

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE BOR NANOTELLERİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Burak ŞAHİN

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA

**FİZİK
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN
2018**

Her Hakkı Saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA danışmanlığında, **Burak ŞAHİN** tarafından hazırlanan bu çalışma **18/04/2018** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Fizik** Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza:

Üye : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA

İmza:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ

İmza:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Aykut ASTAM

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun **18/05/2018** tarih ve **19/3**..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Paşa YALÇIN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir

Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

'Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Bor Nanotellerin Üretimi ve Karakterizasyonu' isimli 'Yüksek Lisans' tezim tarafımca intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 18/04/2018



Burak ŞAHİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE BOR NANOTELLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Burak ŞAHİN

Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA

Karbon ve azot gibi hafif elementler arasında yer alan bor, birçok eşsiz özelliğe sahiptir. Bor, karbon ve silisyum gibi kovalent moleküler bileşikler oluşturmaya eğilimlidir ancak karbondan farklı olarak valans orbitallerindeki valans elektronu sayısı bir tane eksiktir. Bor ve bor bileşikleri ikosahedron yapılar ile kontrol edilen elektronik özelliklere sahip yarıiletkenlerdir. Bu özellikler, yüksek sıcaklık (hafif) kaplamaları ve yarıiletken elektronik aygıtları da içeren çeşitli uygulamalar için elverişli olmakla birlikte bor ve ilgili bileşikleri nanoelektronik, nanofotonik ve nanobiyosensör gibi alanlarda cazip hale getirmektedir. Borun bulk ve ince film halinin elektriksel iletkenliği düşüktür çünkü bu yapıların bant aralığı yarıiletken formdadır. Ancak bor nanoteller, metaller gibi yüksek elektriksel iletkenliğe ve mekanik dayanıklılığa sahiptir. Nanoaygıtlarda gösterdikleri potansiyel uygulamalardan dolayı son zamanlarda bir boyutlu (1D) bor nanotellere olan ilgi oldukça artmıştır. Bu nedenle, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) sisteminin kullanıldığı bu çalışmada bir boyutlu (1D) bor nanoteller sentezlenmiştir. Bu nanoteller büyütme süresi farklılıklarına (90, 120 ve 180 dk) göre Buhar-Sıvı-Katı (VLS) büyütme mekanizması ile büyümüştür. Bor nanotellerin yapısal, morfolojik ve elementel analizleri sırasıyla; X-Işını Kırınımı (XRD), Mikro Raman Spektroskopisi, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Alan-Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu (FESEM) ve FESEM sistemindeki bir Enerji Ayırımı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2018, 52 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bor nanotel, CVD, VLS.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BORON NANOWIRES WITH CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

Burak ŞAHİN

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Fatma Nur TUZLUCA

Among well-known light elements such as boron, carbon and nitrogen, boron possesses many unique properties. Similarly to carbon and silicon, boron shows an obvious tendency to form covalent molecular compounds, but differs dramatically from carbon in having one less valence electron than the number of valence orbitals. Boron and its compounds are semiconductors with electronic properties controlled by icosahedron structures. Since boron and its compounds are suitable for a variety of applications including high temperature (light) coatings and semiconductor electronic devices, these properties make them attractive in fields such as nanoelectronics, nanophotonics and nanobiosensors. Electrical conductivity of the thin film and bulk form of Boron is low, because the band gap of these structures is in semiconductor form. However boron nanowires, like metals, have high electrical conductivity and mechanical strength. Recent interest in one-dimensional (1D) boron nanowires has increased considerably due to their potential applications in nanodevices. Therefore, in this study performed using a Chemical Vapor Deposition (CVD) system, one-dimensional (1D) boron nanowires were synthesized. These nanowires were grown via Vapor-Liquid-Solid (VLS) mechanism according to growth time differences (90, 120 and 180 min.). Structure, morphology and elemental analysis of the boron nanowires were carried out using the X-Ray Diffractometer technique (XRD), Micro Raman, X-Ray Photoelectron Spectra (XPS), Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS) analyzer in the FESEM system respectively.

2018, 52 Pages

Keywords: Boron nanowires, CVD, VLS.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tamamlanmasında sağladığı imkânlar, gösterdiği yoğun ilgi ve fedakârlığı ile hiçbir zaman yardımını esirgemeyen kıymetli danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur TUZLUCA'ya,

Yüksek lisansım süresince desteğini, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ'a,

Analizlerimizde göstermiş oldukları nezaketten ötürü Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'nden Uzman Ahmet Emre KASAPOĞLU ile Erzincan Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi (EÜTAM)'nden Teknisyen Abdulaziz GÜNEŞ ve Teknisyen Harun ASLANER'e,

Çalışmalarım boyunca bana vermiş oldukları yoğun destek ve teşviklerinden dolayı çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Erzincan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (EÜBAP) tarafından FBA-2016-370 nolu proje ile desteklenmiştir. İlgili birime desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Burak ŞAHİN

Nisan, 2018

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
3. KURAMSAL TEMELLER	12
3.1. Bir Boyutlu (1D) Nanoteller	12
3.2. VLS Büyütme Mekanizması.....	14
3.2.1. Metal katalizör	16
3.2.2. Faz diyagramı.....	17
3.2.3. Büyüme hızı ve kinetiği belirleyen faktörler	20
3.2.4. Metal katalizörün boyutu	21
3.2.5. Yarıiletken nanotel büyümesinin termodinamik modeli.....	23
3.2.6. Sıcaklık ve çap değerinin nanotelin büyüme doğrultusuna etkisi.....	27
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
4.1. Deney Sistemi	28
4.2. Deneyde Kullanılan Malzemeler	28
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	31
5.1. Numunelerin FESEM Analizleri.....	35
5.2. Numunelerin EDS Analizleri.....	39
5.3. Numunelerin XRD Analizleri	40
5.4. Numunelerin Raman Analizleri	41
5.5. Numunelerin XPS Analizleri	43
6. SONUÇLAR.....	44
KAYNAKLAR	46
EKLER.....	52

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	52
ÖZGEÇMİŞ	53



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Bir boyutlu nanotellerin VLS büyütme mekanizması ile büyütülmesi.....	15
Şekil 3.2. Au katalizör eşliğinde 1D Ge nanoyapıların VLS büyütme mekanizması ile büyümesinin, doğrudan gözlemlenmesi.....	16
Şekil 3.3. VLS büyütme mekanizması ile 1D nanoyapıların büyütülmesi esnasında sıvı alaşımlı katalizör bileşimini ifade eden Au-Si alaşım sisteminin faz diyagramı.....	18
Şekil 3.4. Au-Ge faz diyagramı. Gri eğriler sırasıyla Au ve Ge'un sıvılaştırma ve katılaştırma eğrilerini temsil etmektedir. Kareler ise Ge nanotellerin ucundaki Au-Ge alaşım damlacıklarının sıcaklığa bağlı Ge bileşenlerinin ölçümlerini belirtmektedir (Sutter and Sutter, 2010).....	19
Şekil 3.5. VLS büyütme mekanizmasındaki kinetik adımlar: (1) Buhar fazdaki kütle taşınımı; (2) buhar-sıvı ara yüzeyindeki kimyasal reaksiyon; (3) Sıvı fazdaki difüzyon; (4) Kristal bir örgü içerisinde atomların bir araya gelmesi (Choi, 2012)	21
Şekil 3.6. Zamana bağlı ($t_1 < t_2 < t_3$) Ostwald olgunlaşmasının şematik gösterimi (Werz et al., 2014).....	23
Şekil 3.7. Altlık malzemesi yüzeyinde alaşım damlacık oluşumu ve nanotelin ilk büyüme aşamasının şematik gösterimi.....	25
Şekil 4.1. CVD sistemi.....	28
Şekil 4.2. Katalizör çözeltisi	29
Şekil 4.3. Alümina bot içerisindeki kaynak malzemeler ve altlık malzemeleri.....	30
Şekil 5.1. B-Fe faz diyagramı (Massalski et al., 1998).....	31
Şekil 5.2. VLS büyütme mekanizması ile büyüyen bor nanotellerin şematik gösterimi	32
Şekil 5.3. B1 numunesinin düşük ve yüksek büyütmedeki FESEM görüntüleri.....	35
Şekil 5.4. B2 numunesinin düşük ve yüksek büyütmedeki FESEM görüntüleri.....	35
Şekil 5.5. B3 numunesinin düşük ve yüksek büyütmedeki FESEM görüntüleri.....	37
Şekil 5.6. B1 numunesinin EDS analizi	39
Şekil 5.7. B2 numunesinin EDS analizi	39
Şekil 5.8. B3 numunesinin EDS analizi	39
Şekil 5.9. B1 numunesinin XRD analizi	40
Şekil 5.10. B2 numunesinin XRD analizi	40
Şekil 5.11. B3 numunesinin XRD analizi	41
Şekil 5.12. B1 numunesinin Raman spektrumu	41
Şekil 5.13. B2 numunesinin Raman spektrumu	42

Şekil 5.14. B3 numunesinin Raman spektrumu	42
Şekil 5.15. B2 numunesinin XPS tam spektrumu	43
Şekil 5.16. B3 numunesinin XPS tam spektrumu	43



TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1. Deneyde kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları.....	29
Tablo 4.2. Numunelere ait büyüme parametreleri	30



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

S_{LV}	Alaşım damlacığının nanotel büyüdükten sonraki yüzey alanı
S_{0LV}	Alaşım damlacığının nanotel büyümeden önceki yüzey alanı
γ_{LV}	Alaşım damlacığının yüzey enerji yoğunluğu
γ_{SL}	Alaşım damlacık ile nanotelin arasındaki sıvı-katı ara yüzeyin enerjisi
C^{eq}	Au-Si faz diyagramınının sıvı eğrisi
P	Basınç
g_v	Birim Gibbs serbest enerjisindeki fark
D	Buhar fazındaki difüzyon katsayısı
s	Buharın aşırı doymunluk derecesi
K	C_s / C_l
dk	Dakika
R	Gaz sabiti
GPa	Gigapascal
g	Gram
C_s	Katalizör bileşeninin katı fazdaki çözünürlük limiti
C_l	Katalizör bileşeninin sıvı fazdaki çözünürlük limiti
C	Katı silikon konsantrasyonu
K	Kelvin
kPa	Kilopascal
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
mTorr	Militor
T	Mutlak sıcaklık
nm	Nanometre
α_0	Nanotel büyümesi gerçekleşmeden önceki alaşım damlacığının temas açısı

r_0	Nanotel büyümesi gerçekleşmeden önceki alaşım damlacığının yarıçapı
α	Nanotel büyümesi gerçekleştikten sonraki alaşım damlacığının temas açısı
F	Nanotel büyümesi için sürücü kuvvet
ΔG	Nanotelin büyüme sürecinden kaynaklanan toplam serbest enerji değişimi
$\langle E \rangle$	Nanotelin hacim başına yüzey ve ara yüzey enerjisi
V	Nanotelin hacmi
h^*	Nanotelin kritik uzunluğu
V_m	Nanotelin molar hacmi
E	Nanotelin toplam yüzey ve ara yüzey enerjisi
S_{SV}	Nanotelin yüzey alanı
γ_{SV}	Nanotelin yüzey enerji yoğunluğu
Ω	Ohm
Pa	Pascal
V_p	Sıvı alaşımdaki katalizör bileşeninin buhar basıncı
r	Sıvı metal damlacığının eğrilik yarıçapı ya da nanotel büyümesi gerçekleştikten sonraki alaşım damlacığının yarıçapı
V_l	Sıvı metal damlacığının molar hacmi
$\Delta\mu$	Sıvı metal damlacık içindeki bileşen türlerinin kimyasal potansiyel farkı
σ_{lv}	Sıvı-buhar yüzey enerjisi
S_{SL}	Sıvı-katı ara yüzeyin nanotel büyüdükten sonraki ara yüzey alanı
S_{0SL}	Sıvı-katı ara yüzeyin nanotel büyümeden önceki ara yüzey alanı
R_m	Termodinamik olarak sıvı metal damlacığının minimum yarıçapı
h	VLS büyütme mekanizmasında ara yüzeyin veya terminal bölgesinin etkin kritik kalınlığı yani nanotel uzunluğu
γ	Yüzey enerjisi
t	Zaman

Kısaltmalar

BSE Geri Saçılan Elektron (Backscattered Electron)

CNT	Karbon Nanotüp (Carbon Nanotube)
CR	Karbotermal İndirgenme (Carbothermal Reduction)
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
EDS	Enerji Ayırımı X-ışını Spektroskopisi (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy)
ESCA	Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu (Field Emission Scanning Electron Microscope)
LA	Lazer Ablasyon (Laser Ablation)
LED	Işık Yayan Diyot (Light Emitting Diode)
LSS	Sıvı-Katı-Katı (Liquid-Solid-Solid)
MBE	Moleküler Işın Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy)
NW	Nanotel (Nanowire)
1D	Bir Boyutlu (One Dimensional)
PLA	Puls Lazer Aşındırma (Pulsed Laser Ablation)
RF	Radyo frekans (Radio Frequency)
sccm	Dakikada Standart Kübik Santimetre (Standard Cubic Centimeter Per Minute)
SE	İkincil Elektron (Secondary Electron)
TA	Şablon Destekli (Template Assisted)
3D	Üç Boyutlu (Three Dimensional)
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu (Transmission Electron Microscope)
2D	İki Boyutlu (Two Dimensional)
UHV	Ultra Yüksek Vakum (Ultra-High Vacuum)
UV	Ultraviyole (Ultraviolet)
VLS	Buhar-Sıvı-Katı (Vapor-Liquid-Solid)
VS	Buhar-Katı (Vapor-Solid)
VSS	Buhar-Katı-Katı (Vapor-Solid-Solid)
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	X-ışını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

1. GİRİŞ

Türkiye, dünya genelinde yer alan bor rezervlerinin %72.8'lik bir dilimine sahiptir. Bu değer, dünyadaki toplam 1.310.300 bin ton B_2O_3 (Bor Oksit) mevcudiyetinin sadece 953.300 bin ton'unun Türkiye'de bulunduğuna işaret etmektedir. Bor mineralleri genellikle yüksek oranda B_2O_3 içermektedir. Bor madenlerini değerli kılan faktör, B_2O_3 oranı fazlalığıdır. Bor, periyodik sistemin III-A grubunda yer almaktadır. Bu grubun diğer üyeleri metal olmasına rağmen metalle ametal arası yarıiletken özelliklere sahip olmasından dolayı bor, bir yarı metaldir. Endüstride yüksek saflıkta bor zorlukla elde edilmektedir. Çünkü doğada elementel şekilde bulunmayan bor, karbon ve başka elementlerle bileşikler halinde bulunmaktadır (URL-1). Yani bor da karbon ve silisyum gibi kovalent moleküler bileşikler oluşturmaya eğilimlidir. Bor, karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla olan ve oksijene karşı duyarlılığı/afinitesi (kimyasal reaksiyona girme isteği) çok yüksek olan bir elementtir. Bor, en hafif elementlerin üçüncüsü olmakla birlikte yüksek erime ($2076^\circ C$) ve kaynama ($3927^\circ C$) noktasına, düşük yoğunluğa (2.340 g/cm^3), 380-400 GPa Young modülüne (bulk hali) (Tian vd., 2009a) ve korozyona karşı iyi bir dirence sahiptir (Yun vd., 2005). Bor yanıcıdır ve tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi özelliklere sahip olmasından dolayı katı yakıt hücresi olarak da kullanılmaktadır. Kristal haldeki elementel borun elde edilmesi için yüksek basınç ve sıcaklık gerekmektedir. Kristal bor, amorf bordan sertlik ve kırılabilirlik gibi fiziksel özellikleri bakımından daha fazla tercih edilen özelliklere sahiptir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir (Li vd., 2008b). Kristalize borun tel şeklindeki kristalleri uçak sanayi ve uzay taşıtlarında bulunan sentetik malzemelerde ve hafif madenlerde (alaşım) elyaf kuvvetlendiricisi olarak kullanılmaktadır (URL-2).

Borun kullanıldığı önemli uygulamalardan bazıları;

- Roket yakıtlarında kompozit (katkı maddesi) olarak,
- Nükleer yakıtların muhafazasında kullanılan çeliğe kompozit olarak,
- Askeri helikopter pervanelerinde kristalize bor ve bor fiber (Borfibrin) ile kuvvetlendirilmiş polimer kompozit malzemeler olarak,
- Düşük radar yankısı için bombardıman uçaklarındaki kaplamalarda,

- Kuvvetli yeşil ışığından dolayı havai fişekler ve işaret fişeklerinde,
- Atom reaktörlerindeki kontrol çubuklarında (Ferrobor ve 10B),
- Radyasyona dayanıklı kıyafetlerde,
- Uçak yakıtlarının temizlenmesinde,
- Işık dalgası iletkenlerinde,
- Zırh ve kurşun geçirmez yeleklerde (TiB_2 ; B_4C) (URL-2) kullanılmaktadır.

En son teknoloji ürünü olan akıllı ekran özellikli malzemeler günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu malzemelere daha da fonksiyonellik kazandırma yolunda yarış halinde olan üretim devleri, son zamanlarda esnek (flexible) teknoloji'yi ön planda tutmaktadır. Esnek teknoloji, nanomalzemelerden elde edilmektedir. Bu malzemeler, kırılma ve çatlama türü darbelere dayanıklı olmasının yanı sıra entegre devrelerde yüksek performans sergilemektedir. Kısacası, büyük ölçekli mekanik gerilmeler altında bile mükemmel bir elektriksel performans sergileyen malzemelerden elde edilen teknolojidir (Lu ve Xia, 2006; Sun vd., 2006). Ancak karşılaşılan zorluklar, bu özelliklere sahip uygun malzemeleri elde etmek noktasında engel oluşturmaktadır. Örneğin, inorganik yarıiletken ve organik iletken malzemelerden esnek nanomateriyalleri üretebilmek için halen birçok çalışma yapılmaktadır. Çünkü;

- Silisyum gibi yüksek performanslı inorganik elektronik malzemeler, % 1 çekme gücü altında kırılma eğilimi sergilemektedir,
- Tek duvarlı karbon nanotüpler (CNT) esnek elektronik uygulamalarda gelecek vaat etse de bu nanotüplerin kiral yapıya sahip olanları yüksek performanslı entegre devrelerde kontrollü kullanım açısından problem çıkarmaktadır (Hong ve Myung, 2007; Lu ve Xia, 2006).

Ancak; bor, karbon ve azot gibi hafif elementler arasında bulunmasına rağmen karbondan farklı olarak valans orbitallerindeki valans elektronu sayısı bir tane eksiktir. Bu valans elektronu eksikliği, borun kendisine has benzersiz özellikler ortaya çıkarmaktadır (Matkovich vd., 1977). Bor ve bor yoğunluklu bileşikler ikosahedron yapılar ile kontrol edilen elektronik özelliklere sahip yarıiletkenlerdir. Bu özellikler, yüksek sıcaklık (hafif) kaplamaları ve yarıiletken elektronik aygıtları da içeren çeşitli

uygulamalar için elverişli olmakla birlikte bor ve ilgili bileşikleri nanoelektronik, nanofotonik ve nanobiyosensör gibi alanlarda cazip hale getirmektedir (Li vd., 2008b). Borun bulk ve ince film halinin elektriksel iletkenliği düşüktür (Kohn vd., 1960). Çünkü bu yapıların bant aralığı yarıiletken formdadır. Ancak bor nano yapılar, metaller gibi yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Nanoteknolojide sergiledikleri olağandışı özelliklerin yanı sıra nano aygıtlarda gösterdikleri potansiyel uygulamalardan dolayı son zamanlarda bor ve bor ile ilgili 1D nanotellere olan ilgi oldukça artmıştır.

Son zamanlarda yüksek saflıktaki 1D bor nanoteller kimyasal buhar biriktirme, RF magnetron sıçratma ve lazer ablasyon gibi farklı büyütme yöntemleri ile sentezlenmiştir (Meng vd., 2003; Tian vd., 2010; Wu vd., 2001; Yun vd., 2004, 2005). Lazer ablasyon yöntemi ile çok yüksek sıcaklıklara çıkılabilmektedir ancak pahalı bir sistemdir. RF magnetron sıçratma yöntemi 900°C'nin altındaki sıcaklıklarda kullanışlı olmakla birlikte kaynak malzemeler sınırlıdır. Her iki yöntemde de katalizör malzeme çok fazla tercih edilmemektedir. Ancak kimyasal buhar biriktirme yönteminde kaynak malzeme, katalizör ve sıcaklık aralığı açısından birçok seçenek sunulmaktadır.

Genel anlamda bu yöntemler ile 1D bor nanotellerin üretiminde sıcaklık 500-1500°C çalışma aralığında değişkenlik gösterirken, katalizörler; Au, NiB, Mg, Fe₃O₄, B, CoNi, NiCo, taşıyıcı gazlar; Ar, H₂, N₂ ve kaynak malzemeler; (B, I₂, Si toz), B₂H₆, (B, B₂O₃), (B, B₂O₃, C), (B, B₂O₃, Mg), (B/CoNi), (B, Ni, Co, H₃BO₃) olarak değişmektedir (Ding vd., 2006; Geng vd., 2010; Guo ve Singh, 2007; Guo vd., 2006; Li vd., 2008a, 2008b; Liu vd., 2008; Otten vd., 2002; Tian vd., 2011, 2009a, 2009b, Xu vd., 2004, 2006; Yang vd., 2005; Yun vd., 2005, 2006; Zhang vd., 2003).

