. J. and Kim, Y. D., 2006. Photoelectrochemical solar cell studies on electroplated cuprous oxide thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 17(7), 519–523.
- Mandl, B., Stangl, J., Hilner, E., Zakharov, A., Hillerich, K., Dey, A.W. and Mikkelsen, A., 2010. Growth mechanism of self-catalyzed group III-V nanowires. *Nano Letters*, 10(11), 4443–4449.
- Morales, A. M. and Lieber, C. M., 2016. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires Author (s): Alfredo M . Morales and Charles M . Lieber Published by : American Association for the Advancement of Science Stable
- Morkoç, H., Strite, S., Gao, G. B., Lin, M. E., Sverdlov, B. and Burns, M., 1994. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied Physics*, 76(3), 1363–1398.
- Nicholls, D., 1973. *Complexes and First-Row Transition Elements*, Macmillan Press, London.
- Richardson, H.W., 2002. Copper Compounds in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 567p, Weinheim.
- Saadat, S., Zhu, J., Sim, D. H., Hng, H. H., Yazami, R. and Yan, Q., 2013. Coaxial Fe₃O₄/CuO hybrid nanowires as ultra fast charge/discharge lithium-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(30), 8672.
- Saka, M., Yamaya, F. and Tohmyoh, H., 2007. Rapid and mass growth of stress-induced nanowhiskers on the surfaces of evaporated polycrystalline Cu films. *Scripta Materialia*, 56(12), 1031–1034.
- Schimmele, L. and Dietrich, S., 2009. Line tension and the shape of nanodroplets. *European Physical Journal E*, 30(4), 427–430.
- Shim, W., Ham, J., Lee, K. I., Jeung, W. Y., Johnson, M. and Lee, W., 2009. On-film formation of Bi nanowires with extraordinary electron mobility. *Nano Letters*, 9(1), 18–22.
- Smith, W., Hashemi, J., 2006. *Foundations of Materials Science and Engineering*. WCB/Mc Graw-Hill, 1088p.
- Sumio L., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature Publishing Group*.
- Takayanagi, K., Kondo, Y. and Ohnishi, H., 2001. Suspended Gold Nanowires: Ballistic transport of electrons. *JSAP International*, 3(3), 3–8.
- Thümmler, V. F. and Oberacker, R., 1993. *Introduction to power metallurgy*. The Institute of Materials, 384 p, London.
- Tian, B., Zheng, X., Kempa, T. J., Fang, Y., Yu, N., Yu, G. and Lieber, C. M., 2007. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 449(October), 885–889.
- Tomioka, K., Fukui, T., Choi, H., Yi, G.C. and Choi, H., 2012. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*. Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices.
- Turan, R., Akyol, F.A., Akgül, G., Yıldırım, N. and Ünalın, H.E., Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 147, 987-995.

- Wang, J. X., Sun, X. W., Yang, Y., Kyaw, K. K., Huang, X. Y., Yin, J. Z. and Demir, H. V., 2011. Free-standing ZnO-CuO composite nanowire array films and their gas sensing properties. *Nanotechnology*, 22(32), 325704.
- Wang, N., Cai, Y. and Zhang, R. Q., 2008. Growth of nanowires. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 60(1-6), 1–51.
- Wang, Z. L., 2003. *Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices*. Kluwer Academic Publishers, 300p, Boston.
- Wang, Z., Su, F., Madhavi, S. and Lou, X. W., 2011. CuO nanostructures supported on Cu substrate as integrated electrodes for highly reversible lithium storage. *Nanoscale*, 3(4), 1618–1623.
- White, B., Yin, M., Hall, A., Le, D., Stolbov, S., Rahman, T. and O'Brien, S., 2006. Complete CO Oxidation over Cu₂O Nanoparticles Supported on Silica Gel. *Nano Letters*, 6(9), 2095–2098.
- Wu, D., Zhang, Q. and Tao, M., 2006. LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(23), 1–6.
- Wu, Y. Y., Livneh, T., Zhang, Y. X., Cheng, G. S., Wang, J. F., Tang, J. and Stucky, G. D., 2004. Templated synthesis of highly ordered mesostructured nanowires and nanowire arrays. *Nano Lett*, 4(12), 2337–2342.
- Xia, Y. N., Yang, P. D., Sun, Y. G., Wu, Y. Y., Mayers, B., Gates, B. and Yan, Y. Q., 2003. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Adv. Mater.*, 15(5), 353–389.
- Xiang, J. Y., Tu, J. P., Huang, X. H. and Yang, Y. Z., 2008. A comparison of anodically grown CuO nanotube film and Cu₂O film as anodes for lithium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(7-8), 941–945.
- Xiang, J., Lu, W., Hu, Y., Wu, Y., Yan, H. and Lieber, C. M., 2006. Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors. *Nature*, 441(May), 489–493.
- Yamada, H., Zheng, X.G., Soejima, Y. and Kawaminami, M., 2004. Lattice distortion and magnetolattice coupling in CuO. *Physical Review B*, 69, 1–7.
- Yuan, L., Wang, Y., Mema, R. and Zhou, G., 2011. Driving force and growth mechanism for spontaneous oxide nanowire F during the thermal oxidation of metals. *Acta Materialia*, 59(6), 2491–2500.
- Yue, Y., 2012. A Study on the Fabrication and Application of Copper Oxide Nanowires Based on Stress-induced Method. MS Thesis, Department of Mechanical Science and Engineering, Nagoya University.
- Zhang, Q., Wang, J., Xu, D., Wang, Z., Li, X. and Zhang, K., 2014. Facile large-scale synthesis of vertically aligned CuO nanowires on nickel foam: growth mechanism and remarkable electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(11), 3865.
- Zheng, X. G., Kodama, Y., Saito, K., Tanaka, E., Tomokiyo, Y., Yamada, H. and Xu, C. N., 2004. Fast suppression of antiferromagnetism in Cu_{1-x}Li_xO. *Physical Review B*, 69(9), 094510.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Niğde ilinde doğdu. 2009 yılında Niğde Anadolu Öğretmen Lisesinden mezun oldu. 2013 yılında Erciyes Üniversitesi Eğitim Fakültesi Matematik Öğretmenliği Lisans programından mezun oldu. 2014 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim dalında bir dönem yüksek lisans derslerini aldıktan sonra aynı yıl Erzurum İli Çat İlçesine öğretmen olarak atandı. 2015 yılında Erzurum Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim dalı Nanomalzeme Bilim dalında yüksek lisansa başladı.