

**VLS TEKNİĞİ İLE In_2O_3 NANOYAPILARIN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Fatma Nur TUZLUCA

**Doktora Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
2013
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**VLS TEKNİĞİ İLE In_2O_3 NANOYAPILARIN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Fatma Nur TUZLUCA

NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2013**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

VLS TEKNİĞİ İLE In_2O_3 NANOYAPILARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL danışmanlığında, Fatma Nur TUZLUCA tarafından hazırlanan bu çalışma **21/06/2013** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ümit TURGUT

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 2010/221

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

ÖZET

Doktora Tezi

VLS TEKNİĞİ İLE In_2O_3 NANOYAPILARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatma Nur TUZLUCA

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Bu çalışmada, In_2O_3 nanoyapılar Buhar-Sıvı-Katı (VLS) tekniği ile n-tipi Si ve kuartz (SiO_2) altlıklar üzerine başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Kaynak materyal olarak In_2O_3 toz, katalizör olarak Au, taşıyıcı gaz olarak Ar ve bazı çalışmalar için reaksiyon katalizleyici olarak aktif karbon kullanılmıştır. Bu teknikte nanoyapıların büyüme karakteristikleri ve özellikleri; difüzyona, materyalin ortama taşınmasına, kristal yüzeyine, sistemdeki basınç ve sıcaklık farklılıklarına, kimyasal ortama ve reaksiyon kinematiğine, katalizörün termodinamik davranışına, büyütme ortamının geometrisine ve dizaynına, gerekli materyallerin karışımına bağlı olmaktadır. Bu nedenle elde edilen nanoyapıların karşılaştırılmalı olarak incelenmesi amacıyla X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fotolüminesans (PL) kullanılmıştır. Bu nanoyapıların kompozisyonlarının belirlenmesi amacıyla da Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (EDX) kullanılmıştır. Sonuç olarak elde edilen deneysel bulgular, diğer deneysel bulgu ve teorik verilerle karşılaştırıldığında iyi bir uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

2013 , 110 sayfa

Anahtar kelimeler: In_2O_3 , Buhar-Sıvı-Katı (VLS) Tekniği, Au Katalizör, Nanoyapılar.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF In_2O_3 NANOSTRUCTURES USING VLS TECHNIQUE

Fatma Nur TUZLUCA

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

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

In this study, In_2O_3 nanostructures were synthesized successfully on n-type Si and quartz (SiO_2) substrates using vapor-liquid-solid (VLS) technique. We used In_2O_3 powder as the source material, Au as the catalyst, Ar as the carrier gas. We also used active carbon as the catalytic reactant in some studies. In this technique, growth characteristics and properties of nanostructures depend on diffusion, carrying of materials on substrates, crystal surfaces (facet), pressure and temperature difference in system, reaction kinematic and chemical medium, thermodynamic behavior of catalyst, geometry and design of growth medium, mixture of materials. X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Photoluminescence (PL) techniques were used to make comparative studies of nanostructures. The composition of the nanostructures was determined by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX). The obtained experimental results were compared with other experimental results and theoretical values and it was found that there is a good agreement.

2013, 110 pages

Keywords: In_2O_3 , Vapor-Liquid-Solid (VLS) Technique, Au Catalyst, Nanostructure.

TEŞEKKÜR

Sayın Prof. Dr. Erdoğan BÜYÜKKASAP hocama,

Tez çalışmamın tamamlanmasında büyük fedakarlık gösteren, hiçbir zaman desteğini ve yardımını esirgemeyen kıymetli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a,

Tez çalışmam süresince çalışmalarına destek olan meslektaşım Sayın Arş. Gör. Yaşar Özkan YEŞİLBAĞ'a,

Deneysel çalışmalarım için sağladığı imkanlardan, gösterdiği yoğun ilgi ve alakadan dolayı Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümünden Sayın Prof. Dr. Atilla AYDINLI'ya, Atatürk Üniversitesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği bölümünden Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU ve Sayın Doç. Dr. Tevhit KARACALI'ya,

Deneysel çalışmalarımın ölçümlerinde sağlamış olduğu katkılardan dolayı Bilkent Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarından Sayın Uzman Murat GÜRE'ye,

Desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ'ye ve aileme teşekkür ederim.

Fatma Nur TUZLUCA

Haziran 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. VS Büyütme Metodu.....	4
2.2. VLS Büyütme Metodu	4
2.2.1. Katalizör	6
2.2.2. Depozisyon.....	7
2.2.3. Termodinamik	12
2.2.4. Bölgesel değişimler	16
2.2.5. Üçlü faz sisteminde çekirdekleşme	19
2.2.5.a. Konsantrasyon ve çekirdekleşme	21
2.2.5.b. Üçlü faz sisteminde Gibbs serbest enerjisi.....	22
2.2.5.c. Gibbs serbest enerjisi ve çekirdekleşme	27
2.2.5.d. Üç fazın kesiştiği sınır	31
2.2.5.e. Büyüme doğrultuları.....	35
2.3. Yarıiletken Oksit Nanotellerin Büyütülmesi	37
2.4. Yarıiletken Oksit Nanotellerin Bazı Uygulamaları	47
2.4.1. Yarıiletken oksit nanoteller temeline dayanan alan etkili transistörler	47
2.4.2. Yarıiletken oksit nanoteller ile yapılan gaz sensörleri	48
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	52
3.1. Kaynak Materyal	52
3.2. Deney Sistemi.....	53
3.3. In ₂ O ₃ Nanoyapıların Fabrikasyonu için Gereken Ön Hazırlık.....	54
3.4. In ₂ O ₃ Nanoyapıların Fabrikasyonu	59

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	61
4.1. Birinci Çalışmanın Yapısal ve Optik Karakterizasyon Sonuçları	62
4.2. İkinci Çalışmanın Yapısal ve Optik Karakterizasyon Sonuçları.....	74
4.3. Üçüncü Çalışmanın Yapısal ve Optik Karakterizasyon Sonuçları.....	84
4.4. Dördüncü Çalışmanın Yapısal ve Optik Karakterizasyon Sonuçları	96
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	100
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

CBE	Chemical Beam Epitaxy
CVD	Chemical Vapor Deposition
FET	Field Effect Transistors
ITO	Indium Tin Oxide
LCD	Liquid Crystal Display
MBE	Molecular Beam Epitaxy
OLED	Organic Light Emitting Diodes
PID	(Proportion Integration Derivation)
SFLS	Supercritical-Fluid-Liquid-Solid
SFSS	Supercritical-Fluid-Solid-Solid
SLS	Solid-Liquid-Solid
SLS	Solution-Liquid-Solid
TCO	Transparent Conducting Oxide
TPB	Three Phase Boundary
TPB	Three Phase Boundary
VAdS	Vapor-Adsorption Layer-Solid
VLS	Vapor-Liquid-Solid
VS	Vapor-Solid
VSS	Vapor-Solid-Solid

Simgeler

c	Katalizör
s	Kaynak
k	Kristal
μ_s	Kaynak materyalden buhar fazda gelen atom veya moleküllerin kimyasal potansiyeli

μ_c	Katalizör faz içerisinde yerleşme yeri oluşturarak büyümeyi sağlayan atom veya moleküllerin kimyasal potansiyeli
μ_k	Katı (kristal) fazdaki atom veya moleküllerin kimyasal potansiyeli
$\Delta\mu_{sk}$	Kaynağın kristale göre süper yoğun olması
$\Delta\mu_{sc}$	Kaynağın katalizöre göre süper yoğun olması
$\Delta\mu_{ck}$	Katalizörün kristale göre süper yoğun olması
μ_p	Buhar fazdaki öncü materyalin kimyasal potansiyeli
μ_{s-c}	Kaynak-katalizör ara yüzeyinde büyümeyi sağlayan atom veya moleküller için bölgesel kimyasal potansiyel
μ_{s-k}	Kaynak-kristal ara yüzeyinde büyümeyi sağlayan atom veya moleküller için bölgesel kimyasal potansiyel
μ_{c-k}	Katalizör-kristal ara yüzeyinde büyümeyi sağlayan atom veya moleküller için bölgesel kimyasal potansiyel
$\Delta\mu_{s-k}$	Kaynak-kristal ara yüzeyinde büyümeyi sağlayan atom veya moleküllerin süper yoğunluğu
$\Delta\mu_{c-k}$	Katalizör-kristal ara yüzeyinde büyümeyi sağlayan atom veya moleküllerin süper yoğunluğu
J	Rastgele boyuttaki çekirdeğin oluşum hızı
ω	Ara yüzeyde büyümeyi sağlayan moleküllerin bağlanma frekansına karşılık gelen faktör
Γ	Zeldovich faktörü
ΔG	Gibbs serbest enerjisindeki değişim
kT	Isıl enerji
C	Katı ya da sıvı çözelti içinde büyüyen atom veya moleküllerin konsantrasyon büyüklükleri
C_{eq}	Denge konsantrasyonu
P	Buhar fazda büyüyen yapıların kısmi basıncı
P_{eq}	Denge buhar basıncı
ΔG_{sc}	Katalizör yüzeyi üzerindeki kaynak vasıtasıyla kristalimsi çekirdeğin

	oluşabilmesi için Gibbs serbest enerjisinin değişimi
n	Atom sayısı
h	Küçük boydaki çekirdeğin pervazı
P	Çekirdeğin çevre uzunluğu
σ_{sk}	Kaynak-kristal ara yüzeyinin özel yüzey enerjisi
σ_{ck}	Katalizör-kristal ara yüzeyinin özel yüzey enerjisi
A	Alan
$A\sigma_{sc}$	Kaynak-katalizör yüzey enerjisi
$A\sigma_{ck}$	Katalizör-kristal yüzey enerjisi
$A\sigma_{sk}$	Kaynak-kristal yüzey enerjisi
σ_i	Özel ara yüzeyin enerjisi
σ_o	Orjinal ara yüzeyin enerjisi
σ_n	Yeni oluşan özel ara yüzeyin enerjisi
β	Orijinal yüzey ile kristal arasındaki etkileşim ve bağlanmadan sorumlu olan özel yapışma enerjisi
ΔG_{sks}	Kristal yüzeyi üzerindeki kaynak vasıtasıyla kristalimsi çekirdeğin oluşabilmesi için Gibbs serbest enerjisinin değişimi
ΔG_{ck}	Katalizör-kristal ara yüzeyindeki Gibbs serbest enerjisinin değişim
ΔG_{sk}	Kaynak-kristal ara yüzeyindeki Gibbs serbest enerjisinin değişim
ΔG_{TPB}	Üç fazın kesiştiği sınırdaki Gibbs serbest enerjisindeki değişim
P_{sk}	Kaynak-kristal ara yüzeyinin çevresel uzunluğu
P_{ck}	Katalizör-kristal ara yüzeyinin çevresel uzunluğu
θ	Kristalimsi katı altlık ile sıvı katalizör damlası arasındaki temas açısı
R_B	Büyüme doğrultusunda büyümeye neden olan TPB'de ya da kristal-katalizör ara yüzeyindeki başlangıç (çekirdekleşme) hızı
R_{TPB}	TPB ara yüzey çemberi etrafındaki basamak çoğalması hızı
R_{CK}	Katalizör ile nanotel ara yüzeyindeki basamak çoğalması hızı

R_{SK}	Katalizör ile nanotelden devam eden basamak çoğalması hızı
In_2O_3	İndiyum (III) oksit
Ga_2O_3	Galyum (III) oksit
SnO_2	Kalay (II) oksit
ZnO	Çinko oksit
$ZnSnO_3$	Çinko stanat
WO_3	Tungsten (III) oksit
TeO_2	Telleryum (II) oksit
V_2O_5	Vanadyum (V) oksit
Ge	Germanyum
Si	Silisyum
Au	Altın
$SiCl_4$	Silisyum tetraklorür
SiH_4	Silan
H_2	Hidrojen
HCl	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit
Ar	Argon
Ag	Gümüş
Cu	Bakır
Fe	Demir
Co	Kobalt
Ni	Nikel
Pt	Platin
Sn	Kalay
Zn	Çinko
C	Karbon

NO_2	Nitrojen (II) oksit
NH_3	Amonyak
V_{DS}	Kaynak-savak voltajı
V_G	Kapı voltajı
$GaAs$	Galyum arsenit
CuO	Bakır oksit
CO	Karbon monoksit
H_2S	Hidrojen sülfür
SiO_2	Silisyum dioksit (Kuartz)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Üç fazın bir arada bulunduğu VLS büyütme metodunun gösterimi.....	5
Şekil 2.2.	Nanotel büyümesindeki pervaz ve basamakların gösterimi.	8
Şekil 2.3.	Kristalimsi yüzeyler üzerindeki yan yüzeylerin gösterimi.	9
Şekil 2.4.	Üçlü faz sisteminde genel olarak kullanılan terimlerin gösterimi.	12
Şekil 2.5.	Üçlü faz sisteminde süper yoğunluğun tasviri.....	15
Şekil 2.6.	Çekirdekleşme durumlarının gösterimi.	23
Şekil 2.7.	Üçlü faz sisteminde temas açısının (θ) gösterimi.	29
Şekil 2.8.	(a) Üç fazın kesiştiği sınırdaki çekirdekleşmenin gösterimi, (b) Katalizör-kristal ara yüzeyindeki çekirdekleşmenin gösterimidir.	33
Şekil 2.9.	Ara yüzey çekirdekleşmesi ile oluşan nanotelin büyüme modlarının gösterimi.	34
Şekil 2.10.	Farklı büyüme modlarındaki büyüme hızlarının gösterimi.	35
Şekil 2.11.	Termal buharlaştırma sistemi.	40
Şekil 2.12.	Kaynak materyal atomlarının farklı difüzyon modellerinin gösterimi.....	43
Şekil 2.13.	Buhar fazdan Si nanotelin büyütülmesi.	44
Şekil 2.14.	Katı-katı alaşımın faz diyagramı.	45
Şekil 2.15.	Au-Si faz diyagramı.....	46
Şekil 2.16.	Yarıiletken oksit nanoteller temeline dayanan FET gösterimi.	47
Şekil 2.17.	Gaz sensör aygıtında In_2O_3 nanotellerinin şematik olarak gösterimi.	49
Şekil 2.18.	In_2O_3 nanotellerinden oluşan gaz sensörü ve zamana bağlı direnç değişiminin gösterimi.....	50
Şekil 3.1.	Deney sisteminin şematik gösterimi.	53
Şekil 3.2.	1250°C sıcaklığa set edilen tek zonlu yatay tüp fırının, fırın içi sıcaklık profili.....	56
Şekil 3.3.	In_2O_3 nanotellerin oluşum süreci.	57
Şekil 3.4.	In-Au faz diyagramı gösterimi (Liu 2003).	58
Şekil 3.5.	In-Si faz diyagramı gösterimi (Christian and Narita 1998).	58
Şekil 4.1.	Birinci çalışmanın deney şeması.	63

Şekil 4.2. 1A numunesine ait SEM görüntüleri.	64
Şekil 4.3. 1A numunesinin EDX spektrumu.	65
Şekil 4.4. 1A numunesine ait XRD deseni.	66
Şekil 4.5. 1B numunesine ait SEM görüntüleri.	67
Şekil 4.6. 1B numunesinin EDX spektrumu.	70
Şekil 4.7. 1B numunesine ait XRD deseni.	71
Şekil 4.8. 1C numunesine ait In ₂ O ₃ nanotel ve nanowhisker 'ların SEM görüntüsü.	72
Şekil 4.9. 1D numunesine ait In ₂ O ₃ nanotel ve nanokristallerin SEM görüntüsü.	72
Şekil 4.10. Oda sıcaklığında 1A ve 1B numunelerine ait PL karakteristikleri.	73
Şekil 4.11. İkinci çalışmanın deney şeması.	75
Şekil 4.12. 2A numunesine ait In ₂ O ₃ nanotellerin SEM görüntüleri.	75
Şekil 4.13. 2A numunesine ait EDX spektrumu.	77
Şekil 4.14. 2A numunesine ait XRD deseni.	78
Şekil 4.15. 2B numunesine ait In ₂ O ₃ nanotel ve nanokulelerin SEM görüntüleri.	79
Şekil 4.16. In ₂ O ₃ nanokulelerin şematik gösterimi (Yan <i>et al.</i> 2007).	80
Şekil 4.17. 2B numunesine ait EDX spektrumu.	81
Şekil 4.18. 2B numunesine ait XRD deseni.	82
Şekil 4.19. 2C numunesine ait SEM görüntüleri.	82
Şekil 4.20. 2C numunesine ait XRD.	83
Şekil 4.21. Oda sıcaklığında 2A ve 2B numunelerine ait PL karakteristikleri.	83
Şekil 4.22. Üçüncü çalışmanın deney şeması.	84
Şekil 4.23. 3A numunesinin kenar ve orta bölgelerindeki farklı morfolojilerin üstten ve yandan alınan SEM görüntüleri.	85
Şekil 4.24. 3A numunesine ait EDX spektrumu.	87
Şekil 4.25. 3A numunesine ait XRD.	88
Şekil 4.26. 3B numunesine ait SEM görüntüleri.	89
Şekil 4.27. 3B numunesine ait EDX spektrumu.	90
Şekil 4.28. 3B numunesine ait XRD.	90
Şekil 4.29. 3C numunesine ait SEM görüntüleri.	91
Şekil 4.30. 3D numunesine ait SEM görüntüleri.	92

Şekil 4.31. 3D numunesinin EDX spektrumu.....	94
Şekil 4.32. 3D numunesine ait XRD.....	95
Şekil 4.33. Oda sıcaklığında 3A, 3B ve 3D numunelerine ait PL karakteristikleri.	95
Şekil 4.34. Dördüncü çalışmanın deney şeması.	96
Şekil 4.35. 4A numunesine ait SEM görüntüleri.	97
Şekil 4.36. 4A numunesine ait XRD.....	98
Şekil 4.37. 4B numunesine ait SEM görüntüleri.....	99

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. VLS metodu ile elde edilen bir boyutlu nanomalzemelerin fabrikasyonu.	38
Çizelge 2.2. Yarıiletken oksit nanotellerin büyütülmesi için mekanizma ve metotlar. .	39
Çizelge 2.3. Yarıiletken oksit nanotelleri esas alan sensör türleri.	51
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmaların, deney parametrelerine göre gruplandırılması.....	59
Çizelge 4.1. In_2O_3 , Si ve Au'nın XRD kartları.....	62

1. GİRİŞ

Son yıllarda kuantum noktalar (0D) ve tellerin ($\sim 1D$) boyutlarına bağlı özelliklerinden dolayı nanoölçekteki yapılara ilgi oldukça fazladır. Bu yapılardaki kuantum etkileri her geçen gün artan bir şekilde fizikte önemli bir rol oynamaktadır (Sakaki 1980). $\sim 1D$ gibi nanoboyutlardaki değişimler genellikle daha büyük kuantum hapsi etkilerine neden olmaktadır. Bu nedenle nanoteller, oldukça yüksek yüzey hacim oranı, kuantum hapsi etkileri, taşıyıcının daha az saçılması ve aynı malzemelerin bulk olanlarıyla karşılaştırıldığında daha yüksek mobilitelere sahip olması gibi nedenlerden dolayı geniş bir şekilde araştırılmaktadır. Ayrıca buna ek olarak yeni fizik tanımları nanoteller yoluyla açıklanabilmektedir.

Nanoseviyede kuantum mekanik özelliklerin öneminin artması nedeniyle bu teller kuantum teller olarak da adlandırılır. Kuantum teller, bir bulk malzeme içerisinde görünmeyen farklı elektriksel yük taşıma özelliğine sahiptir. Bu durum, kuantum teller içerisinde elektronların kuantum hapsine uğramalarından meydana gelir. Böylece bir bulk malzeme içerisinde bulunan enerji bantlarında, farklı enerji seviyeleri meydana geldiği için kuantumlanmış iletkenlik oluşur. Kuantumlanmış iletkenlik, Si ve GaAs gibi yarıiletkenlerde daha kolay bir şekilde görülmektedir. Çünkü bu yarıiletkenlerin elektron yoğunlukları ve etkin kütleleri düşüktür (Tilke *et al.* 2003).

Bir boyutlu yarıiletken malzemeler geniş pratik uygulamalara imkan tanımaktadır. Bu nedenle bir boyutlu yarıiletken nanoyapılar, nano ölçekteki elektronik ve optoelektronik aygıtlardaki uygulamalar için birçok araştırmacıyı madde sentezlemesi ve katkılama yapmaya teşvik etmektedir (Wan *et al.* 2003; Heo *et al.* 2004; Ng *et al.* 2004; Zhang *et al.* 2004; Wan *et al.* 2004a; Ju *et al.* 2005; Goldberger *et al.* 2005; Keem *et al.* 2006; Fan and Lu 2006; Wan *et al.* 2006a; Ju *et al.* 2007; Zang *et al.* 2007; Kuang *et al.* 2007; Son *et al.* 2008; Zhou *et al.* 2008; Wan *et al.* 2008a; Wan *et al.* 2008b; Chen *et al.* 2009; Shen *et al.* 2009; Zhang *et al.* 2009; Yeh *et al.* 2009; Sun *et al.* 2010; Das *et al.* 2010a).

Yarıiletken malzemelerin elektronik sanayisindeki öneminden dolayı farklı teknikler ile üretilen yüksek kaliteli yarıiletken nanotellerin fabrikasyonu için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda büyüme yönü, kristalografi, kusurlar ile bir tel ya da teller takımının yüzey yapısı gibi karakteristikler de incelenmektedir (Persson *et al.* 2004; Harmand *et al.* 2005; Kikkawa *et al.* 2005; Nebol'sin *et al.* 2005; Dubrovskii *et al.* 2006; Kodambaka *et al.* 2006; Borgström *et al.* 2007; Schmidt *et al.* 2007). Nanotellerin birçok özelliği ve büyüme karakteristikleri, büyütme sistemi ve şartlarına son derece bağlıdır. Birbirlerine yakın sıklıkta büyümüş olan nanoteller birbirlerine uzak olarak büyüyen nanotellere göre daha yavaş büyürler (Jensen *et al.* 2004). Son zamanlarda farklı büyütme şartları için bu durumun tersi gerçekleşebilmektedir (Borgström *et al.* 2007). Genel olarak nanotellerin büyüme karakteristikleri ve özellikleri; difüzyona, materyalin ortama taşınmasına, kristal yüzeyine, sistemdeki basınç ve sıcaklık farklılıklarına, kimyasal ortama ve reaksiyon kinematiğine, katalizörün termodinamik davranışına, büyütme ortamının geometrisine ve dizaynına, gerekli materyallerin karışımına bağlı olmaktadır.

Nanotelleri oluşturmada en iyi bilinen metot, VLS (Vapor-Liquid-Solid)'dir. Bu metotta yarıiletken nanoteller serbest bir şekilde dik olarak durabilmektedir. Günümüzde ise nanotel eksenini boyunca materyal özelliklerinin kontrollü değişimi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Lazer destekli CVD, metal katalizörün yer almadığı oksit materyal eşliğinde CVD, termal CVD, metal katalizörlü MBE ve CBE gibi birçok yeni mekanizmalarla, VLS sentezinin materyalleri değiştirilerek alaşımsal olarak eklemli nanoteller üretilmiştir (Wang *et al.* 1998; Yu *et al.* 1998; Zhang *et al.* 1998; Pen *et al.* 2001; Sunkara *et al.* 2001; Björk *et al.* 2002; Wu *et al.* 2002; Chan *et al.* 2003; Schubert *et al.* 2004; Yang 2005).

Bu mekanizmalar ile üretilen nanoyapılar, beklenmedik özellikler ve sıra dışı büyümeler sergilemektedir. Yani nanotellerin, büyüme doğrultuları sıcaklığa bağlı olmakta, fototermal etkiler vasıtasıyla yapıları değişmekte, oldukça ince yarıiletken olanlarında nokta kontak reaksiyonu ile faz değişimi sağlanmakta ve çaplarına bağlı olarak fiziksel özellikleri değişmektedir. Bu tür değişimler sayesinde nanotel tabanlı alan etkili

transistörlerin (FET), sensörlerin ve vakum elektron alan yayıcıların daha yüksek performansta çalışması sağlanmaktadır (Lee *et al.* 2002; Jo *et al.* 2003; Wan *et al.* 2003; Tseng *et al.* 2003; Heo *et al.* 2004; Li *et al.* 2004; Ng *et al.* 2004; Jo *et al.* 2004; Zhang *et al.* 2004; Wan *et al.* 2004a-2006a; Goldberger *et al.* 2005; Ju *et al.* 2005-2007; Keem *et al.* 2006; Lee *et al.* 2006; Fan and Lu 2006; Kuang *et al.* 2007; Zang *et al.* 2007; Son *et al.* 2008; Zhou *et al.* 2008; Wan *et al.* 2008a-b; Chen *et al.* 2009; Shen *et al.* 2009; Yeh *et al.* 2009; Zhang *et al.* 2009; Sun *et al.* 2010; Das *et al.* 2010a).