Bu tez çalışmasında saflık oranı ve kristalinitesi iyi 1D bor nanotellerin üretimi hedeflenmiştir. Bu sebepten yüksek büyüme oranına ve iyi tanımlanan bir morfolojiye sahip 1D bor nanoteller üretmek amacıyla kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ve VLS büyütme mekanizması kullanılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Ge ve arkadaşları 2014 yılında oksit tabaka kalınlığı ~285 nm olan Si (100) tek kristal altlık malzemeleri üzerine kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle ürettikleri amorf bor nanotellerin foto-akım özelliklerini araştırmışlardır. Deney öncesinde Si/SiO₂ altlık malzemelerinin yüzeylerini magnetron sızratma ve e-demet buharlaştırma teknikleri aracılığıyla 2-10 nm kalınlığında Au katalizör ile kaplamışlardır. Kaynak malzeme olarak ağırlıkça 10:1.5:3 oranında sırasıyla B (% 99,999), B₂O₃ (% 99,98) ve Mg (% 99) ile hazırladıkları toz karışımı kullanmışlardır. Bu toz karışımını presleyerek 6 mm çapında 10-20 mg ağırlığında küçük peletler haline getirmişlerdir. Turbo pompanın yanı sıra maksimum 1200°C sıcaklığa çıkabilen üç sıcaklık bölgesi split fırında uzunluk, çap ve kalınlık değerleri sırasıyla 200, 10 ve 1 mm olan kuvarz tüp içerisinde gerçekleştirdikleri deneyde taşıyıcı gaz olarak Ar kullanmışlardır. Küçük peletler haline getirdikleri kaynak malzeme ile altlık malzemelerini aralarında 15 cm mesafe olacak şekilde yerleştirdikleri kuvarz tüpten üç kez Ar ve He akıtarak tüp içerisini atmosferik gazlardan arındırmışlardır. ~1150°C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri deney esnasındaki basınç değerini 5x10⁻⁵ torr olarak gözlemlemişlerdir. 3 saatlik deney süresi sonunda oda sıcaklığına kadar soğuyan numunelerden çapları 20-200 nm, boyları onlarca µm uzunluğunda değişen ve VS büyütme mekanizması ile büyümüş olan amorf bor nanoteller elde etmişlerdir. Ayrıca bu nanotellerin önceki çalışmalarından elde ettikleri kristal yapıdaki nanokemerlere göre daha iyi optik ve elektriksel özellik sergilediğini tespit etmişlerdir (Ge vd., 2014).

Gan ve arkadaşları 2014 yılında kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle gerçekleştirdikleri deneysel çalışmada Si altlık malzemeleri üzerine büyüttükleri mikro-desenli bor nanotel dizilerinin alan emisyon performanslarını incelemişlerdir. Öncelikle mikro-desenleme için Si altlık malzemeleri yüzeyine magnetron sızratma ve UV litografi tekniği kombinasyonu ile Ni katalizör dizileri oluşturmuşlardır. 1200°C de gerçekleştirdikleri bu çalışmada kaynak malzeme olarak B ve B₂O₃ toz karışımını, taşıyıcı gaz olarak da Ar ve H₂ kullanmışlardır. Boyutları ~25 x 60 µm olan tüm desenlerde VS büyütme mekanizması ile büyüyen bor nanotellerin morfolojilerinin

neredeşey aynı olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sentezleme yöntemi ile desenlendirilen bor nanotellerin alan emisyon performansını artırabileceğini gözlemlemişlerdir (Gan vd., 2014).

Liu ve arkadaşları 2015 yılındaki çalışmalarında kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile [001] doğrultusunda büyüyen tek kristal α -tetragonal yapıda bor nanoteller ve çok katmanlı bor nanotüpler elde etmişlerdir. Bunun için, magnetron sıçratma tekniği vasıtasıyla Ni katalizör ile kapladıkları 2 x 1.5 cm Si altlık malzemesi yüzeyinde her bir sütunda ve satırda 46 ve 20 desen olacak şekilde toplamda 0.138 cm²lik alana sahip 920 desen oluşturmuşlardır. Kaynak malzeme olarak B ve B₂O₃ toz, taşıyıcı gaz olarak da Ar ve H₂ kullandıkları bu yöntemde basınç değerini 0.5-1x10⁵ Pa olarak belirlemişlerdir. 2-4 saat arasında değişen deney süresi sonunda Si altlık malzemelerinde gri-siyah renklenmeler gözlemlemişlerdir. VS büyütme mekanizması ile büyütölmüş olan bor nanotellerin ve nanotüplerin sentezlenme koşulları arasındaki tek farkın sıcaklığın artış oranı olduğunu tespit etmişlerdir. Buna göre nanotüplerin büyütölməsi için daha hızlı bir sıcaklık artış oranına ihtiyaç duyulurken nanotellerin büyütölməsi için daha yavaş bir sıcaklık artış oranına ihtiyaç duyulduğunu belirlemişlerdir. SEM analizi sonuçlarına göre 30 nm çapında ve 5µm uzunluğunda bor nanoteller ile 10-40 nm çapında ve 2-4 µm uzunluğunda çok katmanlı bor nanotüpler sentezlemişlerdir. TEM analizi sonuçlarında ise bor nanotüplerin çok katmanlı karbon nanotüpler gibi boru şeklinde bir yapıya sahip olduklarını gözlemlemişlerdir. Ayrıca küçük bir alanda yüksek ve homojen bir emisyon sergileyen bu nanoyapıların alan emisyonu için gelecek vaat ettiğini de ifade etmişlerdir (Liu vd., 2015).

Liu ve arkadaşları 2013 yılında desenlendirdikleri Si altlık malzemesi yüzeyinde kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile geniş ölçekli olarak büyüttükleri bor nanotellerin alan emisyon özelliklerini araştırmışlardır. Desenlendirme için 2x1.5 cm boyutlarındaki Si altlık malzemesini önce magnetron sıçratma aracılığıyla 20-30 nm kalınlığında Ni katalizör ile kapladıktan sonra fotorezist ile de kaplayarak bu yüzeye UV litografi uygulamışlardır. Daha sonra altlık malzemesini H₃PO₄ ve aseton çözeltileri ile ıslak aşındırma işlemine maruz bırakan Liu ve arkadaşları altlık yüzeyindeki Ni katalizörün

istenilen desenin formunu aldığını gözlemlemişlerdir. Kaynak malzeme olarak kütlece sırasıyla 20:20:1:2 oranında karıştırılmış olan B₂O₃ (%99.99), B (%99.99), Si (%99.99) ve I₂ (%99.99) toz karışımı kullanmışlardır. Bu karışımda yer alan Si ve I₂'un, deney esnasında gerçekleşen indirgenme reaksiyonunu hızlandırarak bor atomlarının buharlaşma oranını artırdığını ifade etmişlerdir. Kaynak malzemenin bulunduğu bot ve altlık malzemesini taşıyıcı gazların (Ar ve H₂) akış yönünde aralarında 1-2 cm mesafe olacak şekilde tüp içerisine yerleştirmişlerdir. Tüp içi basınç değeri 7 Pa'ın altına düştüğünde ortama ~200-300 sccm akış oranında Ar ve H₂ karışımı gaz vermişlerdir. Tüm büyütme işleminin atmosfer basıncında ve 1100°C'de gerçekleştiği deney esnasında Ar akış oranını 200 sccm değerinde sabit tutarken H₂ akış oranını 30 sccm değerine düşürmüşlerdir. VS büyütme mekanizması ile büyüttükleri bor nanotellerin sentezlenme süreleri 2-4 saat arasında değişmiştir. Alan emisyon ölçüm sonuçlarında desenlendirilmiş bor nanotellerin çok yüksek emisyon bölgesine sahip olmakla birlikte parlaklık dağılımlarının homojen olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun nedeninin ise kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezledikleri bor nanotellerin aynı büyüme oranına sahip olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir (Liu vd., 2014).

Hao ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada çapları ~50-100 nm, uzunlukları birkaç µm olan bor nanotelleri sentezlerken kaynak malzeme olarak B toz katalizör olarak da Si ve Ni kullanmışlardır. Öncelikle B_xNi_y, B_xCo_y ve B_xNi_y katalizörlerini oluşturmak için sırasıyla bor ile Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ ve NiSO₄'ı 10:1 atomik oranında karıştırıp yatay tüp fırında Ar gazı (100 cm³/dk) eşliğinde 750°C'de 90 dakika süresince ısıtma maruz bırakmışlardır. Bu şekilde elde ettikleri katalizörleri ise daha sonra B ve Si tozlarının sırasıyla 20:1 ya da 5:1 kütleli orandaki karışımları ile birlikte Ar gazı (100 cm³/dk) eşliğinde 1250°C'de 120 dakika süreyle ısıtma işleminden geçirmişlerdir. Deneyler sonrasında hem katalizörlerin hem de silisyumun bor nanotellerin sentezlenmesine olumlu yönde katkısının olduğunu tespit etmekle birlikte Ni kaynağı olarak Ni(NO₃)₂'ın NiSO₄'a göre daha yüksek bir katalitik etkisinin olduğunu belirlemişlerdir (Hao vd., 2012).

Yoon ve arkadaşları 2011'de gerçekleştirdikleri deneysel çalışmada e-demet buharlaştırma tekniğiyle 100 nm kalınlığında Pt katalizör ile kapladıkları safir altlık malzemelerin yüzeyleri üzerinde darbeli lazer ablasyon (PLA) yöntemiyle kristalize bor nanoteller sentezlemişlerdir. Yatay tüp fırında farklı sıcaklıklarda (850, 900 ve 950°C) kuvarz tüp içerisinde gerçekleştirdikleri bu deneyde taşıyıcı gaz olarak Ar (5 sccm), kaynak malzeme olarak da %99.5 saflıkta bor pelet kullanmışlardır. Öncelikle Pt katalizör ile kaplı olan safir altlık malzemelerine 1 saat süresince ısıtılarak bu altlıkların yüzeyleri üzerinde ~100 nm çapında Pt damlacıklar elde etmişlerdir. Sonrasında ise bor peleti 1 saat süresince Nd:YAG lazeri ile buharlaştırarak deney esnasındaki tüp içi basınç değerinin 50 Pa olduğunu ifade etmişlerdir. Analiz sonuçlarına göre ~100 nm çapında ve birkaç µm uzunluğunda sentezledikleri kristalize bor nanotellerin VLS büyütme mekanizması ile büyüdüğünü ve bu nanotellerin çaplarını da Pt damlacıkların belirlediğini tespit etmişlerdir (Yoon ve Shim, 2011).

Tian ve arkadaşları 2011 yılında kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle CoPt₃ nanokristal katalizör aracılığıyla (111) silisyum altlık malzemesi üzerine {121} büyüme doğrultusuna sahip β-rombohedral yapıda 30-50 nm çapında tek kristal bor nanotelleri VLS büyütme mekanizması ile sentezlemişlerdir. CoPt₃ nanokristalleri sentezlemek için 1 mmol kobalt (III) asetil asetonu, 1.5 mmol platinyum (II) asetil asetonu, 10 mmol 1.2-hexadecandiolu, 0.5 mmol oleik asiti ve 20 mL oleylamini 120°C'de 20 dk süresince N₂ gazı altında karıştırmışlardır. Sonrasında bu karışımı 300°C'de 2 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtmışlardır. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğuttukları bu karışıma 40 mL etanol ilave edip 5 dk süresince santrifüj ederek CoPt₃ parçacıkları dağıtmışlardır. Ayrıca bu karışımı hekzan içerisinde de dağıtarak 6.6 nm çapında 10 nm uzunluğunda elipsoit CoPt₃ nanokristaller elde etmişlerdir. Katalizör olarak kullandıkları (15 mg/mL) hekzan içerisindeki CoPt₃ nanokristal solüsyonundan 50 µL alarak silisyum altlık malzemelerinin yüzeyleri üzerine damlatmışlardır. Kaynak malzeme olarak kütlece 4:2:1 oranında sırasıyla B, B₂O₃ ve C toz kullanmışlardır. CoPt₃ nanokristal katalizör ile kapladıkları silisyum altlık malzemelerini ve toz karışımını bir alümina bot içerisinde dakikada 5°C sıcaklık artış oranına sahip tüp fırına yerleştirmişlerdir. Tüp içi basınç değeri 10 Pa'nın altına düştüğünde sisteme 30 dk

süresince 50 sccm daha sonra 30 sccm H₂/Ar vererek basıncı 3x10² Pa değerine yükseltmişlerdir. 1100°C'de 8x10³ Pa'lık sabit bir basınç değerinde gerçekleştirdikleri 2 saatlik deney sonrasında oda sıcaklığına kadar soğuyan numunelerde kahverengi-siyah renklenmeler gözlemlenmiştir. Alan emisyon ölçüm sonuçlarına göre bu tek kristal bor nanotellerin soğuk katot malzemesi olarak kullanılabilceğini ifade etmişlerdir (Tian vd., 2011).

Liu ve arkadaşları 2010 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada tek ısıtma bölgesi tüp fırın içerisinde ısıl karbon indirgenme metodu ile Fe₃O₄ nanoparçacık katalizörler eşliğinde Si [001] altlık malzemeleri üzerinde çapları 30 nm boyca uzunlukları 5 µm olan farklı yoğunluklarda bor nanoteller büyütmuşlerdir. Çap dağılımları 5-8 nm arasında değişen Fe₃O₄ nanoparçacık katalizörleri sentezlerken yüksek sıcaklıklı bir çözelti faz reaksiyonu kullanmışlardır. Kaynak malzeme olarak kullandıkları B, B₂O₃ ve C'un kütlece oranını büyütme istedikleri nanotel yoğunluklarına göre ayarlamışlardır. Deney sürecinin tamamında, Ar gazının H₂ gazına göre akış hızını 300:10 sccm olacak şekilde kontrol ederek tüp içi basıncı 10⁵ Pa değerinde tutmuşlardır. Sıcaklığı dakikada 20°C artışı gösteren fırında 1000-1100°C'de gerçekleştirdikleri deney süresinin 2-4 saat arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Oda sıcaklığına kadar soğuyan numunelerden aldıkları alan emisyon ölçüm sonuçlarına göre VS büyütme mekanizması ile büyüyen bor nanotellerin VLS büyütme mekanizması ile büyüyenlere göre daha iyi performans gösterdiği sonucuna varmışlardır (Liu vd., 2010).

Geng ve arkadaşları 2010 yılında kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle Si altlık malzemeleri üzerine bor nanoteller büyütmişlerdir. 1x1 cm Si altlık malzemelerinin yüzeylerini termal buharlaştırma metoduyla 5-20 nm kalınlığında Au katalizör ile kaplamışlardır. Kaynak malzeme olarak 1.5:1 g oranında B:B₂O₃ ve 2000:20:10 mg oranında B:I₂:Si toz karışımlarından oluşturdukları peletleri kullanmışlardır. Bu peletlere herhangi bir tavlama işlemi uygulamamışlardır. 950-1000°C'de gerçekleştirdikleri deneyde 50:15 sccm oranında Ar:H₂ akıttıkları gaz karışımı aracılığıyla sistem basıncını 2 kPa değerinde tutmuşlardır. Oda sıcaklığına kadar soğuyan numunelerde koyu kahverengi ve siyah renklenmeler gözlemlenmiştir. 80-

150 nm çapında 10-30 nm boyunda büyütmüş oldukları bor nanoteller ile ilgili olarak en uygun büyütme sıcaklığı değerinin 1000°C olduğunu VLS büyüme mekanizmasının da bu nanotellerin büyümesinde önemli bir rol oynadığını ifade etmişlerdir. Ayrıca 800-950°C gibi sıcaklık değerlerinde nanotel büyüme hızlarının düşük olduğunu bununla birlikte 1200 °C gibi aşırı yüksek sıcaklık değerlerinin de gereksiz olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak bor nanotellerin kontrollü bir şekilde büyütülmesindeki ana faktörlerin kaynak malzeme, işlem sıcaklığı ve katalizör kalınlığı olduğunu vurgulamışlardır (Geng vd., 2010).

Bai ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada elmas partiküller üzerinde 20-200 nm çapında birkaç µm uzunluğunda kristal bor nanoteller büyütmüşlerdir. Parçacık boyutları sırasıyla 200, 5-10 µm olan elmas ve bakır tozlarını amorf bor toz ile karıştırarak hazırladıkları kaynak malzemenin kütle fraksiyonu ağırlıkça %15 Cu ve %5 B içermiştir. Herhangi bir tavlama işleminden geçirmedikleri bu karışımı grafit bir pota içerisinde vakum indüksiyon fırınına yükleyerek vakum pompası yardımıyla fırın içi basıncı yaklaşık 10^{-3} Pa değerine düşürmüşlerdir. Daha sonra bu karışımı oksitlenmeyi önlemek amacıyla H₂ gazı altında 1273-1473 K sıcaklıkta 80 dakika süreyle ısıtmışlardır. Soğuyan karışımı sırasıyla eleme ve asit işlemlerinden geçirerek ekstra bor ve bakır fazlalıklarını kaldırmışlardır. Analizler sonucunda elmas yüzeyler üzerinde büyüyen ve en uç kısımlarında Cu damlacıklar bulunduran bor nanotellerin iç kısımlarının hekzagonal dış kısımlarının ise (5-10 nm kalınlıkta) tetragonal yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir. Bor nanotellerin VLS büyütme mekanizması ile büyümesinde bakırın önemli bir rolünün olduğunu ifade etmişlerdir. Elmas ile silisyumun aynı kristal yapıya sahip olduğunu ancak silisyumun örgü sabitinin büyük olmasından dolayı bor atomlarının silisyum yüzeyi üzerinde etkin bir çökme oluşturamayacağı sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte grafitin de bu türden VLS büyütme mekanizmaları için yapısal olarak uygun olamayacağını ifade etmişlerdir (Bai vd., 2014).

Lin ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada Si (100) altlık malzemeleri üzerine kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle büyüttükleri tek kristal bor nanotelleri nanomekaniksel olarak karakterize etmişlerdir. Çapları 50-400 nm uzunlukları 10-30 µm olan bor nanotellerin büyütme işlemini üç sıcaklık bölgeli yatay bir fırında 0.75 cm çapındaki kuvarz bir tüp içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Ağırlıkça 40:1:1 oranında B, Si ve I₂ tozlarının karışımı ile elde ettikleri kaynak malzemeyi küçük bir kuvarz bot içerisinde fırının merkezine yerleştirirken sıçratma tekniğiyle 3 nm kalınlığında Au katalizör ile kapladıkları Si altlık malzemelerini de kuvarz tüpün diğer ucuna yerleştirmişlerdir. Herhangi bir gazın kullanılmadığı bu deneyde tüp içi basınç değerini 5 mTorr olarak belirlemişlerdir. Dakikada 45°C sıcaklık artış oranına sahip olan fırında 1100°C'de gerçekleştirdikleri bu deneyin süresinin 115 dk olduğunu ifade etmişlerdir. Bor nanotellerin elastik modülü değerlerinin bulk kristal yapıdaki bor'a göre %48 daha küçük olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Lin vd., 2010).

Guo ve arkadaşları 2007 yılında termal kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle 900°C'de gerçekleştirdikleri çalışmada 20 nm kalınlığında Ni katalizör ile kapladıkları Si(111) altlık malzemeleri üzerinde ~50-200 nm çapında birkaç µm uzunluğunda bor nanoteller sentezlemişlerdir. Öncü ve taşıyıcı gaz olarak sırasıyla 5 sccm B₂H₆ (hacimsel olarak %5 H₂'de seyreltilmiş) ve 55 sccm N₂ kullandıkları deney sisteminin basınç değerini 20 torr olarak belirtmişlerdir. Bor nanotellerin, altlık malzemesi yüzeyinin katalizör ile kaplı olduğu bölgelerde VLS, katalizör ile kaplı olmadığı ve oksitlenmenin olduğu bölgelerde ise VS büyütme mekanizması ile büyüdüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca VLS büyütme mekanizması ile büyüyen nanotellerin VS büyütme mekanizması ile büyüyenlere göre daha pürüzsüz büyümeler sergilediğini ve en uç kısımlarında Ni katalizör damlacıklar bulundurduğunu ifade etmişlerdir. Böylelikle katalizör olmaksızın da bor nanotellerin sentezlenebileceği sonucuna varmışlardır (Guo ve Singh, 2007).

Tian ve arkadaşları 2009 yılında termal indirgeme metoduyla hem Si (111) altlık malzemeler hem de taramalı tünelleme mikroskoplarında kullanılan W uçlar üzerine esnek tek kristal bor nanoteller büyütmüşlerdir. Katalizör olarak çap dağılımları 6-8 nm arasında değişen Fe₃O₄ nanoparçacıklar kullanmışlardır. Fe₃O₄ nanoparçacık

solüsyonunu ise demir (III) asetil aseton, 1.2-dodekanol, oleik asit ve oleylaminin bulunduğu yüksek sıcaklıklı çözelti faz reaksiyonu aracılığıyla sentezlemişlerdir. Kaynak malzeme olarak 10:1:3 molar oranında B, B₂O₃ ve Mg tozlarının karışımını, taşıyıcı gaz olarak da H₂/Ar gaz karışımını kullanmışlardır. Silisyum yüzeylerini katalizör solüsyonundan damlatarak, NaOH ile aşındırdıkları W uçları ise katalizör solüsyonuna daldırarak Fe₃O₄ nanoparçacıklar ile kaplamışlardır. Sonrasında kuruyan silisyum ve W altlık malzemelerini kaynak malzemenin bulunduğu alümina bota göre sırasıyla 2 ve 1.5 cm mesafede olacak şekilde saatte 200°C sıcaklık artış oranına sahip olan tüp fırına yerleştirmişlerdir. 1000-1200°C'de 100 sccm H₂/Ar gaz akışında gerçekleştirdikleri deneyde basınç değerinin 10 Pa olduğunu belirtmişlerdir. 2 saat deney süresi sonunda oda sıcaklığına kadar soğuyan numune yüzeylerinde koyu kahverengi ve siyah renklenmeler olduğunu ifade etmişlerdir. Oldukça uniform şekilde sentezledikleri tek kristal bor nanotellerin yüksek sıcaklıklarda iyi yarı iletkenlik sergilediğini tespit etmekle birlikte tek bir bor nanotelin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliğini $4.4 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ olarak ölçmüşlerdir. Çekme gerilmesi ölçümlerine göre % 3'lük gerinim altında bile mekanik kırılmalara karşı dirençli olmalarından dolayı bu nanotellerin mekanik özelliklerinin mükemmel olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca bu nanotellerde istikrarlı bir alan emisyon akımı da gözlemlemişlerdir (Tian vd., 2009c).

