PVP VE TUZ MİKTARINA BAĞLI Ag-NANOTEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

2015 YÜKSEK LİSANS TEZİ METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

FATMA MEYDANERİ TEZEL

PVP VE TUZ MİKTARINA BAĞLI Ag-NANOTEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatma MEYDANERİ TEZEL

Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi Olarak Hazırlanmıştır

> KARABÜK Aralık 2015

Fatma MEYDANERİ TEZEL tarafından hazırlanan "PVP VE TUZ MİKTARINA BAĞLI Ag-NANOTEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Nurettin ELTUĞRAL Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı

exetting

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Bilimi Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 24/ 12/ 2015

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

Başkan : Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE (ÇKÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurettin ELTUĞRAL (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Necmi Serkan TEZEL (KBÜ)

İmzası

.../.../2015

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Jungluo

"Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim."

Fatma MEYDANERİ TEZEL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PVP VE TUZ MİKTARINA BAĞLI Ag-NANOTEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatma MEYDANERİ TEZEL

Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nurettin ELTUĞRAL Aralık 2015, 46 sayfa

En az iki boyutu yaklaşık 1-100 nm aralığında olan nanoteller, boyut sınırlarıyla termal, manyetik, elektriksel, optik özelliklerinden dolayı en çok ilgi duyulan malzemelerdir. Nanotellerin bu kendine has özellikleri temel olarak boyutları ve bileşimleri vasıtasıyla karakterize edilebilir. Boyuta bağlı özelliklerinin çalışmaları için boyut kontrollü nanotel sentezi oldukça önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bütün bu nanotellerin arasında, gümüş nanotellerin sentezi, birçok alanda önemli bir malzeme olan bulk gümüşün yüksek elektrik ve ısıl iletkenliği nedeniyle aktif bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Ayrıca gümüş nanoteller üretimi oldukça zor olan altın nanotüpler gibi diğer nanoyapıları üretmek için de kullanılmaktadır. Organik güneş pilleri, elektronik görüntüler (displays), OLED' ler, sensörler, fotonikler gibi optoelektronik cihazların esnek ve ekonomik olmalarından dolayı sanayi ve endüstriye aktarılabilmesi oldukça önemlidir. Şu ana kadar ki çalışmalarda indium tin oxide (ITO) ve fluorine tin oxide (FTO) tipi malzemeler kullanılmıştır,

ancak esnek (flexible) veya yumuşak (soft) özellikli kullanımlarda/aygıtlarda bu malzemeler hem pahalı hem de kırılgandır. Son 10 yıl içerisinde birçok araştırma grubu tarafından metal nanoteller termal, manyetik, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı Ag nanotellerin sentezi için etkin prosesler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bununla birlikte bu çalışmaların arasında en sıklıkla Ag nanotellerin polyol metodu ile sentezi aşamasında en etkin parametrenin bulunması üzerine gerçekleştirilmiştir ve istenilen tek tip (en-boy) Ag nanotel üretilememiştir.

Bu tez çalışmasında, çözelti bazlı polyol metodu ile Ag-nanotel / nanoparçacık sentezlenmiş, kullanılan tuzların iyonsal değişimi ve çeşidine bağlı olarak oluşan yapıların morfolojisi ile kapsamlı bir parametrik çalışma elde edilmiştir. Oluşan ürünün yapısını etkileyen parametreler; sıcaklık, NaCl miktarı, tuz çeşitleri ve miktarları, manyetik karıştırıcının hızı, AgNO₃:PVP molar oranı, silikon yağ banyosu olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak bütün deneysel parametrelerin sabit olup, kullanılan tuz çeşidi ve miktarlarının değişimi ile Ag nanotel ve Ag nanopartikül elde edilişi gözlenmiştir. Ayrıca bu yöntemlere göre oluşan Ag nanotellerin en ve boylarının, Ag nanopartiküllerin de boyutlarının ve morfolojilerinin değiştiği gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Ag-nanotel, Ag nanopartikül, Polyol Metodu, PVP, AgNO3Bilim Kodu: 915.1.176

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

CHARACTERIZATION AND Ag-NANOWIRE SYNTHESIS DEPEND ON PVP AND SALT QUANTITY

Fatma MEYDANERİ TEZEL

Karabük University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Metallurgy and Materials Engineering

> Thesis Advisor: Assist. Prof. Dr. Nurettin ELTUĞRAL December 2015, 46 pages

Nanowires, whose at least two dimensions are approximately within the range of 1-100 nm, are materials which are mostly interested in, because of their thermal, magnetic, electrical and optical properties. The properties, which nanowires specifically have, are characterized by their sizes and compositions. In order to control the properties which depend on size, synthesis of nanowires with size control is important research subject. Because of high electrical and thermal conductivity of bulk silver, expecially, synthesis of silver naowires is still active research subject. Moreover, production of silver nanowires can also be used for other nanostructures such as gold nanotubes. Because of their flexibility and economical properties, optoelectronic devices such as organic sun battaries, electronic displays, OLED's, sensors and fotonics can be used in industry. Until now, the studies have used indium tin oxide (ITO) ve fluorine tin oxide (FTO) type materials. But, these materials are expensive and frangible for the applications which require flexibility and softness. Last ten years, because of their thermal, magnetic, optical and electrical properties, many research groups have been trying to develop effective process for synthesis of silver nanowires. Among these researches, effective parameters generally are being tried to be found during the synthesis of silver nanowires by using polyol method, but Ag nanowire with single type size could not be produced.

In this thesis, Ag-nanowires/nanoparticules are synthesed by solution based polyol method, and morphology of produced structures are parametrazed by ionic changing and type of salts which are used. The parameters which effect the structure of produced material are determined as tamperture, amount of NaCl, amount and type of salt that is used, speed of magnetic mixer, molar ratio of AgNO₃:PVP, silicone oil bath. As a result, without changing other parameters of experiment, production of Ag nanowires and Ag nanoparticules is obtained by changing the amount and type of the salt that is used. By using this method, changing of width and length of Ag nanowires and size and morphology of Ag nanoparticules have been observed.

Key Words: Ag-nanowires, Ag-nanoparticles, Polyol Method, PVP, AgNO₃ **Science Code:** 915.1.176

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda bilgi ve desteğini esirgemeyen, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Nurettin ELTUĞRAL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışması Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında KBÜ-BAP-14/2-DS-042 nolu proje ile desteklenmiştir. Finansal desteklerinden dolayı KBÜ-BAP birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince, sevgili aileme ve eşim Doç. Dr. Serkan TEZEL' e manevi hiçbir yardımı esirgemeden yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

•

İÇİNDEKİLER

Savfa
Dayla

KABULii
ÖZET iv
ABSTRACTvi
TEŞEKKÜRviii
İÇİNDEKİLERix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİxiii
KISALTMALAR xiv
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ
BÖLÜM 2
LİTERATÜR ÇALIŞMASI
BÖLÜM 3
BÖLÜM 3
BÖLÜM 3
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZI153.1.1. Polyol Metodu15
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ153.1.1. Polyol Metodu153.1.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı16
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ153.1.1. Polyol Metodu153.1.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı163.1.1.2.Çekirdeklenme ve Yüzey Tutucu Aracısız Islak Kimyasal Sentez.16
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ.153.1.1. Polyol Metodu153.1.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı163.1.1.2.Çekirdeklenme ve Yüzey Tutucu Aracısız Islak Kimyasal Sentez.163.1.1.3.Çekirdeklenme Oluşmaksızın ve Yüzey Tutucu Aracılı Sentez.18
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ.153.1.1. Polyol Metodu153.1.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı163.1.1.2.Çekirdeklenme ve Yüzey Tutucu Aracısız Islak Kimyasal Sentez.163.1.1.3.Çekirdeklenme Oluşmaksızın ve Yüzey Tutucu Aracılı Sentez.183.1.1.4. Tuz Aracılı Polyol Metodu.20
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ153.1.1. Polyol Metodu153.1.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı163.1.1.2.Çekirdeklenme ve Yüzey Tutucu Aracısız Islak Kimyasal Sentez.163.1.1.3.Çekirdeklenme Oluşmaksızın ve Yüzey Tutucu Aracılı Sentez183.1.1.4. Tuz Aracılı Polyol Metodu203.2. Ag NANOTELLERİN SENTEZİ20
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ.153.1.1. Polyol Metodu153.1.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı163.1.1.2.Çekirdeklenme ve Yüzey Tutucu Aracısız Islak Kimyasal Sentez.163.1.1.3.Çekirdeklenme Oluşmaksızın ve Yüzey Tutucu Aracılı Sentez.183.1.1.4. Tuz Aracılı Polyol Metodu.203.2. Ag NANOTELLERİN SENTEZİ203.3. Ag NANOTELLERİN KARAKTERİZASYONU22
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR.153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ.153.1.1. Polyol Metodu153.1.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı163.1.1.2.Çekirdeklenme ve Yüzey Tutucu Aracısız Islak Kimyasal Sentez.163.1.1.3.Çekirdeklenme Oluşmaksızın ve Yüzey Tutucu Aracılı Sentez.183.1.1.4. Tuz Aracılı Polyol Metodu.203.2. Ag NANOTELLERİN SENTEZİ203.3. Ag NANOTELLERİN KARAKTERİZASYONU223.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Bileşim Analizi (EDX)22
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ.153.1.1. Polyol Metodu153.1.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı163.1.1.2. Çekirdeklenme ve Yüzey Tutucu Aracısız Islak Kimyasal Sentez.163.1.1.3. Çekirdeklenme Oluşmaksızın ve Yüzey Tutucu Aracılı Sentez.183.1.1.4. Tuz Aracılı Polyol Metodu203.2. Ag NANOTELLERİN SENTEZİ203.3. Ag NANOTELLERİN KARAKTERİZASYONU223.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Bileşim Analizi (EDX)223.3.2. XRD Analizi25
BÖLÜM 3.15DENEYSEL ÇALIŞMALAR153.1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ.153.1.1. Polyol Metodu153.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı163.1.1.2.Çekirdeklenme ve Yüzey Tutucu Aracısız Islak Kimyasal Sentez.163.1.1.3.Çekirdeklenme Oluşmaksızın ve Yüzey Tutucu Aracılı Sentez.183.1.1.4. Tuz Aracılı Polyol Metodu.203.2. Ag NANOTELLERİN SENTEZİ203.3. Ag NANOTELLERİN KARAKTERİZASYONU223.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Bileşim Analizi (EDX)223.3.2. XRD Analizi253.3.3. UV-VIS Spektrofotometre.26