Farklı tekniklerle fabrikasyonu yapılan bir boyutlu nanoyapıların değişik türlerdeki sayısının artmasına rağmen, bir boyutlu nanoyapıların oluşumundaki temel süreç henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Atomik yapıların uygun hale getirilmesiyle, bir boyutlu nanoyapıların fabrikasyonunun nasıl yapılacağı ve aygıtlar üzerine nanoyapıların nasıl entegre edileceği gibi konularda birçok malzeme bilimcisi çalışmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bir boyutta büyüyen yapı whisker da olsa tüp de olsa sütun da olsa tel olarak adlandırılmaktadır. Nanotel kristal yapıların çoğu, doğal olarak tek boyutlu simetriye sahip değildir ve eşdeğer kristalografik düzlemler, birbirlerinden belirli açılarda dağılmıştır. Bu kristallerin kararlı hali, tek boyutlu değildir. Aslında bu durum, kristal büyütme esnasında simetriyi bozan elementin karışmasının bir sonucudur.

Birçok yarıiletken oksit nanoteller, VS, VLS v.b. metotlarla büyütülmektedir. Çünkü bu metotlar, yüksek sıcaklıkta buhar fazdan büyütme imkanı sağlamaktadır. Böylece üstün kalitede kristal elde edilebilmekte ve nanoteller aynı anda yoğun bir şekilde büyüebilmektedir.

2.1. VS Büyütme Metodu

VS büyütme, nanotellerin oluşumundaki süreçte katalizör kullanılmayan bir metottur. Bundan dolayı nanotel büyütme sürecindeki aktivasyon enerjisi, VLS büyütme metoduna göre yüksektir. Bu metotta nanotel büyümesi, yüksek sıcaklıkta katı bir materyalin doğrudan buharlaşarak düşük sıcaklıkta bulunan altlık malzemesinin üzerine nüfuz etmesi sonucunda gerçekleşir. Bu basit büyütme metodu, yarıiletken oksit nanotellerin sentezlenmesi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Chen *et al.* 2004; Wan *et al.* 2004a; Li *et al.* 2004a).

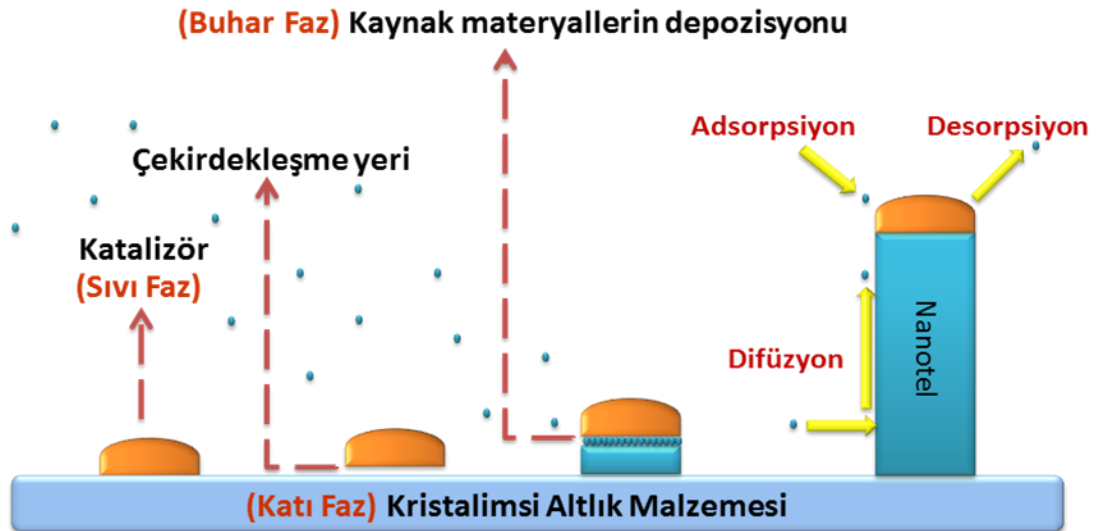
2.2. VLS Büyütme Metodu

Nanotel büyütme metodunun adlandırılması, VLS büyütme metodundaki üçlü fazın adlandırılması ile başlar. Örnek olarak VSS-Vapor-Solid-Solid, VAdS-Vapor-Adsorption Layer-Solid, SLS-Solid-Liquid-Solid, SLS-Solution-Liquid-Solid, SFSS-Supercritical-Fluid-Solid-Solid veya SFLS-Supercritical-Fluid-Liquid-Solid verilebilir (Bootsma and Gassen 1971; Trentler *et al.* 1995; Yan *et al.* 2000, Kamins *et al.* 2001;

Yu *et al.* 2001; Gorbunov *et al.* 2002; Persson *et al.* 2004; Tuan *et al.* 2005; Fang *et al.* 2006; Davidson *et al.* 2007).

VLS büyüme metodu, ilk olarak 1964'de whiskerların, nanotellerin ve karbon nanotüplerin büyümesini açıklamada kullanılmıştır (Wagner and Ellis 1964). Yani bu metodun odak noktası tek yönlü büyütme yöntemleridir. VLS büyüme metodu ile nanotel büyüme işleminde buhar fazın oluşması için kaynak materyallerin sağlanması gerekmektedir. Ancak buhar fazdan tel büyümesinin gerçekleşebilmesi için de sıvı bir faz gereklidir. Çünkü sıvı faz bir katalizördür ve herhangi bir tek yönlü büyümeye aracılık etmektedir. Kısaca VLS büyüme metodunda kristalimsi bir altlık üzerine buhar olarak gelen kaynak materyal, altlık ile sıvı damlacığı (katalizör) arasındaki ara yüzeye nüfuz ederek katılaşır. Katalizör sıvı kaldığı sürece, tek kristal nanoteller büyür (Morales and Lieber 1998). Bu metotta; kristal→katı faz, katalizör→sıvı faz ve kaynak→buhar fazdır.

VLS büyüme metodunu keşfedenlerden biri olan R. S. Wagner, Whisker Technology adlı kitapta VLS büyüme metodundan şu sözlerle bahsetmektedir; "Tek yönlü büyüme, katı-sıvı ara yüzeyine ilişkin enerjideki anizotropinin bir sonucudur" (Wagner 1970). Bu nedenle bu metod, anizotropik kristal büyümesi olarak da adlandırılır.



Şekil 2.1. Üç fazın bir arada bulunduğu VLS büyüme metodunun gösterimi.

Çekirdekleşme, depozisyon ve süper yoğunluk gibi kavramlar VLS büyütme metodunda önemlidir. Kristalimsi altlık malzemesi ile katalizör arasındaki ara yüzeyde meydana gelen durum çekirdekleşmedir. Bu ara yüzeye kaynak materyalinin buhar fazda nüfuz etmesi durumuna depozisyon denir. Ara yüzeyin sıvı fazda olmasından dolayı buhar fazda gelen kaynak materyali içerisine alarak aşırı doymuş bir hal almasına süper yoğunluk denir. Ancak yüzey ve ara yüzeylerin çoğunda çekirdekleşme olasılığı düşüktür. Çünkü metal oksit materyaller aracılığıyla çekirdekleşme yerleri belirlenir. Kristal-katalizör ara yüzeyindeki çekirdekleşmenin farklı olmasının nedeni buhar-sıvı-katı fazlarının kesiştiği ara yüzey kesitinin özel bir durum sergilemesidir. Çünkü bu üçlü fazın kesiştiği ara yüzeyden nanotel büyümesi gerçekleşir. Büyüyen nanotel için tek yönlü büyüme oranı, diğer yüzey ve ara yüzeylerin büyüme oranlarından çok daha yüksek olmalıdır. Bu yöntemin en önemli özelliği nanotel büyümesinin bulunduğu yüzeye göre daha hızlı büyüme oranına sahip olmasıdır. Çünkü katı-sıvı ara yüzeyindeki büyüme oranı, katı-buhar ara yüzeyindeki büyüme oranından daha fazladır. Bunun sebebi sıvı fazın, kimyasallara daha fazla yerleşme yeri imkanı sağlamasıdır (Wagner and Ellis 1964; Duan and Lieber 2000; Wang *et al.* 2002b; Eric *et al.* 2003; Xia *et al.* 2003).

2.2.1. Katalizör

Yüksek sıcaklıkta buhar fazdan büyütme imkanı sağlayan VLS metodunda katalizör, nanotel ve nanowhisker büyütme için çok önemlidir. Çünkü katalizör, nanotel ve nanowhisker'ların hangi minimum kritik boyutlarda büyüyeceğini belirler (Wagner 1970). Yüksek sıcaklıkta sıvı faz halini alan katalizörün boyutu, kaynak materyalin buharı ile dengelenir. Çünkü kristal-katalizör ara yüzeyinin serbest enerjisi ile buhar olarak gelen kaynak materyalin serbest enerjisi dengededir. Denge durumundaki bu yapı, genellikle mikrometre ölçeğindedir. Bu boyutu, nanometre ölçeğine indirgemek için nano boyutlu katalizör damlacıklar oluşturulmalıdır. Bu engelin üstesinden son yıllarda ortaya konulan birçok yeni yöntem vasıtasıyla gelinmiştir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıdaki gibidir.

1) Katalizör, aşırı seyreltik bir durumda nanokümeler halinde kristalimsi bir altlık malzemesi üzerine dağıtılabilir. Böylece sıcaklık, erime noktasının üzerine çıktığında bu kümeler toplaşamaz (Cui *et al.* 2001).

2) Katalizör nanokümeler, gergin ince bir tabaka ya da ısıtılma işlem görmüş epitaksiyel olmayan bir altlık malzemesi üzerinde oluşturulduğu zaman, kendiliğinden şekillenebilirler (Wu and Yang 2000).

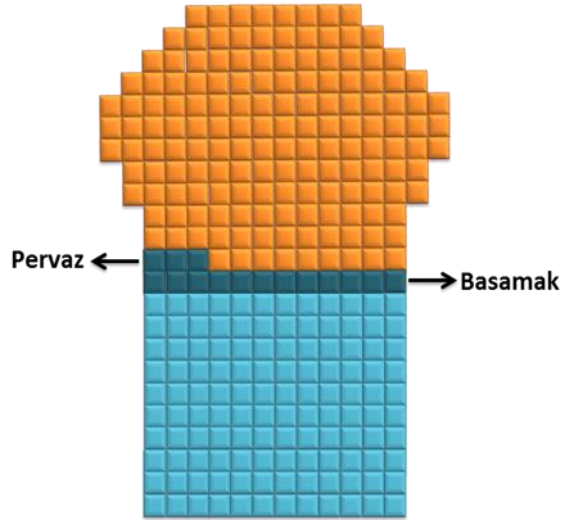
3) Lazer-destekli-katalizörlü büyütme mekanizması olarak geliştirilmiş VLS ise denge durumunun sağlanmadığı şartlar altında nanoteller üretmek için kullanılır. Lazer aşındırma ile hem katalitik hem de kaynak materyaller içeren bir hedeften plazma üretilir. Bu plazma soğudukça katalizör nanokümeler çekirdekleşir (Morales and Lieber 1998).

4) Katalizör-nanotel sisteminde nanotelin oluşumu için kaynak materyal, katalizör ve kristalimsi altlık malzemesinin birbirleri ile uyumlu element gruplarından olması gerekir. Böylece kaynak materyal vasıtasıyla süper yoğun bir hale gelen sıvı katalizör ile kristalimsi altlık malzemesi arasında çekirdekleşme koşulları sağlanabilir (Sunkara *et al.* 2001). Bu durumda sıvı katalizör içerisindeki kaynak materyalin çözünürlüğü az olur. Böylece süper yoğun nanodamlar, nanotelin en uç kısmında büyümenin başından sonuna kadar aynı seviyede bulunur (Sharma *et al.* 2001).

2.2.2. Depozisyon

VLS büyütme metodunun tanımında belirtildiği üzere buhar fazda gelen kaynak materyalin yerleşme yerine önem verilir. Yerleşme yeri, atom veya molekülün bir fazı ile materyalin diğer fazının ilişkili olduğu durumu tanımlamaktadır. Yerleşme yeri, iki önemli aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak kaynak materyalden buhar fazda gelen atom veya molekül, kristalimsi altlık olan katı ile sıvı fazda olan katalizör arasındaki ara yüzeye tutunur. Dikkat edilmesi gereken durum burada katı ve sıvı olarak iki fazın olduğudur. Yerleşme yerinin oluşması için de atom veya molekülün en az bir kısmı

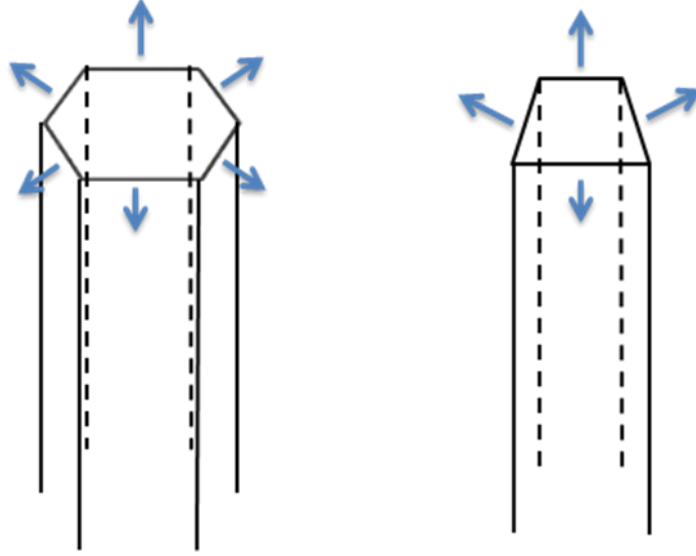
ikinci faz ile temas halinde olmalıdır. Buhar fazda gelen atom veya moleküllerin katı-sıvı iki faz arasındaki ara yüzeye tutunması, yerleşim yeri katsayısını belirlerken; ara yüzeye tutunmayan atom ve moleküller, bu katsayıya dahil edilmemektedir. R. S. Wagner, buhar-katı kristal ara yüzeyine göre buhar-sıvı katalizör ara yüzeyindeki yerleşme yeri katsayıları arasındaki farklılığı şu şekilde yorumlamıştır: "Temiz bir sıvı yüzey; kusurlu veya kusursuz kristal yüzeyden oldukça farklıdır ve ideal olarak pürüzlü gibi düşünülebilir. Yani sıvı içerisindeki pervaz ve basamaklar sadece atomlar arası mesafeler kadar birbirinden ayrıdır (Hirth and Pound 1960; Hirth and Pound 1963). Bu pervaz ve basamaklar, buhar fazda gelen atom veya moleküllerin sıvı faza eklenerek atomik boyutta büyümeyi sağlayan yerleşme yerlerinin oluşmasını sağlar. Böylece yerleşme yerleri, tüm alan üzerinde var olmaktadır. Sonuç olarak sıvı yüzey üzerine depozisyon son derece düşük süper yoğunluklarda bile ideal bir büyüme kanunu izlemektedir" (Wagner 1970). Bu görüş, homojen tek-atomlu bir sıvı veya kristal katının yerleşme yerinin şekline göre tek-atomlu bir buhar olduğu ihtimalini veriyor olsa da konuya ilişkin hiçbir çözüm bulunmamaktadır. Ayrıca Wagner'in ifadesinde yer alan pervaz ve basamaklar Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Nanotel büyümesindeki pervaz ve basamakların gösterimi.

Bu durumda, daha düşük süper yoğunluklar için homojen bir sıvının büyüme oranı, aynı materyalin kristal halinin büyüme oranından daha fazladır. Yani yerleşme yeri için sıvı yüzeyin ideal hale gelmesi, sıvı yüzeyinin pürüzlü olmasındandır.

Şekil 2.3'de gösterilen kristalimsi yüzeyler üzerindeki yan yüzeyler, düşük süper yoğunluklarda ideal olmayan yerleşme yerleridir. Diğer bir deyişle, bir kristal yüzey üzerine ulaşan atomların bazıları, kristal ile etkileşime girmediklerinden büyümeye katkıda bulunmazlar. Aslında gelen tüm atomlar sıvı damlacık içine dahil edilse de büyümeye katkıda bulunmayan bu atomlar, difüze olarak ortam buharına karışırlar. Bundan dolayı sıvı damlacık, katıdan daha fazla materyali toplayabilmektedir. Süper yoğunluğun yüksek olduğu durumlarda ise kristal yüzeydeki yerleşme yerleri ideal olmaktadır. Bu sebepten katı ve sıvılardaki büyüme oranları veya yerleşme yerleri arasında bir fark bulunmamaktadır.



Şekil 2.3. Kristalimsi yüzeyler üzerindeki yan yüzeylerin gösterimi.

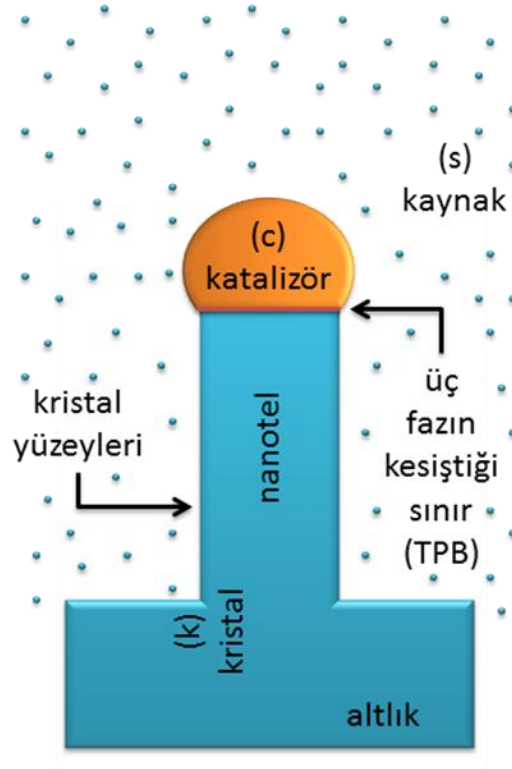
VLS büyütme metodunda sıvı damlası, kristal büyüdükçe genellikle aynı materyalden oluşmamaktadır. Yani homojen sıvı damlasında yerleşme yeri ile ilgili durumlar, VLS büyütme metodu tanımlanırken tekrar gözden geçirilmelidir. Yerleşme yerinin oluşumunda, gelen atom ve moleküllerin en az bir kısmının sıvı faz ile temas halinde

olması gerektiği göz önünde bulundurulursa sıvıdaki çözünürlüklerinin, atomik konsantrasyonda farklılığa neden olduğu görülür. Homojen çözünme ile heterojen çözünme arasındaki en büyük fark, atomik konsantrasyondur. Çünkü çözünürlük atomik konsantrasyonu değiştirdiği için yerleşme yerleri de homojen ve heterojen çözünürlüklerde farklılıklar gösterir. Yani heterojen çözünmede farklı bir atomun gelmesi ile konsantrasyon değişirken homojen çözünmede sadece sıvı damlasının hacmi artar.

Bir sisteme parçacık eklendiğinde veya çıkarıldığında enerjisindeki artış ya da azalış kimyasal potansiyel olarak tanımlanır. Burada ise termodinamik olarak konsantrasyondaki artış, çözünerek yerleşme yeri oluşumunu sağlayan atomların kimyasal potansiyelindeki artışa karşılık gelmektedir. Bu nedenle çözelti için yerleşme yeri katsayısı ideal homojen çözünmedeki gibi sabit kalmaz. Çünkü bu katsayı, atom veya moleküllerin çözelti içindeki büyüme konsantrasyonlarına bağlıdır. Büyüme konsantrasyonu düşük olan çözelti, daha büyük yerleşme yeri katsayısına sahip olan homojen çözeltiye benzemektedir. Fakat büyüme konsantrasyonu denge konsantrasyonuna yakın olan çözeltide atom veya moleküller için yerleşme yerleri ideal değildir. Yani katı-sıvı ara yüzey doygun hale gelecektir. Ara yüzey, uzun süre temiz bir yüzey gibi kalmayacak ve basamaklar şeklinde büyüme devam edecektir. Çözelti, buhar faza göre süper yoğun bir halde olamayacaktır. Bunun nedeni sıvı yüzeyinin pürüzlü olarak düşünülmesidir. Eğer çözelti buhar faza göre süper yoğun bir hal alırsa yani buhar faz az yoğun halde ise birbirleri arasında atomik mesafede yer alan pervaz ve basamaklar ideal bir desorpsiyon bölgeleri olarak davranacaktır (Wagner 1970). Burada desorpsiyon, buhar fazda gelen atom veya moleküllerin çözeltide yer alan büyüme basamaklarına katılmaksızın çıkarak ortam buharına karışması durumudur. Sistemdeki buhar faz az yoğun halde ise sıvının desorpsiyon hızı katının desorpsiyon hızına göre daha fazla olacaktır. Termodinamik olarak çözeltinin kimyasal potansiyeli, buhar fazın kimyasal potansiyelini aşamayacağı için büyümeyi sağlayan pervaz ve basamakların oluşumu duracaktır.

Orjinal tanımında ideal yerleşme yeri katsayısı önemli olduğundan çözeltinin de önemli olduğu kabul edilir. Bununla birlikte VLS büyütmede çözeltideki yerleşme yeri dahi ideal olmayacaktır. Çünkü sıvı, artık doymuş bir çözelti halindedir. Ortamdaki materyallerin faz durumları bazı nanotellerin özelliklerini açıklamak için önemlidir. Örneğin, aynı büyüme şartları altında katı bir katalizörden büyüyen germanyum nanotellerin büyüme hızları, sıvı katalizörlerden büyüyen nanotellerin büyüme hızlarından düşüktür (Kodambaka *et al.* 2007). Hem sıvı hem de katı katalizörlerden büyüyen nanoteller için tek yönlü büyüme hızı, katalizörsüz büyüyen nanotellerin büyüme hızlarından fazladır. Böylece ortamdaki materyalin tek yönlü büyümesini açıklayan anahtar faktör faza bağlı olmamakla birlikte yerleşme yeri katsayısına da bağlı değildir. Önemli olan nokta denge ve materyallerin farklı fazlar ile etkileşime girmesidir. Nanotel büyümesinin oluşması için faz ile etkileşen kısım, materyali toplamalı ve süper yoğun bir hal almalıdır. Süper yoğunluk, ortamdaki materyalin herhangi bir faz hali için olası bir durumdur. Bu faz hali sıvı çözelti, katı çözelti veya alaşım halinde olabilir. VLS de sıvı faz olarak adlandırılan katalizör, materyalin özel bir faz halini vurgulamamaktadır. Sadece nanoteller için temel büyütme metodu ile ilgili olan materyal toplama kabiliyetini vermektedir.

Sıvı faz olarak katalizör (c), buhar faz olarak kaynak (s) ve katı altlık malzemesi olarak da kristal (k) kısaltmaları kullanılmaktadır. Bu ifadeler Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Üçlü faz sisteminde genel olarak kullanılan terimlerin gösterimi.

Homojen kristalimsi altlıklar üzerinde nanoteller meydana gelirken bir de bu nanotellerin kendi yan yüzeylerinde veya ara yüzeylerinde büyüyen nanoteller vardır. Oluşan nanoteller birbirlerine benzediğinden termodinamik olarak bu durumun açıklanması zordur.

Enerji yönünden bakıldığında homojen altlıklardaki bu oluşumların heterojen altlıklardakilere göre daha avantajlı oldukları öngörülmektedir. Çünkü heterojen altlıklar üzerindeki bu oluşumlar arasında benzerlik daha az olmaktadır.

2.2.3. Termodinamik

VLS büyütme metodu ile benzerlik gösteren nanotel büyütme sisteminde, en az üç materyal veya bu materyallerin faz halleri yer almalıdır. Bunlar; kaynak, katalizör ve katı (kristal) fazdır. Büyütme esnasında katalizör içerisine nüfuz eden atom veya moleküllerin yerleşme yeri oluşturmalarının bir üst sınırı vardır. Büyümeyi sağlayan

atom veya moleküllerin konsantrasyonundaki bu üst sınır, sistemin termodinamiğine bağlıdır. Net yerleşme yerinin oluşması için gereken üst sınır Denklem 1'de tanımlanmaktadır. μ_s kaynak materyalden buhar fazda gelen atom veya moleküllerin kimyasal potansiyeli, μ_c 'de katalizör faz içerisinde yerleşme yeri oluşturarak büyümeyi sağlayan atom veya moleküllerin kimyasal potansiyelidir.

$$\mu_s \geq \mu_c \quad (1)$$

μ_c , üst sınırın altında olduğunda katalizör, kaynaktan gelen atom veya molekülleri toplamakta ve yerleşme yeri oluşturmalarına imkan tanımaktadır. Bazı durumlar için $\mu_c > \mu_s$ olursa atom veya moleküller desorpsiyon olayını gerçekleştirir. Yani atom veya moleküller, katalizör faza eklenerek yerleşme yeri oluşturamazlar.