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Bir Boyutlu (1D) Nanoteller

Nanoteller, çapları birkaç yüz nanometre uzunlukları ise birkaç yüz nanometre ile birkaç mikrometre arasında değişen bir boyutlu nanoyapılardır. Radyal doğrultudaki nanoboyutları sayesinde kuantum hapsi etkisine sahip olan bu nanoyapılar elektriksel ve termal iletkenlik için iyi bir sistem oluşturmakla kalmayıp aynı zamanda, elektronik, optoelektronik ve manyetik depolama cihazlarının üretiminde hem ara bağlantı hem de fonksiyonel birimlerde önemli bir rol oynamaktadır (Xia vd., 2003). Ayrıca bu durum nanotellere bulk malzemelere kıyasla yeni fiziksel özellikler de kazandırmaktadır. Nanometre ölçeğindeki bir boyutlu geometrileri; nanoboyutta eğrilik yarıçapına sahip son derece yüksek bir yüzey alanı ile büyük mekanik esneklik-dayanıklılık kazandırmaktadır. Tüm bu özellikler nanotellerin kullanıldığı birçok kimyasal ve mekanik uygulamada büyük avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca bir boyutlu bu geometri, nanotellere son derece ilgi çeken anizotropik özellikler kazandırmaktadır. Bununla birlikte boylarının birkaç yüz μm ölçeğine kadar uzayabiliyor olması nanotellerin aygıt üretiminde kullanılabilmelerini kolaylaştırmaktadır.

Özellikle yarıiletken nanotellerin bulk malzemelerde bulunmayan (Cui ve Lieber, 2001; Ouyang vd., 2012) eşsiz fiziksel özelliklere sahip olması bu nanotelleri biyosensörler ve elektronik/optoelektronik aygıtların da dâhil olduğu birçok alandaki uygulamalar için oldukça elverişli hale getirmektedir (Chan vd., 2008; Garnett ve Yang, 2010; Vanmaekelbergh ve Van Vugt, 2011; Xu vd., 2010). Çünkü nanoteller gelişim süreci devam eden optoelektronik aygıtlar için son derece elverişli malzemelerdir. Benzersiz fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin yanı sıra, bu malzemelerin boyutları 400-650 nm dalga boyundaki görünür ışık ile karşılaştırılabilir seviyededir. Yani nanoteller nanometre ölçeğinde ışığı yönlendirmek için kullanılabilmekte ve böylece gelişmiş optoelektronik yapısı taşlarını oluşturabilmektedir. Aslında son zamanlarda nanoölçekli Fabry-Perrot mod uyarılmış emisyon, fotonların dalga kılavuzlaması, rastgele lazer işlemi, son derece verimli lüminesans ve aşırı hassas fotodedeksiyon gibi yeni yöntemlerle nanotellerde ışığın manipüle edildiği gösterilmiştir. Bu durum ayrıca ışık

yayan diyotlar (LED'ler), lazerler, optik sensörler, foto diyotlar ve fotovoltaik hücreler gibi birçok nanotel tabanlı gelişmiş optoelektronik aygıtlarda da gösterilmiştir.

Nanoteknolojideki aygıt uygulamaları için nanotellerin boyut, şekil ve büyüme doğrultusu gibi fiziksel özelliklerini kontrollü bir şekilde geliştirmek ise hem deneyçiler hem de teorikçiler için önemli olduğu kadar zorlu bir görevdir (Cao ve Yang, 2012; Schmidt vd., 2005). Nanotellerin fiziksel ve kimyasal halleri onların optik özelliklerini belirlemektedir. Çünkü nanotellerin özellikleri büyük oranda morfolojilerine bağlıdır. Nanotellerin uzunluk ve çap değerlerinin yanı sıra hizalanmaları onların emisyon ve absorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Nanotelin kompozisyonu, safsızlık veya katkılama miktarı, kusur konsantrasyonu, kristal yapı, büyüme doğrultusu ve kristal yüzeyler de emisyon ve/veya uyarılmış emisyon ve absorpsiyon açısından son derece önemlidir. Bu fiziksel ve kimyasal durumlar nanotellerin büyümesi ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle, nanotellerin büyüme davranışını tam olarak anlamak ve optoelektronikte nanotellerin potansiyelini değerlendirmek için rasyonel ve güvenilir büyüme süreçleri geliştirmek gerekmektedir. Çünkü nanotellerin kendiliğinden oluşum süreçlerindeki değişkenlerin kontrolüyle büyüme mekanizmalarının araştırılması, nanotellerin potansiyel uygulamaları için birinci derecede önem arz etmektedir.

Nanoteller, nanometre ölçeğinde bir boyutlu kristal büyümesindeki anizotropinin bir sonucudur. Bu nedenle, nanotellerin büyütülmesi ile ilgili en önemli husus, kontrollü olarak bir boyutlu kristal büyümesinin nasıl sağlanacağıdır. Bununla ilgili olarak, metal katalizör destekli buhar-sıvı-katı (VLS) büyütme mekanizmasını, buhar-katı (VS) büyütme mekanizmasını ve şablon-destekli (TA) büyütme mekanizmasını da kapsayan birçok yaklaşım üzerinde halen çalışmalar yapılmaktadır (Choi, 2012). Bunlar arasında VLS büyütme mekanizması; yüksek verimlilik, nispeten düşük maliyet ve çeşitli yarıiletken malzemelere uygulanabilirliğinden dolayı en güçlü tek kristal nanotel büyütme tekniği olarak ifade edilmektedir. Nanotellerin elektrik, optik ve mekanik özelliklerini belirleyen büyüme doğrultusu ve kristal yöneliminin kontrolü VLS büyütme mekanizması için oldukça önemlidir (Alagoz ve Karabacak, 2011). Nanotel

çapı ve büyütme sıcaklığı ise büyüme doğrultusunu belirleyen en önemli faktörler olarak kabul edilmektedir.

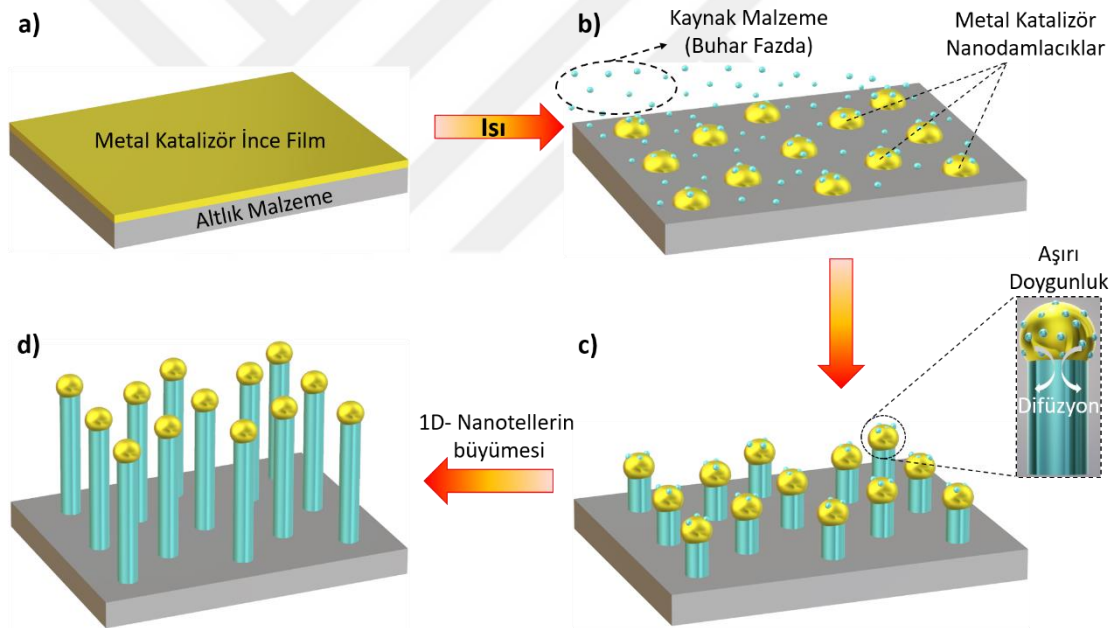
3.2. VLS Büyütme Mekanizması

VLS büyütme mekanizması, metal katalizör destekli bir boyutlu kristal büyütme mekanizmasıdır. Bunun sonucunda nanowhisker, nanoçubuk ve nanoteller elde edilebilmektedir. Bir boyutlu kristal büyütme yaklaşık 50 yıl önce Silisyum endüstrisi alanında geliştirilmiş ve 1964 yılında Wagner tarafından bu büyütme mekanizmasının daha geniş alanlarda kullanılabileceği önerilmiştir (Wagner ve Ellis, 1964). VLS büyütme mekanizması ile sentezlenen Si nanoteller, nanotel büyümesini araştırmak için ideal model olup son on yıldır üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Schmidt vd., 2005; Wang vd., 2006). VLS büyütme mekanizmasının şematik bir gösterimi Şekil 3.1'de yer almaktadır. Bu büyütme mekanizmasında metal katalizör, yüksek sıcaklıkta buhar fazdaki atomların adsorbsiyonu veya altlık malzemesine katılımıyla sıvı fazda alaşım damlacıklar halini almaktadır. Yani bu mekanizma, buhar fazdaki atomların sıvı fazdaki katalizör alaşım damlacığına adsorbe olmasıyla meydana gelmektedir. Sıcaklık veya buhar basıncındaki dalgalanmalar gibi nedenlerden dolayı buhar fazdaki atomların sıvı fazdaki alaşım damlacığına sürekli adsorbe olmasıyla sıvı alaşım damlacık aşırı doymuş bir hal almaktadır. Yani, alaşım damlacık denge konsantrasyonundan daha yüksek buhar bileşeni konsantrasyonuna sahip bir çözelti haline gelmektedir. Böylece sistem, minimum serbest enerjiye ulaşmak için buhar bileşenlerinin sıvı-katı ara yüzeye çökmesini (çekirdeklenmesini) sağlayarak kristal büyümesini başlatmaktadır. Böylelikle sıvı-katı ara yüzeyindeki çekirdeklenmelerden nanotel büyümesi meydana gelmektedir ve ortamda buhar bileşenleri bulunduğu sürece büyüme devam etmektedir. Bilindiği üzere bu sistem, buhar (katı bileşenleri taşıyıcı), sıvı (katalizör alaşım) ve katı (çökelerek büyüyen bir boyutlu yapılar) fazları içerdiğinden VLS büyütme mekanizması olarak bilinmektedir (Choi, 2012).

Büyüme doğrultusunun çap ve sıcaklığa bağlılığını açıklamak için nanotellerin yüzey ve ara yüzey enerjilerini esas alan bazı modeller önerilmektedir (Cai vd., 2006, 2007; Cao ve Yang, 2012; Schmidt vd., 2005; Wang vd., 2006). Bu modellerden yararlanılarak

farklı büyüme doğrultularına sahip nanotellerin toplam serbest enerjisi hesaplanabilmekte ve en düşük serbest enerjiye karşılık gelen en uygun büyüme doğrultusu da bulunabilmektedir.

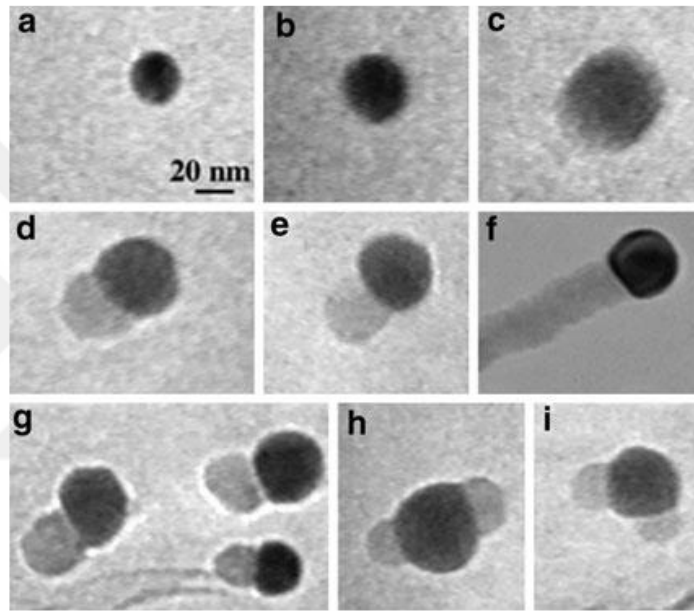
Sıvı faz çöktürülmüş katı fazın alanı ile sınırlı olduğu için 1D yapıların çapı ve pozisyonu katalizörün boyutu ve konumu ile ilgilidir. VLS büyütme mekanizması, metal katalizörün sıvı fazda kalmasını sağlayan yüksek sıcaklık değerlerinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle CVD, MBE, LA ve CR gibi yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan kimyasal süreçler genellikle bu büyütme mekanizması ile birlikte kullanılmaktadır. Bazen metal katalizörler, VSS veya LSS büyütme olarak adlandırılan mekanizmalarda buhar veya sıvı faz ortamında katı halde de bulunabilmektedir.



Şekil 3.1. Bir boyutlu nanotellerin VLS büyütme mekanizması ile büyütülmesi

Bu mekanizma, 1970'lerden günümüze nanometre veya mikrometre ölçeğinde çeşitli teller üretmek için kullanılmaktadır. Önemi ise 1990'lı yıllarda fark edilmiş olup uygulanabilirliği, Harvard Üniversitesinden Lieber, California Üniversitesinden Yang ve Lund Üniversitesinden Samuelson grupları tarafından kanıtlanmıştır. Ancak bu mekanizmanın yarıiletken nanotellerin büyütülmesinde temel bir yöntem haline

gelebilmesi için daha fazla deneysel çalışma ile desteklenmesi gerektiği görüşünü savunmuşlardır. Bu durum ile ilgili olarak Yu, bir yüksek-sıcaklık TEM kullanarak Ge nanotellerin büyüme aşamalarını doğrudan gözlemlemiştir (Wu ve Yang, 2001). Yu bu çalışmada, VLS büyütme mekanizmasında iyi tanımlanmış üç aşama olduğunu göstermiştir. Bunlar; alaşım oluşumu (Şekil 3.2 a-c'de Ge bileşeni Au içerisinde çözünerek alaşım haline geldiği için katalizör daha da büyümektedir), Ge'nin çökmesi (Şekil 3.2 c ve d'deki parlak bölgelerdir) ve eksensel büyümedir (Şekil 3.2 e ve f'deki büyüyen yapılarıdır).



Şekil 3.2. Au katalizör eşliğinde 1D Ge nanoyapıların VLS büyütme mekanizması ile büyümesinin, doğrudan gözlemlenmesi

Bu gözlem, Şekil 3.1'de yer alan VLS büyütme mekanizmasını desteklemektedir. Si nanotellerin bir altlık malzemesi üzerinde büyütülmesi ile ilgili diğer çalışmalar da, sıvı katalizör destekli VLS büyütme mekanizmasını doğrular niteliktedir (Ross vd., 2005).

3.2.1. Metal katalizör

Metal katalizör VLS büyütme mekanizmasının olmazsa olmazıdır, fakat bu mekanizmada tüm metaller iyi sonuç vermemektedir. Metal katalizör;

- Katı fazın bir bileşeni ile sıvı bir çözelti oluşturmalıdır.

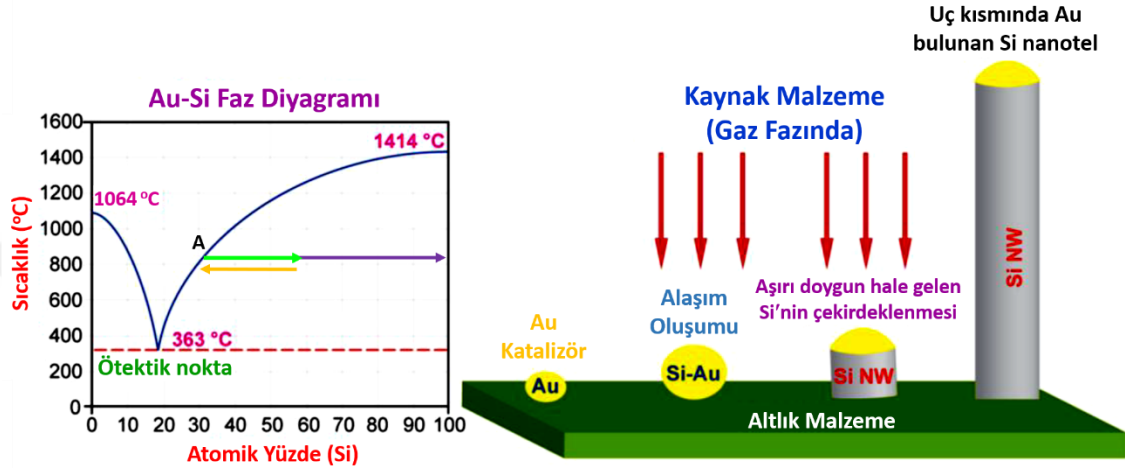
- Katalizör bileşeninin sıvı fazdaki çözünürlük limiti, katı fazdaki çözünürlük limitinden daha yüksek olmalıdır ($K = C_s / C_l < 1$, burada C_s katı fazdaki, C_l ise sıvı fazdaki çözünürlük limitleridir). Bu şartlar altında katalizör çok az miktarda katı faz içeren sıvı alaşım halini almaktadır.
- Sıvı alaşımdaki katalizör bileşeninin buhar basıncı (V_p) düşük olmalıdır. Aksi takdirde katalizör buharlaşacak ve büyüme sürecinde yer almayacaktır.
- Katalizör kimyasal reaksiyonlara girmemelidir. Aksi halde, bir reaksiyon katalizörü katalitik özelliğinden mahrum edebilir.
- Katalizör katı fazda ara ürün oluşturmamalıdır. Aksi takdirde oluşan ara ürün yine katalizörü katalitik özelliğinden mahrum edebilir (Wagner ve Ellis, 1964).

Önceki çalışmalar, bazı metallerin bu gereksinimleri karşıladığını ortaya koymuştur. Genel olarak asal ve geçiş metalleri, VLS büyütme mekanizması ile iyi çalışmaktadır. Örneğin 1D nanoyapıların büyütülmesi için Au katalizör, IV-A grubu elementleri (Si ve Ge vb.), oksitler (ZnO vb.) ve III-V grubu yarıiletkenler ile iyi sonuçlar vermektedir. Bununla birlikte, Ni ve Fe gibi geçiş metalleri de IV-A grubu (Si, Ge, SiC vb.) malzemelerin ve III-V grubu yarıiletkenlerin büyütülmesi için elverişlidir. Esasen, 1D nanoyapıları büyütme için yapılan çalışmaların birçoğu bu metaller üzerine yoğunlaşmaktadır. Ancak, VLS büyütme mekanizması için birçok başka metalin de katalizör olarak geliştirilebileceğine yönelik çalışmalar devam etmektedir (Schmidt vd., 2009).

3.2.2. Faz diyagramı

Katalizörün davranışı bir faz diyagramı yardımıyla tahmin edilebilmektedir. Çünkü adsorpsiyon, çözünme, karışma, difüzyon ve çökme sıvı faz içerisinde dengeye gelmeye çalışan termodinamik süreçlerdir. Şekil 3.3'de, Au katalizör eşliğinde 1D Si nanoyapıların büyütülmesi ile ilgili Au-Si alaşım sisteminin faz diyagramı verilmektedir (Massalski vd., 1998). Bu faz diyagramı, Si için minimum büyütme sıcaklığının alaşım sisteminin ötektik noktasından (363°C) daha yüksek olması gerektiğini göstermektedir. Bu faz diyagramı aynı zamanda ötektik nokta üzerindeki Au-Si alaşım bileşenlerinin

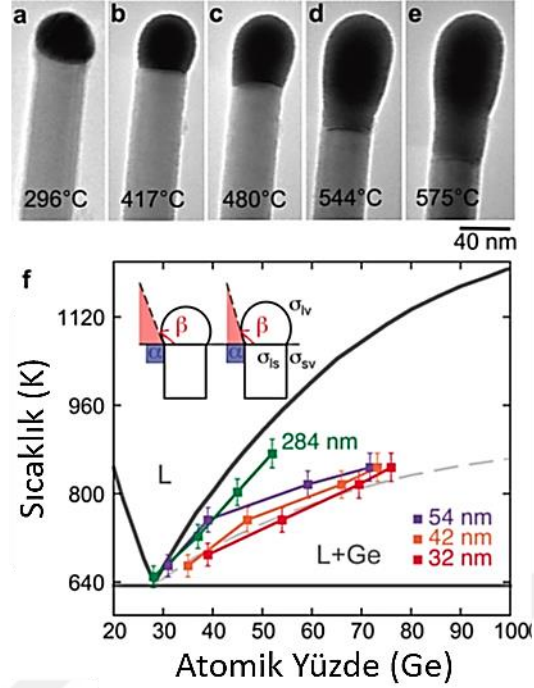
katı ve sıvı faz arasındaki dengeyi ifade eden sıvılaştırma eğrisini takip ettiğini de göstermektedir. Dolayısıyla, sıvı alaşımın bileşenleri belirli bir sıcaklıkta (1100°C) sıvılaştırma eğrisinde (A noktası) bulunabilmektedir. Sıvı alaşım üzerindeki bazı sıcaklık veya buhar basıncı dalgalanmaları, alaşımın denge bileşiminden daha fazla Si çözünmesine neden olur ve bu durum, sıvı alaşımı aşırı doygun bir hale getirir.