	<u>Sayfa</u>
3.3.5. Çözelti Hazırlamada Kullanılan Cihazlar	
BÖLÜM 4.	30
DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR	30
4.1. SONUÇ VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Gümüş nanotel uygulamaları 4
Şekil 2.2. Farklı yoğunluklu Ag nanotellerin SEM görüntülerini göstermektedir 12
Şekil 2.3. Ag nanotel ağının saydamlık değerleri ITO ile karşılaştırılmıştır 12
Şekil 2.4. Madaria ve arkadaşlarının Ag nanotel transfer metotlarını göstermektedir13
Şekil 2.5. (d)-(g), farklı yoğunluklu Ag nanotel ağlarının SEM görüntülerini göstermektedir (d) 85%, (e) 80%, (f) 70% ve (g) 50% transfer metotlarını göstermektedir
Şekil 2.6. Ağ nanotel ağlarını saydamlığa göre levha direnci grafiğini göstermektedir
Şekil 3.1. Seed aracılı Polyol prosesi ile sentezlenen beşgen Ag nanoçubukların SEM görüntüleri
Şekil 3.2. Seed ve yüzey tutucu olmaksızın polyol metodu kullanarak sentezlenen Ag nanotellerin TEM görüntülerini vermektedir. (a) NaOH yok, (b) 8 μ L NaOH, (c) 100 μ L NaOH. (a) 500 nm, (b) 500 nm, (c) 100 nm
Şekil 3.3. A,B) 0.8 mM Na3C6H5O7 ve C,D) 1.2 mM Na3C6H5O7 kullanılarak hazırlanan Ag nanoçubuk ve nanotellerin TEM ve SEM görüntüleri 18
Şekil 3.4. Ag nanoparçacık, nanotel ve nano çubukların üretimi için amaçlanan deneysel mekanizmaların şematik gösterimi
Şekil 3.5. (a) çoklu ikizlenmiş parçacıktan Ag nanotel oluşumunun şematize halini göstermektedir. PVP molekülleri kapladığından dolayı, Ag ikizlenmiş çoklu parçacıkları (100) yüzeyleri pasiftir, yeniden indirgenen Ag atomları aktif (111) düzlemlerine eklenirler. (b) ise Ag atomları Ag nanotellerin (111) düzlemlerine nasıl difüze olduğunu göstermektedir 20
Şekil 3.6. Çoklu ikizlenmiş parçacıkların büyümesine O ₂ /Cl mekanizması ile Ag nanopartiküllerin ve Argon koruması mekanizması ile Ag nanotellerin oluşumu
Şekil 3.7. Deney düzeneği ve elde edilen Ag nanotel çözeltisi
Şekil 3.8. Mikro yapı ve EDX incelemeleri için karbon kaplı stablar üzerine hazırlanan numuneler
Şekil 3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu ve EDX analizi için kurulu düzenek
Şekil 3.10. SEM mikroskobunun yapısı
Şekil 3.11. Bragg yasası
Şekil 3.12. X-ışını kırınım cihazının şeması
Şekil 3.13. X-Işını Kırınımı cihazı

<u>Sayfa</u>

Şekil 3.14	I. Çift kanallı UV-VIS cihazının yapısı27
Şekil 3.15	5. FTIR çalışma prensibi
Şekil 4.1.	a) Yöntem 1 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopatikül karışımından elde edilen SEM görüntüleri. b) Nanotellerin boy ölçümü. c) Nanotellerin çap ölçümü
Şekil 4.2	Yöntem 1 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopatikül karışımının EDX Haritası
Şekil 4.3.	Yöntem 1, 2, 3 ve 4 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopartiküllerin XRE deseni
Şekil 4.4.	a) Yöntem 2 ile elde edilen Ag nanopatiküllerin SEM görüntüleri.b) Nanopartiküllerin boyutlandırılması
Şekil 4.5.	Yöntem 2 ile elde edilen Ag nanopatiküllerin EDX Haritası
Şekil 4.6.	a) Yöntem 3 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopatikül karışımından elde edilen SEM görüntüleri. b) Nanotellerin boy ölçümü. c) Nanotellerin çap ölçümü
Şekil 4.7.	Yöntem 3 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopatikül karışımının çizgise EDX Haritası
Şekil 4.8.	a) Yöntem 4 ile elde edilen Ag nanopatiküllerin SEM görüntüleri.b) Nanopartiküllerin boyutlandırılması
Şekil 4.9.	Yöntem 4 ile elde edilen Ag nanopatiküllerin EDX Haritası

KISALTMALAR

Ag-NWs: Ag Nanoteller

- **PVP** : Polyvinylpyrrolidone
- **EG** : Etilen glikol
- **ITO** : İndiyum tin oksit
- **FTO** : Fluorine tin oksit

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son birkaç yıldır birçok araştırmacı, fiziksel olayların çeşitli basamaklarında önemli rolleri ve nanoaygıt üretiminde aktif bileşenleri ya da bağlantıları gibi potansiyel uygulamalarından dolayı metal nanotellerin kontrollü bir şekilde sentezi için incelemelerde bulunmuşlardır [1]. En az iki boyutu yaklaşık 1-100 nm aralığında olan nanoteller, boyut sınırlarıyla termal, manyetik, elektriksel, optik özelliklerinden dolayı en çok ilgi duyulan malzemelerdir [2-9]. Gümüş nanoteller (Ag NWs) olarak adlandırılan tek boyutlu (1 D) metalik nanoyapılar kendilerine ait eşsiz elektriksel, optik, manyetik özelliklerinden dolayı son zamanlarda en çok çalışılmak istenen konudur. Bu nanotel, elektronik ekranlar, fotonik malzemeler ve sensörler gibi araçların imalatında kullanılan elektrot malzemesi indium tin oksite (ITO)' in yerine umut veren bir alternatif olarak görülmektedir [10].

Nanotellerin bu kendine has özellikleri temel olarak boyutları ve bileşimleri vasıtasıyla karakterize edilebilir. Boyuta bağlı özelliklerinin çalışmaları için boyut kontrollü nanotel sentezi oldukça önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bütün bu nanotellerin arasında, Gümüş nanotellerin (Ag NWs) sentezi, birçok alanda önemli bir malzeme olan bulk gümüşün yüksek elektrik ve ısıl iletkenliği nedeniyle aktif bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Ayrıca gümüş nanoteller üretimi oldukça zor olan altın nanotüpler gibi diğer nanoyapıları üretmek için de kullanılmaktadır [11, 12]. Özellikle gümüş yığınının (bulk silver) tüm metaller arasında en yüksek elektriksel ve termal iletkenlik göstermesinden dolayı gümüş nanotellerin hazırlanması büyük ilgi görmektedir ve birçok uygulamada gümüşün performansı gümüşün tek boyutlu (1D) nanoyapılar içerisine işlenmesi ile potansiyel olarak arttırılabilir.

Organik güneş pilleri, elektronik görüntüler (displays), OLED' ler, sensörler, fotonikler gibi optoelektronik cihazların esnek ve ekonomik olmalarından dolayı sanayi ve endüstriye aktarılabilmesi oldukça önemlidir. Şu ana kadar ki çalışmalarda indium tin oxide (ITO) ve fluorine tin oxide (FTO) tipi malzemeler kullanılmıştır, ancak esnek (flexible) veya yumuşak (soft) özellikli kullanımlarda/aygıtlarda bu malzemeler hem pahalı hem de kırılgandır. Son 10 yıl içerisinde birçok araştırma grubu tarafından metal nanoteller termal, manyetik, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı Ag nanotellerin sentezi için etkin prosesler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bununla birlikte bu çalışmaların arasında en sıklıkla Ag nanotellerin polyol metodu ile sentezi aşamasında en etkin parametrenin bulunması üzerine gerçekleştirilmiştir ve istenilen tek tip (en-boy) Ag nanotel üretilememiştir. En etkin parametrenin (PVP) bulunmasının yanı sıra AgNO₃ ve farklı tuz konsantrasyon oranı ile iyonik etkinin incelenmesi ve bu parametrelerin Ag nanotellerin büyüme mekanizmasına pozitif/negatif etkilerinin uygun kombinasyonunun incelenmesi de ikinci sırada en rastlanılan çalışma konularıdır.

Bu tez çalışmasında amacımız, polyol metodu ile PVP ve kimyasal tuz miktarına bağlı 4 farklı sentez yoluyla Ag nanotelleri sentezlemek, karakterize etmek, iyonsal derişimin etkisini tartışmak ve uygulamalarını belirlemektir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Yüksek elektrik iletkenlik ve optik geçirgenlik özelliklerinin ikisine birden sahip olan malzemeler, organik ışık saçan diyotlar (OLED) ve güneş pilleri gibi optoelektronik cihazların önemli bileşenlerindendir [13,14]. Kalay katkılı indiyum oksit (tin-doped indium oxide, ITO) ve flor katkılı kalay oksit (fluorine-doped tin oxide, FTO) gibi katkılanmış metal oksitler yaklaşık kırk yıldır bu alanda tek başlarına kullanılmaktadırlar [15,16]. Bu tür malzemelerin yaygın olarak kullanılmasının nedeni kalınlıklarının ve kompozisyonlarının çok kontrollü şekilde ayarlanabilmesindendir. Ancak geleceğin optoelektronik cihazları hafif, esnek, ucuz ve seri üretim metotlarına uygun olan saydam iletken elektrotlara ihtiyaç duymaktadır. ITO filmleri kırılgan olduğu için esnek optoelektronik cihazlarda kullanılması mümkün değildir. Ayrıca indiyum rezervlerinin azlığı maliyeti aşırı arttırmasından dolayı alternatif saydam iletken malzemelerin bulunması ihtiyacı acil hale gelmiştir.

ITO ve FTO gibi elektrotların yukarıda sayılan eksikliklerinden dolayı esnek ve düşük maliyetli alternatif saydam iletken malzeme arayışı son yıllarda artmıştır. Bu çalışmalar arasında öne çıkanlar karbon nanotüp filmler [17-19], grafen filmler [20-22], metal nanotel yapılardır [23-25]. Çözelti esaslı karbon nanotüp filmler alternatif esnek malzeme olarak düşünülmesine karşın şimdiye kadar üretilenler ışığın absorbe olması ve nanotüpler arasında zayıf elektriksel bağlantıdan dolayı daha düşük geçirgenliğe ve levha direncine sahiptirler. Benzer şekilde elde edilen grafen filmler genel olarak karbon nanotüp filmlere göre daha kötü özellikler göstermiştir. Ancak metal nanoteller ITO' nun sayılan tüm eksikliklerini giderebilecek seviyededir ve en az ITO kadar iyi optik ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Ayrıca metal nanoteller çözelti yöntemleri kullanılarak çok yüksek verimde elde edilebilir ve spin-coating veya electro/air-spray yöntemleriyle geniş subsratlara kaplanabilmektedir.

Şeffaf iletken elektrodlar (TCEs), sıvı kristal ekranlar, dokunmatik ekranlar, plazma ekranlar, OLED' ler ve güneş pilleri gibi birçok optoelektronik cihazların temel yapı bileşenidir. Esnek OLED' lerde katot olarak yaygın şekilde Al ve Mg esaslı alaşımlar kullanılırken, anot olarak da indiyum kalay oksit, fluorine tin oxide (FTO) ve katkılı çinko oksit gibi şeffaf iletken oksitlerden (TCOs) alüminyum faydalanılmaktadır. İndiyum kalay oksitler sahip oldukları yüksek geçirgenlik (T>90%) ve düşük levha direncinden (10 Ω /sq) dolayı TCE olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılmakta olan indiyum kalay oksit saydam elektrotunun, indiyum elementinin doğada az bulunması, malzemelerin ve prosesin pahalı olması, esnek ve dokunmatik ekranlarda ölüme neden olabilecek mekanik kırılganlığının olması, korozyona yatkınlık gibi özelliklerinden dolayı sınırlıdır. Ayrıca indiyum kaynakları da sınırlıdır ve ücretide git gide artmaktadır. ITO' nun yerine geçebilecek ekonomik ve verimli olan karbon nanotüp, grafen ve metalik nanotel elektrotlar gibi gelecek vaat eden saydam iletken malzemeler çalışılmaktadır. Karbon nano tüpler (CNTs) %80 geçirgenlik için 150 Ω /sq yüksek levha direnci göstermektedir. Oysa pahalı kimyasal buhar biriktirme ile hazırlanmış grafen %90 geçirgenlik için 30 Ω /sq değerini göstermektedir. Grafen de yüksek esnekliği ile birlikte mükemmel bir iletken olmasına rağmen, bir şeffaf elektrot olarak tek başına grafen kullanılması, mevcut sentetik yollar kullanılarak sınırlı kaplama alanları nedeniyle yetersiz kalmaktadır. Ag nanotel ağlar, yüksek optik şeffaflık ve düşük levha direnci ve katlama esnasındaki yüksek mekanik kararlılığından dolayı iyi bir kombinasyon olduğunu göstermiştir [26] (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Gümüş nanotel uygulamaları [26].