Kristal büyümesine termodinamik olarak bakıldığında sürükleyici kuvvet süper yoğunluğu oluştursa da aslında süper yoğunluk, kimyasal potansiyele göre tanımlanmaktadır (Markov 2003).

$$\Delta\mu_{sk} = \mu_s - \mu_k \quad (2)$$

Denklem 2'de $\Delta\mu_{sk}$ süper yoğunluk, μ_s kaynak materyalden buhar fazda gelen atom veya moleküllerin kimyasal potansiyeli ve μ_k 'da katı (kristal) fazdaki atom veya moleküllerin kimyasal potansiyelidir.

$$\Delta\mu_{sk} > 0 \quad (3)$$

Denklem 2'deki fark, Denklem 3'deki gibi pozitif olduğunda sistem süper yoğun haldedir. Eğer fark sıfır '0' ise sistem dengede olduğundan kristal büyümesi için sürükleyici kuvvet olmayacaktır. Böylece kaynak fazdan gelen atom veya moleküller katı (kristal) içerisindeki büyümeye katkıda bulunmak için net bir yerleşme yeri oluşturamazlar. Eğer fark negatif ise sistem az doygun haldedir ve materyalin

desorpsiyonu için katıdan (kristal) kaynağa doğru termodinamik olarak sürükleyici bir kuvvet vardır.

Süper yoğunluk aslında katalizörün yerleşme yeri oluşturmastır. Yani kaynaktan gelen atom veya moleküllerin katalizör içerisinde yerleşme yeri oluşturabilmesi için kaynak, katalizöre göre süper yoğun olmalıdır. Denklem 4 ve 5'de belirtildiği gibi bu durum termodinamik olarak da mümkündür.

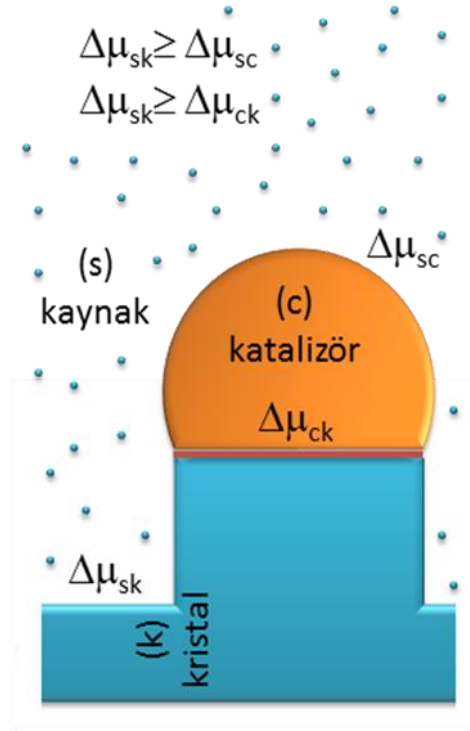
$$\Delta\mu_{sc} = \mu_s - \mu_c \quad (4)$$

$$\Delta\mu_{sc} \geq 0 \quad (5)$$

Üçlü faz sisteminde büyüme süresince kimyasal potansiyel, kaynak fazda daha yüksektir. Çünkü kimyasal potansiyel materyalin büyümesini sağlar. Kimyasal potansiyelin en düşük olduğu durum katı (kristal) fazdaki büyümedir çünkü kristal, materyalin en son halidir. Eğer katalizör yoğunlaşmış bir halde ise katalizör çözeltisi içerisinde büyüyen atom veya moleküllerin kimyasal potansiyeli olan μ_c , Denklem 6'daki gibi μ_s ile μ_k arasında olmaktadır.

$$\mu_s \geq \mu_c \geq \mu_k \quad (6)$$

VLS büyütme metodundaki üçlü faz sistemi için birbirleri ile ilişkili olan farklı süper yoğunluk durumlarına, 1965'de Mutaftschiev ve arkadaşları tarafından açıklama getirilmiştir (Mutaftschiev *et al.* 1965).



Şekil 2.5. Üçlü faz sisteminde süper yoğunluğun tasviri.

Şekil 2.5'de gösterildiği gibi $\Delta\mu_{sk} = \mu_s - \mu_k$ ve $\mu_s \geq \mu_c \geq \mu_k$ denklemlerinden faydalanılarak Denklem 7 ve 8'deki gibi benzer genel eşitsizlikler elde edilir.

$$\Delta\mu_{sk} \geq \Delta\mu_{sc} \quad (7)$$

$$\Delta\mu_{sk} \geq \Delta\mu_{ck} \quad (8)$$

Kinetik süreçlerin bölgesel değişimlere neden olmadığı bir sistemde, katalizör-kristal ara yüzeyindeki kristalleşmeyi sağlayan sürücü kuvvet, katalizör materyali ile kaplanmayan yüzey üzerindeki kristalleşmeyi sağlayan sürücü kuvvetten daha küçüktür ya da benzerdir.

Diğer bir deyişle tek yönlü büyüme, katalizörün süper yoğunluğundaki artışın bir sonucu değildir. Katalizör-kristal ara yüzeyinde büyümenin meydana gelmesi için katalizör bir dereceye kadar süper yoğun olmalıdır. Ancak bu süper yoğunluk, "Niçin

nanotel büyümesi bulunduğu yüzeye göre daha hızlı büyüme oranına sahiptir?" sorusuna tek başına cevap değildir.

2.2.4. Bölgesel değişimler

VLS büyütme metodunda, yüzey ve ara yüzeylerdeki bölgesel değişimler önemlidir. Bölgesel değişimlerin büyük ölçüde gerçekleştiği ara yüzeylerin faz durumları ise aşağıda ifade edilmektedir;

- Katalizör-kristal →sıvı-katı
- Kaynak-katalizör →buhar-sıvı
- Kaynak-kristal→buhar-katı
- Kaynak-katalizör-kristal→buhar-sıvı-katı

Denklem 8'deki eşitsizliğin tersi durumlar da gerçekleşebilir. Yani kaynak-katalizör ara yüzeyinin katalizör-kristal ara yüzeyinden daha yüksek olduğu süper yoğun ya da en azından bölgesel süper yoğun durumlar vardır. Eğer katalizör ile kaynak karşılaştırılırsa bölgesel olarak kinetik süreçteki artışın, büyümeyi sağlayan atom veya moleküllerin kimyasal potansiyellerini artırdığı görülür. Katalizlenen bir kimyasal reaksiyonun ortam buharı yardımıyla katalizör-kristal ara yüzeyine taşınması, bu şekildeki bir süreçte örnektir. Reaksiyondaki katalizör ise; kimyasal reaksiyonun yönünü değiştirerek, reaksiyon hızını arttıran ancak reaksiyon sonucunda oluşanları etkilemeksizin sisteme eklenen bir bileşendir. CVD gibi bazı nanotel büyütme sistemlerinde, büyütülecek olan materyal ya yüksek enerjili moleküller halinde ya da kimyasal karışımlar halinde sisteme katılır. Büyütülecek olan materyalin yüksek enerjili moleküller halinde sisteme katılmasını sağlayan ise öncü materyaldir. Bu öncü materyal kristalleşme olmadan önce ayrışmalıdır. Çoğu zaman bu tür sistemlerde, büyütme hızı ile bu öncü materyallerin ayrışmasını sağlayan aktivasyon enerjisi hızının sıcaklığa bağlı olduğu görülür (Stringfellow 1999). Eğer reaksiyonda yer alan katalizör, öncü materyallerin ayrışmasına göre katalitik ise kaynak-katalizör ara yüzeyindeki ayrışma, kaynak-kristal ara yüzeyindeki ayrışmadan daha etkindir. Öncü materyallerin yer almadığı reaksiyon,

kristal büyümesi için limit hıza eriştiğinde; kaynak-katalizör ara yüzeyinde büyümeyi sağlayan atom veya moleküllerin kimyasal potansiyeline karşılık gelen konsantrasyon, kaynak-kristal ara yüzeyindekinden daha yüksek olacaktır. Bu durumda, μ_p buhar fazdaki öncü materyalin kimyasal potansiyeli de yüksek olmaktadır. Fakat büyümeyi sağlayan atom veya moleküllere göre en yüksek bölgesel kimyasal potansiyel yine kaynak-katalizör μ_{s-c} ara yüzeyinde olmaktadır.

$$\mu_p \geq \mu_{s-c} \quad (9)$$

$$\mu_{s-c} \geq \mu_{s-k} \quad (10)$$

$$\mu_{s-c} \geq \mu_{c-k} \quad (11)$$

μ_{s-k} ve μ_{c-k} sırasıyla kaynak-kristal ara yüzeyi ve katalizör-kristal ara yüzeyinde büyümeyi sağlayan atom veya moleküller için bölgesel kimyasal potansiyellerdir. Böylece bölgesel olarak süper yoğunluğun artması da olasıdır. Bu olasılık Denklem 8'deki eşitsizliğin tersi olan duruma bir örnektir. Kaynak-kristal ara yüzeyinde büyümeyi sağlayan atom veya moleküllerin süper yoğunluğu, katalizör-kristal ara yüzeyindekinden daha küçüktür.

$$\Delta\mu_{s-k} \geq \Delta\mu_{c-k} \quad (12)$$

Bu bölgesel değişimler, bölgesel konsantrasyona neden olan katalitikten kaynaklanır. Yani katalizördeki büyümeyi sağlayan atom veya moleküllerin kimyasal potansiyeli, sisteme göre maksimum değerdedir. Katalizörün kimyasal potansiyeli için bölgesel bir maksimum ifadesi, sürücü kuvvet ve nanotel büyütme metodunun açıklanması için kullanılmaktadır.

Bir sistemin aktivasyon enerjisi, sistemdeki büyüme hızlarının sıcaklığa bağlılığını gösteren *Arrhenius* grafikleri ile karşılaştırılarak gözlemlenebilir. Düzlemsel olarak büyüyen nanotellerin *Arrhenius* grafikleri karşılaştırıldığında nanotellerin oluşması için

gerekli olan katalitik materyalin uygun olup olmadığını belirlemek mümkün olabilir. Arrhenius grafiklerinin eğim ya da eğimleri, sistemdeki yöntem veya yöntemleri sınırlandıran aktivasyon enerjisinin hızı ile doğru orantılıdır. İki farklı büyütme sistemi için Arrhenius grafiklerinin eğimleri aynı ise bu iki sistemin yöntemini sınırlandıran aktivasyon enerjilerinin hızları aynıdır. Düzlemsel büyüme ve tel büyümesi için uygun olan Arrhenius grafiklerinin eğimleri, genellikle nanotel büyümesi için de aynıdır (Borgström *et al.* 2004; Paiano *et al.* 2006). Böylelikle, nanotel büyütme ve düzlemsel büyütme için yöntem veya yöntemleri sınırlandıran aktivasyon enerjilerinin hızları da aynı olur. Ancak büyütme süresince, tüm yöntemler için aktivasyon enerjileri eşit değildir. Büyüme hızını sınırlandıran yöntemin aktivasyon enerjisi de katalizör aracılığıyla belirlenmemektedir. Bazı durumlarda ise nanotellerin büyüme hızlarına karşılık düzlemsel büyümelerin aktivasyon enerjilerinin farklı olduğu görülmektedir. Bu durum ile ilgili yapılan çalışmalarda da katalizör aracılığıyla ayrışmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir (Kodambaka *et al.* 2006; Verheijen *et al.* 2006; Borgström *et al.* 2007). Aslında tüm sistemler tek yönlü büyütme hızını artırmak için katalizleme ile yapılan çalışmalara dayanmamaktadır. MBE gibi katı kaynak sistemlerinde de nanotellerin büyütülmesi mümkündür (Harmand *et al.* 2005; Tonkikh *et al.* 2006). Çünkü bu sistemlerdeki kimyasal reaksiyonlar son derece sınırlıdır. Kataliz kullanılsa da nanoteller büyütülebilir.

Katalizleme, tek yönlü büyümeyi sağlayan bölgesel değişimlerle sonuçlanan yöntemlere tek örnek değildir. Sıcaklık veya konsantrasyon farklılıklarını kapsayan çeşitli ve detaylı bir şekilde açıklayan yöntemler de dikkat çekmektedir (DeHoff 1993). Örneğin, kristalimsi altlık malzemesi üzerinde yer alan katalizör, kristale daha yakın mesafede bulunmaktadır. Bu nedenle ısıtma kaynağının yer aldığı büyütme sistemlerinde oluşan sıcaklık farklılıklarında katalizör, kristalden daha sıcak olmaktadır. Eğer büyüyen atom veya moleküllerin konsantrasyonu katalizörün tamamında sabit bir değere yakınsa, katalizörün soğuk kısmındaki bölgesel süper yoğunluk, katalizör-kristal ara yüzeyindeki bölgesel süper yoğunluktan daha yüksek olacaktır. Bu bölgesel değişimler, nanotel büyütme metodunu oluşturmaktadır. Ancak genellikle uygulanamamaktadır. Çünkü birçok sistemin ısıtma kaynağı katalizöre oranla kristalimsi altlık malzemesine daha

yakındır. Kristalimsi altlık malzemesinin katalizörden daha soğuk olmasını sağlayan ısı farkı, difüzyonu temel alan diğer metotların oluşumuna zemin hazırlamaktadır. Isı farkı, sıcak bölgeden soğuk bölgeye materyalin difüzyonunu sağlayarak katalizöre göre bir konsantrasyon farkı oluşturur. Katalizördeki büyüme hızları arttığı için katalizör maksimum konsantrasyona erişir.

Sistemdeki birçok bölgesel değişimler; büyütme sistemine, materyallere ve nanotel büyütmesinde kullanılan özel ekipman parçalarına bağlıdır. Bazı sistemlerde farklı metotlar yoluyla bu bölgesel değişimlerin sonucu olarak nanotellerin nasıl büyüdüğü tanımlanabilse de, bu metotlar genellikle uygulanabilir bir durumda olmamaktadır. Son zamanlarda, nanotel büyütme sistemleri içinden özellikle düşük basınçlı olan büyütme sistemlerinde sıcaklık farkının küçük olması amaçlanmaktadır (Glas and Harmand 2006). Bu nedenle bu bölgesel değişimler, farklı sıcaklıkların ve yöntemlerin olduğu birçok farklı büyütme sisteminde nanotellerin nasıl büyüdüğünü gerçekte açıklayamamaktadır.

2.2.5. Üçlü faz sisteminde çekirdekleşme

VLS büyütme metodunu özetleyen Wagner, genellikle tek yönlü whisker büyümesinin ara yüzeylerdeki farklılıklardan ya da anizotropiden kaynaklandığını ifade etmiştir (Wagner 1970). Bu ifade, üçlü faz sistemindeki farklı ara yüzeylerin daha yakından incelenmesinin gerektiğini gösterir. Kaynak-katalizör, katalizör-kristal, kaynak-kristal ve kaynak-katalizör-kristal, üçlü faz sistemindeki önemli yüzey ve ara yüzeylerdir. Kaynak-katalizör-kristal ara yüzeyi üç fazın kesiştiği sınırdır. Üç fazın kesiştiği sınır TPB (three phase boundary) olarak adlandırılır. Nanotel büyümesi sonucunda yapılan gözlemler, üç fazın kesiştiği sınırın yakınındaki mesafeler hariç bütün katı ara yüzeylerin, düzlemsel ya da yan yüzeylerden oluştuğunu göstermektedir (Ross *et al.* 2005; Johansson *et al.* 2006; Karlsson *et al.* 2007; Zou *et al.* 2007). Genellikle büyüme modları katman katman büyüme, başlangıç noktasından büyüme ve yayılmış bir durumdan toparlanarak büyüme modu olarak kabul edilir. Bu büyüme modlarındaki çekirdekleşme, genellikle yöntemi sınırlandıran bir oranda olmasa da yöntem için kritik bir değere sahiptir. Bu durum, ya çekirdekleşme hızının yüksek olması sonucunda

büyüme hızını sınırlandıran bazı etkenlere rağmen büyümenin gerçekleştiğini ya da çekirdekleşme hızının çok düşük olmasından dolayı ölçülebilir bir büyümenin gerçekleşmediği anlamına gelmektedir (Markov 2003). Üç fazın bir araya geldiği sistem oluştuğunda, nanotel büyümesinin başlangıç fazlarının ayrıntısına girmeden sadece ilk büyümenin oluşum safhasına bakılır. Kaynak-kristal ara yüzeyindeki çekirdekleşme ve büyüme azalsa da üç fazın bir araya geldiği sistemde katalizör-kristal ara yüzeyindeki nanotel büyümesi devam etmektedir.

Aslında rastgele boyuttaki çekirdeğin oluşum hızı olan J , kararlı hal çekirdekleşme hızına benzemektedir. Yani üçlü faz sisteminde değişik ara yüzey ve fazların farklılığını temel alan çekirdekleşme oluşumuna bakılır. Böylece olaya, konsantrasyon ve Gibbs serbest enerjisindeki değişim yönünden yaklaşılmış olur. Çünkü çekirdekleşme oluşumunu bu yaklaşım desteklemektedir. Bu nedenle çekirdek oluşum hızının sistemdeki farklı faktörlere bağlılığını gösteren genel bir ifade Denklem 13'de verilir.

$$J = \omega \Gamma C \exp(-\Delta G / kT) \quad (13)$$

$\omega \rightarrow$ Ara yüzeyde büyümeyi sağlayan moleküllerin bağlanma frekansına karşılık gelen bir faktördür.

$\Gamma \rightarrow$ Zeldovich faktörü

$\Delta G \rightarrow$ Gibbs serbest enerjisindeki çekirdekleşmenin değişimi

$kT \rightarrow$ Isıl enerji

$C \rightarrow$ Kaynak fazdaki büyütülen yapıların konsantrasyonudur (Markov 2003).

Zeldovich faktörü; Gibbs serbest enerjisindeki çekirdekleşmenin değişimine, ısı enerjisi ve çekirdekteki moleküllerin sayısına bağlıdır. Kararlı hal çekirdekleşme hızı ile rastgele boyuttaki çekirdeğin oluşum hızı arasındaki en büyük fark kararlı hal çekirdekleşme hızının kritik çekirdek oluşumunu esas almasıdır. Kritik çekirdek boyutunu belirlemek için sistemdeki materyallerin özellikleri ve çekirdeğin geometrisi belirlenmelidir. Çünkü kritik çekirdek, materyale ve materyalin şekline bağlıdır.

2.2.5.a. Konsantrasyon ve çekirdekleşme

Katalizör terimi, birçok sistemde materyali toplayabilen bir faz olarak bilinir. Büyüyen atom veya moleküllerin birbirlerine göre olan konsantrasyonu ise katalizör içerisinde ve buhar faz olarak gelen kaynak içerisinde farklı olmaktadır. Çünkü katalizördeki denge konsantrasyonu, kaynaktaki denge konsantrasyonundan farklıdır. Bir katı ya da sıvı çözelti içinde büyüyen atom veya moleküllerin konsantrasyon büyüklükleri; süper yoğunluğa, sistemin ısı enerjisine ve denge konsantrasyonu olan C_{eq} 'ya bağlı olarak Denklem 14'deki gibi ifade edilir.

$$C = C_{eq} \exp(\Delta\mu / kT) \quad (14)$$

C_{eq} , iki farklı fazda kimyasal potansiyelin aynı olduğu değerdir. Yani süper yoğunluğun sıfır '0' olduğu durumdur (Markov 2003). Aynı sıcaklık ve süper yoğunluğa sahip iki çözelti de, konsantrasyon ile C_{eq} doğru orantılıdır. Eğer katalizördeki denge konsantrasyonu kaynaktaki denge konsantrasyonundan fazla ise katalizör, kaynaktan daha yüksek konsantrasyona sahip olacaktır.

Kristal büyütme yöntemlerinde çekirdek oluşma hızı konsantrasyona bağlıdır. Böylece Denklem 13'de görüldüğü üzere bütün diğer faktörler sabit olduğunda konsantrasyondaki artış, çekirdekleşme hızını arttıracaktır. Kavramsal olarak, kararlı hal çekirdekleşme hızının konsantrasyona bağlılığı, kristal yapı taşlarının yoğunluğuna göre değişmektedir. Eğer bütün parametreler eşitse yapı taşlarının daha yoğun olduğu durumda çekirdek şekilleri de birbirine daha fazla benzeyecektir. Bununla birlikte büyüme hızı çekirdek oluşum hızına daha fazla bağlı olacaktır. Atomik olarak düz bir yüzey üzerinde büyüme olayının gerçekleşmesi için çekirdeğin durumu önemlidir. Çünkü çekirdekleşme esnasında başlangıç büyümesinin oluşabilmesi için çekirdek yeterli süre kararlı kalmalıdır. Bu sebepten dolayı kararlı hal çekirdekleşme hızı, kritik çekirdek büyüklüğüne bağlıdır. Süper yoğunlukları aynı ancak denge konsantrasyonları C_{eq} farklı olan iki çözelti karşılaştırıldığında kritik çekirdek boyutunun denge

konsantrasyonuna C_{eq} bağlı olduğu görülmektedir. Denge konsantrasyonu yüksek olan bir çözeltinin daha fazla materyale yerleşme yeri sağlayacak olmasından rastgele boyuttaki bir çekirdeğin çözünmesinin de olasılığı artacaktır. Diğer bir deyişle çözeltideki konsantrasyon ve moleküllerin yoğunlukları daha yüksek olacağından daha fazla çekirdek şekillenimi oluşacaktır. Çekirdeğin çözündüğü denge hızı, çekirdeğin oluşum hızına eşit olacağından net bir büyüme gerçekleşmeyecektir. Belirgin bir çekirdekleşme ve büyüme için gerekli olan kritik süper yoğunluk, hem çekirdekleşme hızına hem de çekirdeğin çözünme hızına bağlı olacaktır. Yani "daha yüksek konsantrasyon, daha yüksek büyüme hızıdır" ifadesi sadece kritik çekirdek boyutunun sabit kaldığı durumlar için geçerlidir.

Üçlü faz sisteminde konsantrasyonları karşılaştırmak kolay değildir. Denklem 14'de verildiği gibi katalizör, bir çözelti veya alaşım olabilir. Fakat kaynak, genellikle bir buhar veya moleküler demettir. Buhar faza karşılık gelen katalizörün denge konsantrasyonu C_{eq} ile konsantrasyonu C kıyaslamak için de katalizör konsantrasyonunun kısmi basıncını karşılaştırmak gereklidir. Denklem 14 yardımıyla bir buhar fazın kısmi basıncı Denklem 15'deki gibi ifade edilir.

$$P = P_{eq} \exp(\Delta\mu / kT) \quad (15)$$

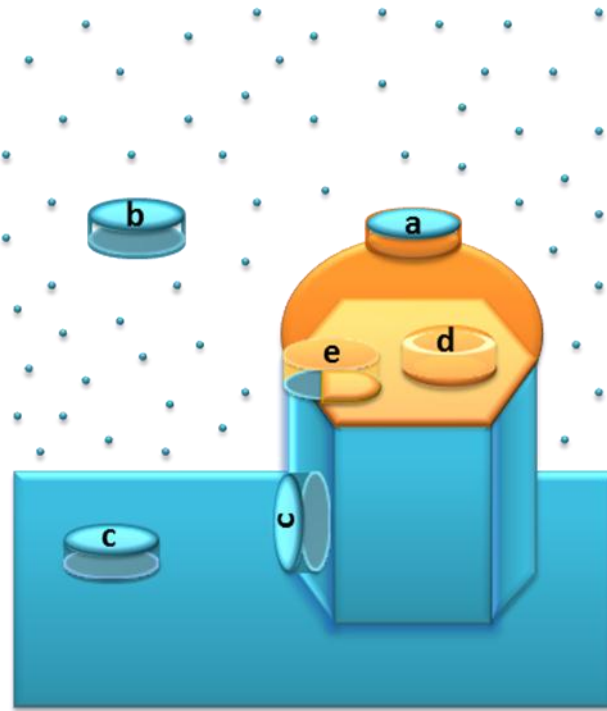
Buhar fazda büyüyen yapıların kısmi basıncı P iken P_{eq} da denge buhar basıncıdır. Denklem 13'deki frekans faktörü ω 'nın, çözelti ve buharda farklı olduğuna dikkat edilmelidir. Konsantrasyondaki farklılıklar çekirdekleşme hızlarını etkilemektedir. Böylece farklı ara yüzeylerdeki büyüme hızları, genellikle nanotel büyütme metotlarında önemli olmaktadır.