Şekil 3.3. VLS büyütme mekanizması ile 1D nanoyapıların büyütülmesi esnasında sıvı alaşımlı katalizör bileşimini ifade eden Au-Si alaşım sisteminin faz diyagramı.

Sonuç olarak, alaşımın bileşimi sıvılaştırma eğrisinin sağ tarafına doğru hareket ederek denge bileşimini aşmaktadır (yeşil ok). Bu aşırı doygunluk durumu termodinamik olarak dengede olmayıp kararsız bir halde olduğu için bir denge durumuna ulaşıncaya kadar katı faz, aşırı doygun sıvı alaşımın içerisinde çökler. Bileşim daha sonra tekrar sola doğru hareket ederek sıvılaştırma eğrisine ulaşır (mor ok). Çökelen katı fazın bileşeni, diyagrama göre saf Si'nin faz sınırına denk gelir (turuncu ok). Tam bu sırada buhar fazda gelen Si çözüldükçe alaşımın bileşimi tekrar denge bileşimini aşacak ve böylece ara yüzeyde meydana gelecek olan çökelmeler nedeniyle 1D nanoyapılar büyüyecektir.

Hâlihazırda mevcut faz diyagramları bulk yapılardan elde edilmektedir. Nanoyapıların termodinamik özellikleri bulk yapıların termodinamik özelliklerinden tamamıyla farklı olduğu için nanometal katalizörün faz diyagramı da bulk sistemin faz diyagramından farklıdır.



Şekil 3.4. Au-Ge faz diyagramı. Gri eğriler sırasıyla Au ve Ge'un sıvılaştırma ve katılaştırma eğrilerini temsil etmektedir. Kareler ise Ge nanotellerin ucundaki Au-Ge alaşım damlacıklarının sıcaklığa bağlı Ge bileşenlerinin ölçümlerini belirtmektedir (Sutter ve Sutter, 2010).

Eli A. ve Peter W. Sutter nanoboyutlu Au-Ge alaşım damlacığının denge bileşimini Ge nanotelin uç kısmında araştırmışlar ve bu damlacığının denge bileşimine ait faz diyagramının, bulk alaşımın faz diyagramından önemli ölçüde saptığını gözlemlemişlerdir (Şekil 3.4) (Sutter ve Sutter, 2010). Adhikari ve arkadaşları da ayrıca Au katalizörlü Ge nanoteli araştırmışlar ve katalizör boyutuna bağlı sıvılaştırma sıcaklığını gösteren Au-Ge faz diyagramı oluşturmuşlardır (Adhikari vd., 2007). Bu olaylar nanosistemin yüzey enerjisinden kaynaklanabilmektedir (Adhikari vd., 2007; Kodambaka vd., 2007; Schwalbach ve Voorhees, 2008; Sutter ve Sutter, 2010).

Aslında Şekil 3.4'deki sapmanın nedenine bakılmaksızın, nanotelin bir nanometal katalizör aracılığıyla gerçek bir büyüme davranışı sergilemesi nanosistemin farklı termodinamik dengesinden kaynaklanmaktadır. Kısacası, nanosistemin faz diyagramı bulk sistemin faz diyagramına göre farklılıklar sergilemektedir.

3.2.3. Büyüme hızı ve kinetiği belirleyen faktörler

VLS büyütme mekanizmasında üç faz (buhar, sıvı ve katı) ve iki ara yüzey (buhar/katı ve sıvı/katı) bulunmaktadır. Bu sistemde VLS büyütme mekanizmasının kinetiği dört adımdan oluşmaktadır:

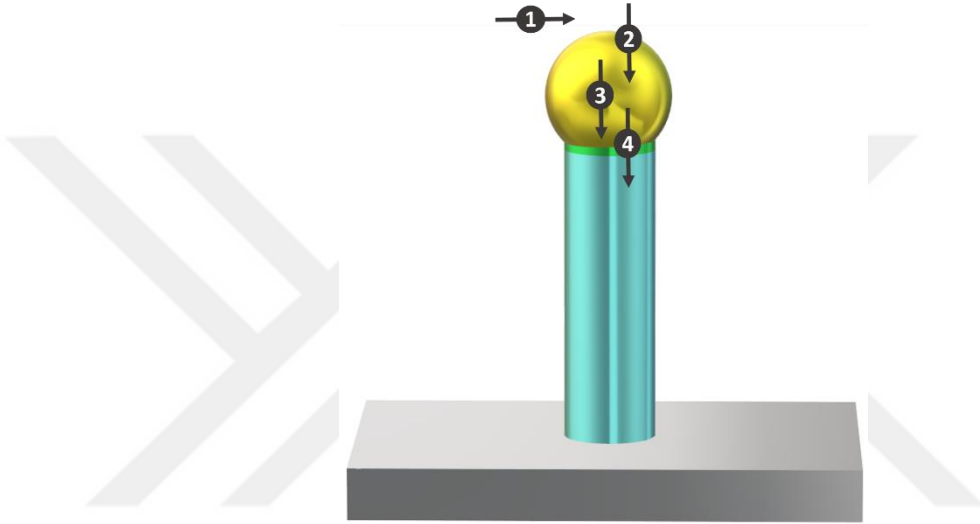
- (1) Buhar fazdaki kütle taşınımı
- (2) Buhar-sıvı ara yüzeyindeki kimyasal reaksiyon
- (3) Sıvı fazdaki difüzyon
- (4) Kristal bir örgü içerisinde atomların bir araya gelmesi (Şekil 3.5) (Givargizov, 1975; Kamins vd., 2001; Kikkawa vd., 2005; Lew ve Redwing, 2003)

Bunlar arasında büyüme hızı adımının belirlenmesi, VLS büyütme mekanizmasının genel kinetiğini kontrol etmek için önemlidir. Bununla birlikte üç faz, iki ara yüzey ve kimyasal reaksiyonlar göz önünde bulundurulduğu zaman bu kinetik adımlar oldukça karmaşıktır (Givargizov, 1975). Ancak deneysel sonuçlara dayanılarak bu kinetik adımlar ile ilgili bilgi edinmek mümkün olabilmektedir. Au katalizör eşliğinde 1D Si nanoyapıların büyütülmesi model alınarak büyüme hızını belirleyen faktörler aşağıdaki şekilde ifade edilebilir; bu adımlar arasında, 3. adım hariç tutulabilir çünkü atomlar sıvı metallerde çok hızlı bir şekilde difüze olurlar (Kamins vd., 2001), sıvı damlacık şekli neredeyse yarım küre formundayken daha uzun bir difüzyon uzunluğunu meydana getirdiği için kalın nanoteller ince nanotellerden daha yavaş büyüyemezler (Givargizov, 1975). 1. adım da hariç tutulabilir çünkü buhar fazındaki difüzyon katsayısı genellikle aşağıdaki Denk. 3.1 ile ifade edilir (Givargizov, 1975; Kamins vd., 2001):

$$D = D_o \left(\frac{T}{T_o} \right)^n \left(\frac{P}{P_o} \right), \quad n = 1.5 \sim 2 \quad (3.1)$$

Böylece büyüme hızı bu denklem ile ifade edilmektedir. Ancak çoğu durumda bu ifade geçerli olmayabilir (Givargizov, 1975; Kamins vd., 2001; Kikkawa vd., 2005; Lew ve Redwing, 2003). Büyüme hızını belirleyen 2. adım göz önünde bulundurulduğunda büyüme hızı kimyasal reaksiyona giren buharın kısmi basıncı ile orantılıdır. Bununla birlikte bu kısmi basınç, birbirini takip eden ve iki adımdan oluşan büyüme sürecindeki değişkenleri tamamıyla destekleyemez (Givargizov, 1975). Aslında, büyüme hızının

kimyasal reaksiyona giren buhar konsantrasyonuna bağlı olması, bu adımlardan herhangi birinin hız belirleyici bir adım olduğunun kanıtı değildir. Aksine bu durum büyüme hızının sadece aşırı doygunluğa olan bağlılığını yansıtmaktadır. Bu nedenle, kristal bir örgü içerisinde atomların bir araya geldiği 4. adım, hız belirleme adımı olacaktır. Hız belirleme adımı, reaksiyon kinetiğine dahil olan malzemeler ve deney koşulları ile değiştirilebilmektedir. Bu nedenle, mümkün olduğu kadar daha çok deneysel sonuç ve veriler ile bu durum dikkatlice yorumlanarak açıklanmalıdır.



Şekil 3.5. VLS büyüme mekanizmasındaki kinetik adımlar: (1) Buhar fazdaki kütle taşınımı; (2) buhar-sıvı ara yüzeyindeki kimyasal reaksiyon; (3) Sıvı fazdaki difüzyon; (4) Kristal bir örgü içerisinde atomların bir araya gelmesi (Choi, 2012)

3.2.4. Metal katalizörün boyutu

Daha önce de belirtildiği üzere VLS büyüme mekanizmasında nanoteller, nanometre boyutlarındaki metal katalizörler aracılığıyla büyütülebilirler çünkü 1D nanotelin çapı, katalizörün boyutu ile sınırlıdır. Aslında önceki çalışmaların büyük bir kısmında nanofilmler (yüksek sıcaklıkta yüzey gerilimi nedeniyle nanodamlacıklara dönüşür) ve nanoparçacıklar kullanılarak nanoteller büyütülmüştür. Bununla birlikte, katalizörün boyutunu ve beraberinde nanotellerin çapını sınırsız bir şekilde azaltmak zordur. Termodinamik olarak, sıvı bir metal damlacığın minimum yarıçapı Denk. 3.2 ile verilmektedir (Huang vd., 2001):

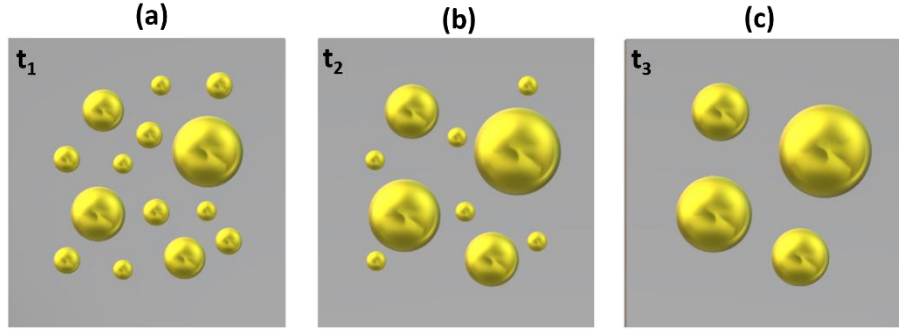
$$R_m = \frac{2V_l}{RT \ln(s)} \sigma_{lv} \quad (3.2)$$

Burada: V_l damlacığın molar hacmidir; σ_{lv} sıvı-buhar yüzey enerjisi ve s buharın aşırı doymuluk derecesidir. Bu denkleme göre, daha küçük boyutlu katalizör kullanımı daha yüksek bir aşırı doymuluk derecesi gerektirmektedir. Bununla birlikte, metal alaşımlı katalizördeki bileşenin kimyasal potansiyeli, Gibbs-Thompson etkisine bağlı olarak katalizörün boyutu azaldıkça yükselir (Denk. 3.3):

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.3)$$

Burada: $\Delta\mu$ sıvı damlacık içindeki bileşen türlerinin kimyasal potansiyel farkıdır; γ yüzey enerjisidir; r damlacığın eğrilik yarıçapıdır. Bu nedenle, katalizörün boyutu küçüldükçe buhar bileşeninin sıvı alaşım içerisinde çözünmesi, daha zor bir hale gelmektedir. Bu durum ise nanotellerin büyümesini sağlayan katalizörün aşırı doymuluk durumlarına ulaşılmasını zorlaştırmaktadır. Aslında, >10 nm çapa sahip 1D nanotellerin büyümesi mümkündür; ancak termodinamik sınırlamalardan dolayı <10 nm katalizör çapı elde etmek zordur.

Ayrıca metal nanoparçacıkların veya damlacıkların manipülasyonundan dolayı da bir katalizörün boyutunu küçültmek zordur. Güçlü van der Waals çekim kuvvetlerine sahip olan nanoparçacıkların, daha büyük parçacıklara yönelerek bir araya geldikleri bilinmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta nanoparçacıklar arasında Ostwald olgunlaşması meydana gelmektedir. Ostwald olgunlaşması, daha büyük parçacıkların enerjik olarak daha aktif olması nedeniyle kendiliğinden ortaya çıkan bir süreçtir. Dolayısıyla, sıcaklık metal bileşenin difüzyonunu indükleyecek kadar yüksek olursa nanoparçacıklar, daha düşük bir enerji durumuna ulaşmak için büyük parçacıklara yönelerek bu parçacıklara dönüşme eğiliminde olurlar (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Zamana bağlı ($t_1 < t_2 < t_3$) Ostwald olgunlaşmasının şematik gösterimi (Werz vd., 2014)

Van der Waals çekim kuvvetleri ve Ostwald olgunlaşması daha büyük katalizör damlacıklarının oluşumuna yol açtığı için, çoğunlukla bu katalizör damlacıklardan daha büyük çaplı bir boyutlu nanoyapılar elde edilmektedir. Bu nedenle, metal katalizörün hazırlık aşaması (solüsyon veya ince film), altlık malzemesinin konumu ve 1D nanoyapıların büyütülmesi için belirlenen farklı sıcaklık değerleri metal katalizör nanoparçacıkların boyutunu etkilemektedir.

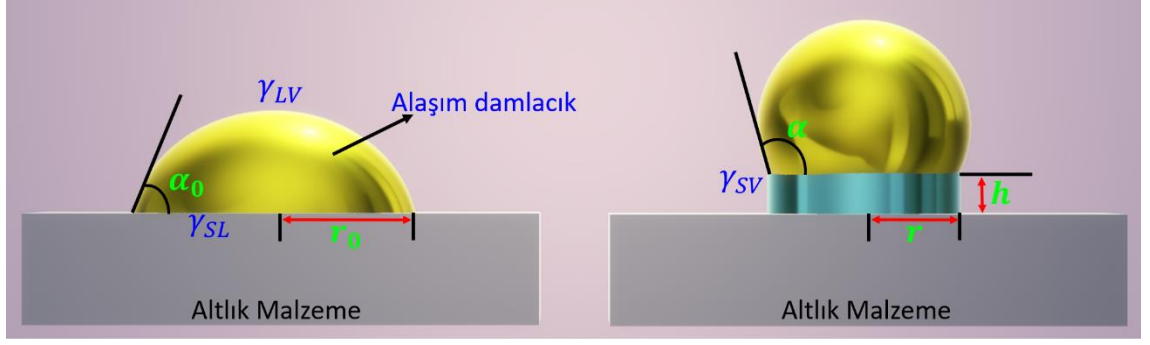
3.2.5. Yarıiletken nanotel büyümesinin termodinamik modeli

Son yıllarda çeşitli nanoyapıların yapı taşlarına ulaşmak adına birçok kendiliğinden oluşum süreçleri ortaya çıkmıştır (Wang, 2004). Daha da önemlisi, bu kendiliğinden oluşum ve sentezleme yöntemleri, mikroyapıdaki büyümelerin birçok olağandışı termodinamik ve kinetik davranışlarını ortaya çıkarmıştır (Abe ve Rajagopal, 2003; Alivisatos, 2001; Chamberlin, 2000, 2003; Liu vd., 2005; Wang ve Yang, 2005; Wang vd., 2005, 2004a, 2004b, 2003; Zhang vd., 2004). Potansiyel uygulama alanına yönelik olan 1D nanoyapıların kendiliğinden oluşum süreçlerindeki değişkenleri kontrol altında tutmak oldukça zordur. Nanoyapıların büyümelerini kontrol altında tutmak için kendiliğinden oluşum mekanizmasının termodinamik ve kinetik süreçlerini açıklığa kavuşturmakla birlikte nanofabrikasyona yönelik teorik modeller geliştirmek önemlidir (Plass vd., 2001; Pohl vd., 1999). Bu konu hakkında, VLS büyütme mekanizması kullanılarak 1D nanoyapıların çekirdeklenme ve büyüme süreçleri ile ilgili bir dizi termodinamik ve kinetik modeller geliştirilmiştir.

VLS büyütme mekanizmasında ara yüzeyin veya terminal bölgesinin etkin kritik kalınlığı olarak adlandırılan h parametresi nanotel enerjisinin hesaplanmasında çok önemlidir (Cai vd., 2006, 2007). Bu parametrenin, farklı nanotel çapları için sabit olduğu ve deneysel gözlemler ile yaklaşık olarak iyi uyum sağladığı ifade edilmektedir (Cai vd., 2006, 2007; Schmidt vd., 2005). Ara yüzeyin veya terminal bölgesinin etkin kritik kalınlık değerini neyin belirlediği henüz kesin değildir. Aslında nanotel enerjisinin hesaplanmasındaki kritik kalınlık, sadece büyütme sıcaklığına değil aynı zamanda nanotel çapına bağlı olarak da değişkenlik gösterebilmektedir. Çünkü büyümenin ilk aşaması da çapa bağlıdır (Cao ve Yang, 2012; Li vd., 2003; Wang vd., 2006, 2008).

Bu nedenle, aşağıda kararlı ve kararsız durumlar arasındaki nanotellerin kritik uzunluğu olarak ifade edilen kritik kalınlık değerlerini nicel olarak analiz edebilmek için termodinamik bir model oluşturulmuştur (Choi, 2012). Bu modelde kritik uzunluktan faydalanılarak, çap değeri büyük olan veya düşük sıcaklıkta sentezlenen nanotellerin $\langle 111 \rangle$ doğrultusunda, çap değeri küçük olan veya yüksek sıcaklıkta sentezlenen nanotellerin ise $\langle 110 \rangle$ doğrultusunda büyümeye meyilli oldukları bulunmuştur.

Nanotellerin kritik uzunluğu, kararlı ve kararsız durumlar arasındaki haldir. Nanotelin ilk büyüme aşamasında katı faz, alaşım damlacıktan ayrılarak termodinamiğe dayalı homoepitaksiyel büyüme durumundaki tabaka-tabaka büyüme moduna uymaktadır (Scheel ve Fukuda, 2003). Ancak, alaşım damlacığının sınırlarından dolayı epitaksiyel katı fazın yatay yöndeki maksimum büyüklüğü alaşım damlacığının boyutuna göre belirlenmektedir. Bu nedenle, katı fazın büyüme modu, iki boyutludan (2D) üç boyutlu (3D) tabaka-tabaka büyümeye dönüşmektedir. Üç boyutlu büyüme modu kısmen yüksek serbest enerjiye sahip olan ilk epitaksiyel katının kararsızlığından kaynaklanmaktadır. Nanotelin ilk büyüme aşamasının şematik gösterimi Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7. Altlık malzemesi yüzeyinde alaşım damlacık oluşumu ve nanotelin ilk büyüme aşamasının şematik gösterimi.

Nanotel başlangıçta kısa bir h yüksekliğine (uzunluğuna) ve r yarıçapına sahiptir. Nanotelin büyüme sürecinden kaynaklanan toplam serbest enerji değişimi Denk. 3.4 ile ifade edilmektedir:

$$\Delta G = -g_v V + \gamma_{SV} S_{SV} + \gamma_{LV} (S_{LV} - S_{OLV}) + (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) (S_{OSL} - S_{SL}) \quad (3.4)$$

Burada g_v , $RT/V_m \ln(C/C^{eq})$ ile ifade edilen birim hacim başına Gibbs serbest enerjisindeki farktır. R , T , V_m , C ve C^{eq} ifadeleri ise sırasıyla gaz sabitini, mutlak sıcaklığı, nanotelin molar hacmini, katı silikon konsantrasyonunu ve Au-Si faz diyagramının sıvı eğrisini ifade etmektedir. γ_{SV} ve γ_{LV} sırasıyla nanotelin ve alaşım damlacığının yüzey enerji yoğunlukları iken, γ_{SL} alaşım damlacık ile nanotelin arasındaki sıvı-katı ara yüzeyin enerjisidir. S_{SV} nanotelin yüzey alanı iken, S_{OLV} ve S_{LV} sırasıyla alaşım damlacığının nanotel büyümesinin öncesindeki ve sonrasındaki yüzey alanlarıdır. S_{OSL} ve S_{SL} de sıvı-katı ara yüzeyin nanotel büyümesinin öncesindeki ve sonrasındaki ara yüzey alanlarıdır. Bu denklemde ilk terim faz dönüşümünden kaynaklanan hacim enerjisinin farkını, ikinci terim nanotelin yüzey enerjisinin artışı, üçüncü terim alaşım damlacığının yüzey enerjisinin artışı ve son terim ise sıvı-katı ara yüzeyinin küçülmesinden kaynaklanan enerji değişimini belirtmektedir.