Kimyasal ya da elektrokimyasal depolamalar ile gümüş nanotellerin tek boyutlu (1D) sert olarak büyümesi, karbon nanotüpler, gözenekli polikarbonat, alumina, membranlar ve mesoporous silika gibi, yumuşak olarak DNA zincirleri, peptit nanotüpler, rodlike micelles ve hekzagonal sıvı-kristal fazlar gibi uygulamalarda tercih edilmektedir [1]. Ag nanotellerin mükemmel optiksel ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra uzunlukları ve çapları gibi iyi tanımlanmış şekilleri de oldukça ilginçtir ve bu nedenle seffaf elektrotlar için en uygun adaylardır. Ançak şeffaf elektrotlar için gerekli olan optik ve elektriksel özellikleri uygulamak için, kontrollü sekil ve boyutlarda büyüyebilen Ag nanotelleri sentezlemede daha etkin proseslerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Çeşitli kimyasal yaklaşımlar, çözelti fazlı polyol metodu ile yüzey tutucu kimyasallar ve çeşitli fiziksel yollar kullanılarak tek boyutlu Ag nanotelleri sentezlemek ve geliştirmek için aktif bir şekilde çalışma yapılmaktadır [10, 27, 28]. Bu çalışmalar geniş ölçüde Ag nanotellerin boyu, şekli, kristal yapısı ve optik/elektriksel özelliklerini kontrol etmek üzerinedir. Örneğin, Sun ve arkadaşları [27] yüzey tutucu kimyasal olarak polyvinylpyrrolidone (PVP) kullanarak basit kristalli Ag nanotelleri hazırlamak için cözelti bazlı polyol metodunu geliştirmiştir. Tutucu kimyaşallar, nanotellerin bir boyutta oluşmasını ve büyümesini sağlamak, metal yüzeylerin büyüme kinetiğini kontrol etmek için kullanılmıştır. Xia ve arkadaşları [28] Ag nanotelleri hazırlamak için NaCl, CuCl₂, PtCl₂ veya CuCl kullanarak tuz-aracılı polyol metodunu ispat etmişlerdir. Xia ve diğerleri, gümüş nanotellerin sentezlenmesi için geniş ölçekli bir yöntem sunmuştur. Bu yöntemde etilen glycol (EG) hem çözücü hem de indirgeme kimyasal olarak rol alır.

Polyvinylpyrrolidone (PVP), çarpık ikizlenen parçacıkların (MTPs) oluşumunu {100}düzleminde büyümeye sınırlayan tutucu kimyasaldır, bu nedenle Ag nanotellerin oluşumuna yardımcı olur. Murphy ve arkadaşları [4] ise, tutucu kimyasal olarak cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ile çekirdek aracılı büyüme yaklaşımı ile tek tip yarıçaplı Ag nanotellerin hazırlanmasını sunmuşlardır. Ancak kendi kendine çekirdeklenme yönteminde, ürünler tek tip olmayan bazı sorunlarla karşılaşırlar. Zaten birçok çalışma Ag nanotellerin polyol sentezinde en etkin parametresinin bulunmasıyla ilgilidir. Burada tutucu kimyasallar, yüksek enboy oranlı nanotellerin oluşumuna yol gösteren, tel yüzeyinde genişlemeye yol açan

ve enine yüzeyin büyümesini sınırlamasıyla bu işlemleri düzenler. Ancak, 30 nm yarıçaplı ve 40 µm uzunluğun üzerinde Ag nanoteller polyol metodu ile halen sentezlenememiştir.

Film iletkenliğini artırmak için eklem direncini de azaltmak gerekmektedir. Bunun için gümüş nanotel filmlerine altın ile kaplama yöntemi uygulanmış [26] ve başarılı olunmuştur. Altın kaplamanın junctionlardaki teması güçlendirdiği ve film direncini çok büyük oranda azalttığı görülmüştür. Bununla beraber PVP gibi surfactantlar ve yüzeyi kaplayan metal oksitler de film direncini artırdığı için gümüş oksitlerin uzaklastırma ön işleminden sonra altınla kaplanmanın en iyi sonucu vereceği düşünülmektedir. Gümüş nanotellerin plastik filmlerinin sıcak solüsyona daldırılması filmleri bozabilmektedir. Uygun çözücü ve spreyleme şartları da optimize edildiği takdirde çeşitli yüzeylere film uygulaması mümkün olacaktır. Altınla kaplamanın diğer bir avantajı da yüzeylerin kimyasal olarak çok daha kararlı/inert hale gelmesi ve oksitlenmeye karşı korunmasıdır. Altınla kaplamanın belki de en önemli avantajlarından biriyse altının gümüşe göre spektrumda daha dar alanda yüzey plazmon polariton etkisi göstermesidir [29]. Gümüş elementinin bu özelliğinden kaynaklanan ışığın yansıma ve saçılması nedeniyle gümüş nanotel filmlerinde gözlenen 15%'lik bulanıklığı azaltmak için altınla kaplama iyi bir fikir olacaktır. HAuCl4 ve Ag arasındaki galvanik değişimle gümüş nanotellerden altın nanoshell elde edilmesi bilinen bir metottur [30].

Madaria ve arkadaşları dokunmatik ekranlarda Ag nanotellerin bir uygulamasını rapor etmişlerdir. PET üzerine gümüş nanotelleri kullanarak, prototip dokunmatik ekran aygıtı için elektrot olarak gümüş nanotel filmlerin uygulamasını göstermişlerdir. Dokunmatik uygulamayı göstermek için, LED' e hiçbir elektriksel bağlantısı olmayan şerit elektrota bastırıldığında, LED' de hiç aydınlanma gözlenmemiştir. Tel bağlantılı şerit elektrota bastırıldığında, bağlantı tamamlanmış ve LED aydınlanmıştır. Bu testin güvenilirliği 20 kez tekrarlanmış ve test boyunca şeffaf iletken elektrotun morfolojisinde hiç değişiklik gözlenmemiştir [31]. Sonuç olarak şeffaf iletken elektrot olarak Ag nanotellerin geleceğin dokunmatik ekran panelleri, optoelektronik ve elektrokimyasal aygıtlar için elektrot olarak şimdilerde

kullanılan ITO ile yerdeğiştirebilecek potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir [31, 32].

Lee ve arkadaşları, çalışmalarında vakum iletim metodu ile cam substratlar üzerine gümüş nanotel ağlarını kaplayarak şeffaf dokunmatik paneller üretmişlerdir ve bir PET üzerine ITO elektrot püskürterek esnek üst-sabit alt şeffaf elektrot olarak kullanmışlardır. Bu dokunmatik panel iyi performanslı LCD monitörde iyi bir geçirgenlik göstermiştir [33].

Triambulo ve arkadaşları ticari gümüşü indirgeyerek, gümüş nanoparçacıklarla kaynaklı gümüş nanotel ağlarından oluşan katlanabilir şeffaf elektrot geliştirmişlerdir. Bütün bu prosesleri çözelti bazlı olarak gerçekleştirmişlerdir. Meyer-rod metodu kullanarak, tek tip gümüş nanotel ağlar geniş yüzeyli polimer üzerine rulo rulo kaplanmış ve spin kaplı gümüş nanoparçacıklar sıkı bir şekilde gümüş nanotellerle birlikte kaynaklanmıştır. Ag nanotellerden oluşan bu hibrit filmler ve Ag film matriksi daha yüksek elektriksel iletkenlik göstermiştir (5.0- 7.3×10^5 S/m) ve dahası Ag nanotellere göre geçirgenliği (%90-95) civarindadır. Hibrit filmler Ag nanotel ağlarından çok daha kararlı ve bükülebilirlik özelliği sergilemiştir. Döndürerek (burarak) bükme testi boyunca 5 mm bükülme yarıçapında 10.000 defa kıvrılabilmektedir. 1 mm katlansa bile, gerilim altında gümüş nanotellerin kırılmasını engelleyen gümüş filmler yardımıyla substrata sıkıca tutturulup yapıştıldığından dirençsel değişimleri ihmal edilebilmektedir. Çünkü filmler düşük sıcaklıkta üretilmiştir ve filmlerin yüzeylerinde hiç oksidasyon oluşmamıştır. Bu nedenle esnek organik ışık yayan diyotların (f-OLEDs) hibrit filmlerle PET üzerine başarılı bir şekilde üretilebildiğini kanıtlamışlardır [34].

Meenakshi ve arkadaşları Ag nanotel ile gömülü indirgenmiş grafen oksit film (AgNW-rGO) tabanlı basit ve etkin şeffaf iletken elektrot geliştirmişlerdir. (AgNW-rGO) hibrit elektrot, basit ve ölçeklenebilir dip-coating metodu kullanılarak üretilmiştir. Bu çözelti prosesli şeffaf iletken elektrotlar bozulmamış Ag nanotellerden yüksek elektriksel iletkenlik göstermiştir. (AgNW-rGO) şeffaf iletken elektrotlar aynı zamanda atmosfer ortamına maruz kaldığında, bozulmamış Ag nanotel filmlerden daha iyi kararlılık sergilemiştir. Elektriksel iletkenlik, grafen oksit

kaplamadan sonra 4 kat daha artmıştır ki, bu artış grafen oksitin gaz engelleme özelliğine katkı sağlamıştır. (AgNW-rGO) şeffaf iletken elektrotlar, 550 nm' de % 72 geçirgenlik ve 27 Ω /sq levha direnci göstermiştir [35]. Ayrıca Cheong ve arkadaşları da [36] şeffaf iletken oksitler ile Ag nanotelleri kaynak yaparak hibrit elastik şeffaf elektrotlar üretmeyi başarmışlar ve Ag nanotellerden daha kararlı ve yüksek iletkenlik - optik geçirgenlik değerlerine sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Bir diğer çalışmada ise, Ag nanotelli hibrit şeffaf elektrotlar ve tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNTs) düşük sıcaklık çözelti prosesi ile plastik filmler üzerine üretilmiştir. Hibrit şeffaf elektrotlar, tek duvarlı karbon nanotüplerin 6 wt.%' sı Ag nanotellerle karıştırıldığında % 80 geçirgenlik ve 29.2 Ω /sq levha direnci göstermiştir. Bu levha direnci, aynı metot kullanılarak hazırlanan Ag nanotel şeffaf elektrotlarınkinden ¼ oranından daha azdır. Levha direncindeki bu azalma Ag nanoteller arasında köprü kuran tek duvarlı karbon nanotüplerden dolayıdır ki bu da hibrit şeffaf elektrotların iletkenliğinin yüksek olmasını gösterir [37].

Esnek film ısıtıcılar için şeffaf elektrotlar olarak gümüş-nanowire (AgNW) ağları kullanmak için imalat ve tasarım ilkeleri Kim ve arkadaşları tarafından açıklanmıştır. En iyi yöntemin, düşük yüzey direnci ve yüksek geçirgenlik gösteren Ag nanotel filmlerin ağ yapılarını optimize etmek ve küçük çaplı Ag nanotel sentezi olduğunu rapor etmişlerdir. Şeffaf elektrotlardaki potansiyellerini incelemek için, düşük giriş voltajlarında filmin etkili ve hızlı bir şekilde verimini arttıran tek tip birbirine bağlı Ag nanotel ağlarına dayalı olarak şeffaf film ısıtıcı inşa edilmiştir [38].