2.2.5.b. Üçlü faz sisteminde Gibbs serbest enerjisi

Denklem 13'deki en önemli faktör, üstel terim olan $\Delta G / kT$ 'dir. Üçlü faz sisteminde homojen bir sıcaklık dağılımı olduğu varsayılırsa, farklı ara yüzeylerde çekirdekleşme olasılığının tek ve en büyük sebebi ΔG 'deki farklılıklar olacaktır. ΔG değeri büyük

olduğunda, çekirdekleşme ve büyüme için gerekli olan kritik süper yoğunluk da daha büyük olacaktır . Bu yüzden Gibbs serbest enerjisindeki değişim, nanotel büyütmesine farklı bakış açıları kazandırmaktadır. ΔG 'deki farklılıklar; istifleme kusurlarının oluşumu, *Zincblende-Wurtzite* kristal yapı farklılıkları ve nanotellerde yer alan politopizm ile ilişkilidir (Bakkers and Verheijen 2003; Johansson *et al.* 2006; Davidson *et al.* 2007; Glas *et al.* 2007).

Üçlü faz sisteminde, farklı yüzey ve ara yüzeylerdeki Gibbs serbest enerjisindeki değişimler karşılaştırılırsa; Şekil 2.6'da görüldüğü gibi kaynak-katalizör ara yüzeyindeki çekirdekleşme, klasik heterojen çekirdekleşmeye bir örnek olarak gösterilebilir. Şekil 2.6 (a)'da kaynak-kristal ara yüzeyinde oluşan heterojen katalizör yüzeyi üzerindeki çekirdekleşme, (b)'de homojen veya kendiliğinden meydana gelen çekirdekleşme, (c)'de kaynak-kristal ara yüzeyinde homojen kristaldeki çekirdekleşme, (d)'de katalizör-kristal ara yüzeyinde homojen kristaldeki çekirdekleşme ve (e)'de üç fazın kesiştiği sınırda homojen kristaldeki çekirdekleşme durumları gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Çekirdekleşme durumlarının gösterimi.

Katalizör yüzeyi üzerindeki kaynak vasıtasıyla kristalimsi çekirdeğin oluşabilmesi için Gibbs serbest enerjisinin değişimi ΔG_{sc} , çekirdeğin oluşumuna neden olan sistem enerjisinin değişimine göre ifade edilmelidir.

$$\Delta G_{sc} = -n\Delta\mu_{sk} + Ph\sigma_{sk} + A(\sigma_{ck} + \sigma_{sk} - \sigma_{sc}) \quad (16)$$

İlk terim n tane atomun kimyasal potansiyelinde 'açığa çıkan' enerjiyi ya da katalizör faz ile kaynak faz arasındaki yapı taşlarının değişimini belirtir. İki sebepten dolayı kaynak-kristal ara yüzeyinin süper yoğunluğu, katalizör-kristal ara yüzeyinin süper yoğunluğu yerine kullanılabilir. Bu sebeplerden ilki katalizör üzerine kaynaktan gelen materyaller ile oluşan çekirdeklemelerin dikkate alınmasıdır. İkincisi ise Denklem 7'de görüldüğü gibi kaynak-kristal ara yüzeyinin süper yoğunluğunun, katalizör-kristal ara yüzeyinin süper yoğunluğundan daha yüksek olmasıdır. Eğer katalizördeki süper yoğunluk kaynaktaki süper yoğunluğa en azından bölgesel olarak eşitse çekirdeklenme, ya katalizörden aktarılan materyaller aracılığıyla ya da kaynak-katalizör ara yüzeyine kaynaktan gelen materyaller aracılığıyla oluşmaktadır. Bu eşitlik sağlanmadan önce katalizör, kaynaktan gelen materyallere yerleşme yeri için zemin oluşturmalıdır. Katalizör daha fazla materyale yerleşme yeri sağladığında çekirdeklenme oluşur. Ancak çekirdeklenme oluşumu termodinamik yönden çok uzun süre devam edemez.

Denklem 16'daki diğer iki terim ise ara yüzeylerdeki oluşumları veya çekirdeğin gelişimindeki farklılıkları göstermektedir. Denklemdaki ikinci terimde bulunan h küçük boydaki çekirdeğin pervazıdır ve P de çekirdeğin çevre uzunluğudur. Aslında bu pervaz, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi kaynak-kristal ara yüzeyidir. Bu kaynak-kristal ara yüzeyi de σ_{sk} özel yüzey enerjisine sahiptir. Üçüncü terim de hepsinin alanı A kadar olan üç ara yüzeyi ifade etmektedir. Bu alan iki boyutlu çekirdeğin en üst ve en alt yüzeylerinin alanıdır. Çekirdek büyüdükçe katalizör-kristal ara yüzeyi, kaynak-katalizör ara yüzeyi ile yer değiştirerek çekirdeğin altında şekillenir. Bu yüzden Denklem 16'da ifade edildiği gibi kaynak-katalizör yüzey enerjisi $A\sigma_{sc}$ işlemsel olarak çıkarılmıştır.

Çünkü katalizör-kristal yüzey enerjisi $A\sigma_{ck}$ yeni oluşan katalizör-kristal ara yüzeyindeki enerjiye eklenmiştir. Gibbs serbest enerjisine eklenen bu enerji ile Şekil 2.6 (a)'daki çekirdek oluşumunda görüldüğü üzere en son ara yüzey yapısı, çekirdeğin en üst kısmındaki kaynak-kristal $A\sigma_{sk}$ ara yüzeyinde oluşan yeni yapıdır. Üçlü faz sisteminde farklı ara yüzeylerdeki çekirdekleşmelerin Gibbs serbest enerjilerini karşılaştırmak için Dupre' bağıntısı kullanılır (Markov 2003).

$$\sigma_i = \sigma_o + \sigma_n - \beta \quad (17)$$

Bu bağıntıda;

σ_i → özel ara yüzeyin enerjisi

σ_o → orijinal ara yüzeyin enerjisi

σ_n → yeni oluşan özel ara yüzeyin enerjisi

β → orijinal yüzey ile kristal arasındaki etkileşim ve bağlanmadan sorumlu olan özel yapışma enerjisidir.

Denklem 16'ya göre ise;

Özel ara yüzey → katalizör-kristal ara yüzeyidir

Orijinal yüzey → kaynak-katalizör yüzeyidir

Yeni yüzey → kaynak-kristal yüzeyidir

Böylece Denklem 16 aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta G_{sc} = -n\Delta\mu_{sk} + Ph\sigma_{sk} + A(2\sigma_{sk} - \beta) \quad (18)$$

İki boyutta çekirdekleşme için Gibbs serbest enerjisi; orijinal yüzey ile kristal arasında etkileşiminin olmadığı ($\beta = 0$) veya katalizör ile kristal arasında bağlanma olmadığında en büyük değeri alacaktır. Bu sonuç homojen çekirdekleşme veya kaynaktan kendi kendine çekirdekleşmeye benzetilir. Çünkü bu durum, Şekil 2.6 (b)'deki çekirdek

oluşumunda görüldüğü üzere kaynak-kristal ara yüzeylerindeki oluşumlara benzemektedir.

$$\Delta G_{sk} = -n\Delta\mu_{sk} + Ph\sigma_{sk} + 2A\sigma_{sk} \quad (19)$$

İki boyutlu geometride, kaynaktan kendi kendine çekirdekleşmenin oluşması için çekirdeğin yapısı genellikle en düşük enerjili durumda değildir. Ancak bu geometri farklı ara yüzeylerdeki çekirdekleşmelerin karşılaştırılmasına kolaylık sağladığı için kullanılır.

$\beta \gg 0$ olduğunda, Gibbs serbest enerjisindeki değişim en düşük değere sahip olacaktır. Bu ise homojen kristal üzerinde kaynaktan çekirdeğin oluşması durumudur. Bu şartlar altında kristal ve çekirdek arasındaki ara yüzey enerjisi ideal olarak 'sıfır' olacaktır. Çünkü orijinal yüzey ile kristal arasındaki bağlanma bulk malzemedeki bağlanmaya benzeyecektir. Çekirdeğin üzerindeki homojen kristal yüzeyinde oluşan çekirdekleşme ya bulk malzeme ile aynı olacaktır ya da çekirdeğin altı ile yer değiştirebilen yüzeye benzer olacaktır. Bundan dolayı spesifik yüzey enerjileri arasında bir fark yoktur. Denklem 19, Denklem 17'de yerine yazılacak olursa $\beta = 2\sigma_o$ olacaktır. Yani maksimum özel yapışma enerjisi, orijinal yüzeyin özel yüzey serbest enerjisinin iki katıdır. Şekil 2.6 (c)'de gösterilen çekirdek oluşumunda, homojen kristal yüzey üzerine kaynaktan gelen materyaller vasıtasıyla oluşan çekirdekleşme için Denklem 18'deki üçüncü terim 'sıfır' olur. Böylece çekirdekleşmenin Gibbs serbest enerjisindeki değişim ΔG_{sk} , Denklem 20'deki gibi ifade edilir.

$$\Delta G_{sk} = -n\Delta\mu_{sk} + Ph\sigma_{sk} \quad (20)$$

Gibbs serbest enerjisindeki bu değişim kaynak-kristal ara yüzeylerine bağlıdır ve sadece pervazlar oluştukça yeni ara yüzeyler meydana gelir. Yani pervazların enerjilerindeki değişim, Gibbs serbest enerjisindeki değişime neden olur. Farklı kristal yönelimleriyle oluşan çekirdek, farklı ΔG 'ye sahip olur. Çünkü oluşan çekirdekler farklı pervaz enerjilerine sahiptir. Bu durum, katalizöre göre olan farklılıkların da çekirdekleşme üzerinde küçük de olsa bir etkisinin olduğunu gösterir. Ancak bu etki, katalizör

kullanmaksızın yapılan büyütmelelerde büyüme doğrultuları için büyük öneme sahip olacaktır. Şekil 2.6 (c)'deki çekirdeklerin oluşumlarına dikkat edilirse kaynak-kristal ara yüzeyinde iki 'farklı' çekirdek oluşum yeri vardır. İkidenden daha fazla veya daha az çekirdeğin olup olmaması altlık malzemelerine ve nanotelin morfolojisine bağlıdır.

Homojen kristal üzerindeki katalizörden kaynaklanan iki boyutlu çekirdekleşme, kaynak-kristal ara yüzeyindeki Gibbs serbest enerjisinin değişimine ΔG_{ck} göre olacaktır. Şekil 2.6 (d)'deki çekirdek oluşumunda görüldüğü üzere tek fark, süper yoğunluk ve pervazların serbest yüzey enerjilerinin, kaynak-kristal yerine katalizör-kristale bağlı olmasıdır. Yani Denklem 20 yerine Denklem 21'in kullanılmasıdır.

$$\Delta G_{ck} = -n\Delta\mu_{ck} + Ph\sigma_{ck} \quad (21)$$

En son ara yüzeyde veya üç fazın kesiştiği sınırdaki çekirdekleşme için Gibbs serbest enerjisindeki değişim ΔG_{TPB} , homojen kristal yüzeyin üzerindeki çekirdekleşmeye benzer olacaktır. Fakat Şekil 2.6 (e)'deki çekirdek oluşumunda da gösterildiği gibi pervaz enerjisi iki bölüme ayrılmıştır. Çekirdeğin ilk bölümü, çevresel uzunluğu P_{sk} olan kaynak-kristal ara yüzeyi, diğer bölümü ise çevresel uzunluğu P_{ck} olan katalizör-kristal ara yüzeydir. Üçlü faz sistemindeki bütün üçlü süper yoğunluklar, üç fazın kesiştiği sınırın bulunduğu yerlerde uygulanabilmelidir. Ancak kaynak-katalizör ara yüzeyindeki büyük süper yoğunluklar $\Delta\mu_{sk}$, üç fazın kesiştiği sınır için daha önemlidir.

$$\Delta G_{TPB} = -n\Delta\mu_{sk} + P_{ck}h\sigma_{ck} + P_{sk}h\sigma_{sk} \quad (22)$$

2.2.5.c. Gibbs serbest enerjisi ve çekirdekleşme

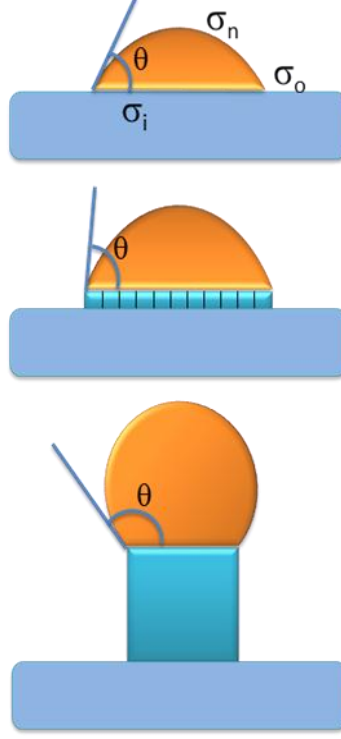
Farklı Gibbs serbest enerjilerindeki çekirdekleşme durumlarını ifade eden Denklem 18, 19, 20, 21 ve 22 dikkate alındığında, hangi ara yüzeylerin çekirdekleşme için daha uygun yerler olduğu kolaylıkla görülebilir. Heterojen katı yüzeyler üzerindeki çekirdekleşmenin kendiliğinden meydana gelen çekirdekleşme ile karşılaştırılması bu

duruma verilebilecek bir örnektir. Orijinal yüzey ile kristal arasındaki etkileşim ve bağlanmadan sorumlu olan özel yapışma enerjisi $\beta > 0$ olduğunda bu durumdaki çekirdekleşmenin Gibbs serbest enerjisi, kendiliğinden meydana gelen çekirdekleşmenin Gibbs serbest enerjisine göre düşüktür. Bu nedenle altlık üzerinde çekirdekleşmeler için uygun yerler oluşacaktır. Yani kendiliğinden meydana gelen çekirdekleşme için gerekli olan süper yoğunluk, heterojen çekirdekleşme için gerekli olan süper yoğunluktan fazla olacaktır. Benzer şekilde β en büyük değerde olduğunda çekirdekleşmenin Gibbs serbest enerjisine bakılırsa bir homojen kristal üzerinde, çekirdek ve kristal arasındaki ideal etkileşimlerin en düşük değerde olduğu görülür. Denklem 18'de ifade edildiği gibi β değeri arttıkça Gibbs serbest enerjisinin değeri azalmaktadır. Ancak homojen bir kristal üzerinde çekirdekleşme için gerekli olan süper yoğunluk, heterojen bir kristal üzerindeki çekirdekleşme için gerekli olan süper yoğunluktan daha düşük olsa bile homojen bir kristal üzerindeki çekirdekleşme daha uygun ve elverişlidir.

Homojen kristal üzerindeki kaynak-kristal ve katalizör-kristal ara yüzeylerinde çekirdekleşmenin Gibbs serbest enerjisindeki değişiminin karşılaştırılması daha karmaşık bir durumdur. Çünkü bu ara yüzeylerde süper yoğunluk farklı olmaktadır. Denklem 7'de belirtildiği üzere nanotel büyümesi esnasında, katalizör-kristal ara yüzeyindeki süper yoğunluk, kaynak-kristal ara yüzeyindeki süper yoğunluktan küçük ya da eşit olacaktır. Eğer sadece süper yoğunluk durumu göz önünde bulundurulursa katalizörün altındaki çekirdekleşme olasılığı azalır. Diğer yandan, Gibbs serbest enerjisindeki değişim sadece süper yoğunluk durumuna dayanmamaktadır. Çekirdeğin pervazlarında yer alan serbest yüzey enerjileri, katalizör ile kristalin etkileşimine bağlı olmaktadır. Dupre' bağıntısındaki özel yapışma enerjisi β , kolayca ölçülebilen bir fiziksel parametre değildir. Bundan dolayı Dupre' bağıntısındaki benzerlikten yola çıkarak Young bağıntısı kullanılabilir (Markov 2003).

$$\sigma_o = \sigma_i - \sigma_n \cos(\theta) \quad (23)$$

Denklem 23'de belirtilen θ , ölçülebilir bir parametredir. Şekil 2.7'de gösterildiği gibi kristalimsi katı altlık ile sıvı katalizör damlası arasındaki temas açısı (θ) olarak bilinir. Ayrıca özel yapışma enerjisi β ile doğrudan bağlantılıdır.



Şekil 2.7. Üçlü faz sisteminde temas açısının (θ) gösterimi.

Ara yüzey enerjileri ölçülebilir bir parametre olmadığından temas açısına göre bir üçlü faz sistemi incelenecek olursa σ_o 'a karşılık gelen yüzey; kaynak-kristal ara yüzeyi, σ_n kaynak-katalizör ara yüzeyi ve σ_i katalizör-kristal ara yüzeyi olarak ele alınabilir. Kristalimsi bir yapıya sahip olan katı altlık üzerindeki sıvı katalizör damlacıklarının temas açısının ölçülmesi ile farklı yüzeylerin serbest enerjileri arasında bir ilişki kurulabilir. Buradaki temas açısı, düzlemsel kristalimsi bir yapıya sahip olan yüzey üzerindeki katalizör için ölçülebilir bir nicel değerdir. Ancak bu temas açısının katalizör ile nanotel arasındaki açı θ ile aynı olmadığına dikkat edilmelidir. Çünkü Şekil 2.7'de gösterildiği gibi temas açısında kristalimsi bir yapıya sahip olan katı altlık ile sıvı katalizör damlacık göz önünde bulundurulurken diğer açı için nanotel ve sıvı katalizör damlacık ele alınmaktadır.

Katalizör ile kristal arasında güçlü bir etkileşim olduğunda temas açısı küçük olmaktadır.

$$\theta < 90 \quad (24)$$

Kaynak-kristal özel yüzey enerjisi, katalizör-kristal özel yüzey enerjisinden daha büyük olacaktır.

$$\sigma_{sk} > \sigma_{ck} \quad (25)$$

Ancak katalizör ile kristal arasındaki zayıf etkileşimler için temas açısı büyüktür.

$$\theta > 90 \quad (26)$$

Kaynak-kristal özel yüzey enerjisi, katalizör-kristal özel yüzey enerjisinden daha küçük olmaktadır.

$$\sigma_{sk} < \sigma_{ck} \quad (27)$$

Denklem 20 ve 21'deki katalizör-kristal ara yüzeyinde çekirdekleşme oluşumunu ifade eden ikinci terimler kıyaslandığında, bir üçlü faz sisteminde katalizör damlacığının küçük temas açısına sahip olduğu görülür. Bu durumun aksine katalizör damlacığının temas açısı büyük olursa kaynak-kristal ara yüzeyinde çekirdekleşme meydana gelir. Katalizör ile kristal arasındaki zayıf etkileşimlere karşılık gelen büyük temas açılı sistemde, pervaz enerjisi ve süper yoğunluk terimlerinin her ikisi de kaynak-kristal ara yüzeyindeki çekirdekleşme oluşumunu destekler. Bu durum dikkate alınırsa üçlü faz sistemlerinde katalizör-kristal ara yüzeyinde çekirdekleşme meydana gelemez. Diğer taraftan, katalizör ile kristal arasındaki güçlü etkileşimlere karşılık gelen küçük temas açılı sistemde ise bu terimler katalizör-kristal ara yüzeyindeki çekirdekleşme oluşumunu destekler. Böylece çekirdekleşme durumu, diğer kristalimsi yüzeylere göre katalizör-kristal ara yüzeyinde daha elverişlidir. Düzlemsel nanotel büyötmek için bir araya getirilen belirli materyallerin uyumlu olması önemlidir. Çünkü bu uyum, meydana gelen nanotel büyümelerinin azlık ya da çokluğunu belirlemektedir (Nebol'sin and Shchetinin 2003).

2.2.5.d. Üç fazın kesiştiği sınır

Üç fazın kesiştiği sınırda, bir çekirdeğin meydana gelmesi için Gibbs serbest enerjisindeki değişim çok düşük olabilir. Çünkü bu durumda süper yoğunluk yüksek olacağından pervaz enerji terimleri de değişkenlik gösterebilir. Böylece Gibbs serbest enerjisindeki değişim mümkün olduğu kadar azaltılabilir. Üç fazın kesiştiği sınırda süper yoğunluk en yüksek düzeydedir. Çünkü bu sınır kaynak materyallerin buharı ile temas halindedir. Kaynak-katalizör yüzeyinde olduğu gibi süper yoğunluk, sistem içerisinde en yüksek değere ulaşıncaya kadar çekirdekleşme meydana gelemeyecektir. Aksi halde çekirdekleşme yerine katalizörün içerisinde birleşim meydana gelecektir. Pervaz enerji terimlerindeki değişkenlik, çekirdeğin şeklinden ve yerleşiminden anlaşılmaktadır. Çekirdekleşmenin meydana geldiği üç fazın kesiştiği sınırda, bu parametreler tek tipteki bir ara yüzey için sabit olmayacaktır. Diğer bir deyişle, farklı yüzeylerin etkisi belirli bir yüzeydeki çekirdeğin ara yüzeyinin boyutuna bağlı olacaktır. Çekirdeğin şekli ve konumu belirlenebildiği için ΔG azaltılabilir. Böylece üç fazın kesiştiği sınırda Denklem 22'deki süper yoğunluk terimi ve pervaz enerji terimlerinin her ikisi de en düşük değere sahip olabilmektedir. Sonuç olarak, üçlü faz sisteminde en uygun çekirdekleşme durumu sağlandığı için ΔG azaltılmış olur.

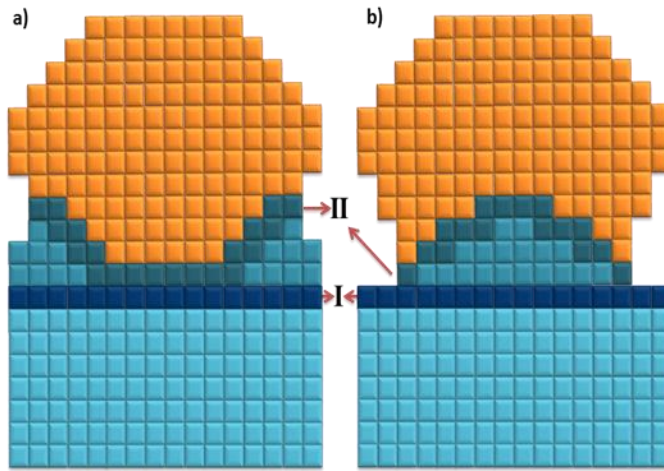
Son zamanlarda, sistemdeki üç fazın kesiştiği sınırda meydana gelen çekirdekleşme büyüklüğünün, diğer yüzey ve ara yüzeylerdeki çekirdekleşme büyüklüklerinden daha yüksek olabileceği sonucuna ulaşılmıştır (Sear 2007). Aslında buraya kadar izah edilen teorik durumlar, homojen ve heterojen yüzeyler üzerinde su ile buharından meydana gelen su kristallerinin çekirdekleşme ve büyümesine dayanmaktadır. Esas sonuç, üç fazın kesiştiği sınırın en uygun çekirdekleşme durumunu sağlamasıdır. Bu sonuç bir genellemedir. Ancak su kristallerinin çekirdekleşme ve büyümesine dayanan bu sistem, bir katalizör çözeltisi ya da farklı kaynak materyalleri ile alaşımlı hale getirilen gerçek bir üçlü faz sistemi kadar karmaşık değildir. Üçüncü faz (kristalimsi katı altlık) her zaman inert bir faz olmuştur. Yani kaynak materyalleri içerisine toplamamış ya da süper yoğun bir hal almamıştır. Bu nedenle, bir nanotel sistemi için üç fazın kesiştiği sınırda çekirdekleşme süreçlerinin ayrıntılı bir incelemesi verilerek detayları tanımlanmıştır.

Ayrıca bahsetmeye değer bir durum da; sıcaklık, konsantrasyon gibi sistemde var olan bölgesel değişimlerin, büyük bir olasılıkla üç fazın kesiştiği sınır boyunca süresizliğe sahip olacaktır. Yani bu ara yüzey, bölgesel değişimlere karşılık en büyük değeri gösterecektir. Bu da, üç fazın kesiştiği sınırdaki en uygun çekirdekleşme durumunun sistemin özel mekanizmalarında oluştuğu anlamına gelir.