Denk. 3.2'nin her iki tarafı negatif bir işaret ile çarpılıp nanotelin hacmine bölüldüğü zaman nanotel büyümesi için sürücü kuvvet olarak ifade edilen F (Denk. 3.5) elde edilmektedir:

$$F = g_v - \gamma_{SV} S_{SV} / V - \gamma_{LV} (S_{LV} - S_{0LV}) / V - (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) (S_{0SL} - S_{SL}) / V \quad (3.5)$$

Nanotel büyümesinin gerçekleşmesi sadece $F > 0$ olduğu zaman mümkündür, yani g_v Denk. 3.6'da belirtildiği gibi bu durumu sağlamalıdır:

$$g_v > \gamma_{SV} S_{SV} / V - \gamma_{LV} (S_{LV} - S_{0LV}) / V - (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) (S_{0SL} - S_{SL}) / V \quad (3.6)$$

Şekil 3.7'de gösterildiği gibi dairesel kesitli bir nanotel için Denk. 3.6 Denk. 3.7'ye dönüşür:

$$g_v > \frac{2}{r} \gamma_{SV} + \left(\frac{r^2}{1 + \cos \alpha} - \frac{r_0^2}{1 + \cos \alpha_0} \right) \frac{2}{r^2 h} \gamma_{LV} + (r_0^2 - r^2) \frac{1}{r^2 h} (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \quad (3.7)$$

Bu denklemde r_0 ve α_0 sırasıyla nanotel büyümesi gerçekleşmeden önceki alaşım damlacığının yarıçapını ve temas açısını ifade ederken r ve α sırasıyla nanotel büyümesi gerçekleştikten sonraki alaşım damlacığının yarıçapını ve temas açısını ifade etmektedir. Ayrıca h , nanotelin uzunluğudur. Burada $h=0$ olduğunda denklemin sağ tarafı sonsuz olmaktadır. Yani nanotelin uzunluğu kritik değerden daha az olduğu zaman nanotelin ilk büyüme aşaması kararsızdır. Kritik uzunluk ise Denk. 3.8'deki gibi ifade edilmektedir:

$$h^* = \frac{2\gamma_{LV} \left[r^2 / (1 + \cos \alpha) - r_0^2 / (1 + \cos \alpha_0) \right] / r^2 + (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) (r_0^2 - r^2) / r^2}{g_v - 2\gamma_{SV} / r} \quad (3.8)$$

Nanotelin büyümesi esnasında damlacık hacminin korunumuna bağlı olarak r ve r_0 arasında $r_0 / r = \sqrt[3]{f(\alpha) / f(\alpha_0)}$ şeklinde bir bağıntı bulunmaktadır. Burada $f(\alpha)$, $f(\alpha) = (1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha) / \sin^3 \alpha$ olarak ifade edilen geometrik bir faktördür. Bu sebepten Denk. 3.8 daha basit haliyle, Denk. 3.9'daki gibi verilmektedir:

$$h^* = \frac{2\gamma_{LV}g(\alpha, \alpha_0) + (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})p(\alpha, \alpha_0)}{g_v - 2\gamma_{SV} / r} \quad (3.9)$$

Burada $g(\alpha, \alpha_0)$ ve $p(\alpha, \alpha_0)$ geometrik faktörler olup sırasıyla Denk. 3.10 ve Denk. 3.11'de verilmektedir:

$$g(\alpha, \alpha_0) = 1/1 + \cos \alpha - [f(\alpha_0) / f(\alpha)]^{2/3} / (1 + \cos \alpha_0) \quad (3.10)$$

$$p(\alpha, \alpha_0) = [f(\alpha_0) / f(\alpha)]^{2/3} - 1 \quad (3.11)$$

3.2.6. Sıcaklık ve çap değerinin nanotelin büyüme doğrultusuna etkisi

Nanotel uzunluğu kritik değeri aştığı zaman nanotel kararlı bir şekilde büyüyebilir. Diğer bir ifadeyle kritik değerden daha az bir uzunluğa sahip olan nanotel kararsız bir durumdadır. Kararsız süreç boyunca nanotel, kısmen düşük serbest enerjiyi karşılamak için büyüme doğrultusu ve yüzey geometrisi de dahil olmak üzere ideal bir şekillenim arar. Kısacası nanoteller, toplam serbest enerjilerini, yani nanotel ara yüzeyi ve yüzey enerjisini en aza indirerek belirli bir doğrultuda büyüme eğilimi gösterirler (Cai vd., 2006, 2007). Yarıçapı r ve uzunluğu h olan bir nanotel için, toplam yüzey ve ara yüzey enerjisi Denk. 3.12'de verilmektedir:

$$E = 2\pi r h \gamma_{SV} + \pi r^2 \gamma_{SL} \quad (3.12)$$

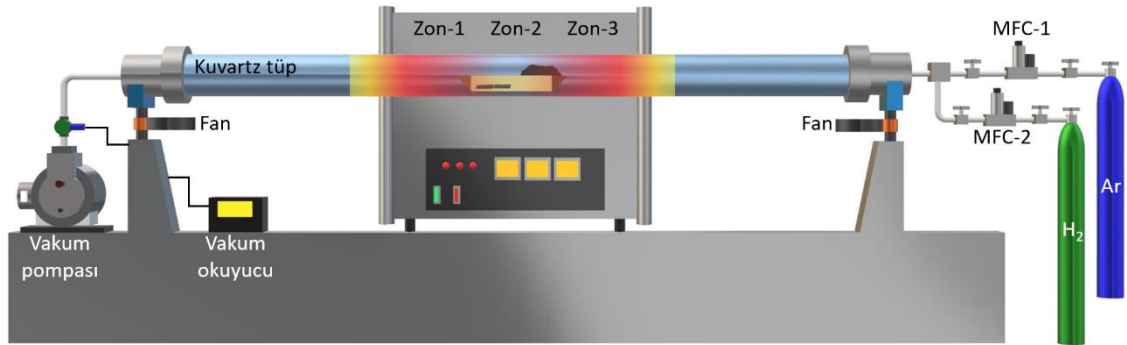
Denk. 3.12'nin her iki tarafı nanotelin hacim değeri olan $\pi r^2 h$ ifadesine bölüldüğü takdirde Denk. 3.13'de verilen hacim başına yüzey ve ara yüzey enerjisi $\langle E \rangle$ elde edilmektedir.

$$\langle E \rangle = \frac{2\gamma_{SV}}{r} + \frac{\gamma_{SL}}{h} \quad (3.13)$$

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Deney Sistemi

Bu tez çalışmasında bor nanoteller Şekil 4.1'de şematize edilen CVD sisteminde VLS büyütme mekanizması ile büyütülmüştür. Bu sistemde maksimum 1250°C sıcaklığa çıkabilen üç zonlu Protherm PZF Marka yatay bir tüp fırın, çap ve uzunluk değeri sırasıyla Ø:45 mm ve L:1500 mm olan bir adet kuvarz tüp ile birer adet vakum pompası (Edwards RV12) ve vakum okuyucusu (Nanovak) bulunmaktadır. Ayrıca bu deney sisteminde yer alan Ar (99.9999% saflıkta (Messer)) ve H₂ (99.9999% saflıkta (Air Liquide)) taşıyıcı gazlarının akış oranları 2 adet Alicat marka kütle akış kontrolörü yardımıyla kontrol edilmiştir. Kuvarz tüpün her iki ucunda yer alan flanşlarda lastik oringler bulunmaktadır. Deney esnasındaki yüksek sıcaklık değerlerinde bu oringlerden vakum kaçaqlarının oluşmaması için her iki flanş da fan yardımıyla soğutulmuştur.



Şekil 4.1. CVD sistemi

4.2. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Altlık malzemeler, n-tipi Si (100) dilimden elmas kalem yardımıyla kesilerek hazırlanmıştır. Kesme işlemleri sonrasında bu altlıklar, cam beherler içerisinde sırasıyla 10 dk aseton, 10 dk metanol ve 10 dk deiyonize su işlem basamaklarından geçirilmek üzere ultrasonik banyo cihazına (KUDOS/SK3310HP) konulmuştur. Daha sonra bu altlıklar, N₂ (99.9999%) gazı altında kurutulmuştur.

Tablo 4.1. Deneyde kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları

	Malzeme ve özelliği	Kullanım amacı
B	98.5%, Nanobor, PVZ	Kaynak malzeme olarak
B₂O₃	99.98% trace metals basis, Sigma-Aldrich	Kaynak malzeme olarak
C	98%	Reaksiyon katalizleyici olarak
H₂	99.9999%	Taşıyıcı gaz olarak
Ar	99.9999%	Taşıyıcı gaz olarak
N₂	99.9999%	Altlık malzemesi kurutma işleminde
Si	n-type, (100)	Altlık malzemesi olarak
Aseton	C ₃ H ₆ O	Altlık malzemesi temizlik işleminde
Metanol	CH ₃ OH	Altlık malzemesi temizlik işleminde
Fe₂O₃	powder, <5 µm, ≥99%, Sigma-Aldrich	Fe katalizör nanodamlacıklar oluşturmak için
HCl	Hidroklorik Asit, ≥37%, Sigma-Aldrich	Fe katalizör nanodamlacıklar oluşturma esnasında çözücü olarak
Hexane	Laboratory Reagent, ≥95%, Sigma-Aldrich	Fe katalizör nanodamlacıkların homojen dağılımlarını sağlamak için

Katalizör çözeltisi 10 mg Fe₂O₃, 3 ml HCl, 3 ml Hexane ve 5 mg B'nin Vortex (VELP SCIENTIFICA)'de karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Şekil 4.2'de gösterilen bu çözelti bir mikro pipet yardımıyla altlık yüzeyleri üzerine damlatılmıştır. Bu şekilde yüzeyleri katalizör ile kaplanmış olan bu altlık malzemeler tüp fırın içerisinde vakum ortamında 100°C'de kurutulmuştur.



Şekil 4.2. Katalizör çözeltisi

Kaynak malzeme olarak sırasıyla ağırlıkça (3:1:0.5) oranında karıştırılmış olan B, B₂O₃ ve C kullanılmıştır. Bu karışım ve katalizör kaplı altlık malzemeleri Şekil 4.3'de gösterildiği üzere bir alümina bot içerisinde tüp fırının merkezine yerleştirilmiştir. Altlık malzemeler, daima taşıyıcı gazların akış yönünde olacak şekilde sıralanmıştır.



Şekil 4.3. Alümina bot içerisindeki kaynak malzemeler ve altlık malzemeleri

Yerleştirme işlemi sonrasında atmosferik gazlardan arındırmak amacıyla tüp içerisi vakum edilmiş olup ön vakum değerinin 40 mTorr'a kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Bu esnada üç zonlu tüp fırının tüm zonlarının sıcaklık değerleri ~1100°C'ye ayarlanıp tüp içerisinden 90 sccm Ar ve 10 sccm H₂ akıtılmıştır. Deney esnasında vakum değerinin 470 mTorr'a ulaştığı gözlemlenmiştir. Numunelere ait büyütme parametreleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Bu parametrelerde ise sadece büyütme süresi değiştirilmiştir.

Tablo 4.2. Numunelere ait büyütme parametreleri

Numune Kodu	Kaynak Malzeme (3:1:0,5)	Altlık malzemesi	Sıcaklık (°C)	Ar:H ₂ (sccm)	Deney öncesinde (mTorr)	Deney esnasında (mTorr)	Süre (dakika)
B1	B:B ₂ O ₃ :C	n-tipi Si	1100	90:10	40	470	90
B2	B:B ₂ O ₃ :C	n-tipi Si	1100	90:10	40	470	120
B3	B:B ₂ O ₃ :C	n-tipi Si	1100	90:10	40	470	180

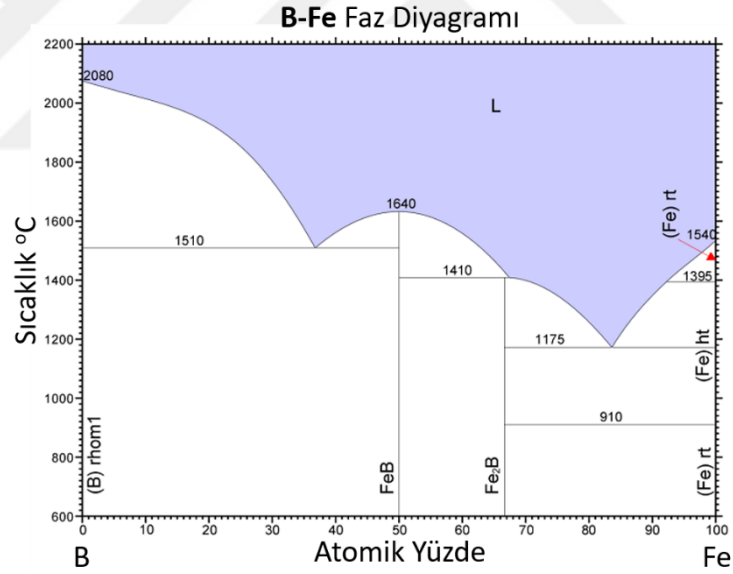
Büyütme işlemi sonrasında oda sıcaklığına kadar soğutulan numunelerde grimsi, koyu kahverengimsi ve siyahımsı renklenmeler görülmüştür.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Deney esnasında sıcaklık ve H_2 gazının etkisiyle altlık malzemelerin yüzeyleri üzerindeki Fe_2O_3 katalizör film tabakalar Denk. 5.1'de ifade edildiği üzere Fe katalizör nanodamlacıklar halini almaktadır.



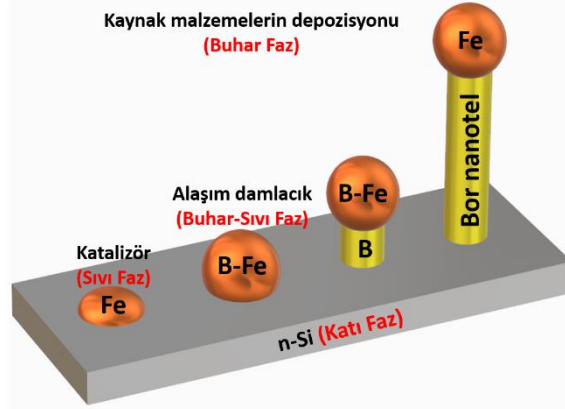
Buhar fazdaki B atomlarını soğuran bu Fe katalizör nanodamlacıklar ise deney esnasında B-Fe alaşım damlacıklarına dönüşmektedir. Şekil 5.1'deki B-Fe (katı-katı) faz diyagramında görüldüğü üzere B ve Fe elementleri birbiri içerisinde çözünmemektedir. Çünkü B ve Fe elementlerinin erime sıcaklıkları sırasıyla 2076 ve 1538°C iken bu elementlerin alaşım hali olan B-Fe'nin erime sıcaklığı (ötektik nokta) ~1175 °C'dir.



Şekil 5.1. B-Fe faz diyagramı (Massalski vd., 1998)

Böylece ötektik noktadan daha yüksek erime sıcaklığına sahip olan B atomları, Şekil 5.2'de şematize edildiği üzere B-Fe alaşım damlacıklar içerisinde nüfuz ederek burada birikmekte ve B-Fe alaşım damlacıkları aşırı doygun bir hale getirmektedir. Bunun sonucu olarak buhar fazdan sıvı faza geçen B atomları altlık malzemesi ile B-Fe alaşım

damlacığın ara yüzeyinde yoğunlaşarak bağ oluşturmaktadır. Böylece bor nanoteller, altlık yüzeyinden alaşım damlacık ile birlikte yükselmektedir.



Şekil 5.2. VLS büyütme mekanizması ile büyüyen bor nanotellerin şematik gösterimi

Ortamda buhar fazda B atomları bulunduğu sürece bu olay devam etmektedir. Kısacası B atomları, n-tipi Si yüzeyi ile Fe katalizör nanodamlacıklar arasındaki ara yüzeyde çekirdeklenecek VLS büyütme mekanizması ile bor nanotel büyümelerini meydana getirmektedir.

Bu tez çalışmasında VLS büyütme mekanizması ile yüksek saflıkta bir boyutlu bor nanoteller oldukça başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu nanotellerin yapısal, morfolojik ve elementel analizleri; FESEM (FEI Quanta 450 FEG), EDS (EDAX, AMETEK Materials Analysis Division), XRD (PANalytical Empyrean, Cu-K α , $\lambda=1.54060$ Å), Raman Spektroskopisi (WITec alpha300R, $\lambda=532$ nm, optik güç 30 mW) ve XPS (SPECS-Flex, Al-K α) aracılığıyla belirlenmiştir.

FESEM tekniğinde numune yüzeyi odaklanmış elektron ışın demeti ile taranmakta ve üretilen sinyaller sayesinde yüzey morfolojisini tanımlayan görüntüler elde edilmektedir. Çünkü gelen elektron numune yüzeyine çarptığında, hemen saçılmak yerine, bir yüzey atomu ile çarpışmadan önce mesafe kat ederek numuneye nüfuz etmekte ve birincil uyarım bölgesine ait sinyalleri üretmektedir. Görüntüleme için kullanılan en yaygın sinyaller ise ikincil elektronlar (SE-secondary electron), geri saçılan elektronlar (BSE-backscattered electron) ve karakteristik x-ışınlarıdır. Ayrıca,

karakteristik x-ışınları numunede yer alan elementlerin kütle ve atomik yüzde konsantrasyonlarını belirleyen EDS (EDX, EDAX) tekniğinde de kullanılmaktadır. EDS, FESEM ile birlikte kullanılıyor olsa da EDS tekniği ile bir numunenin analizinde elektron görüntüleme dedektörü (SE, BSE) yerine bir x-ışını dedektörü kullanılmaktadır.

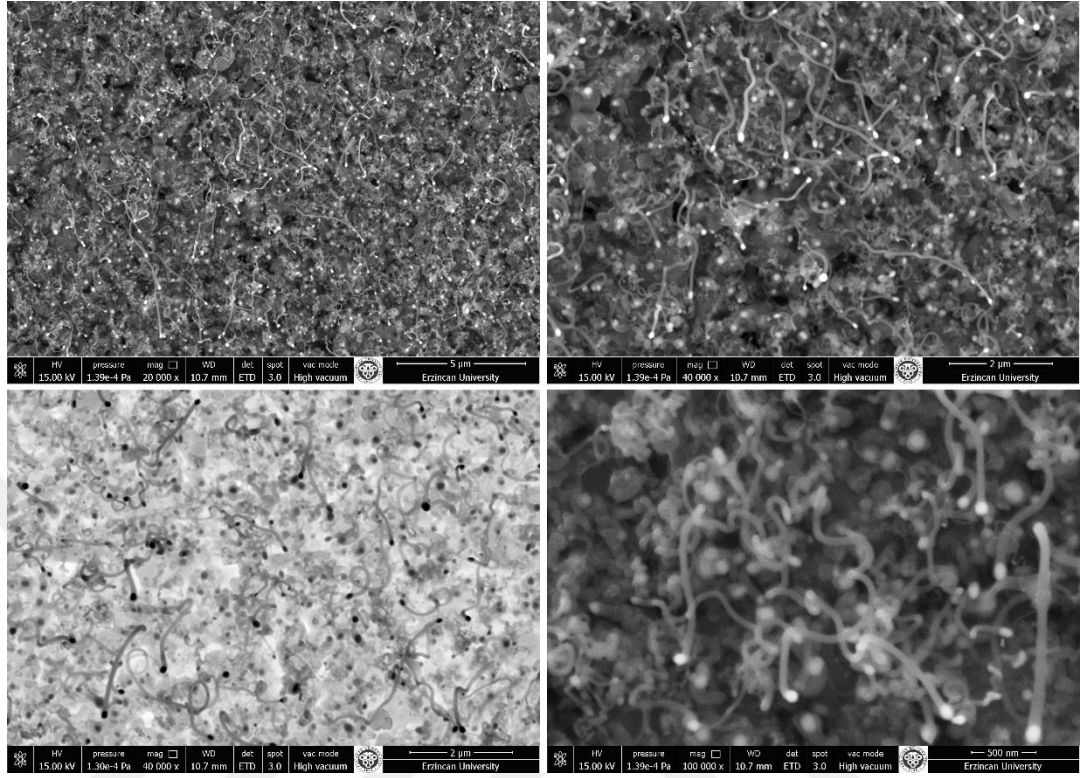
XRD tekniği yıkıcı olmayan (tahrip etmeyen) bir yöntem olmakla birlikte bu teknikte numuneye gönderilen x-ışını demetinden geçen ve kırınımına uğrayan x-ışınları analiz edilmektedir. Çünkü x-ışınları (elektromanyetik radyasyon dalgaları) ile elde edilen kırınım deseni bir maddenin karakteristiğini ortaya koymaktadır. Kırınım ise üzerine düşen elektromanyetik radyasyonun dalga boyu ile uyumlu, farklı geometrik varyasyonlar içeren periyodik yapılara (atomik dizilimlere) çarpması sonucu gözlenen bir etkidir. XRD tekniği de kendine özgü atomik dizilimlere sahip olan her bir kristalin aynı dalga boyuna sahip x-ışınlarını karakteristik bir düzende kırması esasına dayanmaktadır. Çünkü her bir kristal, x-ışınları ile etkileştiğinde kendi yapısına özgü bir x-ışını kırınım deseni oluşturmakta ve bu kırınım desenleri bir nevi parmak izi gibi bu kristali tanımlamaktadır. Bu nedenle XRD; bilinmeyen kristal malzemeleri tanımlamada ve karakterize etmede, tek kristallerin veya tanelerin yapılarını ve yönelimlerini belirlemede, tabakalar veya atom dizileri arasındaki ortalama boşlukları ölçmede yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, homojen veya tek faza sahip numunelerden oldukça iyi sonuçlar elde edilirken izometrik olmayan kristal yapıya sahip numunelerde ise kırınım desenlerinin indislenmesi oldukça zordur.