Groep ve arkadaşları periyodik iki boyutlu gümüş nanotel ağlarından oluşan şeffaf iletken elektrot sunmuşlardır. Ag nanotel ağları 45-110 nm yarıçapında 500, 700 ve 1000 nm adımlarından oluşmaktadır. En iyi iletim ağı için 6.5 Ω /sq kadar düşük levha direnci ve en iyi geçirgenlik ağı için ortalama % 91' e kadar uzanan bir geçirgenlikle anormal bir optik geçirgenlik göstermiştir. En seyreltik ağlarının cam üzerine püskürtülen ITO nun 80 nm kalın tabakasından daha yüksek optik geçirgenlik ve daha düşük levha direnci gösterdiğini vurgulamışlardır. Ölçümler ve simülasyonlar karşılaştırılarak, ağlar aracılığıyla ışığın geçirgenliğini etkileyen dört

farklı fiziksel olgu: Tamamı teller üzerinde lokalize olmuş yüzey plazmonları ve yüzey plazmon uyarma polaritonları olarak belirlenmiştir [39].

Li ve arkadaşları, eksiton radyoaktif bozunumdan % 30 dan daha az ışık çıkmasını çok tabakalı sandviç yapıda dalga kılavuzu ve metalik katot üzerine plazmonik şoklamadan kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada tek duvarlı karbon nanotüpler ve polimer altlık yüzeyinde gömülü gümüş yığınından oluşan bir esnek nanokompozit elektrot üretmişlerdir. Baryum stronsiyum titanat' ın nanoparçacıkları ışık çıkarma verimini artırmak için substrat içerisine dağıtılmıştır. Nanokompozit elektrot üzerine üretilen yeşil polimer OLED (PLEDs) hesaplanan dış kuantum verimi % 38.9 ile 10.000 cd/m², de 118 cd/A maksimum akım verimi göstermiştir. Beyaz PLED' lerin verimlilikleri sırasıyla 46.7 cd/A ve % 30.5 dir. Bu cihazların elektrolüminesans performansı kaybolmaksızın 3 mm çapında tekrar tekrar bükülebilir ve düşük üretim maliyeti ile yüksek etkili, basitleştirilmiş aygıt yapılı OLED' lerde kullanılabilirlikleri hakkında bilgi vermişlerdir [40].

Optik bulanıklık, elektrotu oluşturan nanoyapıların geometrisi ile belirlenen güneş pilleri için şeffaf elektrotlarda henüz çalışılmayan parametrelerde aynı derecede önemlidir. Görünür spektrumda optik bulanıklık değerleri üzerine gümüş nanotel yarıçaplarının etkisi ya küçük yarıçaplar (~60 nm) ya da geniş yarıçaplardan (~150 nm) oluşan filmler kullanılarak incelenmiştir. Sonlu fark zaman alanı (FDTD) simülasyonları ve deneysel geçirgenlik verileri mevcut şekle göre küçük yarıçaplı nanotellerden daha yüksek performanslı şeffaf iletken elektrot oluşturulduğunu doğrulamaktadır. Her film için geçirgenlik ve iletkenlik korunurken, deneysel olarak gözlenen daha geniş yarıçaplı Ag nanotellerden oluşan filmler, küçük yarıçaplı filmlerden daha yüksek bulanıklık etkisi göstermektedir. Bu aynı yarıçaplarda büyük ve küçük tek nanoteller için bulanıklık faktörünün FDTD simülasyonlarını doğrulamıştır [41].

Bir diğer çalışmada ise, NaCl çekirdekli gümüş klorür (AgCl) yerdeğiştirmesi ile potasyum bromür (KBr) eklenerek modifiye edilen bir polyol sentezi, ortalama 13.5 µm uzunluklu ve 62.5 nm yarıçaplı en-boy oranları ile yüksek kaliteli gümüş nanoteller elde etmek için kullanılmıştır. Cam filtre sistemi kullanılarak istenmeyen

parçacıklar alındıktan sonra metanol çözeltisinde yüzeyde biriken Ag nanoteller elektrostatik-sprey sistemi kullanılarak esnek polikarbonat substrat üzerine depolanmıştır. Elektrostatik spreylenen gümüş nanotel şeffaf elektrotlar için 20 Ω /sq levha direnci 550 nm dalga boyunda % 92.1 geçirgenlik ve % 4.9 bulanıklık ölçülmüştür [42].

Ölçeklenebilir çubuk kaplama tekniği kullanılarak saydam, iletken ve muntazam bir şekilde gümüş nanotel filmlerin üretimi bu çalışmada [43] tanımlanmıştır. Şeffaf iletken ince filmlerin özellikleri, şeffaf Ag nanotel elektrotların performansını geliştirmek için incelenmiştir. Kaplama süreci boyunca Ag nanotellerin oksitlendiği HCl buharındaki inkübasyon gözlenmiştir. oksitlenen yüzeyi ortadan kaldırabilmektedir ve sonuç olarak Ag nanotel ince filmin büyük oranda direncini düşürmektedir. HCl tavlamasından sonra levha direnci 175 Ω/sq ve geçirgenliği yaklaşık % 75 olarak başarılmıştır. Levha direnci geçirgenliğin azalması ile ya da film kalınlığının artması ile önemli ölçüde düşmüştür. İnce film elektrotlar aynı zamanda mükemmel esnek kararlılık göstermişlerdir ki 100 defa bükme (burma) döngüsünden sonra bile direnç değişimi % 2' den küçük çıkmıştır [43].

Ag nanotellerden yapılmış anotlarla tamamen çözelti bazlı polimer yığını heterojunction güneş pilleri, AgNWs/poly-(3, 4thylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/polimer:Fenil-C61bütirik asit metil ester (PCBM)/Ca/Al yapıların konfigürasyonu ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Poly(ethylene terephthalate) PET üzerine ve cam üzerine Ag nanotel ağlı aygıtlar için verimleri sırasıyla 2.8 ve % 2.5 olarak elde edilmiştir [44]. Aygıtların verimliliği aktif tabaka ve Ag nanotel arasındaki ideal olmayan omik kontak ve Ag NWs/PEDOT:PSS filminin düşük iş fonksiyonu nedeniyle sınırlı çıkmıştır. ITO anot tabanlı aygıt ile Ag nanotel anot tabanlı güneş pilinin açık devre voltajı karşılaştırıldığında yaklaşık 0.3 V daha düşüktür. Daha da önemlisi ilk olarak oldukça esnek BHJ güneş pilleri 120' ye kadar büyük deformasyon altında % 2.5 geri dönüşüm verimi ile Ag NWs/PET anot üzerine üretilmiştir. Yang ve arkadaşlarının bu çalışması göstermiştir ki, nanotel/polimer arayüzey, Ag nanotel elektrotların mühendisliğinin geliştirilmesi ile ITO' ya alternatif, düşük ücretli ve esnek olarak üretime imkân sağlayabilmektedir [44]. Ve böylece organik fotovoltaiklerin mekanik kararlılığı ve ekonomik canlılığı geliştirilebilir.

Bükme (burma) gerilimi altında Ag nanotel esnek şeffaf elektrotun deformasyon davranışı ve kaynak bileşimli yüksek duyarlıklı Ag nanotel ağı için yeni yaklaşımın sonuçları çalışılmıştır. 500.000 devire kadar eğme yorgunluk testleri, sabit ve tek tip eğme gerilmesi uygulanırken direnç değişimini değerlendirmek için kullanılmıştır. Eğme döngüsünün ilk basamaklarında termal olarak tavlanan Ag nanotel ağlar; geçici olarak takip edilen kırılma direncinde bir azalma, döngünün sonraki basamaklarında ise kararlı bir artış göstermiştir. SEM analizleri ise, dirençteki bu ilk azalmanın uygulanan eğme geriliminin bir sonucu olarak mekanik kaynakdan kaynaklandığı sonucunu ortaya koymuştur. Döngünün sonraki basamaklarındaki direnç artışı ise, termal olarak kilitli kavşaktaki başarısızlık olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada temel gözlemler, yüksek duyarlıklı Ag nanotel ağ için yeni bir metot önermektedir: Mekanik eğme gerilmesinin basit uygulaması aracılığıyla yerelleştirilmiş kavşak oluşumu ancak hiçbir ön tavlama olmadan Ag nanotel ağların oluşumudur. Hiçbir tavlama olmadan, mekanik kaynaklı Ag nanotel ağ, yerelleşmiş tel-tel birleşiminin etkin formasyonu nedeniyle dirençte % 0 artış ile önemli ölçüde döngüsel güvenilirliği geliştirdiği görülmüştür [45].

Bunlara ilaveten bazı çalışmalar sadece nanotel sentezine odaklanmıştır. Örneğin [46]'de boy (~100 mikron)-en (30 nm) oranı fevkalade yüksek nanoteller sentezlenebilmiştir ancak koyu organik matriksten nanotellerin ayrılarak film haline getirilmesi ele alınmamıştır.

Bilim adamları SWNT ince film saydam elektrotların gösterilmesinden sonra yeni bir boyutlu alternatifler için araştırmalar yapmışlardır. Gerçekten de iletken bir boyutlu yapılar saydam iletkenkil amaçları için gereklidir. Bu nedenle metaller özellikle Au, Ag ve Cu gibi yüksek iletkenler ilk adaylardır. Bu metaller arasında Ag, nispeten basit ve ekonomik metotlar kullanılarak nanotel oluşturmak için sentezlenebilir. 2010 yılında saydam ve iletken Ag nanotel ağlarının ilk mukayeseli çalışması yayınlandı. Hu ve meslektaşları [26], çekirdekleme yoluyla ve alttaş üzerine kaplama ile Ag nanotel üretmişlerdir. Ag nanoteller saflaştırılmış ve sonra etanolde dağılmamışlardır. Meyer rod tekniği cam ya da PET substrat üzerine Ag nanotellerin kaplanması için kullanılmıştır. Bu nedenle farklı levha direnci değerlerine sahiptirler. Ag nanotellerin yoğunluğu arttıkça, levha direnci azalmaktadır.



Şekil 2.2. Farklı yoğunluklu Ag nanotellerin SEM görüntülerini göstermektedir [26].



Şekil 2.3. Ag nanotel ağının saydamlık değerleri ITO ile karşılaştırılmıştır [26].

Bu ağlar için en iyi rapor edilen saydamlık ve levha direnci değeri sırasıyla % 80 ve 38 Ω /sq' dur. Farklı araştırma grupları Ag nanotel ağlarının üretimi için farklı yaklaşımlar tercih etmişlerdir. Gerçekten de Seashell Teknolojileri ve Blue Nano gibi bazı şirketler Ag nanotel tercih etmeye başladı. Madaria ve meslektaşları [47], Ag nanotel üretimini başardı. Onlar (PDMS) Polydimethylsiloxane stamp metodunu kullanarak Ag nanotel sentezlemişlerdir.



Şekil 2.4. Madaria ve arkadaşlarının Ag nanotel transfer metotlarını göstermektedir [47].

Kısaca metotlarında, Ag nanotel süspansiyon anodik alüminyum oksit (AAO) filtreler ile filtrelenmiştir. Sonra bir PDMS stamp AAO membrane üzerine bastırılmıştır. Bu yüzden, Ag nanoteller PDMS stamp üzerine geçirilmiş ve bu PDMS cam ya da PET substrat üzerine bastırılmış ve yüzdürülmüştür. Sonuç olarak, Ag nanoteller başarılı bir şekilde bir ağ şeklinde substrat üzerine geçirilmiştir. AAO membrane ile filtrelenen çözeltilerin hacim kontrolü ile, Ag nanotel ağlarının yoğunluğu ayarlanabilmektedir.

d) +	T = 85%	e) T = 80%	5 f)	T = 70%	g) T = 50%
50 μm	支入还	50 μm	50 µm		<u>50 μm</u>

Şekil 2.5. (d)-(g), farklı yoğunluklu Ag nanotel ağlarının SEM görüntülerini göstermektedir (d) 85%, (e) 80%, (f) 70% ve (g) 50% [47].