Son olarak üçlü faz içeren nanotel büyütme sistemlerinde üç fazın kesiştiği sınır civarındaki alan, bütün katı yüzeyler ve ara yüzeyler için büyütme sistemindeki kurala tek istisnadır. Üç fazın kesiştiği sınırın kusursuz bir biçimde düz bir ara yüzey olduğunun doğrudan bir kanıtı yoktur. Ayrıca bu ara yüzeyin mutlaka pürüzlü olduğuna dair de bir delil yoktur. Üç fazın kesiştiği sınırın civarı, atomik olarak pürüzlü ise bu durumda burada çekirdekleşme oluşmayabilir. Fakat üç fazın kesiştiği sınıra yeni kaynak materyallerin eklenmesi ile (katalizörün varlığında) devamlı olarak pürüzlü halde olan basamak ve bükülmeler sonucunda çekirdekleşme oluşabilir. Bu durumda, üç fazın kesiştiği sınırdaki birleşim, çekirdekleşmeye sebep olan Gibbs serbest enerjisindeki küçük bir değişimden kaynaklanmayabilir. Çünkü pürüzlü bir yüzey üzerinde büyütme için gerekli olan süper yoğunluk, düzgün bir yüzey üzerindeki çekirdekleşmeye göre olan süper yoğunluktan daha küçüktür (Markov 2003).

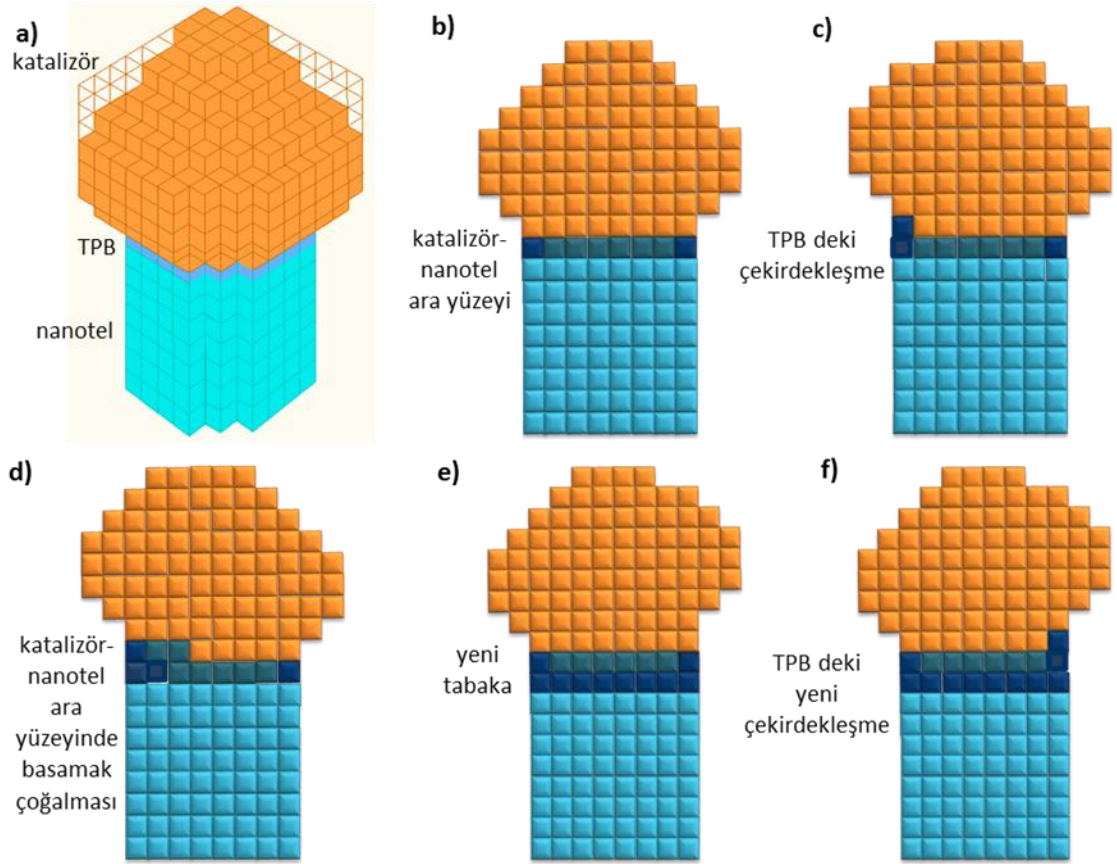
VLS benzeri nanotel büyütme metotları, kaynak-kristal ara yüzeylerinde çekirdekleşme oluşumlarını amaçlamaktadır. Ancak kaynak-kristal ara yüzeylerinde önemli oranda kristal büyümesi meydana gelmemektedir. Çünkü bu ara yüzeylerin düz olduğu ve süper yoğunluğun bu yüzeyler üzerindeki çekirdekleşme ve büyüme için gerekli kritik bir değerin üzerinde olmadığı varsayılmaktadır. Katalizör-kristal veya üç fazın kesiştiği sınırın ara yüzeyleri, birleşim yerleri ya da çekirdekleşmenin gerçekleşebileceği yerler olarak ele alınabilir. Dolayısıyla çekirdekleşme ve büyüme daha düşük süper yoğunluklarda bile meydana gelebilmektedir. Böylece, farklı ara yüzeylerdeki çekirdekleşme süreçleri için üçlü faz sistemindeki tek yönlü büyüme, anizotropinin bir sonucudur. Bu nedenle üçlü faz sistemi ile tek yönlü büyütmeyi açıklayan metotlara isim olarak buhar-sıvı-katı, buhar-katı-katı ya da benzeri adlandırmalar yerine ara yüzey çekirdekleşmesi terimi kullanılabilir.

Şekil 2.8'de gösterildiği gibi çekirdeklenme, ister katalizör-kristal ara yüzeyinde isterse üç fazın kesiştiği sınırdaki meydana gelsin basamaklar, çekirdeğin pervazlarında bulunacaktır. Tamamen dolu kristal tabakası (I), katalizör-kristal ara yüzeyi (II) ile gösterilmektedir. Bu durum ise artık ara yüzeylerin atomik olarak düz bir yüzey olmadığını gösterir.



Şekil 2.8. (a) Üç fazın kesiştiği sınırdaki çekirdeklenmenin gösterimi, (b) Katalizör-kristal ara yüzeyindeki çekirdeklenmenin gösterimidir.

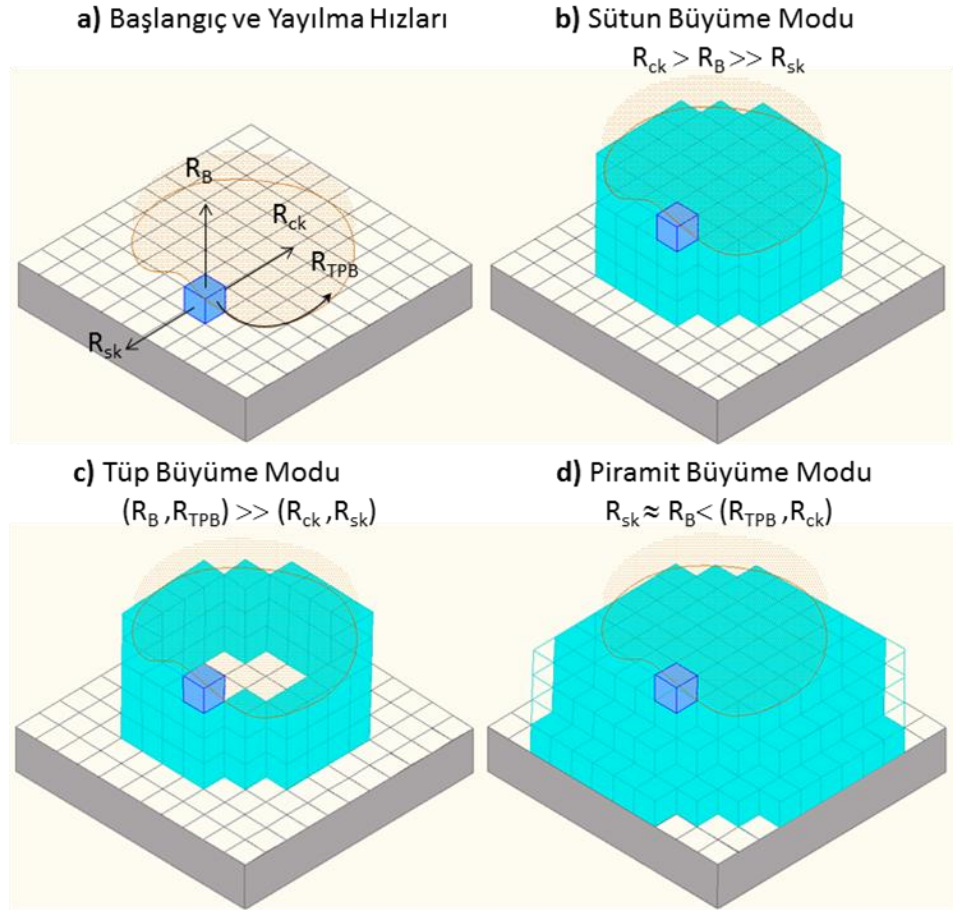
Bir sistemdeki basamakları oluşturan büyüme modları; başlangıç, yayılma ya da tabaka-tabaka büyümedir. Bu basamaklar diğer yüzey ve ara yüzeyler boyunca basamak basamak çoğalarak artmaktadır. Böylece üç fazın kesiştiği sınır ya da katalizör-kristal ara yüzeyi, nanotel büyütme için bir başlangıç yeridir. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi çekirdeğin yayılması ile nanotel meydana gelmektedir. Şekil 2.9 (a)'da katalizör-kristal ara yüzeyindeki TPB'nin üç boyutlu gösterimi, (b)'de (a)'daki nanotelin iki boyutlu gösterimi, (c)'de TPB'deki büyüme doğrultusunun yer değiştirmesi ile TPB'de çekirdeklenme oluşumu, (d)'de katalizör-kristal ara yüzeyindeki basamakların çoğalması, (e)'de yeni tabakanın tamamen oluşumu, (f)'de farklı yerlerdeki çekirdeklenmeler verilmektedir.



Şekil 2.9. Ara yüzey çekirdeklenmesi ile oluşan nanotelin büyüme modlarının gösterimi.

Oluşan nanotellerin çeşidi ve morfolojisi, sistemdeki basamakların çoğalma hızlarına ve çekirdeklenme hızlarına büyük ölçüde bağlı olmaktadır. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi çekirdeklenme ile başlayan çok sayıda farklı büyüme modları vardır. Bu büyüme modlarında başlangıç yerleri ya da çekirdeklenmeler farklılık sergiler. Ayrıca bu modlar, farklı ara yüzeyler üzerindeki yayılma hızlarına da bağlı olmaktadır. Şekil 2.10 (a)'da nanotel büyümesinde önemli olan, başlangıç (çekirdeklenme) ve yayılma (basamak çoğalması) hızlarının gösterimi, (b), (c) ve (d)'de ise büyüme hızlarının büyüklükleri ile ilişkili olan tahmini büyüme modlarının gösterimi yer almaktadır. Burada belirtilen büyüme hızları R_B , R_{TPB} , R_{CK} ve R_{SK} 'dir. R_B ; büyüme doğrultusunda büyümeye neden olan TPB'de ya da kristal-katalizör ara yüzeyindeki başlangıç (çekirdeklenme) hızı, R_{TPB} ; TPB ara yüzey çemberi etrafındaki basamak çoğalması hızı, R_{CK} ; katalizör ile nanotel ara yüzeyindeki basamak çoğalması hızı ve R_{SK} ; katalizör ile nanotelden devam

eden basamak çoğalmasi hızıdır. TPB düzlemi içindeki R_{SK} ve R_{CK} 'nin doğrultusu önemli değildir, ancak bu hızlar ile bağlantılı olan yüzey veya ara yüzeyler önemlidir.



Şekil 2.10. Farklı büyüme modlarındaki büyüme hızlarının gösterimi.

2.2.5.e. Büyüme doğrultuları

Nanoteller, kristal büyüme doğrultuları ve yüzey morfolojilerine bağlı olarak zehirli gazları algılama, alan emisyonu ve elektron taşınımı gibi fiziksel veya kimyasal özelliklerinde farklılıklar gösterirler. Bu nedenle nanotellerin büyüme doğrultularını belirlemek önemlidir.

Çekirdekleşme ve büyüme ilk olarak katalizör ile kristal arasındaki düzlemsel ara yüzeyde meydana geldiğinde nanotel büyümesi öncelikle bu ara yüzeye dik olan yüzeyden başlamaktadır. Bu durum, ara yüzeyin oluşumunda etkili olan kristalimsi yüzeyin, nanotel büyüme doğrultusu için uygun bir yüzey olduğunu tanımlar. Bu ara yüzey, kristalin ara yüzey enerjisinin minimum olduğu bölgelerde belirli bir yönelime sahip olacaktır. Dupre' (Denklem 17) ve Young (Denklem 23) bağıntıları arasındaki ilişkiye bakıldığında, bu ara yüzey enerjisinin katalizör ile kristalin yüzey enerjisine bağlı olduğu kadar iki materyal arasındaki etkileşime de bağlı olduğu görülmektedir. Bir üçlü faz sisteminde nanotel büyütme süresince katalizör-kristal ara yüzeyi, genellikle hareketlidir. Bu durum katı katalizör için dahi geçerlidir. Ayrıca kristale göre katalizörün yönelimi de değişebilmektedir. Bu hareketlilik, ara yüzey enerjisinin minimum olması ile gerçekleşir. Yani büyüme yönü, büyütülen kristalin en düşük enerjili kristal yüzeyine karşılık gelmektedir. Bu ise nanotel büyütme için en yaygın bir durumdur. Katalizör-kristal ara yüzeyi, sıkı istiflenmiş düşük enerjili kristal düzlemler üzerinde meydana gelir. Örneğin Diamond ve Zinblend kristal yapıları, en çok $\{111\}$ düzlemlerinde bulunurlar ve büyüme yönleri, $\langle 111 \rangle$ doğrultularıdır. Wurtzite kristalleri için de benzer $\langle 0001 \rangle$ doğrultuları en yaygın olanıdır (Hiruma *et al.* 1993; Law *et al.* 2004; Seifert *et al.* 2004; Fan *et al.* 2006; Mattila *et al.* 2007).

Nanotellerin en düşük enerjili düz kristal yüzeyinde dik olarak büyümediği bazı istisnai durumlar vardır. Bu durumlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- i) Katalizör hareketliliğindeki eksiklikten dolayı nanotel, kendi orijinal ara yüzeyi doğrultusunda büyümektedir (Krishnamachari *et al.* 2004; Mikkelsen *et al.* 2005; Wacaser *et al.* 2006).
- ii) Katalizör-kristal ara yüzeyinde çok yönlü kristalimsi düz yüzeyler bulunmasına rağmen ara yüzey düz değildir (Wagner 1970; Wu *et al.* 2004).

iii) Nanotellerin yan yüzeyleri, katalizör veya nanotel ara yüzeyine her zaman dik değildir. Böylece katalizör veya nanotel ara yüzeyindeki nanotel büyümeleri, hem büyüme doğrultusunda hem de yanal büyüme doğrultusunda gerçekleşmektedir (Ross *et al.* 2005).

iv) Buhar-sıvı-katı materyaller veya küçük boyutlu ara yüzeyler arasındaki etkileşimlerden dolayı ara yüzey serbest enerjilerinin ne durumda olacağı belli değildir (Hanrath and Korgel 2003; Wu *et al.* 2003).

2.3. Yarıiletken Oksit Nanotellerin Büyütülmesi

Yarıiletken oksit nanotellerin sentezlenmesini ele alan birçok farklı teknik 'yukarıdan-aşağıya' ve 'aşağıdan-yukarıya' olarak adlandırılan iki farklı yöntemi temel almaktadır. Bu yöntemler, nanoölçekteki özellikler için uygundur. Gelecekteki fiziksel ve ekonomik kısıtlamalar göz önünde bulundurularak yukarıdan-aşağıya olan yöntem ile aşağıdan-yukarıya olan yöntem karşılaştırıldığında, yukarıdan-aşağıya olan yöntemin teknolojisinin sınırlı kalacağı görülür (Xia *et al.* 2003). Nanotel büyütme teknikleri genellikle aşağıdan-yukarıya yöntemine dayanmaktadır. Aşağıdan-yukarıya yöntemi genel olarak kendiliğinden büyümeyi ele alan ve büyümeyi sınırlayan bir yöntemdir. Difüzyon-çözünme, itici-çekici kuvvetler v.b. gibi kimyasal ve fiziksel etkileşimler bu yöntemde verilebilecek örneklerdir. Çünkü kendiliğinden büyüme yöntemi, iki zıt kimyasal-fiziksel etkileşimin denge dinamikleri üzerine kurulu olmakla birlikte bir şablon yoluyla tanımlanan uzaysal büyüme yöntemi de olabilir.

Yarıiletken oksit nanotellerin büyütülmesindeki amaç, elektron hapsi etkilerinin meydana gelebildiği 10 nm'den küçük çaplardaki nanotellerin sentezlenmesidir. Buna ek olarak da 50-500 nm aralığındaki çaplar için foton hapsi durumları da meydana gelebilir.

VLS büyütme metodu, çok yaygın olarak kabul edilen ve iyi tanımlanan bir model olmakla beraber birçok materyalin tek yönlü büyütülmesinde kullanılmaktadır

(Givargizov 1975; Givargizov 1987). VLS metodu ile çalışılmış farklı materyal grupları Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. VLS metodu ile elde edilen bir boyutlu nanomalzemelerin fabrikasyonu.

Yarıiletkenler	Bootsma and Gassen 1971; Levitt 1971; Givargizov 1975; Givargizov 1987; Westwater <i>et al.</i> 1997; Morales and Lieber 1998; Yu <i>et al.</i> 1998; Wu and Yang 2000; Cui <i>et al.</i> 2001; Sharma <i>et al.</i> 2001; Sunkara <i>et al.</i> 2001; Zhang <i>et al.</i> 2001; Adhikari <i>et al.</i> 2006; Wang <i>et al.</i> 2006.
II–VI grubu yarıiletkenler	Lopez <i>et al.</i> 1998; Wang <i>et al.</i> 2002a; Wang <i>et al.</i> 2002b.
III–V grubu yarıiletkenler	Yazawa <i>et al.</i> 1993; Hiruma <i>et al.</i> 1995; Shimada <i>et al.</i> 1998; Lee <i>et al.</i> 1999; Chen and Yeh 2000; Duan and Lieber 2000; Gudiksen and Lieber 2000; Chen <i>et al.</i> 2001; He <i>et al.</i> 2001; Shi <i>et al.</i> 2001; Zhang <i>et al.</i> 2001; Wu <i>et al.</i> 2002; Kuykendall <i>et al.</i> 2003; Zhou <i>et al.</i> 2003; Dick <i>et al.</i> 2005.
Oksitler	Yang and Lieber 1996; Huang <i>et al.</i> 2001; Wu <i>et al.</i> 2001; Peng <i>et al.</i> 2002a; Liu <i>et al.</i> 2003; Nguyen <i>et al.</i> 2003.
Nitritler	Kim <i>et al.</i> 2003a.
Karpitler	Ma and Bando 2002; Kim <i>et al.</i> 2003b.

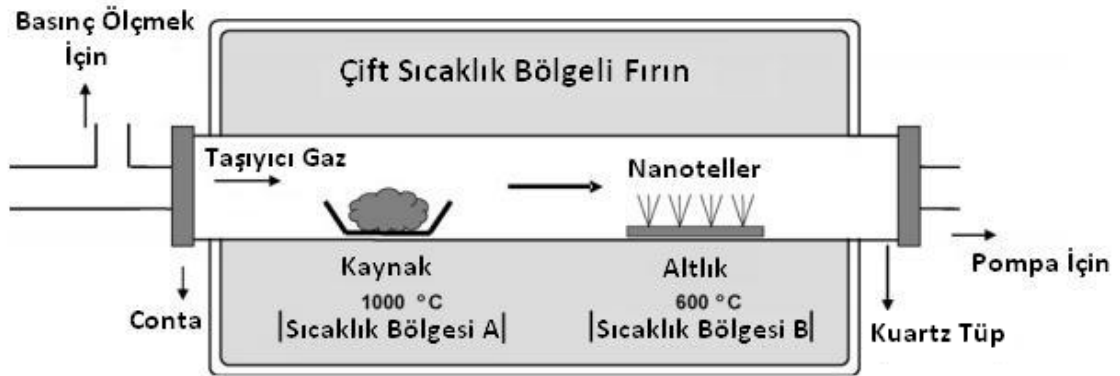
Farklı yapılarıdaki yarıiletken oksit nanoteller, basit termal buharlaştırma tekniklerinden karmaşık epitaksiyel büyütme tekniklerine varıncaya kadar değişik yöntemlerle yaygın bir şekilde sentezlenmektedir. Çizelge 2.2.'de bazı yarıiletken oksit nanotellerin büyütülmesinde kullanılan metot ve mekanizmalar verilmektedir. En yaygın teknikler; termal buharlaştırma, darbeli lazer depozisyonu ve kimyasal buhar depozisyonudur. (Feng *et al.* 2006; Feng *et al.* 2007). Bu tekniklerin ortak özelliği, buhar fazda taşıyıcıların kullanılmasıdır. Diğer teknikler ise şablon yardımıyla gerçekleştirilen büyütme mekanizmalarını ve çözelti yoluyla meydana getirilen sentezlemeleri kapsamaktadır (Li *et al.* 2000; Greene *et al.* 2006).

Çizelge 2.2. Yarıiletken oksit nanotellerin büyütülmesi için mekanizma ve metotlar.

Materyaller (nanotel)	Büyütme mekanizması	Büyütme metodu	Ref.
In_2O_3	Lazer aşındırma	VLS	<i>Li et al.</i> 2003a.
Düşey doğrultuda hizalanmış In_2O_3	Termal buharlaştırma	VLS	<i>Wan et al.</i> 2006a.
$\text{Sn-In}_2\text{O}_3$	Buhar-Taşınımı	VLS	<i>Wan et al.</i> 2006b.
$\text{Sn/Mo-In}_2\text{O}_3$	Buhar-Taşınımı	VLS	<i>Wan et al.</i> 2006c.
ZnO	Direkt olarak buharlaştırma	VS	<i>Chen et al.</i> 2004; <i>Li et al.</i> 2004a; <i>Wan et al.</i> 2004a; <i>Li et al.</i> 2004b; <i>Wan et al.</i> 2004d; <i>Feng et al.</i> 2005.
Cd-ZnO	Termal buharlaştırma	VS	<i>Wan et al.</i> 2004c; <i>Li et al.</i> 2005.
SnO_2	Lazer aşındırma	VLS	<i>Liu et al.</i> 2003.
SnO_2	Termal buharlaştırma	VLS	<i>Ying et al.</i> 2005.
Sb-SnO_2	Termal buharlaştırma	VLS	<i>Wan and Wang</i> 2005; <i>Huang et al.</i> 2007; <i>Wan et al.</i> 2008b; <i>Sun et al.</i> 2009; <i>Liu et al.</i> 2010.
Sb-SnO_2	Buhar-Taşınımı	VLS	<i>Wan et al.</i> 2007; <i>Wan et al.</i> 2008a; <i>Sun et al.</i> 2010.
Ta-SnO_2	Buhar-Taşınımı	VLS	<i>Dattoli et al.</i> 2007.
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Kimyasal buhar depozisyonu	VLS	<i>Feng et al.</i> 2006.
ZnGa_2O_4	Kimyasal buhar depozisyonu	VLS	<i>Feng et al.</i> 2007.

Buhar faz taşınımı, bir atomik depozisyon metodudur. Bu metot, katı kaynak materyallerin fiziksel ya da kimyasal olarak buharlaşarak altlık malzemesi üzerine taşınmasına dayanmaktadır. Kaynak materyalin buharlaşma şekline göre buhar fazın taşınımı; termal buharlaştırma ve lazer aşındırma yoluyla olabilmektedir (*Liu et al.* 2003; *Li et al.* 2003a; *Li et al.* 2004b; *Wan et al.* 2004c; *Wan et al.* 2004d; *Feng et al.* 2005; *Li et al.* 2005; *Wan and Wang* 2005; *Ying et al.* 2005). Kaynak materyal buhar faz olduğu zaman, büyütme mekanizması kimyasal buharlaştırma depozisyonu olarak adlandırılır (*Feng et al.* 2006; *Feng* 2007). Buhar faz taşınımı metodu, metal katalizörün var olup olmadığı duruma bağlı olarak ya VLS büyütme metodu ya da VS büyütme metodu olarak isimlendirilmektedir.