Bir tür titreşimsel spektroskopi olan raman spektroskopisi, moleküler bağlar üzerine düşürülen ışığın esnek olmayan (inelastik) şekilde saçılması prensibine göre çalışan bir analiz tekniğidir. Moleküllerle etkileşim sonucu saçılan ışığın dalga boyunun büyük bir kısmı gelen ışık ile aynı dalga boyunda iken çok az bir kısmı farklı dalga boylarına kaymaktadır. Raman saçılması olarak adlandırılan bu kayma, saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Çünkü foton ve moleküller arasındaki çarpışma sonucunda fotonların enerjisi dolayısıyla dalga boyu değişmektedir. Ancak toplam enerji korunduğu için fotonun kaybettiği ya da kazandığı enerji,

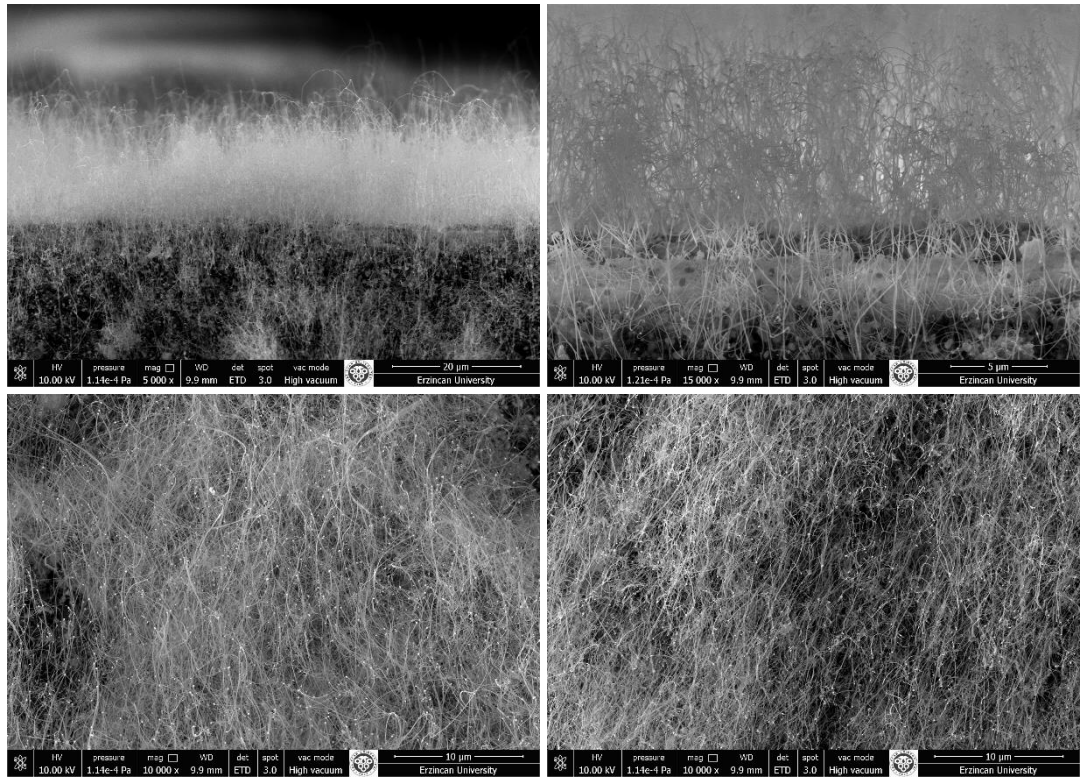
molekölün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerjiye eşit olmaktadır. Raman spektroskopisi ile belirlenen bu enerji miktarı ise moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilmesini sağlamaktadır.

Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinen XPS, basit bir kullanıma sahip olmasının yanında kolay yorumlanabilen veriler sunması nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir yüzey analiz tekniğidir. Pratikte ultra yüksek vakum ortamında ($UHV \cong 10^{-9}$ Torr), numune yüzeyi monokromatik tek dalga boyundaki Al-K α x-ışınları ile bombardıman edilmekte ve numune yüzeyinde oluşturulan fotoelektronların elektron analizörü yardımıyla bağlanma enerjileri belirlenmektedir. Böylece ortalama ~5 nm derinlikten elde edilen bir fotoelektron pikinin şiddeti ve bağlanma enerjisi, yapının elementel kimliğini, kimyasal durumunu ve miktarını ifade etmektedir. Yani bağlanma enerjisi; elementin türüne, elektronun söküldüğü orbitale ve elementin kimyasal durumuna bağlı olduğu için XPS; elektronik yapı, bileşik kompozisyonu, elektron bağları, elektron ve kimyasal durumlar hakkında oldukça detaylı bilgi veren bir yüzey analiz tekniğidir.

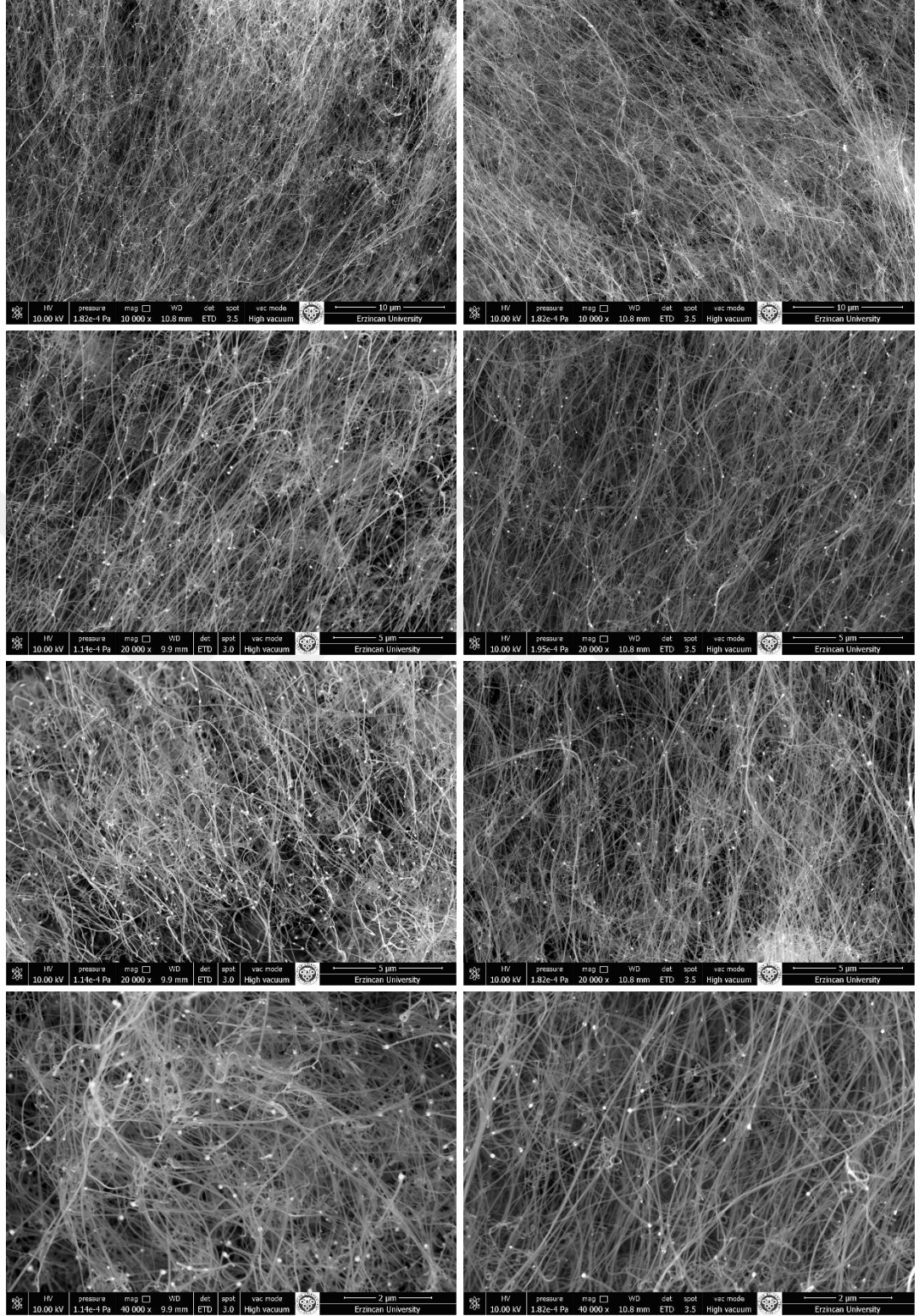
5.1. Numunelerin FESEM Analizleri



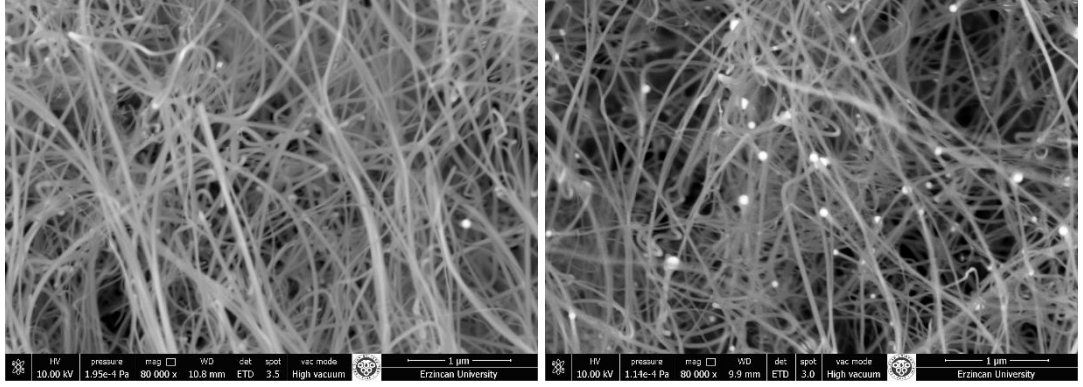
Şekil 5.3. B1 numunesinin düşük ve yüksek büyütmedeki FESEM görüntüleri



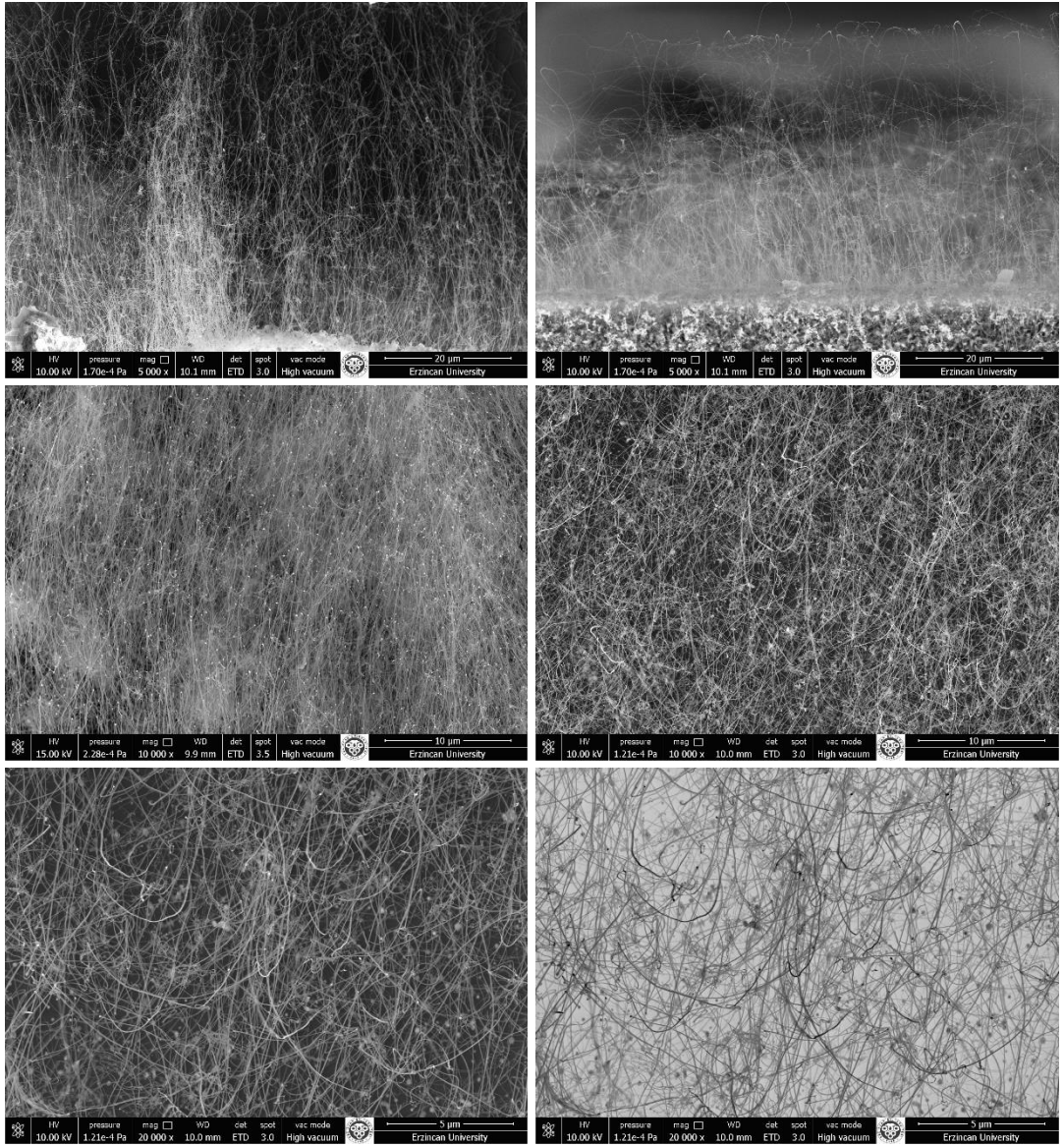
Şekil 5.4. B2 numunesinin düşük ve yüksek büyütmedeki FESEM görüntüleri



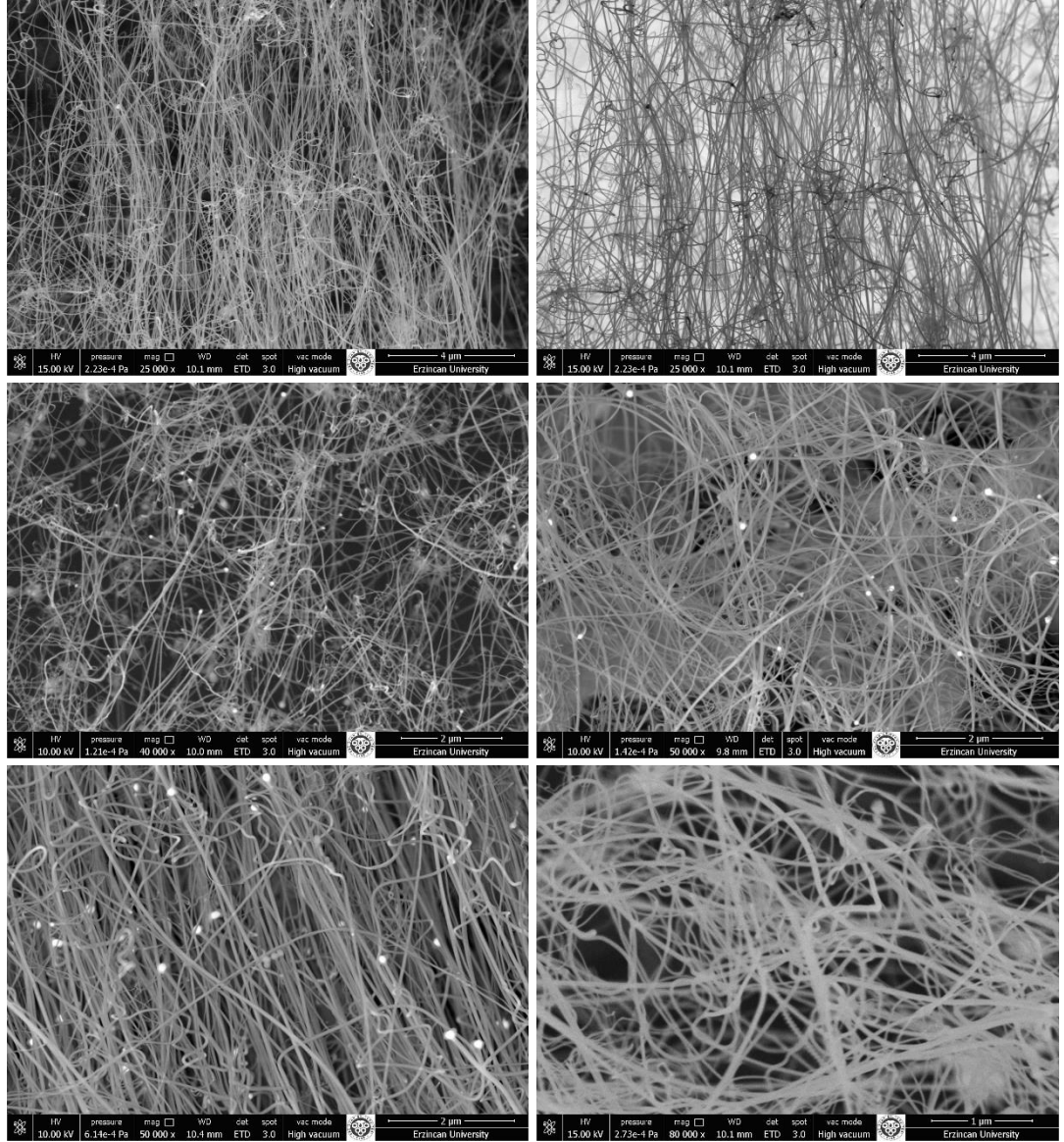
Şekil 5.4 (devam)



Şekil 5.4 (devam)

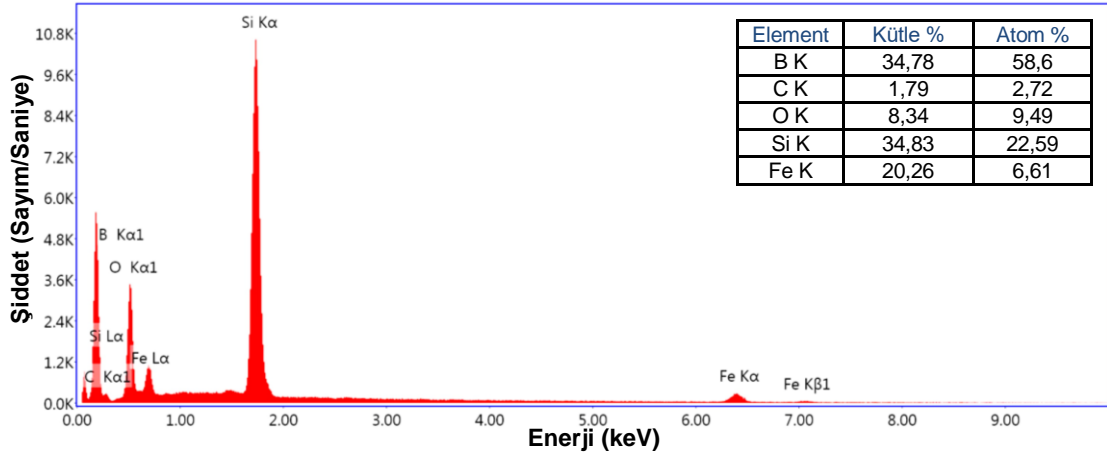


Şekil 5.5. B3 numunesinin düşük ve yüksek büyütmedeki FESEM görüntüleri

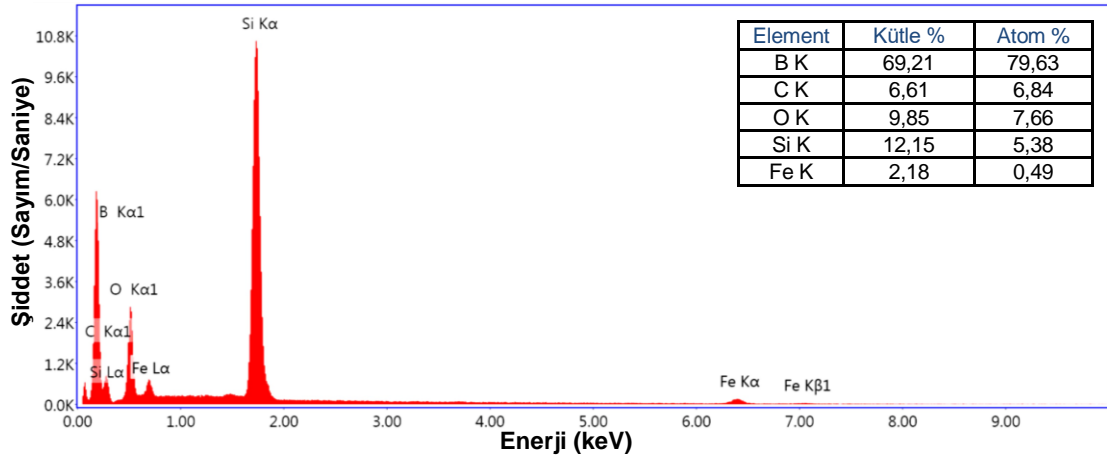


Şekil 5.5 (devam)