Şekil 2.6. Ag nanotel ağlarını saydamlığa göre levha direnci grafiğini göstermektedir [47].

Saflaştırma girişimlerinden sonra bile, Ag nanotellerin lateral düzeyleri üzerine ince PVP tabakası hala bulunmaktadır. Bu ince polimer tabakası Ag nanotellerin eklem direncinin artırır. Bir basit tavlama işlemi bu problemi ortadan kaldırır. Şekil 2. 6. (c) tavlama işlemi ile Ag nanotel ağlarının levha direncinin nasıl değiştiğini göstermektedir. Tavlama eklem noktalarında Ag nanotellerin kopmasına neden olmaktadır. Bu nedenle eklem direnci ve levha direnci azalmaktadır [47].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3. 1. POLYOL METOTLARI VE Ag NANOTEL SENTEZİ

3.1.1. Polyol Metodu

Bu çözelti bazlı sentez metodu polyol proses olarak adlandırılmakta ve Ag, Au, Cu, Ir, Co, Pd, Pt, Ru, CoNi ve FeNi gibi metal ve alaşımların koloidal parçacıkların sentezlenmesi için Fievet ve grubu tarafından ilk kez ileri sürülmüştür. Temel olarak bu proses bir çözücü ve uygun bir sıcaklıkta inorganik tuzların indirgenmesi ile başlar, sonra dengeleyici polimerlerin sürekli eklenmesi koloidal parçacıkların ağlasmasını önler. Bu nedenle polyoller, metal koloidal parçacıkların sentezlenmesi için çok popüler olanı yüksek sıcaklığa bağlı indirgeme yeteneğine sahip ve çoğu inorganik tuzları çözebilir [49]. Özellikle bu prosesin sıcaklığa bağlı indirgenebilirliği geniş ölçekli boyut ve şekil uygunluğunu sunar. Polyol proses de, sıcaklığa bağlı çekirdeklenme ve büyüme durumları kolay bir şekilde kontrol edilebilir. Ayrıca, bazı çok reaktif ve az indirgeyici metaller (Ni, Cd, Co, Pb ve Bi gibi) yüksek kaynama noktası çözücüleri vasıtasıyla indirgenebilir. 2002 yılında Xia ve arkadaşları Ag nanoyapıların şekil kontrollü sentezi için uygun polyol prosesi geliştirmişlerdir [50]. Bu metotta, etilen glikol (EG) hem çözücü hem de indirgeyici olarak kullanılmıştır. PVP dengeleyici ajan olarak ve AgNO₃ ise Ag kaynağı olarak kullanılmıştır.

Ag nanotellerin polyol sentezi oldukça açık olarak görülmesine rağmen, birkaç modifikasyon hala incelenmektedir. Proses parametrelerinin manipülasyonu ya da farklı reaktiflerin eklenmesi, farklı boyut ve morfolojili Ag nanoyapıların sentezlenmesinin sonucudur. Bu sentez yöntemlerini dört başlıkta inceleyebiliriz.

3.1.1.1. Çekirdeklenme Aracılı Büyüme Yaklaşımı

Ag nanotellerin hazırlanması, çubuk benzeri yapılarda çekirdeklenme yoluyla büyüme yaklaşımı ile tekdüze yarıçaplı olarak Jana ve arkadaşları [51] tarafından ilk kez açıklanmıştır. Temel olarak, nanotellerin oluşumunu başarmak için iki aşama gerektirmektedir. İlk önce Ag 4 nm yarıçaplı nanoseedler, trisodyum sitrat' ın varlığında NaBH₄ tarafından AgNO₃' ün kimyasal indirgemesi ile hazırlanmıştır. Daha sonra AgNO₃ ilk basamakta elde edilen Ag seedlerin varlığında askorbik asit tarafından indirgenmektedir. CTAB ve NaOH gibi miseller değişik en-boy oranlı nanoteller ve nanoçubuklar sentezlemek için kullanılmıştır. Bu çekirdeklenme yoluyla büyüme yaklaşımı, farklı en-boy oranlı Ag nanoteller sentezinin üstesinden gelmiştir. Ancak bu daima Ag nanoçubuk ve nanotellerin en ve boyu üzerine çökelmeyi kontrol etmek için büyük bir mücadeledir. Aynı zamanda, beşgen kesit alanına sahip Ag nanoçubuklar ve nanoteller, on yüzlü dekahedrona dönüşümüyle şekillenmektedir.



Şekil 3.1. Seed aracılı Polyol prosesi ile sentezlenen beşgen Ag nanoçubukların SEM görüntüleri [52].

3.1.1.2. Çekirdeklenme ve Yüzey Tutucu Aracısız İslak Kimyasal Sentez

Ag nanotel sentez prosedürlerinin çoğu yüzey tutucular ve dengeleyici polimerler kullanırlar. Daha sonra bir çok yıkama ve santrifüj aşamaları, nanotellerin yüzeylerinden bu ajanların ayrılması için gerekmektedir. Bazı uygulamalarda, örneğin hassasiyet için, sentezden sonra geriye kalan yüzeye bağlı kimyasallar, yüzeydeki modifikasyon kimyasının zorluğunu daha da arttırır. Caswell ve meslektaşları [53], dışarıdan eklenen çekirdeklenme kristalleri olmaksızın su içinde kristal Ag nanotelleri sentezlemek için bir metot sunmuşlardır. Dahası, doğrudan nanopartikül büyümesi için herhangi bir yüzey tutucu ya da polimer kullanmamışlardır. AgNO₃' ü NaOH' ın varlığında, sodyum sitrat vasıtasıyla 100 °C' de metalik Ag' ye indirgemişlerdir. Bu prosesde, hidroksit iyon konsantrasyonu son ürünün morfolojisini belirlemede önemli bir faktördür. Bu yöntemle 12 μ m uzunluğuna kadar Ag nanoteller sentezlemişlerdir. Sitrat' ın bu prosesde çok fazla görevi vardır. Sadece Ag⁺ iyonları ile güçlü kompleksler oluşturmayıp aynı zamanda gümüş metaline indirgenmesinden de sorumludur ve Ag metalini tutan bir ajan olarak rol oynar. OH⁻ nın sadece küçük bir miktarı reaksiyon çözeltisinde var olmasına rağmen aynı zamanda OH⁻ lar genellikle Ag iyonları ile zayıf komplekslerde oluşturmaktadır. Sitratın tutunma yeteneğini yeteri kadar bozması Ag nanotellerin oluşmasına yol açar ve Ag⁺ iyonları ile zayıf kompleksler şeklinde oluşur.



Şekil 3.2. Çekirdeklenme ve yüzey tutucu olmaksızın polyol metodu kullanarak sentezlenen Ag nanotellerin TEM görüntülerini vermektedir. (a) NaOH yok, (b) 8 μL NaOH, (c) 100 μL NaOH. (a) 500 nm, (b) 500 nm, (c) 100 nm [53].

Açıkça görülmektedir ki, yüzey tutucu ve ağ oluşturma probleminin oluşmasından dolayı bu yaklaşım tanımlanmıştır.

3.1.1.3. Çekirdeklenme Oluşmaksızın ve Yüzey Tutucu Aracılı Sentez

Ürünlerin morfolojileri ve boyutlarını önceden kontrol edemediği gibi, yüzey tutucusuz yaklaşımların sınırlı olmasından dolayı, bu metot tercih edilmemiştir. Tian ve arkadaşları [54], geniş ölçekte yüksek kaliteli Ag nanoçubuklar ve nanoteller sentezlemek için çekirdeklenme olmaksızın yüzey tutucu aracılı bir proses göstermiştir. Bu metotta AgNO₃, sodium dodecylsulfonate (SDSN)' nin varlığında tri sodyum sitrat (Na₃C₆H₅O₇) tarafından indirgenir. Tri sodyum sitrat önemli bir rol oynar ve SDSN sadece Ag nanotel oluşumunda tutucu bir ajan olarak bir yardımcı role sahiptir. Deneylerde kullanılan SDNS gerçek konsantrasyonu sadece 1 mM, ki (97 mM, 40 °C) küresel yapıların oluşumu için kritik konsantrasyondan çok daha düşüktür. Özellikle, SDNS için yapı oluşumunun kritik konsantrasyonu sıcaklıkla artar. Ag nanoteller ya da nanoçubukların en-boy oranları tri sodyum sitratın konsantrasyon değişimi ile kontrol edilebilir. Ancak nanotel ya da nanoçubukların oluşumu için SDSN gerekli değildir. Ag nanoteller SDNS' nin çok düşük ya da çok yüksek konsantrasyonlarında şekillenmeyebilir. Ag nanotellerin oluşması için anahtar çözüm, sabit SDSN konsantrasyonu için tri sodyum sitrat konsantrasyonunu kontrol etmektir.



Şekil 3.3. A,B) 0.8 mM Na₃C₆H₅O₇ ve C,D) 1.2 mM Na₃C₆H₅O₇ kullanılarak hazırlanan Ag nanoçubuk ve nanotellerin TEM ve SEM görüntüleri [54].



Şekil 3.4. Ag nanoparçacık, nanotel ve nano çubukların üretimi için amaçlanan deneysel mekanizmaların şematik gösterimi [54].

0.2 mM aşağısında tri sodyum sitratın daha düşük konsantarasyonunda, Ag monomer konsantarasyonu Oswalt olgunlaşmasına, geniş parçacık üzerine depolanmaya ve küçük parçacıkların çözelti içinde ayrışmasına göre nanoşekillerin oluşumu için destekler. Boyutlanmış çözeltide monomer konsantrasyonu SDSN nin yardımı altında yüzeyden çözünme ya da yüzey üzerinde hızlı büyüme ile (1 1 0) yüzeyinin çözünürlüğünü tutar. (1 1 0) yüzeyinin aktivasyon enerjisi, yüzey merkezli kübik (FCC) yapılı metal parçacığın nispeten yüksek yüzey serbest enerjisine göre (1 1 1) ve (1 1 0) ınkinden daha düşüktür. Bu nedenle, monomer parçacıklar, (110) yüzeyin kimyasal reaktifleri ve güçlü bağlanma yeteneğine göre <110> doğrultuları boyunca büyürler. Bu nedenle nanoçubuklar elde edilir. Daha yüksek tri sodyum sitrat kosantrasyonlarında (> 0.8 mM), daha küçük yarıçaplı ve daha büyük boy olarak nanoteller, kristal büyütmenin yüksek hızı ve daha yüksek Ag monomer konsantrasyonundan dolayı şekillenebilmektedir.





Şekil 3.5. (a) çoklu ikizlenmiş parçacıktan Ag nanotel oluşumunun şematize halini göstermektedir. PVP molekülleri kapladığından dolayı, Ag ikizlenmiş çoklu parçacıkları (100) yüzeyleri pasiftir, yeniden indirgenen Ag atomları aktif (111) düzlemlerine eklenirler. (b) ise Ag atomları Ag nanotellerin (111) düzlemlerine nasıl difüze olduğunu göstermektedir [55].

3.1.1.4. Tuz Aracılı Polyol Metodu

PVP li polyol metoduna göre, Xia ve meslektaşları Ag nanotelleri sentezlemek için tuz yoluyla polyol metodunu geliştirmişlerdir [56, 62] tuzların ufak bir miktarının eklenmesi NaCl, Fe(NO3), CuCl2 ve CuCl gibi son metal ürünlerin morfolojisini etkilediğini göstermiştir. öncelikle, tuz vasıtası ile sentez stratejisi, Ag nanotellerin geniş ölçekli sentezlenmesi için basit etkili ve yararlı bir metotdur [53].