Yarıiletken oksit nanotellerin sentezlenmesindeki en basit uygulanabilir metodlardan biri de termal buharlaştırmadır. Burada kaynak materyallerin altlık yüzeyine depozisyonu, N_2 (Azot), Ar_2 (Argon) v.b. gibi yaygın olarak kullanılan taşıyıcı bir gaz akışının sağlanmasıyla gerçekleşmektedir. Deneysel çalışmalarda taşıyıcı gaz ile oksitleyici gaz kaynağı karıştırılabilir. Ancak bu karışım, kaynak materyal ve eklemli nanotellerin alaşım yapısı ile uyumlu olmalıdır. Örneğin, kaynak materyal olan metal toz ile metal oksit nanoteller büyütülürken genellikle taşıyıcı gaz ile O_2 karıştırılır (Wan *et al.* 2004b). Nanotel büyütme işlemi düşük basınç ve yüksek sıcaklık ortamında gerçekleşmektedir. Genel olarak bu büyütme işlemi Şekil 2.11'deki gibi bir yatay tüp fırında yapılmaktadır.



Şekil 2.11. Termal buharlaştırma sistemi.

Katı kaynak materyalin termal olarak buharlaştırılmasıyla nanoteller, nanoribbonlar, nanotetrapotlar ve nanotarağa benzeyen ilginç morfolojik nanoyapılar oluşturulabilir (Yan *et al.* 2003a; Yan *et al.* 2003b). Bu fabrikasyon için uygun olan kaynak materyaller In_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , ZnO , $ZnSnO_3$, WO_3 , TeO_2 , V_2O_5 , Ge ve Si gibi metal oksitler ve bazı yarıiletkenlerdir (Pen *et al.* 2001; Dai *et al.* 2003; Eliol *et al.* 2003; Zhou *et al.* 2003; Li *et al.* 2003b; Li *et al.* 2003c; Fan *et al.* 2004; Kamins *et al.* 2004; Zhang *et al.* 2004; Wan *et al.* 2004b; Baratto *et al.* 2005; Raible *et al.* 2005; Wan and Wang 2005; Wang *et al.* 2005; Yu and Atashbar 2005; Yu *et al.* 2005; Zhang *et al.*

2005; Xue *et al.* 2005-2006; Ponzoni *et al.* 2006; Wang *et al.* 2006; Dan *et al.* 2007; McAlpine *et al.* 2007; Xue *et al.* 2007; Hsueh *et al.* 2007a-b; Liu *et al.* 2007a).

Belirli bir sıcaklıkta metal oksit tozların buharlaştırılması ile elde edilen nanotellerin fabrikasyonu, vakum ortamında veya inert bir gazın bulunduğu atmosfere göre negatif bir basınçta sağlanmaktadır. Çünkü bazı materyaller normal atmosferde süblimleşemediğinden vakum ortamı gereklidir. Vakum ortamında, sıcaklık değerinin yüksek olduğu bölgeye yakın olan kaynak materyal eriyerek buharlaşır. Taşıyıcı gaz akışı, oluşan buhar fazı altlık yüzeyine ulaştırır. Bu sayede düşük sıcaklık bölgesinde yer alan altlık malzemesi üzerinde nanoteller oluşur. Kısacası, termal buharlaştırma metodunda; sıcaklık farkı, vakum şartları, taşıyıcı gaz, kaynak materyal, altlık malzemesi ve katalizör önemli parametrelerdir.

Bazen normal atmosferde kaynak materyalin buhar fazını oluşturmanın en etkili yolu, kaynak materyal ile reaksiyona giren ek bir materyali kaynak materyale eklemektir. Örneğin, kaynak materyal olarak ZnO tozu normal atmosferde 1000°C de süblimleşemez. ZnO kaynak materyali ile reaksiyona giren aktif karbonun ZnO kaynak materyaline eklenmesiyle, 1000°C de Zn veya ZnO_x'in buhar fazları kolayca oluşturulabilir. Böylesi durumlarda vakum ortamı, taşıyıcı gaz ve katalizör gerekli olmayabilir. ZnO nanoyapıların değişik morfolojileri düşük sıcaklık sonucunda büyüme gerçekleştirirler. Çünkü, sıcaklık kritik bir öneme sahiptir (Yao *et al.* 2002).

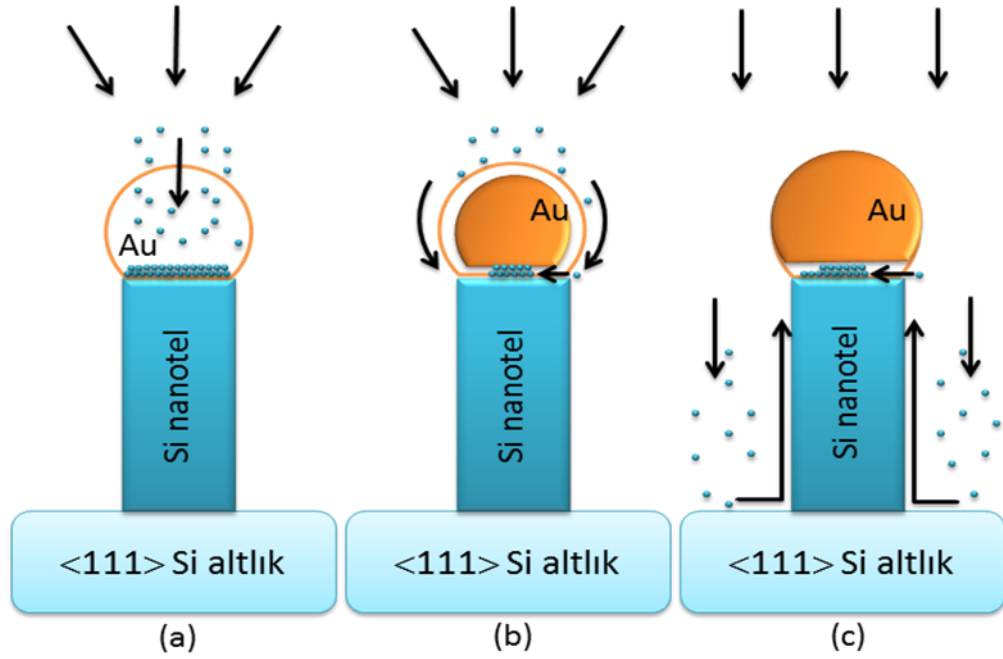
Nanotellerin oluşumunda kullanılan katalizör parçacıkların boyutu, parçacıkların hazırlanış yöntemine bağlıdır. Genelde altlık malzemesi üzerine metal katalizörler ile ince film depozisyonu oluşturulur. Depozisyon için de termal buharlaştırma veya sputter teknikleri kullanılır. Büyütme sıcaklığının üzerine çıkıldığında oluşturulan bu metal ince film, küçük parçacıklar halinde kümeleşecektir. Bu durum genellikle nanoparçacık çapında geniş bir dağılıma yol açacak ve oluşacak olan nanotellerin çap dağılımlarını yansıtacaktır (Hu *et al.* 1999; Yang *et al.* 2002; Eliol *et al.* 2003; Zhou *et al.* 2003; Yan *et al.* 2003a; Yan *et al.* 2003b; Li *et al.* 2003b; Li *et al.* 2003c; Fan *et al.* 2004; Kamins *et al.* 2004; Zhang *et al.* 2004; Wan *et al.* 2004b; Baratto *et al.* 2005; Raible *et al.* 2005;

Wan and Wang 2005; Wang *et al.* 2005; Yu *et al.* 2005; Yu and Atashbar 2005; Xue *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2005; Ponzoni *et al.* 2006; Wang *et al.* 2006; Xue *et al.* 2006; Dan *et al.* 2007; McAlpine *et al.* 2007; Setaro *et al.* 2007; Xue *et al.* 2007; Hsueh *et al.* 2007a; Liu *et al.* 2007a; Hsueh *et al.* 2007b).

İkinci bir yaklaşım ise altlık malzemesi üzerine önceden hazırlanan ve tek boyutta dağılıma sahip olan katalizör nanoparçacıkların depozisyonudur. Çünkü önceden hazırlanmış olan nanoparçacıkların boyutu özdeştir. Bu sayede nanoteller, çapları daha homojen olacak bir şekilde büyüyebilir (Li *et al.* 2003b).

VLS büyütme metodunda, metal katalizör parçacığın boyutu sıcaklıktaki küçük değişimlere göre belirlenir. Damlacık şeklindeki metal katalizör parçacığın buharlaşmaması, hacminde (yarıçapında) küçülme olmaması, nanotel büyüyene kadar nanotel çapının azalmaması için katalizörün denge buhar basıncı, sıvı alaşımın tamamında küçük olmalıdır.

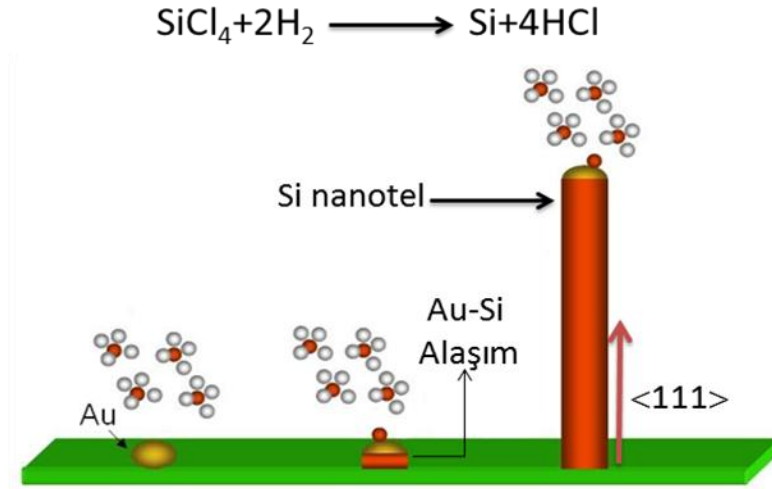
Nanotelin uzunluğunu büyüme oranı ve süre belirlerken katalizör ise nanotel çapının tanımlanmasını sağlar (Gudiksen *et al.* 2001). Nanoteller, metal katalizörler (Au) yoluyla sadece çekirdeklenmiş alanlarda büyürler ve çapları katalizörün boyutu ile belirlenir. Ancak bu duruma bağlı olarak gerçekleşen büyümeler anizotropiktir. Sistem soğuduğunda alaşım damlacık (Au-Si) nanotelin ucunda katılaşır. Bu nedenle VLS büyütme metodunun karakteristik özellikleri Şekil 2.12'deki gibi, nanotelin en uç kısmındaki Au nanoparçacık ile belirlenir (Wan *et al.* 2006b).



Şekil 2.12. Kaynak materyal atomlarının farklı difüzyon modellerinin gösterimi.

Silisyumun soğurma, difüzyon ve yoğunlaşma süreçlerinin gösterildiği Şekil 2.12 (a)'da metal katalizör damlacık tamamen erimiş durumdadır. Şekil 2.12 (b)'de damlacık kısmen erimiş olup çekirdek katı fazda iken yüzey ve ara yüzeyi sıvı fazdadır. Şekil 2.12 (c)'de ise metal katalizör damlacık tamamen katı fazda olmakla beraber ara yüzey sıvı fazdadır. Şekil 2.12'deki difüzyon modelleri yoluyla elde edilen nanoteller, metal katalizör içeren uç kısım hariç, yüksek saflıktadır. Metal katalizör damlacığının bu durumdan hariç tutulmasının nedeni alaşım halinde olmasıdır.

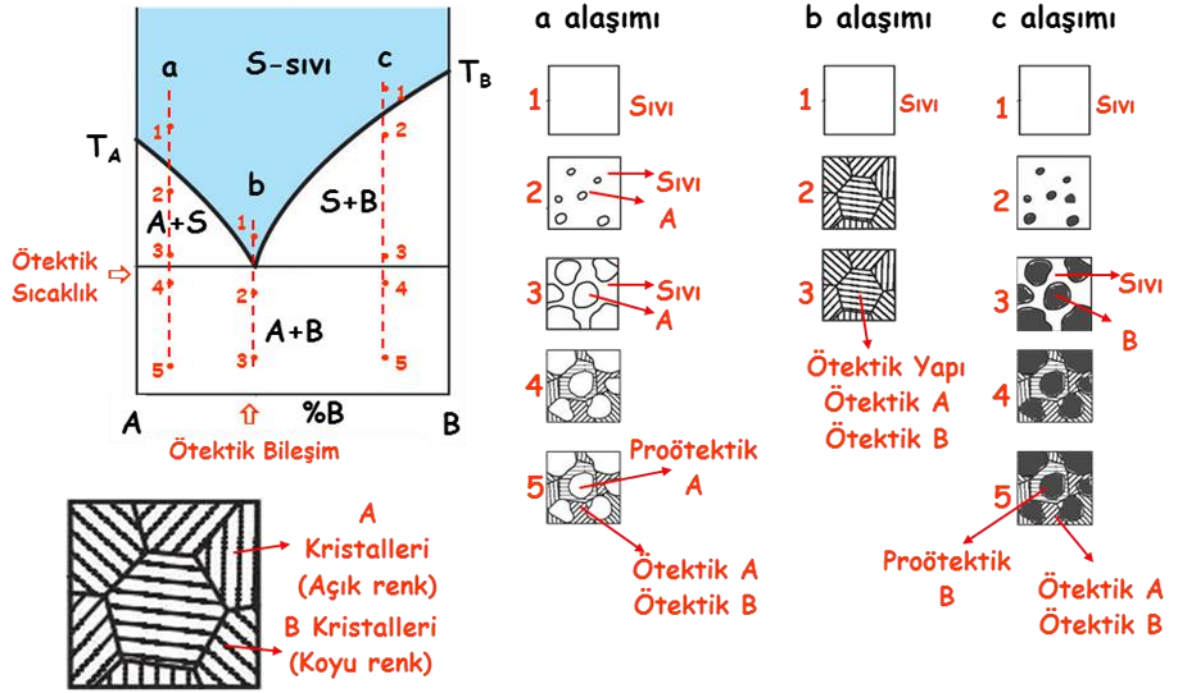
Wagner ve Ellis, SiCl_4 veya SiH_4 aracılığıyla buhar kaynaktan kristalimsi yarıiletken Si nanotelleri büyütmek için katalizör olarak Au parçacıklarını kullanmıştır. Bu durum şematik olarak Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Buhar fazdan Si nanotelin büyütülmesi.

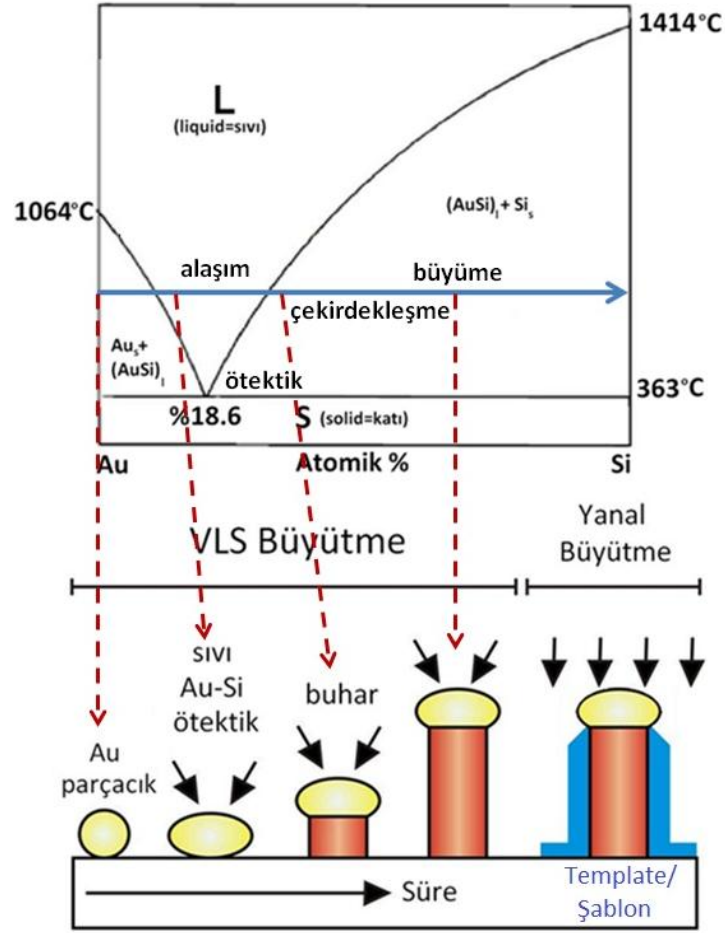
Bir Si altlık üzerine depozisyon edilen Au nanoparçacıkların Si ile ilk olarak reaksiyona girdiği durum, belirli bir sıcaklıkta bulunan Au-Si alaşımının damlacık halidir. Bu damlacık sıvı fazdadır. Sıvı faz düşük erime noktasına sahip olduğundan VLS sisteminde de öncelikli olarak sıvı faz oluşmaktadır.

Şekil 2.14'de ise katı-katı alaşımın faz diyagramı gösterilmektedir. Bu faz diyagramında belirtilen A ve B elementleri birbirleri içerisinde çözünmemektedir.



Şekil 2.14. Katı-katı alaşımın faz diyagramı.

Au veya Si elementlerinin erime sıcaklıkları ile bu elementlerin alaşım hali olan Au-Si'nin erime sıcaklığı karşılaştırıldığında alaşımın erime sıcaklığının ötektik noktası düşüktür. Burada ifade edilen ötektik nokta, Şekil 2.15'deki Au-Si faz diyagramında gösterilmektedir. Bu faz diyagramında Au:Si oranı 4:1 olduğunda sıcaklık $\sim 363^{\circ}\text{C}$ olmaktadır. Oluşan bu yeni sıcaklık değeri iki elementin ayrı ayrı erime sıcaklıklarından düşüktür. Silisyum içeren (0-100%) bütün yapılar için 363°C 'nin altındaki sıcaklıklarda Au ve Si katı çözelti formundadır. Si nanotellerin, SiCl_4 ve H_2 buhar karışımında büyütüldüğü durumda SiCl_4 ve H_2 arasında gerçekleşen reaksiyon, katalizör kullanmaksızın 800°C 'nin üzerindeki bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık değerinin altında altlık yüzeyine Si depozisyonu hemen hemen gerçekleşmemektedir (Givargizov 1975-1987). 363°C 'nin üzerindeki sıcaklık değerinde Si yüzeyindeki Au parçacıklar, Au-Si ötektik damlacıklar halinde bulunmaktadır ve katalitik etkiden dolayı Silisyumun azalması ile Au-Si alaşım damlacıkları oluşmaktadır.



Şekil 2.15. Au-Si faz diyagramı.

Au-Si alaşım damlacıklar, buhar fazdan Silisyumu soğurarak süper yoğun bir duruma ulaşmaktadır. Çünkü Au-Si alaşım damlacıklar, kimyasal reaksiyona katılan materyalin soğurulduğu yerdir. Silisyumun erime sıcaklığı (1414°C) alaşımın ötektik noktasından daha yüksek olduğundan, Si atomları bu süper yoğun alaşım damlacıkların içerisine nüfuz ederek yoğunlaşır ve burada birikir. Bu yoğunlaşma ile gaz halden sıvı hale geçen Si atomları altlık ile alaşım damlacığının ara yüzeyinde bağlanma gerçekleştirir. Böylece Si nanoteller, altlık yüzeyinden alaşım damlacık ile birlikte yükselir.

Farklı türde nanotel oluşumları için Au'nun yanı sıra Ag, Cu, Fe, Co, Ni, Pt, Sn v.b. gibi metal katalizör parçacıklar da kullanılabilir (Banerjee *et al.* 2002). Metal katalizörler kaynak materyaller ile karıştırılabilir veya nanotellerin büyüdüğü altlık

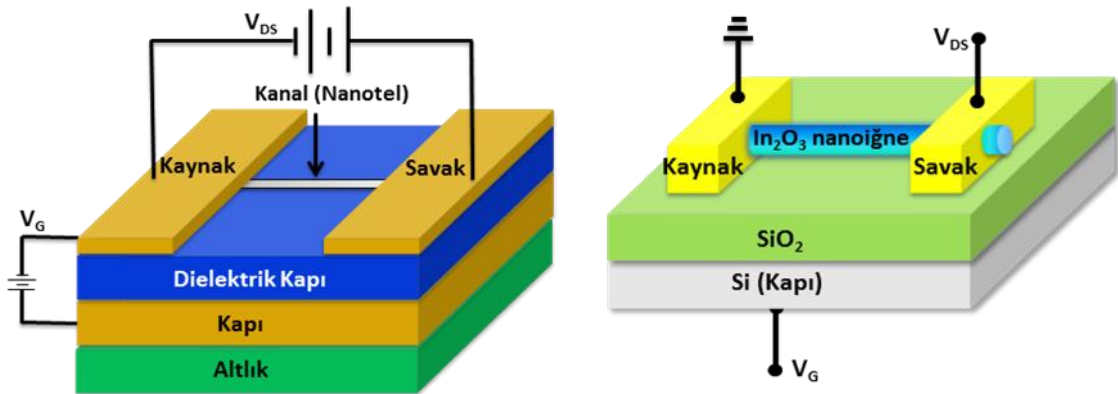
malzemesi üzerine kaplanabilir. Her iki durumda da metal katalizör ya şablon kullanılarak desenlendirilir ya da kendiliğinden şekillenir.

2.4. Yarıiletken Oksit Nanotellerin Bazı Uygulamaları

Yarıiletken oksit nanotellerin birçok uygulama alanı vardır. En yaygın olarak kullanılan uygulama alanları ise alan etkili transistörler, sensörler ve gaz sensörleridir.

2.4.1. Yarıiletken oksit nanoteller temeline dayanan alan etkili transistörler

Yarıiletken oksit nanoteller kullanılarak yapılan alan etkili transistörlerin en önemli parçalarından biri aktif kanal olup yaygın bir şekilde araştırılmaktadır (Heo *et al.* 2004; Ng *et al.* 2004; Goldberger *et al.* 2005; Ju *et al.* 2005; Keem *et al.* 2006; Ju *et al.* 2007; Wan *et al.* 2008a; Chen *et al.* 2009; Shen *et al.* 2009; Zhang *et al.* 2009; Sun *et al.* 2010). Tipik bir yarıiletken oksit nanoteli temel alan FET yapıları oluşturulabilir. Örneğin, Şekil 2.16'da görüldüğü gibi, In_2O_3 'ün elektriksel özelliklerini karakterize etmek için her bir In_2O_3 nanotel, fotolitoğrafi tekniği ile alan etkili transistör olarak tasarlanmıştır. FET temeline dayanan In_2O_3 nanoteller oldukça hassas zehirli gaz dedektörleri olarak kullanılmaktadır (Williams 1999; Liess 2002; Tamaki *et al.* 2002). Bu nanotellerde, In_2O_3 yüzey ile NO_2 molekülleri arasındaki elektron transferi ve yüzey etkileşiminden dolayı NO_2 için dedeksiyon seviyesi 5 ppm'e kadar düşmektedir. NO_2 'nin yanı sıra NH_3 için de bu filmler aktiftir.



Şekil 2.16. Yarıiletken oksit nanoteller temeline dayanan FET gösterimi.

Bir yarıiletken oksit nanotel, dielektrik kapı-elektrot kapı-altlık yapısı üzerine transfer edilmektedir. Transfer sonucunda elektrot kapı kapasitif olarak iki katına çıkmaktadır ve elektrot kapı üzerine uygulanan gerilim nanoteldeki yükleri indüklemektedir. Kaynak ve savak arasına uygulanan gerilim, kaynak-savak voltajı V_{DS} olarak ifade edilir. Herhangi bir V_{DS} için kaynaktan savağa nanotel boyunca akan akım miktarı kapı voltajının V_G bir fonksiyonudur. Burada kullanılan oksit nanotellerin çoğu n-tipi yarıiletken malzemedir. Nanotel malzemesinin bu yapısından dolayı kapının elektrik alanı, elektrot kapıya pozitif voltaj uygulayarak FET'deki nanotel kanalında yer alan hareketli elektronları indükler. Böylece aygıt 'açık' pozisyonuna gelir. Eğer elektrot kapıya negatif voltaj uygulanırsa nanotel kanalında yer alan iletkenlik azalacaktır. Bu nedenle aygıt 'kapalı' pozisyonunu gelecektir.