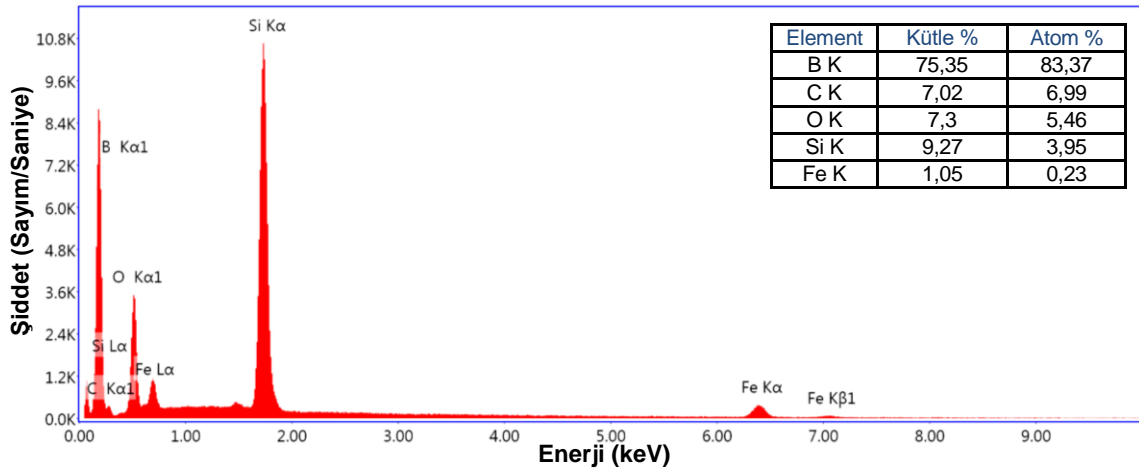
5.2. Numunelerin EDS Analizleri



Şekil 5.6. B1 numunesinin EDS analizi

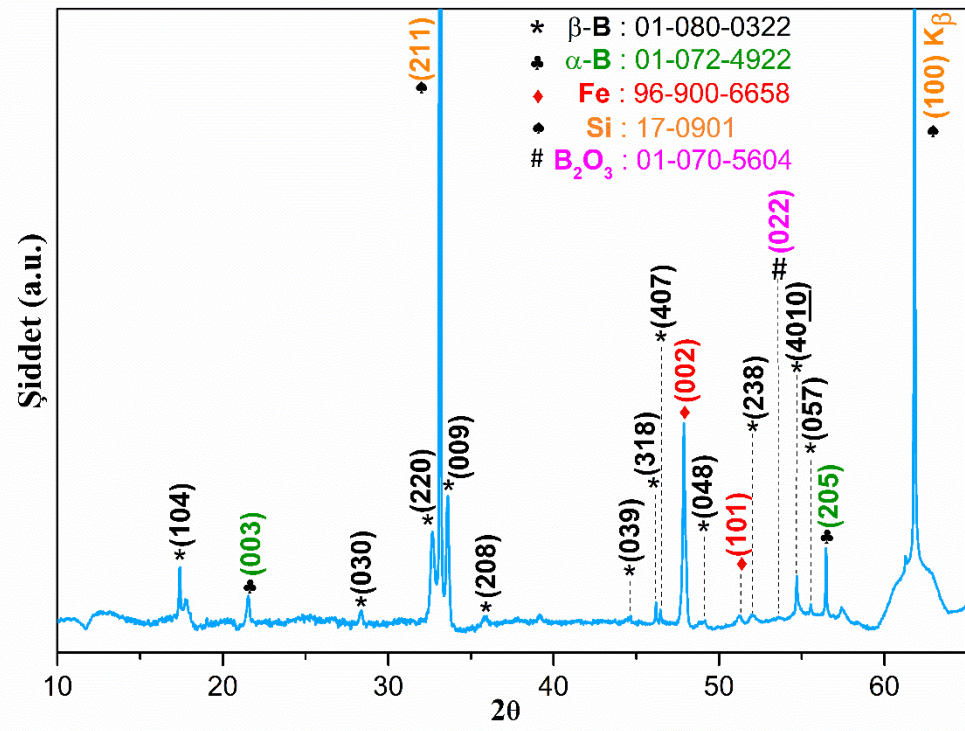


Şekil 5.7. B2 numunesinin EDS analizi

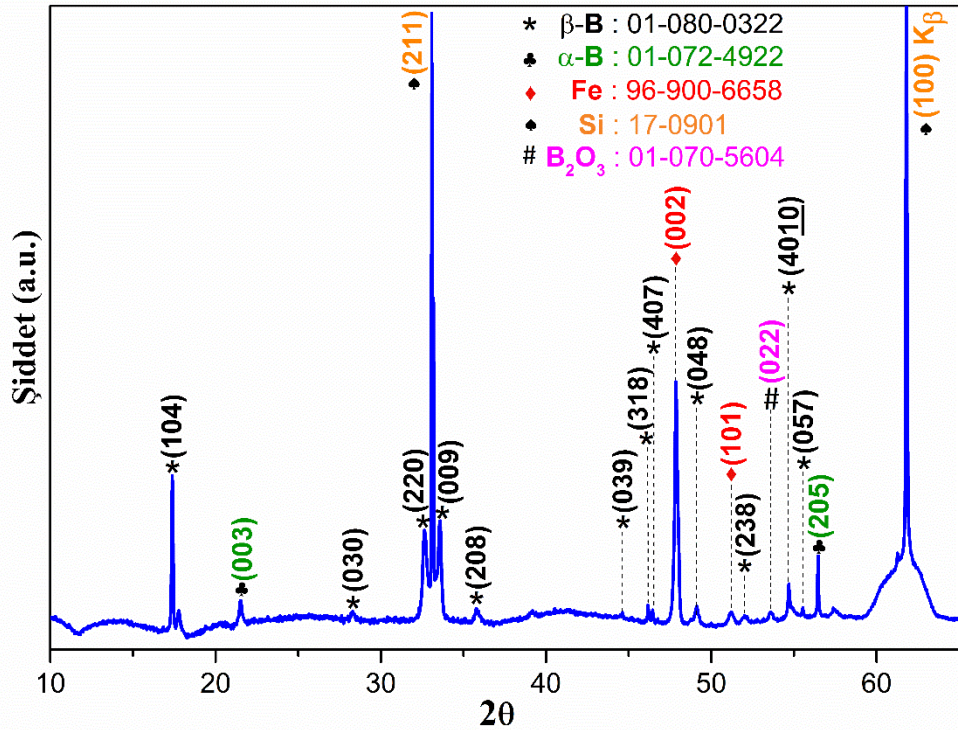


Şekil 5.8. B3 numunesinin EDS analizi

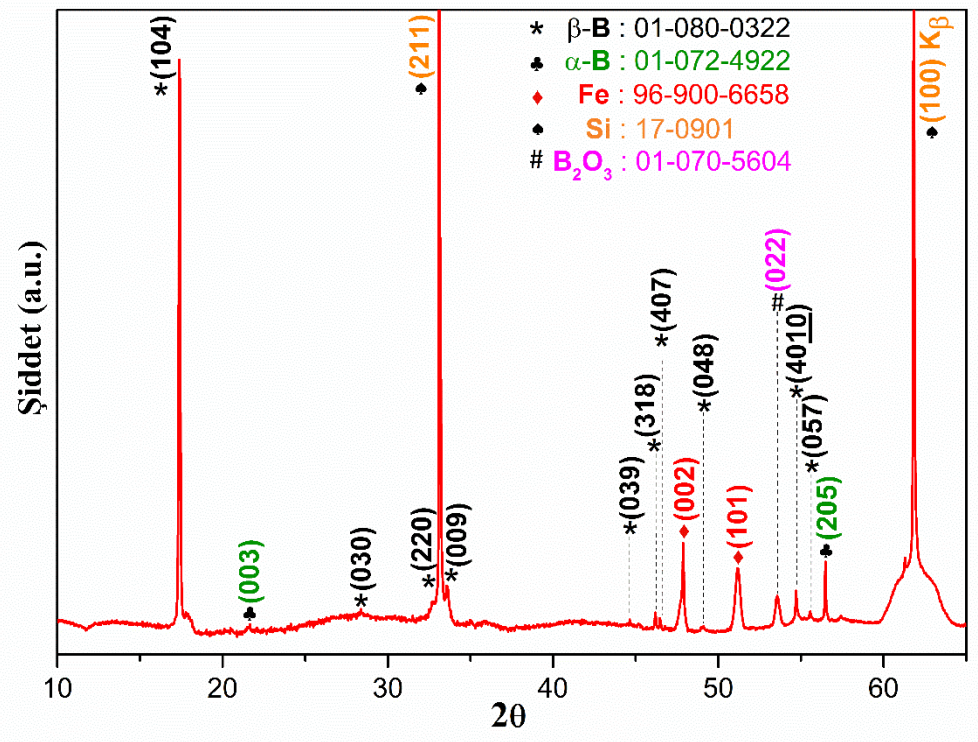
5.3. Numunelerin XRD Analizleri



Şekil 5.9. B1 numunesinin XRD analizi

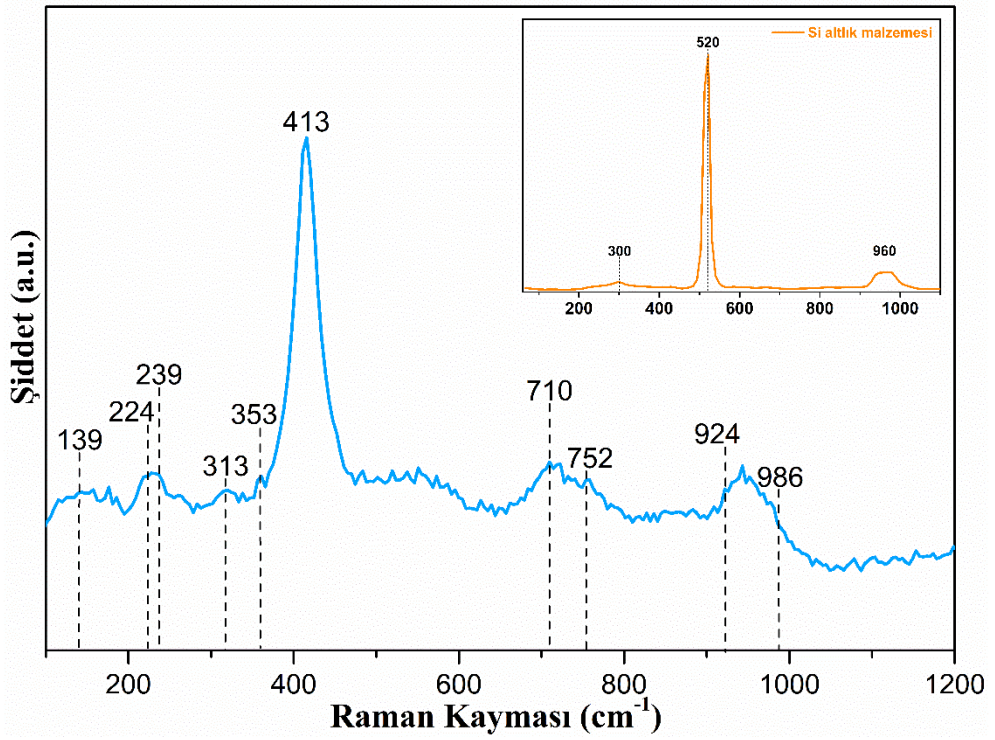


Şekil 5.10. B2 numunesinin XRD analizi

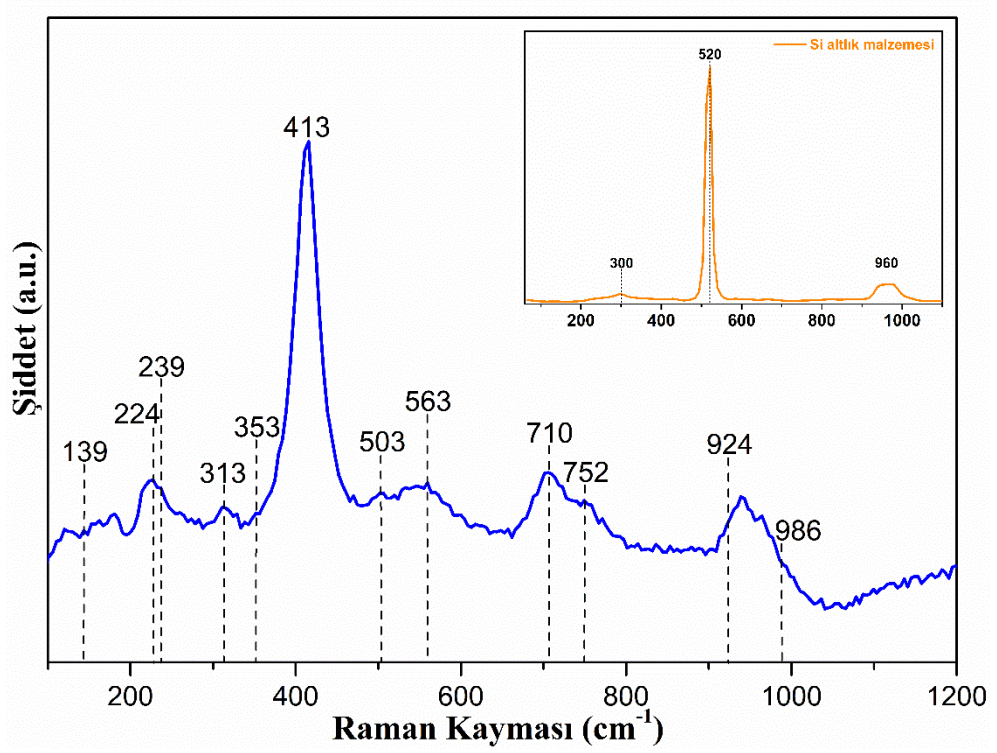


Şekil 5.11. B3 numunesinin XRD analizi

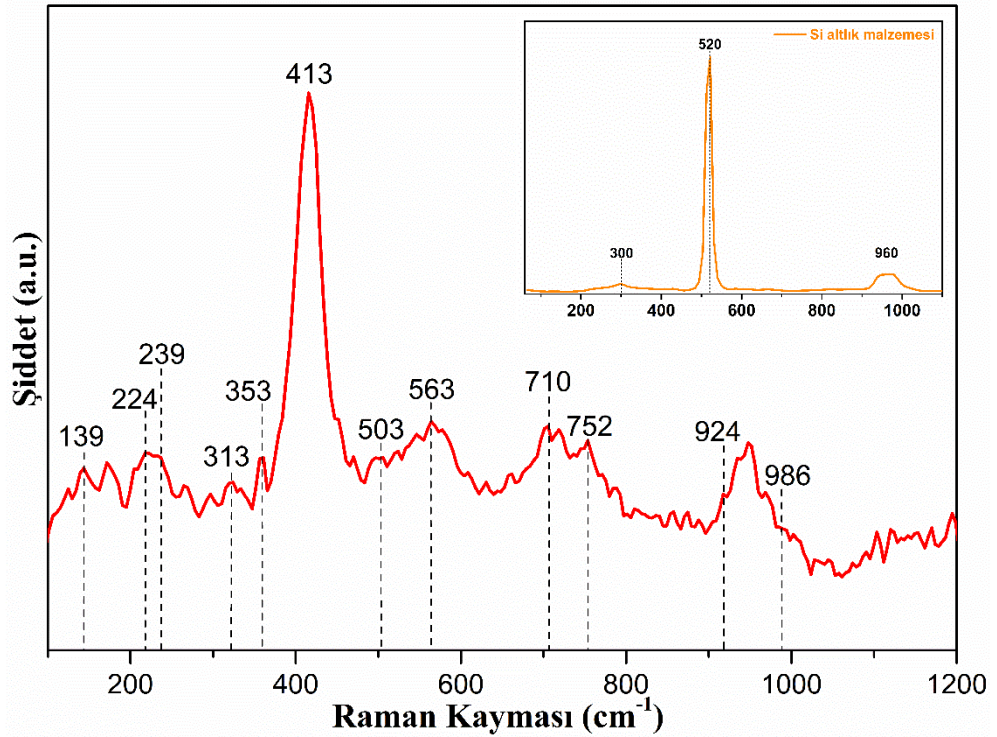
5.4. Numunelerin Raman Analizleri



Şekil 5.12. B1 numunesinin Raman spektrumu

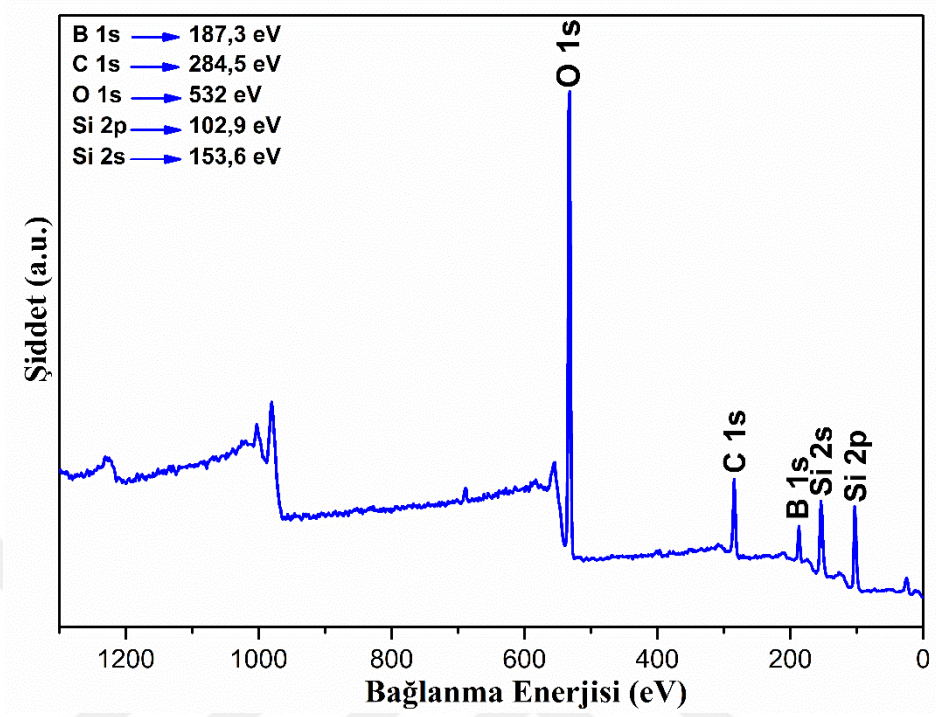


Şekil 5.13. B2 numunesinin Raman spektrumu

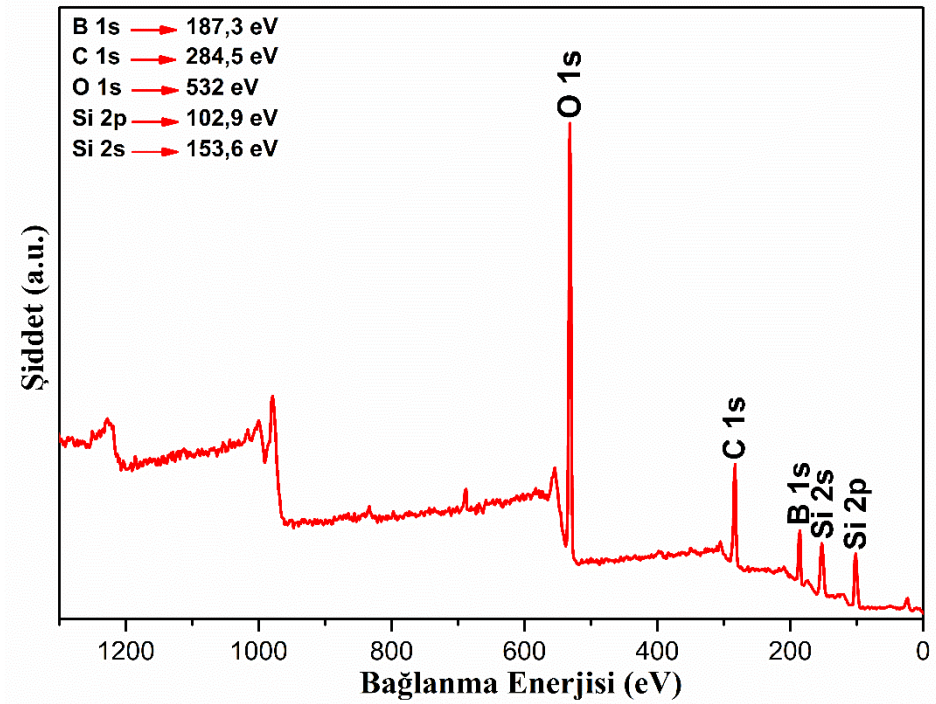


Şekil 5.14. B3 numunesinin Raman spektrumu

5.5. Numunelerin XPS Analizleri



Şekil 5.15. B2 numunesinin XPS tam spektrumu



Şekil 5.16. B3 numunesinin XPS tam spektrumu

6. SONUÇLAR

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile kristalinitesi ve saflık oranı yüksek bir boyutlu bor nanotellerin üretiminin hedeflendiği bu tez çalışmasında büyütme süresi farklılığına göre dokuz deneysel çalışma gerçekleştirilmiş olup en verimli üç deneysel çalışmaya ait sonuçlar üzerinde yoğunlaşmıştır.

Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5'deki FESEM analizlerine göre, bor nanotellerin büyüme yoğunluklarının, sentezlenme süreleri ile orantılı olduğu yani sentezlenme süresi arttıkça bor nanotellerin büyüme yoğunluklarının da arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte bor nanotellerin uç kısımlarında yer alan Fe katalizör nanodamları, bu nanotellerin VLS büyütme mekanizması ile büyümüş olduğunu ispatlamıştır. Ayrıca yoğun büyümelerin elde edildiği numunelerde (B2, B3) bor nanotellerin genel olarak ~10-20 nm çap değerine ve ~50-100 µm uzunluğa sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil 5.6, 5.7 ve 5.8'de yer alan EDS analizlerine göre B, C, O, Si ve Fe elementlerine ait atomik konsantrasyonların dışında herhangi bir safsızlığa rastlanılmamıştır. Sentezlenme süreleri 90, 120 ve 180 dk olan B1, B2 ve B3 numunelerindeki borun yüzde atomik konsantrasyon değeri sırasıyla 58.6, 79.63 ve 83.37 olarak tespit edilmiştir. Bu durum borun yüzde atomik konsantrasyon değerinin, sentezlenme süresine bağlı olarak arttığını göstermiştir.

Tüm numunelerin 10° - 65° (2θ) aralığında alınan XRD analizleri, Şekil 5.9, 5.10 ve 5.11'de verilmiştir. Bu analizlerde, PDF kart no:01-080-0322'ye göre borun beta (β) fazının hekzagonal kristal yapısının (104), (030), (220), (009), (208), (039), (318), (407), (048), (238), (4010) ve (057) kristal düzlemlerine ait kırınım pikleri; PDF kart no:01-072-4922'ye göre borun alfa (α) fazının hekzagonal kristal yapısının (003) ve (205) kristal düzlemlerine ait kırınım pikleri; PDF kart no:01-070-5604'e göre bor oksitinin hekzagonal kristal yapısının (022) kristal düzlemine ait kırınım piki; PDF kart no:96-900-6658'e göre demirin hekzagonal kristal yapısının (002) ve (101) kristal

düzlemlerine ait kırınım pikleri mevcuttur. Bu durum, sentezlenen bor nanotellerin kristalinitelerinin oldukça yüksek ve literatür ile uyumlu olduğunu göstermiştir (Tillard vd., 2017; Yoon ve Shim, 2011). Ayrıca, PDF kart no:01-080-0322'ye göre borun beta (β) fazının hekzagonal kristal yapısının en yüksek kırınım piki şiddeti (104) kristal düzlemine aittir. Bu düzleme ait pik şiddeti değerlerinin ise sırasıyla sentezlenme süreleri 90, 120 ve 180 dk olan B1, B2 ve B3 numunelerine göre arttığı tespit edilmiştir.

Numunelerin 100-1200 cm^{-1} aralığında oda sıcaklığında ölçülen ve Şekil 5.12, 5.13 ve 5.14'de verilen Raman spektrumlarına göre hekzagonal kristal yapıdaki β -borun titreşim modlarına ait olan 139, 224, 239, 313, 353, 413, 503, 563, 710, 752, 924 ve 986 cm^{-1} civarındaki raman saçılma piklerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Tillard vd., 2017).

B, C, O ve Si elementlerinden gelen sinyallerin yer aldığı Şekil 5.15 ve 5.16'daki XPS tam spektrumları, bor nanotellerin varlığını ve kompozisyonunu doğrulamaktadır. Bununla birlikte sırasıyla 187.3, 284.5, 532, 102.9 ve 153.6 eV bağlanma enerjilerine karşılık gelen B 1s, C 1s, O 1s, Si 2p ve Si 2s pikleri literatür ile uyum içerisindedir (Bai vd., 2014; Geng vd., 2010).

Sonuç olarak, saflık oranı ve kristalinitesi yüksek oldukça uzun bu bir boyutlu bor nanotellerin, günümüz teknolojisine hitap eden nanoelektronik, nanofotonik ve nanobiyosensör uygulamalarının yanı sıra yeni nesil enerji depolama aygıtları arasında yer alan süperkapasitör uygulamaları için de elektrot materyali olarak kullanılabilme potansiyeli yüksektir.

KAYNAKLAR

- Abe, S., and Rajagopal, A.K. (2003). "Validity of the second law in nonextensive quantum thermodynamics". *Physical Review Letters* (91), 1–3.
- Adhikari, H., Marshall, A.F., Goldthorpe, I.A., Chidsey, C.E.D., and McIntyre, P.C. (2007). "Metastability of Au-Ge liquid nanocatalysts: Ge vapor-liquid-solid nanowire growth far below the bulk eutectic temperature". *ACS Nano* (1), 415–422.
- Alagoz, A.S., and Karabacak, T. (2011). "Fabrication of crystalline semiconductor nanowires by vapor-liquid-solid glancing angle deposition (VLS-GLAD) technique". *Materials Research Society Symposium Proceedings* (1350), 30–35.
- Alivisatos, P. (2001). "Nanothermodynamics: A Personal Perspective by Terrell Hill". *Nano Lett.* (1), 109.
- Bai, H., Zou, H.H., Chen, G.X., Yu, J.H., Nishimura, K., Dai, W., and Jiang, N. (2014). "Nucleation and growth of boron nanowires on diamond particles". *Applied Surface Science* (313), 132–137.
- Cai, Y., Chan, S.K., Sou, I.K., Chan, F.C., Su, D.S., and Wang, N. (2006). "The Size-Dependent Growth Direction of ZnSe Nanowires". *Journal of Cosmology and Astroparticle Physics* 109–114.
- Cai, Y., Chan, S.K., Sou, L.K., Chan, Y.F., Su, D.S., and Wang, N. (2007). "Temperature-dependent growth direction of ultrathin ZnSe nanowires". *Small* (3), 111–115.
- Cao, Y.Y., and Yang, G.W. (2012). "Vertical or horizontal: Understanding nanowire orientation and growth from substrates". *Journal of Physical Chemistry C* (116), 6233–6238.
- Chamberlin, R. V. (2000). "Mean-field cluster model for the critical behaviour of ferromagnets". *Nature* (408), 337–339.
- Chamberlin, R. V. (2003). "Critical behavior from Landau theory in nanothermodynamic equilibrium". *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics* (315), 313–318.
- Chan, C.K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A., and Cui, Y. (2008). "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires". *Nature Nanotechnology* (3), 31–35.
- Choi, H. (2012). *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*.
- Cui, Y., and Lieber, C.M. (2001). "Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks". *Science* (291), 851–853.
- Ding, W., Calabri, L., Chen, X., Kohlhaas, K.M., and Ruoff, R.S. (2006). "Mechanics of crystalline boron nanowires". *Composites Science and Technology* (66), 1112–1124.
- Gan, H., Liu, F., Jin, S., Guo, T., Deng, S., and Xu, N. (2014). "Growth and Field

- Emission Performance of Micro-patterned Boron Nanowire Arrays". *IVNC 2014-27th International Vacuum Nanoelectronics Conference* 2–3.
- Garnett, E., and Yang, P. (2010). "Light trapping in silicon nanowire solar cells". *Nano Letters* (10), 1082–1087.
- Ge, L., Lei, S., Hart, A.H.C., Gao, G., Jafry, H., Vajtai, R., and Ajayan, P.M. (2014). "Synthesis and photocurrent of amorphous boron nanowires". *Nanotechnology* (335701).
- Geng, Y., Li, M., Yu, D., Zhang, J., Yu, L., Feng, Q., and Yang, Z. (2010). "Fabrication and characterization of boron nanowires at relatively low temperature". *Science China Physics, Mechanics and Astronomy* (53), 1847–1852.
- Givargizov, E.I. (1975). "Fundamental aspects of VLS growth". *Journal of Crystal Growth* (31), 20–30.
- Guo, L., and Singh, R.N. (2007). "Growth of Boron Nanowires by Chemical Vapor Deposition". *Materials Research Society Symposium Proceedings* (1017).
- Guo, L., Singh, R.N., and Kleebe, H.J. (2006). "Growth of boron-rich nanowires by chemical vapor deposition (CVD)". *J. Nanomater.* (2006), 1–6.
- Hao, Z., Song, P., Hu, X., Zhang, Y., Tian, Y., and Li, X. (2012). "Influences of Si and Ni Catalysts on the Growth of Boron Nanowires". *Rare Metal Materials and Engineering* (41), 1717–1720.
- Hong, S., and Myung, S. (2007). "Nanotube electronics: a flexible approach to mobility.". *Nature Nanotechnology* (2), 207–208.
- Huang, M.H., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E., and Yang, P. (2001). "Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Transport". *Advanced Materials* 113–116.
- Kamins, T.I., Williams, R.S., Basile, D.P., Hesjedal, T., and Harris, J.S. (2001). "Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms". *Journal of Applied Physics* (89), 1008–1016.
- Kikkawa, J., Ohno, Y., and Takeda, S. (2005). "Growth rate of silicon nanowires". *Applied Physics Letters* (86), 1–3.
- Kodambaka, S., Tersoff, J., Reuter, M.C., and Ross, F.M. (2007). "Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature". *Science* (316), 729–732.
- Kohn, J.A., Nye, W.F., and Gaule, G.K. (1960). Boron Synthesis, Structure, and Properties: Proceedings of the Conference on BORON.
- Lew, K.K., and Redwing, J.M. (2003). "Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates". *Journal of Crystal Growth* (254), 14–22.
- Li, C.-P., Lee, C.-S., Ma, X.-L., Wang, N., Zhang, R.-Q., and Lee, S.-T. (2003). "Growth Direction and Cross-Sectional Study of Silicon Nanowires". *Advanced Materials* (15), 607–609.
- Li, Z.-Z., Baca, J., Yun, S.H., and Wu, J. (2008a). "Gold/boron core-shell nanocables synthesized from gold-boron eutectic droplets". *Nanotechnology* (19), 055606.

- Li, Z., Baca, J., and Wu, J. (2008b). "In situ switch of boron nanowire growth mode from vapor-liquid-solid to oxide-assisted growth". *Applied Physics Letters* (92), 3–5.
- Lin, C.H., Ni, H., Wang, X., Chang, M., Chao, Y.J., Deka, J.R., and Li, X. (2010). "In situ nanomechanical characterization of single-crystalline boron nanowires by buckling". *Small* (6), 927–931.
- Liu, F., Tian, J., Bao, L., Yang, T., Shen, C., Lai, X., Xiao, Z., Xie, W., Deng, S., Chen, J., et al. (2008). "Fabrication of vertically aligned single-crystalline boron nanowire arrays and investigation of their field-emission behavior". *Advanced Materials* (20), 2609–2615.
- Liu, F., Su, Z., Li, L., Mo, F., Jin, S., Deng, S., Chen, J., Shen, C., Gao, H., and Xu, N. (2010). "Effect of contact mode on the electrical transport and field-emission performance of individual boron nanowires". *Advanced Functional Materials* (20), 1994–2003.
- Liu, F., Gan, H., Tang, D.M., Cao, Y., Mo, X., Chen, J., Deng, S., Xu, N., Golberg, D., and Bando, Y. (2014). "Growth of large-scale boron nanowire patterns with identical base-up mode and in situ field emission studies of individual boron nanowire". *Small* (10), 685–693.
- Liu, F., Gan, H., Peng, L., Yang, Y., Chen, J., Deng, S., and Xu, N. (2015). "Field emission properties of boron nanostructures". *IVNC 2015 - Technical Digest: 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference* 1–2.
- Liu, Q.X., Wang, C.X., Xu, N.S., and Yang, G.W. (2005). "Nanowire formation during catalyst assisted chemical vapor deposition". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (72), 1–6.
- Lu, X., and Xia, Y. (2006). "Electronic materials: buckling down for flexible electronics.". *Nature Nanotechnology* (1), 163–164.
- Massalski, T., Subramanian, P., and Okamoto, H. (1998). *Binary Alloy Phase Diagrams* 2nd ed. (ASM International Materials Park, OH).
- Matkovich, V.I., Samsonov, G.V., Hagenmuller, P., and Lundstrom, T. (1977). *Boron and Refractory Borides* (New York: Springer).
- Meng, X.M., Hu, J.Q., Jiang, Y., Lee, C.S., and Lee, S.T. (2003). "Boron nanowires synthesized by laser ablation at high temperature". *Chemical Physics Letters* (370), 825.
- Otten, C.J., Lourie, O.R., Yu, M.F., Cowley, J.M., Dyer, M.J., Ruoff, R.S., and Buhro, W.E. (2002). "Crystalline boron nanowires". *Journal of the American Chemical Society* (124), 4564–4565.
- Ouyang, G., Yang, G., and Zhou, G. (2012). "A comprehensive understanding of melting temperature of nanowire, nanotube and bulk counterpart". *Nanoscale* (4), 2748.
- Plass, R., Last, J.A., Bartelt, N.C., and Kellogg, G.L. (2001). "Nanostructures self-assembled domain patterns". *Nature* (412), 875–876.

- Pohl, K., Bartlet, M.C., de la Figuera, J., Bartelt, N.C., Hrbek, J., and Hwang, R.Q. (1999). "Identifying the forces responsible for self-organization of nanostructures at crystal surfaces". *Nature* (397), 238.
- Ross, F.M., Tersoff, J., and Reuter, M.C. (2005). "Sawtooth faceting in silicon nanowires". *Physical Review Letters* (95), 1–4.
- Scheel, H.J., and Fukuda, T. (2003). *The Development of Crystal Growth Technology* (Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd).
- Schmidt, V., Senz, S., and Gösele, U. (2005). "Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires". *Nano Letters* (5), 931–935.
- Schmidt, V., Wittemann, J. V., Senz, S., and Gösele, U. (2009). "Silicon nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties". *Advanced Materials* (21), 2681–2702.
- Schwalbach, E.J., and Voorhees, P.W. (2008). "Phase equilibrium and nucleation in VLS-grown nanowires". *Nano Letters* (8), 3739–3745.
- Sun, Y., Choi, W.M., Jiang, H., Huang, Y.Y., and Rogers, J.A. (2006). "Controlled buckling of semiconductor nanoribbons for stretchable electronics". *Nature Nanotechnology* (1), 201–207.
- Sutter, E.A., and Sutter, P.W. (2010). "Size-dependent phase diagram of nanoscale alloy drops used in vapor - Liquid - Solid growth of semiconductor nanowires". *ACS Nano* (4), 4943–4947.
- Tian, J., Cai, J., Hui, C., Li, C., Tian, Y., Shen, C., and Gao, H. (2009a). "Boron nanowires for flexible electronics". *AIP Conference Proceedings* (1173), 317–323.
- Tian, J., Hui, C., Bao, L., Li, C., Tian, Y., Ding, H., Shen, C., and Gao, H. (2009b). "Patterned boron nanowires and field emission properties". *Applied Physics Letters* (94), 083101-083101-3.
- Tian, J., Cai, J., Hui, C., Li, C., Tian, Y., Shen, C., and Gao, H. (2009c). "Boron nanowires for flexible electronics and field emission". *AIP Conference Proceedings* (1173), 317–323.
- Tian, J., Xu, Z., Shen, C., Liu, F., Xu, N., and Gao, H.-J. (2010). "One-dimensional boron nanostructures: Prediction, synthesis, characterizations, and applications". *Nanoscale* (2), 1375.
- Tian, Y., Shen, C., Li, C., Shi, X., Huang, Y., and Gao, H. (2011). "Synthesis of monodisperse CoPt₃ nanocrystals and their catalytic behavior for growth of boron nanowires". *Nano Research* (4), 780–787.
- Tillard, M., M'Rabet, F., Rottner, B., and Charnay, C. (2017). "Accordion-shaped ¹⁰B nanostructures by sonication-assisted direct oxidation pathway for neutron sensors". *New Journal of Chemistry* (41), 1765–1772.
- Vanmaekelbergh, D., and Van Vugt, L.K. (2011). "ZnO nanowire lasers". *Nanoscale* (3), 2783.
- Wagner, R.S., and Ellis, W.C. (1964). "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal

- growth". *Applied Physics Letters* (4), 89–90.
- Wang, Z.L. (2004). "Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications". *Journal of Physics Condensed Matter* (16).
- Wang, C.X., and Yang, G.W. (2005). "Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale". *Materials Science and Engineering R: Reports* (49), 157–202.
- Wang, C., Chen, J., Yang, G., and Xu, N. (2005). "Thermodynamic stability and ultrasmall-size effect of nanodiamonds". *Angewandte Chemie - International Edition* (44), 7414–7418.
- Wang, C.X., Yang, Y.H., Liu, Q.X., and Yang, G.W. (2004a). "Nucleation Thermodynamics of Cubic Boron Nitride upon High-Pressure and High-Temperature Supercritical Fluid System in Nanoscale". *J. Phys. Chem. B* 728–731.
- Wang, C.X., Yang, Y.H., Xu, N.S., and Yang, G.W. (2004b). "Thermodynamics of diamond nucleation on the nanoscale". *Journal of the American Chemical Society* (126), 11303–11306.
- Wang, C.X., Hirano, M., and Hosono, H. (2006). "Origin of diameter-dependent growth direction of silicon nanowires". *Nano Letters* (6), 1552–1555.
- Wang, N., Cai, Y., and Zhang, R.Q. (2008). "Growth of nanowires". *Materials Science and Engineering R: Reports* (60), 1–51.
- Wang, Z.L., Kong, X.Y., and Zuo, J.M. (2003). "Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surfaces". *Physical Review Letters* (91), 1–4.
- Werz, T., Baumann, M., Wolfram, U., and Krill, C.E. (2014). "Particle tracking during Ostwald ripening using time-resolved laboratory X-ray microtomography". *Materials Characterization* (90), 185–195.
- Wu, Y., and Yang, P. (2001). "Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth". *Journal of the American Chemical Society* (123), 3165–3166.
- Wu, Y.Y., Messer, B., and Yang, P.D. (2001). "Superconducting MgB₂ Nanowires". *Advanced Materials* (13), 1487.
- Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F., and Yan, H. (2003). "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications". *Advanced Materials* (15), 353–389.
- Xu, S., Qin, Y., Xu, C., Wei, Y., Yang, R., and Wang, Z.L. (2010). "Self-powered nanowire devices". *Nature Nanotechnology* (5), 366–373.
- Xu, T.T., Zheng, J.G., Wu, N., Nicholls, A.W., Roth, J.R., Dikin, D. a., and Ruoff, R.S. (2004). "Crystalline boron nanoribbons: Synthesis and characterization". *Nano Letters* (4), 963–968.
- Xu, T.T., Nicholls, A.W., and Ruoff, R.S. (2006). "Boron Nanowires and Novel Tube-Catalytic Particle–Wire Hybrid Boron Nanostructures". *Nano: Brief Reports and Reviews* (1), 55–63.

- Yang, Q., Sha, J., Wang, L., Zou, Y., Niu, J., Cui, C., and Yang, D. (2005). "Crystalline boron oxide nanowires on silicon substrate". *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* (27), 319–324.
- Yoon, J.-W., and Shim, K.B. (2011). "Ceramic Processing Research Growth of crystalline boron nanowires by pulsed laser ablation". *Journal of Ceramic Processing Research* (12), 199–201.
- Yun, S.H., Dibos, A., Wu, J.Z., and Kim, D.K. (2004). "Effect of quench on crystallinity and alignment of boron nanowires". *Applied Physics Letters* (84), 2892.
- Yun, S.H., Wu, J.Z., Dibos, A., Gao, X., and Karlsson, U.O. (2005). "Growth of inclined boron nanowire bundle arrays in an oxide-assisted vapor-liquid-solid process". *Applied Physics Letters* (87), 113109.
- Yun, S.H., Wu, J.Z., Dibos, A., Zou, X., and Karlsson, U.O. (2006). "Self-assembled boron nanowire Y-junctions.". *Nano Letters* (6), 385–389.
- Zhang, C.Y., Wang, C.X., Yang, Y.H., and Yang, G.W. (2004). "A Nanoscaled Thermodynamic Approach in Nucleation of CVD Diamond on Nondiamond Surfaces". *The Journal of Physical Chemistry B* (108), 2589–2593.
- Zhang, R.Q., Lifshitz, Y., and Lee, S.T. (2003). "Oxide assisted growth of semiconducting nanowires". *Advanced Materials* (15), 635.
- URL-1: Ulusal Bor Arastırma Enstitüsü (BOREN). <http://www.boren.gov.tr/tr>. Son erişim tarihi: 18.04.2018
- URL-2: NNT Nanoteknoloji Bor Ürünleri. <http://www.nnt.com.tr/>. Son erişim tarihi: 18.04.2018

EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

"Synthesis and Characterization of Ultra-Long Boron Nanowires with Chemical Vapor Deposition Method", International Science & Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF 2018), İZMİR/Çeşme, TÜRKİYE, 17-21 Eylül 2018, 72-OP.

"Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Bor Nanotellerin Üretimi ve Karakterizasyonu", Erzincan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (EÜBAP), FBA2016-370, Araştırmacı, 2017.

"Sıçratma Tekniği ile Süperkapasitör Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu", Erzincan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (EÜBAP), FEN-A-270814-0114, Araştırmacı, 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Erzincan'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzincan Ziya Gökalp İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini ise Erzincan Kazım Karabekir Lisesi yabancı dil ağırlıklı programında tamamladı. 2009 yılında Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazanarak 2014 yılında bu lisans programından mezun oldu. Erzincan Üniversitesi Eğitim Fakültesi Pedagojik Formasyon Eğitimini başarıyla tamamladığı aynı yıl Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına kayıt yaptırmış olup iyi derecede İngilizce bilmektedir. 2017 yılında kayıt yaptırdığı Anadolu Üniversitesi (AÖF) İşletme Fakültesi Havacılık Yönetimi lisans programında ise halen eğitimine devam etmektedir.