Örneğin, onlar sodyum klorürün (NaCl) küçük bir miktarı ve PVP nin mevcudiyetinde 148 °C de EG ile AgNO₃ ü indirgeyerek yüksek akışkanlıkta Ag nanotel sentezlemişlerdir. Buna göre, oksijenin Ag nanotelleri elde etmek için Cliyonlarının oluşumunda reaksiyon çözeltisinde ayarlanması gerekliliğini bulmuşlardır.



Şekil 3.6. Çoklu ikizlenmiş parçacıkların büyümesine O₂/Cl mekanizması ile Ag nanopartiküllerin ve Argon koruması mekanizması ile Ag nanotellerin oluşumu [63].

10 yüzlü dekahedron parçacıkların basit kristal tetrahedron arasındaki kusurlar, atomik eklemeler için yüksek enerji bölgeleri sağlar ve <110 > doğrultusu boyunca anizotropik büyüme ile 1 boyutlu Ag ürünlerinin oluşmasına yol açar. Cl⁻ eklenmesi güçlü bir oksidasyona ve ikizlenmiş parçacıkların tercih yönünün dağılmsına sebep olur, sadece basit kristal parçacıklar ya da çekirdekler büyümeye devam eder. Benzer şartlar altında, Xian' nın deneyi bir oksidasyonun olmadığı şartlar sunan Argon atmosferi altında yapılmıştır. Reaksiyonun erken bir aşamasında şekillenen ikizlenmiş parçacıklar tekdüze nanoteller olarak büyüyebilmektedir [63].

3.2. Ag NANOTELLERİN SENTEZİ

Bir boyutlu Ag nanotellerin bütün sentez metotları arasında, çözelti bazlı tuz aracılı polyol tekniği ucuz ve basit olması açısından en etkin metotlardan biridir. Ayrıca, polyol tekniği Ag nanotellerin geniş ölçekli sentezlenmesi için en uygun metotlardan birisidir. Metal nanotellerin üretimi sırasında kullanılan polimer esaslı ürünler yüksek tavlama sıcaklığında uzaklaştırılabilmekte ancak yapılar da bozulmaktadır. Düşük tavlama sıcaklığına olanak sağlayan yüzey-aktif maddeler ve nanoyapının tek boyutta tek tip büyümesini kontrollü bir şekilde devam ettirebilmesi, daha ince ve daha uzun nanotel üretimi için uygun tuz kullanılması gerekmektedir. Ag nanotel için en yüksek kritik sıcaklık 170 °C ve aşağısı 160 °C - 150 °C - 140 °C sıcaklıklardır. Bu çalışmada, Ag nanotel sentezi için sıcaklık 170 °C olarak belirlenmiş ve NaCl miktarı sabit kalmak şartı ile KBr-NaBr-NaI-KI gibi farklı tuzlarla Ag nanotellerin 4 farklı yönteme göre sentezi incelenmiştir. Ag nanotellerin üretiminde tuz aracılı polyol metodu denenmiştir. İlk metotta etilen glikol (EG) içerisinde AgNO₃, polyvinylpyrrolidone (PVP) polimeri, NaCl ve KBr karışımı reaksiyona sokularak tek kristal gümüş nanotel sentezi gerçekleştirilecektir. Bu ilk yöntem ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir:

<u>Yöntem 1:</u> Manyetik karıştırıcı açılacak, üzerine ısıya dayanıklı borcam kap içine silikon yağı konulacak ve bu yağ banyosuna 3 boyunlu cam balon yerleştirilecek. Cam balonun bir ucuna sıcaklık kontrolcüsü, bir ucuna soğutucu yerleştirilecektir. Boşta kalan uçtan ise çözelti malzemeleri eklenecek ve rubber septumlar kapatılacaktır. Cam huni yardımı ile 100 ml etilen glikol (EG), 3 boyunlu cam balona

konulacak. Hassas terazi yardımı ile cam tartı kabı içerisinde ölçülen 3,34 g polyvinylpyrrolidone (PVP) (ortalama molekül ağırlığı M_w =40000), 3 boyunlu balon içerisindeki 100 ml etilen glikol (EG) ile çözülecek. PVP çözündükten sonra, yağ banyosu sıcaklığı 170 °C' ye çıkartılacak ve karıştırma hızı 350 rpm olarak ayarlanacak. Sıcaklık okuyucu göstergesi ile sıcaklık 150 °C' ye ulaştığında 0,05 g KBr ve 0,1 g NaCl tuzları eklenecek. Sıcaklık 170 °C' ye ulaştıktan sonra cam test tüpünde tartılan 1,8 g AgNO₃ çözeltiye eklenecek ve bu çözelti 4 saat bu sıcaklıkta balık yardımı ile karıştırılacak. 4 saat sonra, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kapatılacak ve cam balon yağ banyosundan çıkarılacak ve çözelti oda sıcaklığına gelmesi için bekletilecek. Daha sonra gri-kahverengi (toprak rengi) çözelti, cam filtreden (nuche erleni) metanol ile yıkanarak süzülecek. Süzgeç yüzeyindeki nanoteller ultrasonik titreşimden sonra deney tüpüne alınacaktır.



Şekil 3.7. Deney düzeneği ve elde edilen Ag nanotel çözeltisi.

3.3. Ag NANOTELLERÍN KARAKTERÍZASYONU

3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Bileşim Analizi (EDX)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Herhangi bir örnek veya örnek üzerindeki ilgili küçük bir alanda elementsel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Elektron mikroskobunda (SEM) bulunan EDX analizi, örnek üzerine taramalı bir elektron demeti düşürülerek gerçekleştirilir. Bu elektronların bazıları numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinden çıkması sağlanır. Boşalan pozisyonlar x-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurulur. Yayılan x-ışınları analiz edilerek, numunenin elementsel kompozisyonu tespit edilebilmektedir.



Şekil 3.8. Mikro yapı ve EDX incelemeleri için karbon kaplı stablar üzerine hazırlanan numuneler.

Hazırlanan numuneler, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Laboratuvarında bulunan Plus Gemini Fesem Marka Taramalı Elektron Mikroskobu (Şekil 3.9) kullanılarak mikro yapı incelemeleri ve EDX analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu ve EDX analizi için kurulu düzenek.

SEM, yüksek enerjili elektron ışınıyla numuneyi tarayarak numune yüzeyini görüntüler. Elektronların numuneyi oluşturan atomlarla etkileşmesi sonucu sinyaller oluşur. Üretilen bu sinyaller numunenin yüzey topolojisi, kompozisyonu ve elektriksel iletkenliği gibi özellikleri hakkında bilgi verir. SEM tarafında üretilen sinyaller; ikincil elektronları, geri saçılan elektronları (BSE), karakteristik Xışınlarını, katodolüminesans, örnek akımı ve iletim elektronlarını içerir. Sinyallerin tüm tiplerini belirlemek için özel dedektörler gerekmektedir. Tek bir makine üzerinde genelde bütün veriler tespit edilemez. Sinyaller, numune yüzeyinin yakınındaki veya yüzeyindeki atomlarla elektron ışınının etkileşmesi sonucunda oluşur. SEM, numune yüzeyinin çok yüksek çözünme görüntüsünü verebilir. Numune yüzeyinin aşağı yukarı 1-5 nm boyutunu detaylandırarak açığa çıkarır. Taramalı elektron mikroskopları (SEM), bir numunenin yüzey yapısını anlamak için kullanılan karakteristik üç boyutlu görüntüsünü veren çok büyük alan derinliğine sahiptir. Geri saçılmış elektronlar, elastik saçılmayla örnekten yansıyan elektron ışınlarıdır. BSE, karakteristik X-ışınlarından oluşan spektrum aracılığıyla analitik SEM görüntüleri için kullanılır. BSE sinyalinin yoğunluğu numunenin atom numarası (Z) ile ilgili olduğu için BSE numunede ki farklı elementlerin dağılımı hakkında bilgi sağlayabilir. Karakteristik X-ışınları, elektron ışınının numunenin iç kabuğunda bulunan bir elektron yer değiştirdiği zaman yayınlanır.



Şekil 3.10. SEM mikroskobunun yapısı.

Boşalan yer yüksek enerjili elektronlar tarafından doldurularak, karakteristik Xışınlarının oluşmasına neden olur. Bu karakteristik X-ışınları numunelerin bileşimini oluşturan elementlerin miktarını belirlemek için kullanılır. Şekil 3.10' da taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik görüntüsü verilmiştir.

Filmlerin yüzey özellikleri Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem Marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiş ve filmlerin elemental analizleri bu cihaza bağlı Enerji Dispersive X-ray Analysis (EDX) sistemi yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. XRD Analizi

Günümüzde katı ve inorganik malzemelerin analizinde en çok X-ışınları toz difraksiyonu kullanılmaktadır. Bu yöntem sayesinde, düzlemler arası uzaklıklar, birim hücre parametrelerinin ve hacminin hesaplanması, tanecik boyutunun hesaplanması gibi parametreler ölçülebilmekte ve hesaplanabilmektedir. Burada gerçekleşen olayların temel mantığı Bragg Yasası' na dayanır. Şekil 3.11' de görüldüğü gibi X-ışını düzleme belirli bir açıda gelir. Birim hücredeki yapı taşlarının konumu birbirinden farklıdır. X-ışınları düzlemdeki atomlarla çarpıştıktan sonra saçılmaya uğrar. Düzleme geliş ve saçılma açıları iki düzlem içinde aynıdır. Çünkü

saçılma Thomson saçılmasıdır. X-ışınının 1. ve 2. demetteki yol farkı ya ışığın dalga boyuna eşittir ya da dalga boyunun tam katlarına eşit olacaktır.

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.1}$$



Şekil 3.11. Bragg yasası.

Aşağıda Şekil 3.12' de XRD cihazının yapısı gösterilmektedir. İç içe geçmiş iki çember bulunur. İç çemberin içerisinde örnek bulunur. Dış çemberin üzerinde ise sintilasyon dedektörü bulunur. Difraktometrenin içinde ise X-ışını tüpü vardır. Tüpten çıkan X-ışınlarının dalga boyu sabittir. Örneğe gelen ilk X-ışınına primer X-ışını denir. Difraksiyona uğrayana ise seconder X-ışını denir. Difraksiyona uğramış X-ışınları çember üzerindeki dedektöre gelerek elektronik sinyallere dönüştürülür.



Şekil 3.12. X-ışını kırınım cihazının şeması. Şekil 3.13. X-Işını Kırınımı cihazı.

Difraktometrenin giriş ve çıkışında slitler bulunur. Daha sonra filtreler ya da monokromatörler yer alır. Böylece polikromatik X-ışını monokromatik X-ışınına dönüştürülür. Sistemde ayrıca kolimatörler de yer alır. Kolimatörler dağınık Xışınlarını toplar. Dış çemberin dönme hızı iç çemberin dönme hızının iki katı olmalıdır. Hız aynı olursa dedektör gelen X-ışınını algılayamaz.

Bu çalışmada elde edilen nanotel veya nanopartiküllerin kristal yapıları CuKα₁ radyasyon kaynaklı Rigaku Ultra IV Marka X-ışınları difraksiyon cihazından (Şekil 3.13) elde edilen veriler yardımıyla doğrulanacaktır.