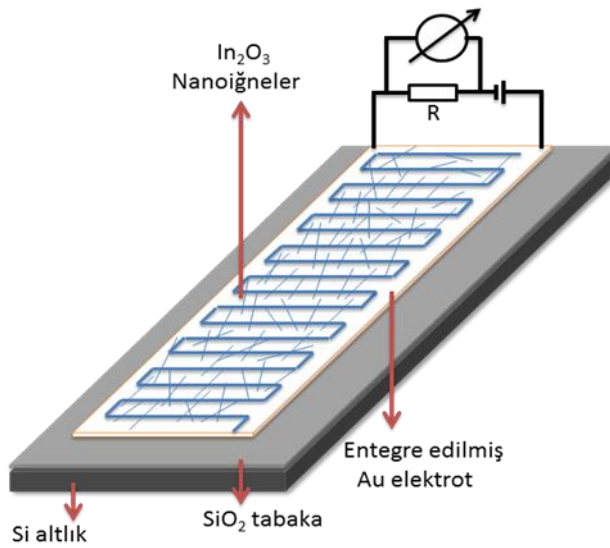
2.4.2. Yarıiletken oksit nanoteller ile yapılan gaz sensörleri

Sensörler, elektriksel olmayan ancak bilgisayarlar tarafından işlenebilen elektrik sinyalleri gibi ilginç parametreleri ölçebilen aygıtlardır. Sensörlerin genel olarak basınç sensörleri, sıcaklık sensörleri, kimyasal sensörler, optik sensörler ve biosensörler gibi uygulama alanları vardır. Bunlar modern teknoloji ve endüstrinin bütün alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, katıhal sensörleri; medikal tanılarda, çevresel görüntüleme, kimyasal süreçlerin kontrolünde, kişisel korunmada ve ulusal güvenlik gibi alanlarda önemli bir rol oynamaktadır.

Sensör yapıların ham maddesi malzemedir. Malzeme ise sensör için en önemli kısımdır. Çünkü sensörlerin seçicilik, duyarlılık, tekrar tekrar kullanılabilirlik, süreklilik, dinamik kapasite v.b. yönlerinin güçlendirilmesi ile birlikte düşük dedeksiyon limitlerine sahip yüksek performanslı sensörlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunu ise seçilen sensör malzemesi sağlamaktadır. Günümüzdeki teknolojide sensör malzemesi olarak nanomalzemeler kullanılmaktadır. Nanomalzemeler yeni nesil sensörlerin performans ve özelliklerinin güçlendirilmesiyle sensör teknolojisindeki alanlara potansiyel bir devrim getirerek yeni olguların oluşumuna katkı sağlamaktadır. Ayrıca nanomalzemeler büyük yüzey alanlarına sahiptir. Bu sebepten sensörlerin algılama ve duyarlılıkları

artmaktadır. Çünkü oldukça büyük yüzey hacim oranı, sensör aygıtların elektriksel özelliklerini daha hassas bir hale getirmektedir. Bu nanomalzemeler ile yapılan yeni nesil sensörler, nanosensörler olarak adlandırılmaktadır. Nanomalzemeler içerisindeki bir boyutlu nanoyapıların fonksiyonelleştirilmesi ise nanosensörlerin performansını güçlendirmektedir.

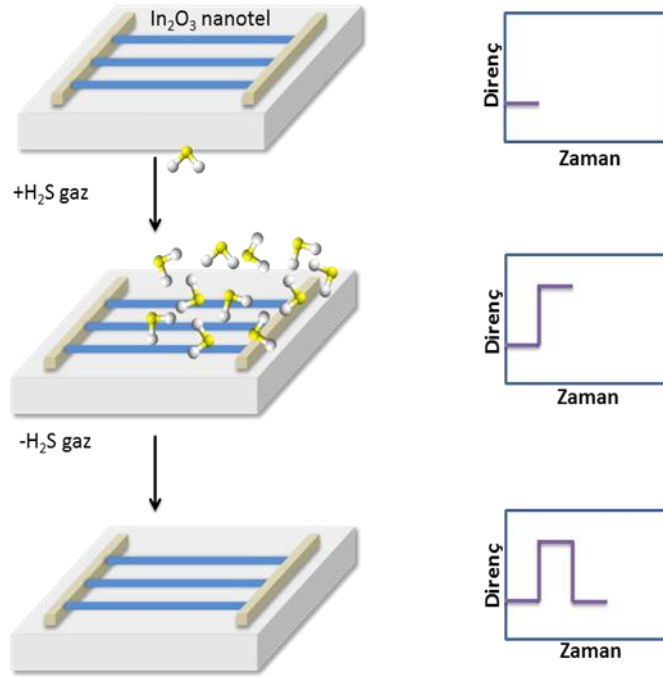
Birçok çeşitli metaller ve metal oksit nanoyapılar da son yıllarda gaz sensör uygulamaları için araştırılmaktadır. Yarıiletken oksit nanotelleri esas alan gaz sensörleri, genellikle alan etkili transistörler veya dirençler aracılığıyla oluşturulmuştur. Bu sensörler, sensör yüzeyinin hedef türe maruz bırakılması yoluyla oluşan direnç değişimini esas almaktadır. Yarıiletken oksit nanotellerin yüzeyinde kimyasal olarak soğurulan gaz moleküllerinin geri çekilmesi veya elektronlarını iletkenlik kanalına vermesi bu sensörlerin en temel çalışma prensibidir.



Şekil 2.17. Gaz sensör aygıtında In_2O_3 nanotellerinin şematik olarak gösterimi.

Gaz sensörlerini esas alan FET'ler ise bir altlık malzemesi üzerine dielektrik kapı-elektrot kapı ile kaynak-savak elektrotları arasında tek veya çoklu nanotellerden köprü kurularak yapılır.

Şekil 2.18'de belirli zehirli gaz molekülleri ile In_2O_3 yüzeyleri arasındaki etkileşim gösterilmektedir. In_2O_3 nanoyapıların sitokiyometrik (sitokiyometrik hali yalıtkandır) olmayan hali oldukça yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğundan gaz sensörü uygulamalarında kullanılmaktadır.



Şekil 2.18. In_2O_3 nanotellerinden oluşan gaz sensörü ve zamana bağlı direnç değişiminin gösterimi.

In_2O_3 nanotellerden oluşan gaz sensörleri, mikroelektronik işlemleri daha iyi yapabilmesi, küçük boyutlu olması ve daha az güç tüketmesinden dolayı kimyasal sensörler için de uygun olmaktadır. Çizelge 2.3'de ise yarıiletken oksit nanotelleri temel alan bazı sensör türleri verilmiştir. Bu sensörler yeniden kullanılabilme özelliğine sahiptir. ZnO , SnO_2 ve In_2O_3 gibi materyallerin yaygın bir şekilde çalışılmasının nedeni, kolayca sentezlenebilme ve türleri iyi bir şekilde algılama özelliğine sahip olmalarıdır.

Çizelge 2.3. Yarıiletken oksit nanotelleri esas alan sensör türleri.

Sensör türleri	Materyaller	Hedef tür	Dedeksiyon limiti	Tepki verme süresi	Ref.
Gaz sensörleri	In ₂ O ₃ nanoteller	NO ₂	5 ppb	1000 s	Zhang <i>et al.</i> 2004.
	In ₂ O ₃ nanoteller	NO ₂	1 ppm (250°C)	20 s	Xu <i>et al.</i> 2008.
	Tek bir Zn dop edilen In ₂ O ₃ nanotel	CO	2 ppm (Oda sıcaklığı)	20 s	Singh <i>et al.</i> 2010.
	SnO ₂ nanoteller	Aseton	20 ppm (290°C)	7 s	Qin <i>et al.</i> 2008.
	SnO ₂ nanoteller	Etanol	0,5 ppm (300°C)	4 s	Wan <i>et al.</i> 2008b.
	ZnO nanoteller	NO ₂	0,5 ppm (225°C)	24 s	Son <i>et al.</i> 2008.
	ZnO nanoteller	Etanol	1 ppm (300°C)	10 s	Wan <i>et al.</i> 2004a.
	Tek bir ZnO nanotel	H ₂	500 ppm (Oda sıcaklığı)	55 s	Das <i>et al.</i> 2010a.
	CuO nanoteller	CO	5 ppm (Oda sıcaklığı)	10 s	Liao <i>et al.</i> 2009.
	TeO ₂ nanoteller	NO ₂ NH ₃ H ₂ S	10 ppm (26°C) 100 ppm (26°C) 50 ppm (26°C)	10 dakika	Liu <i>et al.</i> 2007b.
Biosensörler	Tek bir ZnO nanotel	Streptavidin	2,5 nM	Mevcut değil	Choi <i>et al.</i> 2010.
	Tek bir ZnO nanotel	Hemoglobin	2 fg/mL (eksi yüklü)	<1 s	Yeh <i>et al.</i> 2009.
	ZnO nanoteller	Glikoz	1 µM	10 s	Zang <i>et al.</i> 2007.
Diğer sensörler	Tek bir SnO ₂ nanotel	Nem	%30 bağıl nem (30°C)	120-170 s	Kuang <i>et al.</i> 2007.
	Tek bir ZnO nanotel	UV	1,5 mW/cm ²	1 s den daha az	Das <i>et al.</i> 2010b.
	Tek bir ZnO nanotel	Basınç	%0,2 basınç	1 s den daha az	Zhou <i>et al.</i> 2008.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışmasının amacı; gaz sensörü uygulamaları için VLS büyütme metodu ile In_2O_3 yarıiletken nanoyapıları sentezlemek ve karakteristik özelliklerini incelemektir. Çünkü potansiyel uygulamalarından dolayı tek kristal hali tercih edilerek yüksek kalitede In_2O_3 nanotelleri sentezlemek oldukça önemlidir.

3.1. Kaynak Materyal

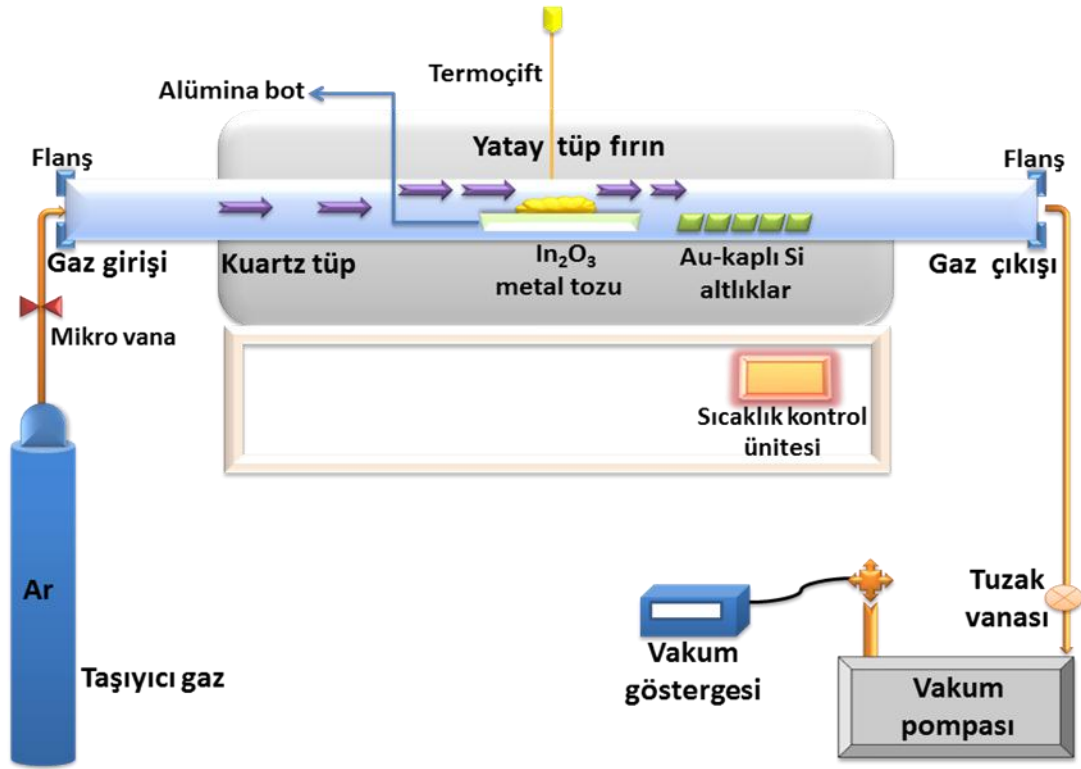
Çizelge 3.1'de verildiği üzere kaynak materyal olarak azami parçacık büyüklüğü 100-325 mesh olan %99,99 saflıktaki (Sigma Aldrich) In_2O_3 toz ve aktif karbon kullanılmıştır. Sadece In_2O_3 tozun kaynak materyal olarak kullanıldığı tek bir deney çalışması vardır. Diğer tüm deneylerde ise In_2O_3 toz ve aktif karbonun yeterli miktardaki karışımı kaynak materyal olarak kullanılmıştır. In_2O_3 ile karıştırılan aktif karbon, In_2O_3 tozunun buharlaşma hızını arttırarak reaksiyonu katalizleyici bir etki sergilemektedir. Ancak hiçbir şekilde oluşan ürünlerde yer almamaktadır. Yani inert bir durum sergilemektedir.

İndiyum (III) oksit, indiyum metalinin amfoterik oksit halidir. Bu metal oksit, n-tipi bir yarıiletken ve örgü sabiti, $a = 10,12 \text{ Å}$ olup hacim merkezli kübik kristal yapıdadır. Geniş bir band aralığına sahip olan saydam yarıiletken oksit (TCO) bir materyaldir. $E_g \approx 3,6 \text{ eV}$ 'luk direkt bant geçişine sahip olması In_2O_3 'ün düşük elektron alınganlığı ve yüksek kimyasal inertlik sergilemesine neden olmaktadır. Ayrıca $E_g \approx 2,5 \text{ eV}$ 'da doğrudan olmayan bant aralığına sahiptir. In_2O_3 nanotellerin kritik Bohr yarıçapı 2,15-2,4 nm olup, ultraviyole fotodedektörler için tercih edilen yapılardır (Liang *et al.* 2001; Peng *et al.* 2002b; Zhang *et al.* 2003). Direnç ve entegre devre elemanı olarak kullanımının yanı sıra statik elektrik önleyici kaplamalarda, fotokatalitik sensörlerde, optik kaplamalarda, hard disklerde ve LCD monitörlerde kullanılmaktadır. Külçe hali ise fotovoltaiik güneş pilleri ve OLED'lerde kullanılmaktadır. Spin özelliğine sahip maddeler ile katkıldığında spintronik uygulamalar için de elverişli olmaktadır. Teorik simülasyonlara göre In_2O_3 'deki oksijen değerinin azaltılmasıyla, kristal yapısının (100)

düzlemi ferromanyetik özellik sergilemektedir (Li *et al.* 2003a). In_2O_3 ile SnO_2 birleştirildiğinde ITO olarak bilinen indium tin oxide yapısı meydana gelir. Bu yapı ise saydam iletken kaplamalar için kullanılır.

3.2. Deney Sistemi

Deney sistemi Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Bu sistemde; maksimum 1250°C sıcaklığa çıkabilen ($\text{Ø}:50 \text{ mm}$, $\text{L}:540 \text{ mm}$) tek zonlu Model 2416 PID sıcaklık kontrol ünitesine sahip olan Eurotherm marka yatay tüp fırın, iki ucu flanşlar yardımıyla kapatılan ($\text{Ø}:45 \text{ mm}$, $\text{L}:700 \text{ mm}$) kuartz tüp ve taşıyıcı gaz olarak %99,999 saflıktaki Argon kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Deney sisteminin şematik gösterimi.

Fırın içi sıcaklık değeri K-tipi termocuft aracılığıyla sıcaklık kontrol ünitesine aktarılmıştır. Kuartz tüpün erime sıcaklığı $\sim 1700^\circ\text{C}$ olmakla birlikte tüp içerisindeki gaz

akışı, mikro vana ile kontrol edilmiştir. Sistemdeki vakum işlemi Edwards 3 marka rotary vakum pompası aracılığıyla yapılmıştır. Numune yüzeylerinin pompa yağının buharı ile katkılanmaması için kuartz tüp ile vakum pompası arasındaki kısımda Varian marka tuzak vanası kullanılmıştır. Sistemdeki vakum değeri ise Digivac Gauge Model 100TC (LCD display) sayısal vakum ölçer ile tespit edilmiştir. Kaynak materyallerin kuartz tüp içerisine yükleme işlemi ise erime sıcaklığı $\sim 2070^{\circ}\text{C}$ olan alümina bot aracılığıyla yapılmıştır.

Kuartz tüpün içerisinde gerçekleşen reaksiyon tepkimeleri Denklem 28 ve 29'da verilmiştir. Yüksek sıcaklık değerinde, aktif karbonun In_2O_3 ile reaksiyona girip indirgenmesi sonucunda metalik indiyum buharı ve CO oluşmaktadır.



Taşıyıcı gaz olarak Ar tercih edilmesinin nedeni tüp içerisindeki O_2 'nin kısmi basıncını azaltma isteğidir. Başlangıçta her ne kadar vakum yapılsada tüp içerisinde kaçaklardan kaynaklanan bir miktar O_2 bulunmaktadır. Bu miktara kaynak materyalin içerisindeki oksijen de dahil olunca Denklem 29'daki reaksiyon tepkimesi gerçekleşmektedir. Yani buhar halini alan indiyum metali, oksitlenerek In_2O_3 yapısını oluşturmaktadır.

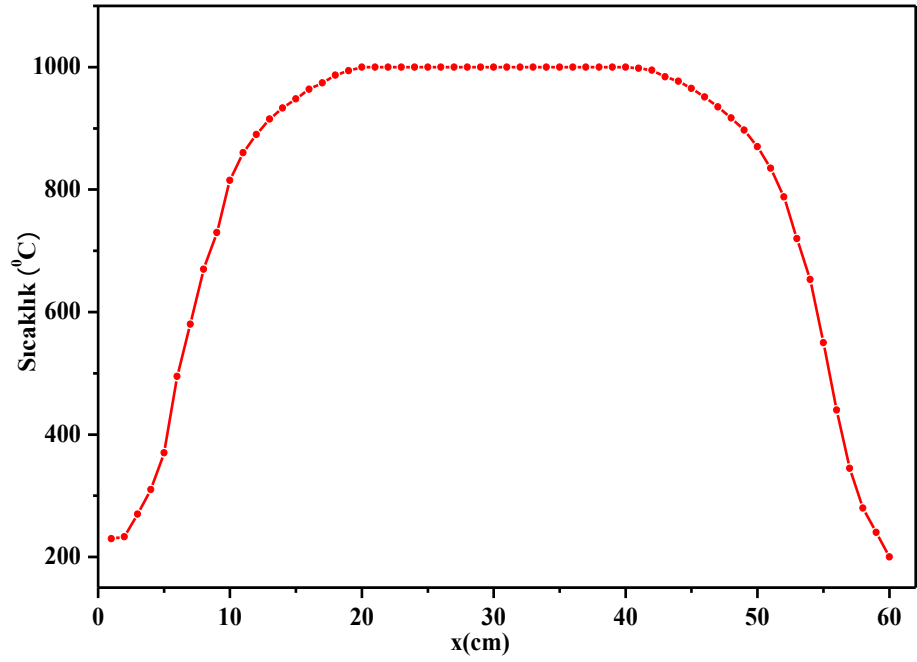


3.3. In_2O_3 Nanoyapıların Fabrikasyonu için Gereken Ön Hazırlık

VLS metodu ile düşey doğrultuda nanoteller büyötmek için altlık malzemesi, katalizör ve kaynak materyal seçimi oldukça önemlidir. Seçilen bu elementlerin atomik çap değerleri yaklaşık olarak birbirine yakın olmalıdır. Çünkü nanotel kristal düzlemleri altlık malzemesi ile ne kadar uyumlu olursa büyüyen nanotellerin kristal büyüme doğrultuları da o kadar iyi olmaktadır.

Yaptığımız deneylerde katalizör materyali olarak Au, altlık malzemesi olarak da n-tipi Silisyum ve kuartz tercih edilmiştir. n-tipi Si ve kuartz altlıklar (10 mm x 10 mm) boyutunda kesilmiştir. Kesme ve kırma işlemlerinden sonra altlıklarda oluşan tozları, atmosferik tozları ve yüzeydeki yağları temizlemek amacıyla bu altlıklar, cam beherler içerisinde sırasıyla 10 dk aseton, 10 dk metanol ve 10 dk deiyonize su işlem basamaklarından geçirilmek üzere ultrasonik banyo cihazına konulmuştur. Daha sonra sadece n-tipi Si altlıklar, plastik mezürde 10:1 (H_2O :%37 derişik HF) oranında hazırlanmış olan HF çözeltisinde 30 sn bekletilmiş ve devamında deiyonize su ile 10 dk yıkanmıştır. Bu işlemler sonrasında hem n-tipi Si altlıklar hem de kuartz altlık LN 120 Model nüve içerisinde kurutulmuştur. Altlık yüzeylerinin Au kaplama işlemi Polaron-SEM Coating System (0,8-1 kV / 10 mA) cihazı ile yapılmıştır. Bu cihazda plazma ortamını sağlamak için %99,999 saflıkta Ar gazı kullanılmış olup kaplamalar, 5 sn, 10 sn ve 15 sn gibi üç ayrı süre ile gerçekleştirilmiştir.

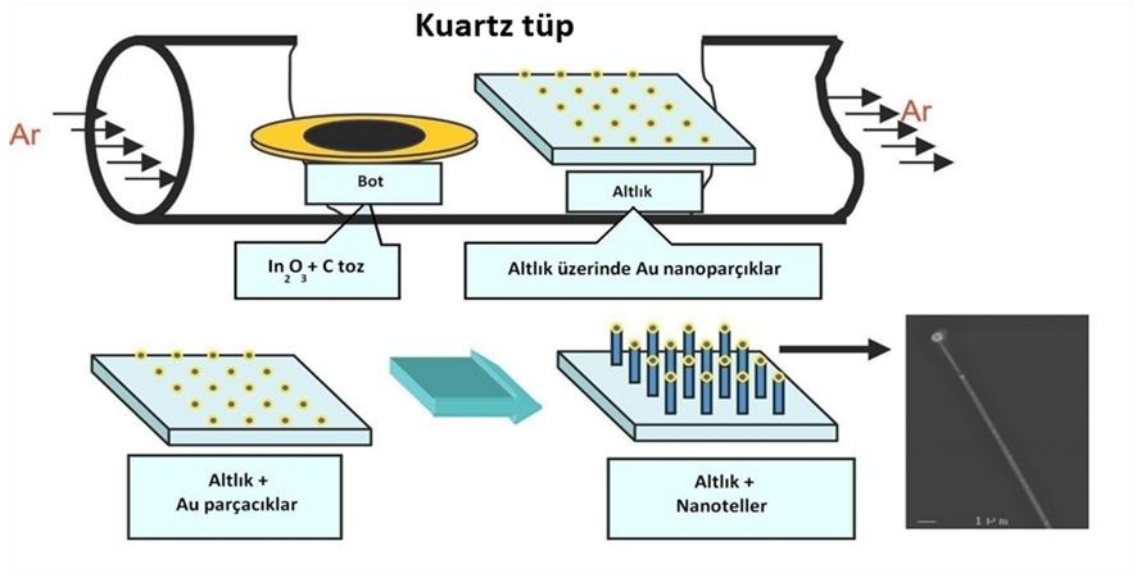
Altlıkların, kaynak materyalin bulunduğu alümina bota göre daha soğuk bölgede bulunması gerektiğinden kullanılan yatay tüp fırının sıcaklık profilinin bilinmesi gerekmektedir. Bu sebeple yatay tüp fırın, belirli bir sıcaklık değerine ayarlanmış ve fırın, istenilen sıcaklık değerine ulaştığında bir termoçift yardımıyla Şekil 3.2'de verilen fırın içi sıcaklık profili elde edilmiştir.



Şekil 3.2. 1250°C sıcaklığa set edilen tek zonlu yatay tüp fırının, fırın içi sıcaklık profili.

Bu profil yardımı ile mesafeye bağlı bölgelerin sıcaklık değerleri elde edilmiştir. Tüm deneylerde alümina bot, daima kuartz tüpün orta kısmına (merkezine) yerleştirilmiştir. Altlıklar ise daima gazın akış yönünde ve birbirleri arasında belirli mesafeler olacak şekilde dizilmiştir. Bu sayede numuneler, merkez sıcaklık bölgesine oranla daha düşük sıcaklık bölgelerinde yer almıştır.