3.3.3. UV-VIS Spektrofotometre

Şekil 3.13' de çift kanallı bir UV-VIS cihazının şematik şekli verilmiştir. Prizmalar ya da kırınım gratingleri sayesinde UV ya da görünür bölge ışık kaynağı tarafından gönderilen ışık bileşenlerine ayrılır. Yarım ayna yöntemiyle de her monokromatik ışık iki eşit yoğunlukta ayrılır.



Şekil 3.14. Çift kanallı UV-VIS cihazının yapısı.

Işığın biri örnekten geçerken diğeri de referanstan geçer. Bu ışık demetlerinin yoğunluğu elektronik dedektörlerle ölçülerek karşılaştırılır. Bu çalışmada elde edilen nanotellerin bulanıklığını belirlemek için Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2S marka UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır.

3.3.4. FTIR

Fourier transform spektroskopisini, ilk olarak 1950' li yılların başında uzak yıldızların infrared spektra çalışmalarını yapan astronotlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanabilmektedir.



Şekil 3.15. FTIR çalışma prensibi.

Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak-infrared bölgede yapılabilmiştir. 1960' lı yılların sonunda uzak infrared (10-400 cm⁻¹) ve orta-infrared bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır.

Siyah-cisim kaynaktan (1) çıkan infrared ışın demeti, enerjiyi kontrol eden bir yarıktan geçerek spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (2) girer. Oluşan interferogram sinyali örnek (3) kompartımanına yönlendirilir; burada örneğin özelliğine ve analizin tipine göre geçirilir veya yansıtılır. Enerjinin özel frekansları örnek tarafından absorblanır. Örnek kompartımanından çıkan demet son ölçme için dedektörden (4) geçer; dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek özellikte olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara (5) gönderilir; burası Fourier transformasyonun gerçekleştirildiği kısımdır. Sonuç olarak IR spektrum kaydedilir ve kullanıcıya sunulur.

3.3.5. Çözelti Hazırlamada Kullanılan Cihazlar

Deneyde kullanılan kimyasalların miktarları 0,0001 g duyarlılıktaki Ohaus EP214C marka analitik terazi ile ölçülmüştür. Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan distile suyun elde edilmesinde Nüve marka NS108 model saf su cihazı kullanılmıştır. Cam ve plastik malzemelerin kurutulması için 250 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Elektromag marka 6040 P model etüv kullanılmıştır. Nanotel veya nanopartiküllerin sentezi için Heidolph marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR

Bölüm 3' de ayrıntıları ile ifade edilen <u>Yöntem 1</u> ile elde edilen Ag nanoteller SEM ile incelenmek üzere karbon kaplı stablar üzerine damlatılmış ve iyice yapışıp kuruması ve iletkenliğin sağlanarak görüntü alınabilmesi için birkaç damla metanol damlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri, EDX haritaları ve XRD analizleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.1. a) Yöntem 1 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopatikül karışımından elde edilen SEM görüntüleri. b) Nanotellerin boy ölçümü. c) Nanotellerin çap ölçümü.



Şekil 4.1. (devam ediyor)



Şekil 4.2. Yöntem 1 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopatikül karışımının EDX haritası.



Şekil 4.3. Yöntem 1, 2, 3 ve 4 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopartiküllerin XRD deseni.

Yöntem 1 ile Ag' lerin bir kısmı nanotel oluştururken bir kısmı ise küp şeklinde Ag partikülleri oluşturmuştur. Oluşan nanotellerin boyları 9,61 µm ve çapları 35-42 nm arasında değişmektedir. EDX haritasında kırmızı renk C' nu, beyaz renk ise Ag nanotel ve nanopartikülleri ifade etmektedir. XRD deseni incelendiğinde ise kristallerin yönelimleri (111), (200), (220), (311) ve (222) olarak indislenmiştir. Ag nanotelleri pentagonal yapılı, kristallerin ise fcc yapılı, molekül ağırlığı 68,16 g ve kristal yapı parametresi a= 4,08801 Å olarak belirlenmiştir. Bunların yanı sıra numunelerin bulanıklık ve geçirgenlikleri elde edilmiştir.

<u>Yöntem 2:</u> Ag nanotellerin polyol metodu ile sentezi Yöntem 1' de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Yöntem 2' de ise sadece çözeltinin NaCl miktarı ve sıcaklık (170 °C) sabit tutularak KBr tuzu yerine KI tuzu eklenmiştir ve aynı işlemler yapılmıştır. <u>Yöntem 2</u> ile elde edilen çözelti SEM ile incelenmek üzere karbon kaplı stablar üzerine damlatılmış ve iyice yapışıp kuruması ve iletkenliğin sağlanarak görüntü alınabilmesi için birkaç damla metanol damlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri, EDX haritaları ve XRD analizleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.4. a) Yöntem 2 ile elde edilen Ag nanopatiküllerin SEM görüntüleri. b) Nanopartiküllerin boyutlandırılması.



Şekil 4.5. Yöntem 2 ile elde edilen Ag nanopatiküllerin EDX haritası.

Yöntem 2 ile sadece genellikle küresel olmak üzere çeşitli boyutlarda Ag partiküller oluşmuştur. Oluşan nanopartiküllerin boyutları SEM ile ölçülmüştür ve yaklaşık 70-135 nm arasında değişmektedir. EDX haritasında kırmızı renk C' nu, beyaz renk ise Ag nanopartikülleri ifade etmektedir. XRD deseni incelendiğinde ise kristallerin yönelimleri (111), (200), (220), (311) ve (222) olarak indislenmiştir (Şekil 4.3). Bunların yanı sıra numunelerin bulanıklık ve geçirgenlikleri elde edilmiştir.

<u>Yöntem 3:</u> Yöntem 3' de ise NaCl tuzu yerine KCl tuzu kullanılmıştır. Sıcaklık okuyucu göstergesi ile sıcaklık 150 °C' ye ulaştığında 0,05 g KBr ve 0,1 g KCl tuzları eklenmiş ve sıcaklık 170 °C' ye ulaşana kadar yöntem 1' de belirtilen aynı işlemler yapılmıştır. <u>Yöntem 3</u> ile elde edilen çözelti SEM ile incelenmek üzere karbon kaplı stablar üzerine damlatılmış ve iyice yapışıp kuruması ve iletkenliğin sağlanarak görüntü alınabilmesi için birkaç damla metanol damlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri, EDX haritaları ve XRD analizleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.6. a) Yöntem 3 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopatikül karışımından elde edilen SEM görüntüleri. b) Nanotellerin boy ölçümü. c) Nanotellerin çap ölçümü.



Şekil 4.7. Yöntem 3 ile elde edilen Ag nanotel ve nanopatikül karışımının çizgisel EDX Haritası.

Yöntem 3 ile Ag' lerin bir kısmı nanotel oluştururken bir kısmı ise küresel şekilde Ag partikülleri oluşturmuştur. Oluşan nanotellerin boyları 5,18-11,35 µm arasında ve çapları 53-58 nm arasında değişmektedir. Çizgisel EDX haritasında kırmızı renk Ag nanoteli, yeşil renk ise C' nu ifade etmektedir. XRD deseni incelendiğinde ise kristallerin yönelimleri (111), (200), (220), (311) olarak indislenmiştir. Bunların yanı sıra numunelerin bulanıklık ve geçirgenlikleri elde edilmiştir.

<u>Yöntem 4:</u> Yöntem 4' de ise sadece çözeltinin NaCl miktarı ve sıcaklık (170 °C) sabit tutularak KBr tuzu yerine NaI tuzu eklenmiştir ve aynı işlemler yapılmıştır. <u>Yöntem 4</u> ile elde edilen çözelti SEM ile incelenmek üzere karbon kaplı stablar üzerine damlatılmış ve iyice yapışıp kuruması ve iletkenliğin sağlanarak görüntü alınabilmesi için birkaç damla metanol damlatılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri, EDX haritaları ve XRD analizleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.8. a) Yöntem 4 ile elde edilen Ag nanopatiküllerin SEM görüntüleri. b) Nanopartiküllerin boyutlandırılması.



Şekil 4.9. Yöntem 4 ile elde edilen Ag nanopatiküllerin EDX Haritası.

Yöntem 4 ile genellikle küresel şekilde Ag partiküller oluşmuştur. Oluşan nanopatiküllerin boyutları yaklaşık µm arasında ve çapları 53-58 nm arasında değişmektedir. Çizgisel EDX haritasında kırmızı renk Ag nanoteli, yeşil renk ise C' nu ifade etmektedir. XRD deseni incelendiğinde ise kristallerin yönelimleri (111), (200), (220), (311) olarak indislenmiştir. Bunların yanı sıra numunelerin bulanıklık ve geçirgenlikleri elde edilmiştir.

4. 1. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çözelti bazlı polyol tekniğinde çekirdek oluşması, oluşan çekirdeğin yüzeyine tutunma ve büyüme özellikleri sentez sırasında ve sonrasında uygulanan parametrelere karşı oldukça hassastır. Bu sebeple, malzemenin oksitlenmeden, sıcaklıkla yapısı bozulmadan, özelliklerini yitirmeden kaliteli üretimini olanaklı kılan şartlar saptanmalıdır. Bizde bu çalışmada orijinal polyol metoduna sadık kalarak kullanılan tuzların iyon etkisinin nanoyapılar üzerine etkisini araştırmış bulunmaktayız. Bu nanoyapıları sadece tuzların iyon etkisi değil, aynı zamanda sıcaklığın etkisi, silikon yağ banyosunun etkisi, etilen glikol etkisi, AgNO₃:PVP molar oranı, manyetik ısıtıcının karıştırma hızı da etkilemektedir. Sonuç olarak bütün parametreler sabit tutulup sadece tuz miktarları değiştirildiğinde yöntem 1 ve yöntem 3' de Ag nanoteller oluşurken, yöntem 2 ve yöntem 4 de ise tamamen nanopartikül oluşmuştur. Oluşan nanotellerin uzunlukları yöntem 3 de daha uzun olarak elde edilmiştir ancak çapları 50 nm civarındadır ki, bu da literatüre göre oldukça kalın enboy oranı olduğunu göstermektedir. 2. Yönteme göre oluşan nanopartilküllerin boyutlarının yöntem 4' e göre daha küçük olduğu görülmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarda Ag nanotellerin sentezi ile kaplamalar, esnek görsel cihaz ekranları, daha uzun nanotel üretimi, güneş pillerini oluşturan tabaka vs. gibi çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- 1. Zhang, D., Qi L., Yang, J., Ma, J., Cheng, H., Huang, L., "Wet chemical synthesis of silver nanowire thin films at ambient temperature", *Chem. Mater.*, 16:872-876 (2004).
- Wu, Y., Xiang, J., Yang, C., Lu, W., Lieber, C.M., "Single-crystal metallic nanowires and metal/semiconductor nanowire heterostructures", *Nature*, 430:704-704 (2004).
- Pascual, J.I., Mendez, J., Gomez-Herrero, J., Baro, A.M., Garcia, N., Landman, U., Luedtke, W.D., Bogachek, E.N., Cheng, H.P., "Properties of metallic nanowires - from conductance quantization to localization", *Science*, 267:1793-1795 (1995).
- Murphy, C.J., Sau, T.K., Gole, A., Orendorff, C.J., "Surfactant-directed synthesis and optical properties of one-dimensional plasmonic metallic nanostructures", *MRS Bulletin*, 30:349-355 (2005).
- Alivisatos, A.P., Barbara, P.F., Castleman, A.W., Chang, J., Dixon, D.A., Klein, M.L., McLendon, G.L., Miller, J.S., Ratner, M.A., Rossky, P.J., Stupp, S.I., Thompson, M.E., "From molecules to materials: Current trends and future directions", *Advanced Materials*, 10:1297-1336 (1998).
- Thiaville, A. and Miltat, J., "Magnetism Small is beautiful", *Science*, 284:1939-1940 (1999).
- 7. Wang, Z.L., "Characterizing the structure and properties of individual wire-like nanoentities", *Advanced Materials*, 12:1295-1298 (2000).
- 8. Whitney, T.M., Jiang, J.S., Searson, P.C., Chien, C.L., "Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires", *Science*, 261:1316-1319 (1993).
- 9. Daniel, M.C. and Astruc, D., "Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology", *Chem. Reviews*, 104:293-346 (2004).
- Chang, et al., "Thin and long silver nanowires self-assembled in ionic liquids as a soft template: Electrical and optical properties", *Nanoscale Research Letters*, 9:330 (2014).
- 11. Braun, E., Eichen, Y., Sivan, U., Ben-Yoseph, G., "DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire", *Nature*, 39:775-778 (1998).
- 12. Sun, Y.G., Mayers, B.T., Xia, Y.N., "Template-engaged replacement reaction: A one-step approach to the large-scale synthesis of metal nanostructures with hollow interiors", *Nano Letters*, 2:481-485 (2002).

- 13. Granqvist, C.G., "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91:1529-1598 (2007).
- 14. Liu, H.Y., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Özgur, U., Morkoc, H., "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices", *Superlattice Microst.*, 48:458-484 (2010).
- 15. Edwards, P.P., Porch, A., Jones, M.O., Morgan, D.V., Perks, R.M., "Basic materials physics of transparent conducting oxides", *Dalton Trans.*, 48:2995-3002 (2004).
- 16. Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., Paine, D.C., "Transparent conducting oxides for photovoltaics", *Materials Reaearch Bulletin*, 32:242-247 (2007).
- 17. Niu, C.M., "Carbon nanotube transparent conducting films", *Materials Reaearch Bulletin*, 36:766-773 (2011).
- 18. Dan, B., Irvin, G.C., Pasquali, M., "Continuous and Scalable Fabrication of transparent conducting carbon nanotube films", *ACS Nano*, 3:835-843 (2009).
- 19. Ma, W.J., Song, L., Yang, R., Zhang, T.H., Zhao, Y.C., Sun, L.F., "Directly synthesized strong, highly conducting, transparent single-walled carbon nanotube films", *Nano Letter*, 7:2307-2311 (2007).
- 20. Nguyen, D.D., Tai, N.H., Chen, S.Y., Chueh, Y.L., "Controlled growth of carbon nanotube-graphene hybrid materials for flexible and transparent conductors and electron field emitters", *Nanoscale*, 4:632-638 (2012).
- 21. Liu, J.W., Xu, G.W., Rochford, C., Lu, R.T., Wu, J., Edwards, C.M., "Doped graphene nanohole arrays for flexible transparent conductors", *Appl. Phys. Lett.*, 99:23111 (2011).
- 22. Becerril, H.A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R.M., Bao, Z., Chen, Y., "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors", *ACS Nano*, 2:463-470 (2008).
- 23. Liu, C.H., Yu, X., "Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film", *Nanoscale Research Letter*, 6:75 (2011).
- 24. Rathmell, A.R., Bergin, S.M., Hua, Y.L., Li, Z.Y., Wiley, B.J., "The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films", *Adv. Mater.*, 22:3558 (2010).
- 25. Rathmell, A.R., Wiley, B.J., "The synthesis and coating of long, thin copper nanowires to make flexible, transparent conducting films on plastic substrates", *Adv. Mater.*, 23:4798 (2011).

- 26. Hu, L., Kim, H.S., Lee, J.Y., Peumans, P., Cui, Y., "Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes", *ACS Nano*, 4:2955-2963 (2010).
- 27. Sun, Y., Mayers, B., Herricks, T., Xia, Y., "Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence", *Nano Lett.*, 3:955-960 (2003).
- Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F., Yan, H., "One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications", *Adv. Mater.*, 15:353-389 (2003).
- Zhu, G., Li, H., Clavero, C., Yang, K., Lukaszew, A., Podolskiy, V.A., Noginov, M.A., "Surface plasmon polaritons in silver-gold sandwich structure", *International Quantum Electronics Conference*, (2009) Baltimore, Maryland.
- 30. Sun, Y., Mayers, B. and Xia, Y., "Metal nanostructures with hollow interiors", *Adv. Mat.*, 15:641 (2003).
- 31. Madaria, A.R., Kumar, A. and Zhou, C.W., "Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens", *Nanot.*, 22:245201 (2011).
- 32. Dinh, D.A., Hui, K.N., Hui, K.S., Kumar, P. and Singh, J., "Silver nanowires: A promising transparent conducting electrode material for optoelectronic and electronic applications", *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, 2:1-22 (2013).
- 33. Lee, J., Lee, P., Lee, H., Lee, D., Lee, S.S. and Ko, S.H., "Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel", *Nanoscale*, 4 :6408 (2012).
- 34. Triambulo, R.E., Cheong, H.-G., Park, J.-W., "All-solution-processed foldable transparent electrodes of Ag nanowire mesh and metal matrix films for flexible electronics", *Organic Electronics*, 15:2685-2695 (2014).
- 35. Meenakshi, P., Karthick, R., Selvaraj, M., Ramu, S., "Investigations on reduced graphene oxide film embedded with silver nanowire as a transparent conducting electrode", *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 128:264-269 (2014).
- 36. Cheong, H.-G., Triambulo, R.E., Lee, G.-H., Yi, I.-S. and Park, J.-W., "Silver nanowire network transparent electrodes with highly enhanced flexibility by welding for application in flexible organic light-emitting diodes", ACS Appl. Mater. Interfaces, 6:7846-7855 (2014).
- 37. Tokuno, T., Nogi, M., Jiu, J. and Suganuma, K., "Hybrid transparent electrodes of silver nanowires and carbon nanotubes: a low-temperature solution process", *Nanoscale Research Letters*, 7:281 (2012).

- Kim, T.Y., Kim, Y.W., Lee, H.S., Kim, H., Yang, W.S. and Suh, K.S., "Uniformly interconnected silver-nanowire networks for transparent film heaters", *Adv. Funct. Mater.*, 23:1250-1255 (2013).
- 39. Van de Groep, J., Spinelli, P. and Polman, A., "Transparent conducting silver nanowire networks", *Nano Lett.*, 12:3138–3144 (2012).
- 40. Li, L., Liang, J., Chou, S.-Y., Zhu, X., Niu, X., Yu, Z. & Pei, Q.A., "Solution processed flexible nanocomposite electrode with efficient light extraction for organic light emitting diodes", *Sci. Rep.*, 4:4307 (2014).
- 41. Preston, C., Xu, Y., Han, X., Munday, J.N., Hu, L., "Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films", *Nano Research*, 6:461-468 (2013).
- 42. Kim, T., Canlier, A., Kim, G.H., Choi, J., Park, M. and Han, S.M., "Electrostatic spray deposition of highly transparent silver nanowire electrode on flexible substrate", ACS Appl. Mater. Interfaces, 5:788-794 (2013).
- 43. Liu, C.H., Yu, X., "Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film", *Nanoscale Res. Lett.*, 6:75 (2011).
- 44. Yang, L., Zhang, T., Zhou, H., Price, C.S.J., Wiley, B. and You, W., "Solutionprocessed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3:4075-4084 (2011).
- 45. Hwang, B., Shin, H.-A.-Se Kim, T., Joo ,Y.-C. and Han, S.M., "Highly reliable Ag nanowire flexible transparent electrode with mechanically welded junctions", *Nano Mikro Small*, (2014) DOI: 10.1002/smll.201303906.
- 46. Lee, J., Lee, P., Lee, H., Lee, D., Lee, S.S. and Ko, S.H., "Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel", *Nanoscale*, 4 :6408 (2012).
- 47. Madaria, A.R., Kumar, A., Ishikawa, F.N., Zhou, C., "Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique", *Nano Res.*, 3:564–573 (2010).
- 48. Pike, G.E., Seager, C.H., "Percolation and conductivity: A computer study I", *Phys. Rev. B*, 10:1421–1434 (1974).
- 49. Zhang, J.T., Li, X.L., Sun, X., Li, Y.D., "Surface enhanced raman scattering effects of silver colloids with different shapes", *J. Phys. Chem. B*, 109:12544-12548 (2005).
- 50. Wiley, B., Sun, Y.G., Mayers, B., Xia ,Y.N., "Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver", *Chemistry-A European Journal*, 11:454-463 (2005).

- 51. Jana, N.R., Gearheart, L., Murphy, C.J., "Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowiresof controllable aspect ratio", *Chemical Communications*, 7:617-618 (2001).
- 52. Pietrobon, B., McEachran, M. and Kitaev, V., "Synthesis of size-controlled faceted pentagonal silver nanorods with tunable plasmonic properties and self-assembly of these nanorods", *ACS Nano*, 3:21-26 (2009).
- 53. Caswell, K.K., Bender, C.M., Murphy, C.J., "Seedless, Surfactantless Wet Chemical Synthesis of Silver Nanowires", *Nano Letters*, 3:667-669 (2003).
- Hu, J.Q., Chen, Q., Xie, Z.X., Han, G.B., Wang, R.H., Ren, B., Zhang, Y., Yang, Z.L., Tian, Z.Q., "A simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nanorods and nanowires", *Advanced Functional Materials*, 14:183-189 (2004).
- 55. Sun, Y., Mayers, B., Herricks, T., Xia, Y., "Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence", *Nano Lett.*, 3:955-960 (2003).
- 56. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., Skrabalak, S. E., "Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?", *Angew Chem Int Ed Engl.*, 48:60-103 (2009).
- 57. Wiley, B., Sun, Y.G., Xia, Y., "Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties", *Accounts of Chemical Research*, 40:1067-1076 (2007).
- 58. Wiley, B., Sun, Y.G., Chen, J.Y., Cang, H., Li, Z.Y., Li, X.D., Xia, Y.N., "Shape-controlled synthesis of silver and gold nanostructures", *MRS Bulletin*, 30:356-361 (2005).
- 59. Chen, J.Y., Wiley, B.J., Xia, Y.N., "One-dimensional nanostructures of metals: Large-scale synthesis and some potential applications", *Langmuir*, 23:4120-4129 (2007).
- 60. Sun, Y.G., Xia, Y.N., "Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process", *Advanced Materials*, 14:833-837 (2002).
- 61. Korte, K.E., Skrabalak, S.E., Xia, Y., "Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl⁻ or CuCl₂⁻ mediated polyol process", *Journal of Materials Chemistry*, 18:437-441 (2008).
- 62. Wiley, B., Sun, Y.G., Xia, Y.N., "Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species", *Langmuir*, 21:8077-8080 (2005).
- 63. Wiley, B., Herricks, T., Sun, Y.G., Xia, Y.N., "Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of

Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons'', *Nano Letters*, 4:1733-1739 (2004).

ÖZGEÇMİŞ

1982'de Kırıkkale' de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kırıkkale' de tamamladı. 2000-2004 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Fizik Bölümü' nü bitirdi. Eylül 2004- Ağustos 2006 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimini, Eylül 2006-Şubat 2010 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora öğrenimini tamamladı. Eylül 2012' de Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Müh. A.B.D.' nda Yüksek Lisansına devam etmektedir. Şu an Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü' nde öğretim üyesi olarak çalışmaktadır.

<u>ADRES BİLGİLERİ</u>

Adres	: Karabük Üniv. Müh. Fak. Met. ve Malz. Müh. Böl.
	78050 KARABÜK
Tel	: 0 (370) 433 20 21
E-posta	: fatmameydaneri@karabuk.edu.tr