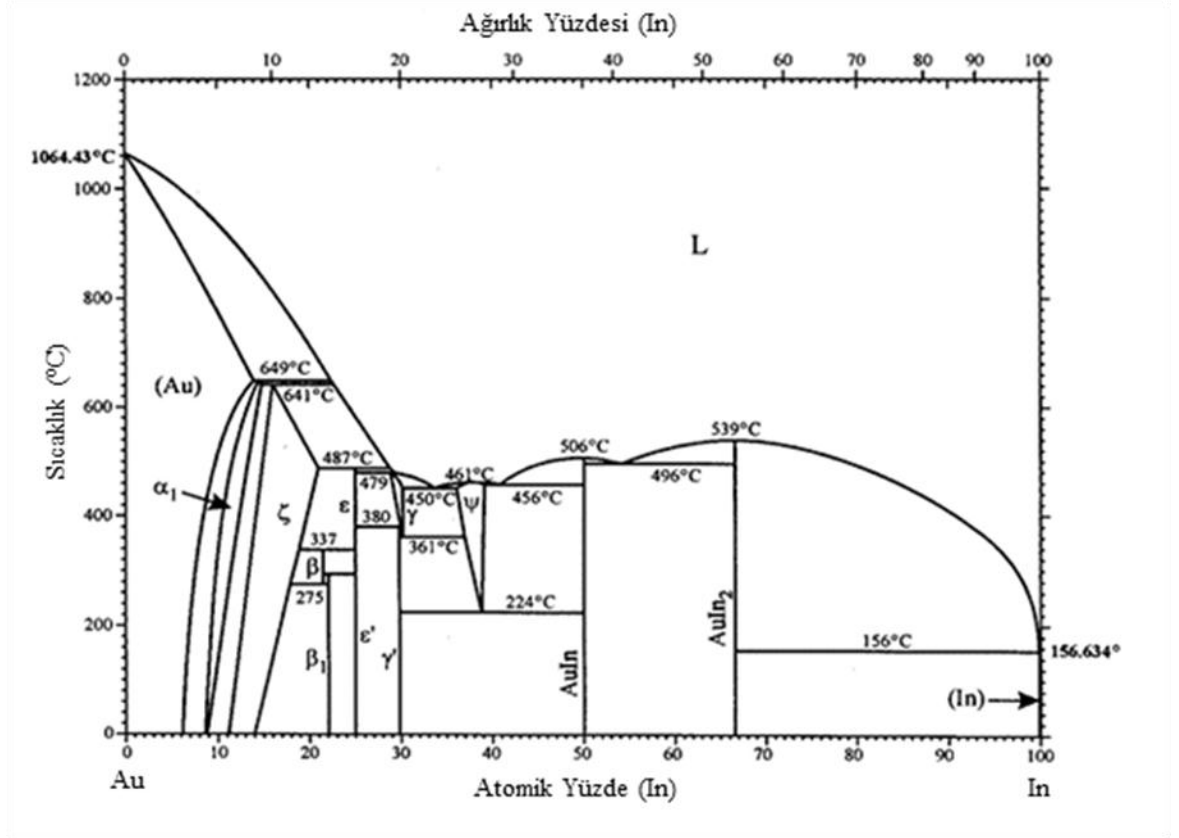
Kaynak materyalin bulunduğu alümina botun ve Au ile kaplanmış olan altlıkların kuartz tüp içerisine yükleme işlemiyle birlikte büyüyen nanotellerin resmedilmiş hali Şekil 3.3.'deki gibidir.



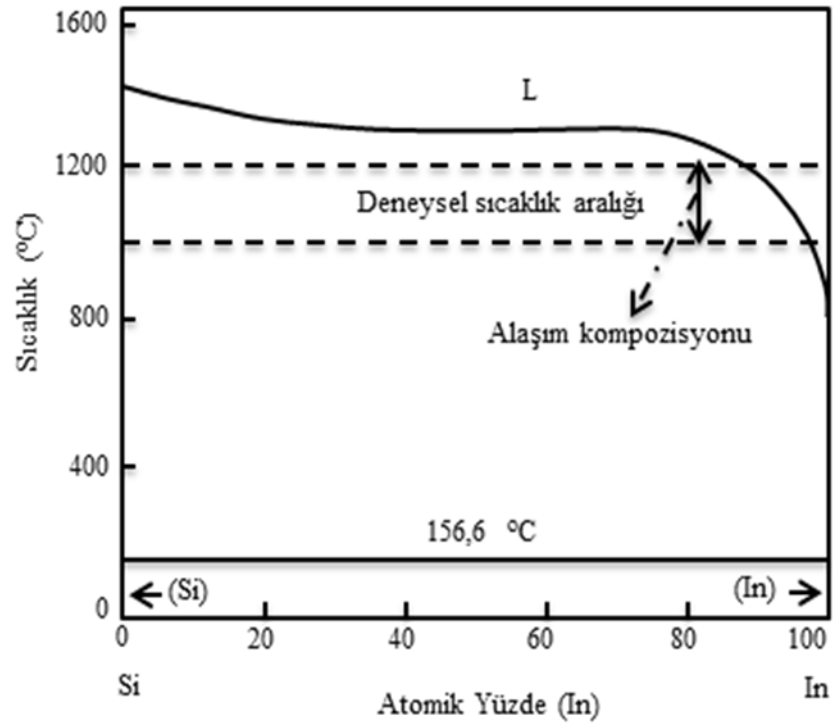
Şekil 3.3. In_2O_3 nanotellerin oluşum süreci.

Şekil 2.15'deki Au-Si faz diyagramında belirtildiği gibi Au'nun erime noktası 1064°C iken Si'nin erime noktası 1414°C 'dir. Ancak iki elementin bir araya gelerek oluşturdukları alaşımın ötektik noktasının sıcaklığı 363°C 'dir. Buradaki ötektik durum iki elementin birbiri içerisinde çözünmeme durumudur. Yani ötektik durumda sıvı faz aniden iki ayrı katı faza dönüşmektedir.

Erime sıcaklığı 1910°C olan In_2O_3 için de benzer durumlar geçerlidir. Çünkü In, hem Au hem de Si ile alaşımsal olarak bir araya gelip birbirleri içerisinde çözünmemektedir. Böylece Au ve Si ile alaşım olarak bir araya gelen In_2O_3 'ün erime sıcaklığı düşmektedir. In-Au faz diyagramı Şekil 3.4'de, In-Si faz diyagramı ise Şekil 3.5'de verilmektedir.



Şekil 3.4. In-Au faz diyagramı gösterimi (Liu 2003).



Şekil 3.5. In-Si faz diyagramı gösterimi (Christian and Narita 1998).

Erime sıcaklığının düşmesini etkileyen faktörlerden bir diğeri ise basınçtır. Basınç ile ilgili değişken durumlar ise kuartz tüp içerisinde fazlasıyla gerçekleşmektedir. Kaynak materyalin buhar fazının yanı sıra taşıyıcı gazın akış miktarına göre oluşan basınç da göz önünde bulundurulduğunda tüp içi basıncın arttığı ve bu artışın da erime noktasını düşürdüğü öngörülmektedir. Çizelge 3.1'de belirtilen tüm deneyler, bu durumlar göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

3.4. In_2O_3 Nanoyapıların Fabrikasyonu

Yapılan her bir deney öncesinde kuartz tüpün içerisini atmosferik ve yabancı gazlardan arındırmak için vakum pompası yardımıyla 15 dk vakum ettikten sonra 45 dk süre ile tüp içerisinden bir miktar Ar akıtılmıştır. Deneyler, Çizelge 3.1'de verilen bilgiler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler için büyütme işlemleri sona erdiğinde yatay tüp fırının sıcaklık kontrol ünitesindeki değer 0°C 'ye getirildikten sonra fırının çalışması durdurulmuştur. Ancak sistemin sıcaklığı oda sıcaklığı seviyesine gelinceye kadar yani deney sistemi tamamen soğuyana kadar tüp içerisindeki Ar akışı devam ettirilmiştir. Sistem tamamen soğuduğunda önce kuartz tüp ile vakum pompası arasında yer alan tuzak vanası daha sonra ise vakum pompası kapatılmıştır. Flanşların rahat bir şekilde açılması için bir süre tüp içerisinde Ar akışı devam ettirilmiştir. Daha sonra flanşlar açılarak Ar gazı kapatılmış ve numuneler tüp içerisinden çıkartılmıştır.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmaların, deney parametrelerine göre gruplandırılması.

Deney parametreleri	1. Deney	2. Deney	3. Deney	4. Deney
Kaynak materyal	In_2O_3	$\text{In}_2\text{O}_3+\text{C}$	$\text{In}_2\text{O}_3+\text{C}$	$\text{In}_2\text{O}_3+\text{C}$
Katalizör kaplama süresi (saniye)	5-10	5-10-15	5-10	10-15
Fırının set sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	1000	1000	1100	1050
Çalışma sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	1000	720-920	900-1000	860-1000
Deney öncesi vakum (mTorr)	12	10	14	111
Deney sırasındaki vakum (mTorr)	270	200	250	280
Deney süresi (saat)	4	4	5	5

Oda sıcaklığına kadar soğuyan numunelerde genel olarak sarımtırak yeşil, sarımtırak mavi ve sarımtırak mor renklenmelerin yanı sıra soğuk bölgelere denk gelen kuartz tüpün iç duvarlarında ise beyazımsı, grimsi ve sarımsı renklenmeler gözlemlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Numune morfolojileri, kaynak materyale, altlık malzemesinin konumuna ve reaksiyon şartları (sıcaklık, basınç) gibi parametrelere göre değişmektedir. Bu anlayıştan yola çıkarak sıcaklık gradyenti, vakum değerleri, taşıyıcı gaza göre oluşan tüp içi basınç değerleri, deney süreleri, katalizör kaplama süreleri, kaynak materyaller ve miktarları gibi farklı parametreler dikkate alınmıştır. Bu sayede yaptığımız dört ayrı deney için reaksiyon şartlarının ayarlanması ya da değiştirilmesine bağlı olarak farklı morfolojiler elde edilmiştir. Numunelerin adlandırılması ise deney numarası ve kaynak materyalin bulunduğu alümina bota olan yakınlık mesafesine göre kodlandırılarak yapılmıştır. Örneğin, 1A; birinci çalışmada yer alan ve alümina bota en yakın olan numunedir.

Her bir çalışmadan elde edilen numunelerin yapı ve morfoloji analizleri, XRD (Rigaku MiniFlex, Cu-K α (0,15406 nm)) ve SEM (JEOL JSM-6400, Zeiss EVO LS10, Zeiss EVO LS15, FEI Quanta 250 FEG) aracılığıyla yapılmıştır. Ayrıca bu numunelerin PL ölçümleri ise oda sıcaklığında, 150W Xe lamba ile 252 nm (4,92 eV) dalga boyunda (SHIMADZU RF-5301PC Spectrofluorophotometer) uyarılarak alınmıştır.

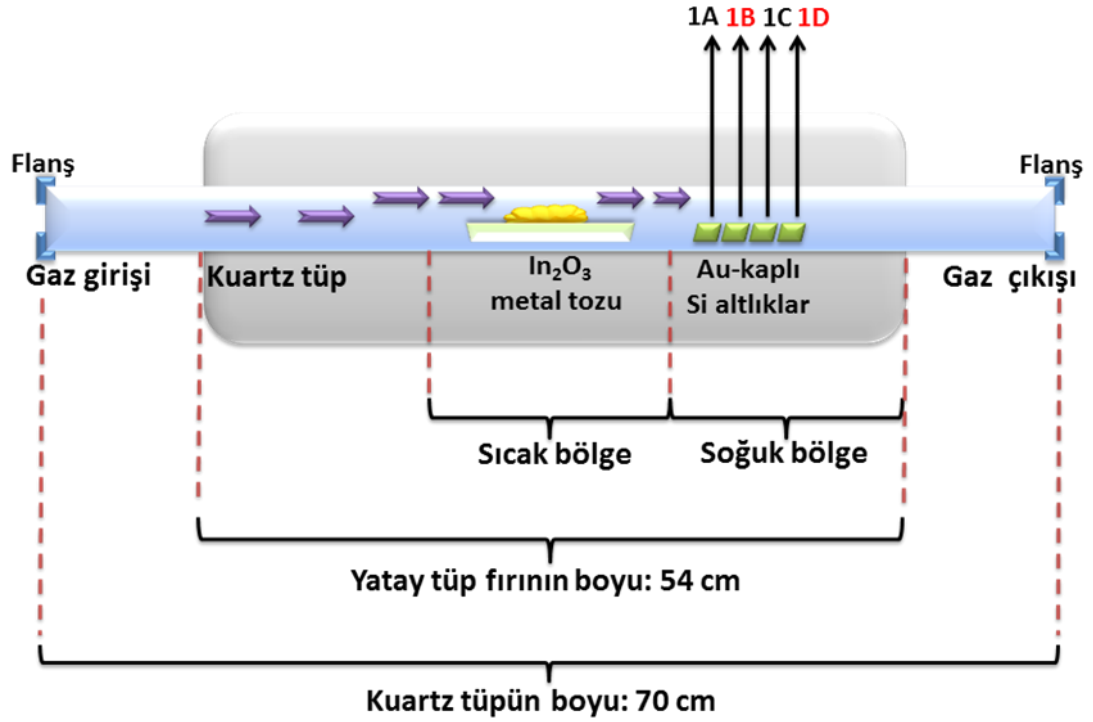
Numunelerin XRD analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilen kartlara göre yorumlanmıştır. In₂O₃ nanoyapıların XRD kırınimleri, genellikle 25°-65° (2 θ) aralığında alınmıştır. Örgü sabiti, $a = 10,12 \text{ Å}$ olan In₂O₃'ün hacim merkezli kübik kristal yapısının (211), (222), (400), (411), (420), (332), (422), (431), (521), (440), (433), (600), (611), (620), (541), (622), (631), (444) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları JCPDS 06-0416 Card No'ya göre belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. In₂O₃, Si ve Au'nun XRD kartları.

In ₂ O ₃		Si		Au	
2θ	(hkl)	2θ	(hkl)	2θ	(hkl)
21,49	211	33,26	211	38,18	111
30,57	222	61,20	100 K _β	44,39	200
35,46	400	68,72	100		
37,68	411	72,79	431		
39,81	420				
41,84	332				
43,78	422				
45,68	431				
49,26	521				
51,03	440				
52,71	433				
54,36	600				
55,98	611				
57,55	620				
59,13	541				
60,67	622				
62,16	631				
63,68	444				
65,13	543				
76,36	741				
77,76	820				
79,15	653				

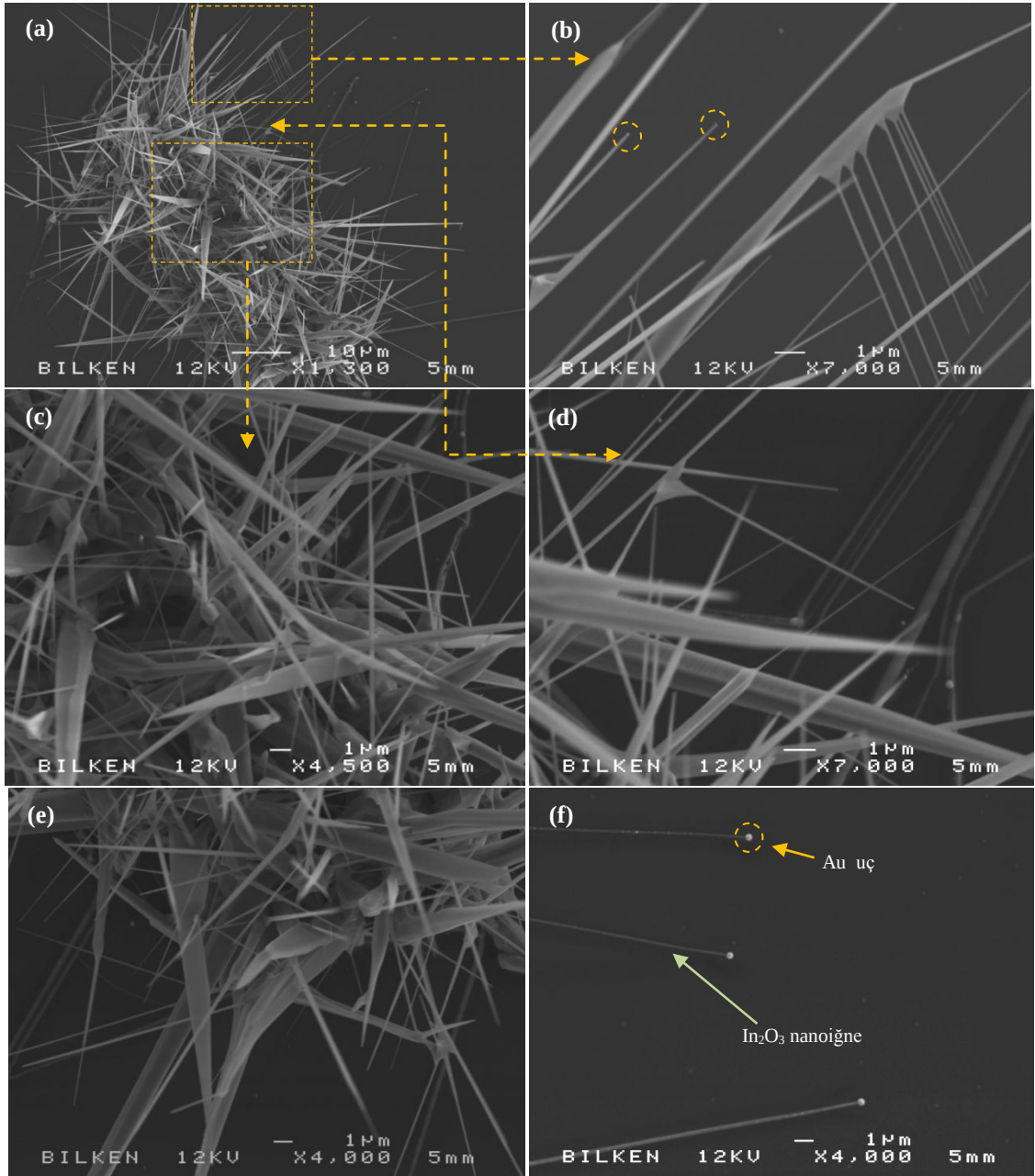
4.1. Birinci Çalışmanın Yapısal ve Optik Karakterizasyon Sonuçları

Dört adet numunenin (1A, 1B, 1C, 1D) yer aldığı bu çalışmada kaynak materyal olarak sadece In₂O₃ toz kullanılmıştır. Şekil 4.1'de gösterildiği üzere numuneler, kaynak materyalin bulunduğu alumina bota göre 1 cm aralıklarla dizilmiştir. Birinci ve üçüncü numune (1A, 1C) 5 sn, ikinci ve dördüncü numune (1B, 1D) ise 10 sn Au ile kaplanmıştır.

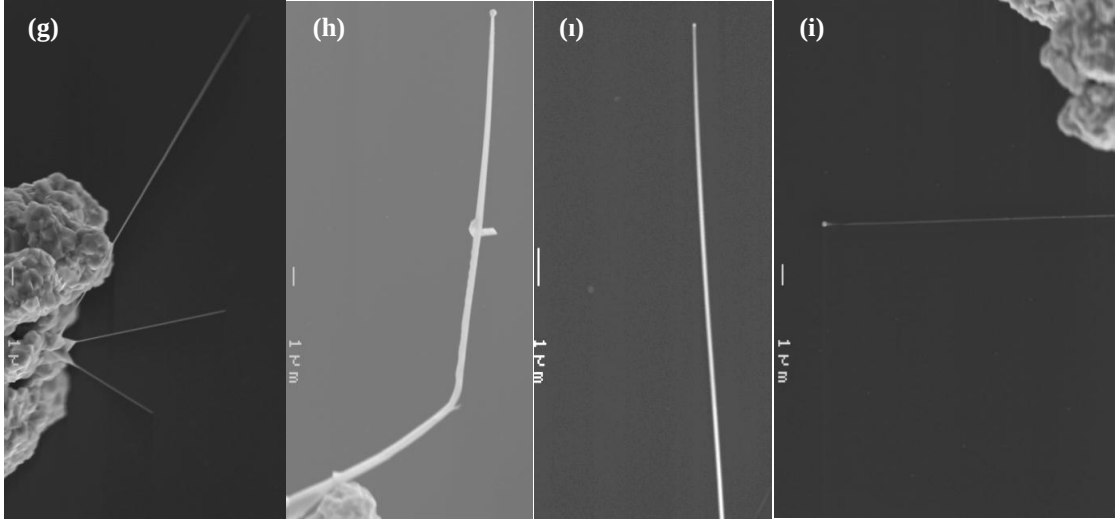


Şekil 4.1. Birinci çalışmanın deney şeması.

Fırının (merkez) sıcak bölgesine en yakın olan birinci numunenin (1A) farklı bölgelerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Burada görüldüğü üzere sıcaklıktan dolayı nanodamlacıklar halini alan Au katalizörler, oluşan In_2O_3 nanoığnelerin uç kısımlarında yer almıştır. Şekil 4.2(a)'da gözlemlenen birbiri içerisine girmiş durumdaki nanoığne ve nanoteller, kendiliğinden oluşuma verilebilecek en güzel örneklerdendir. Şekil 4.2(b)'deki nanotarak yapının esas oluşum başlangıcı epitaksiyel büyümelerden dolayı Au nanodamlacıklardır. Şekil 4.2(c)'de ise uç kısımlara doğru sivrileşen konik büyümelerin yanı sıra nanoığneler dikkat çekmektedir. Bu büyümelerin daha ayrıntılı halleri Şekil 4.2(d) ve (e)'de verilmektedir. Şekil 4.2(f), (g), (h), (ı) ve (i)'deki küresel şekilde katılaşan Au nanodamlacıklar VLS tekniğinin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

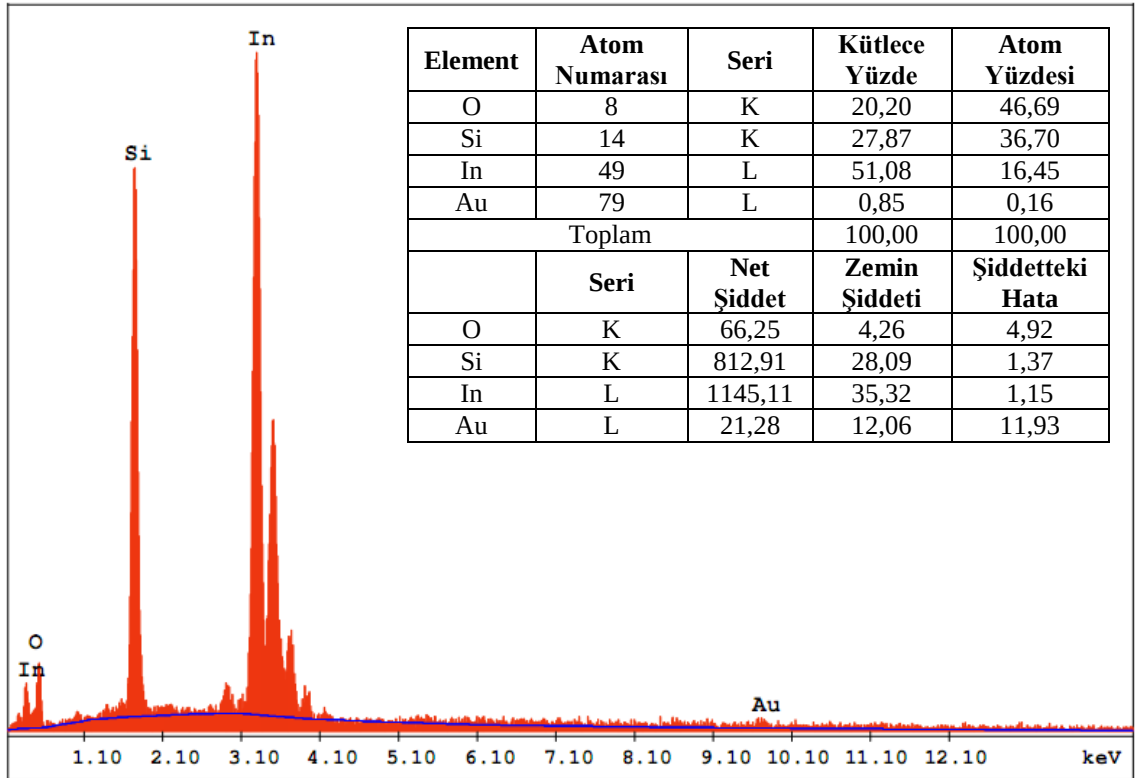


Şekil 4.2. 1A numunesine ait SEM görüntüleri.



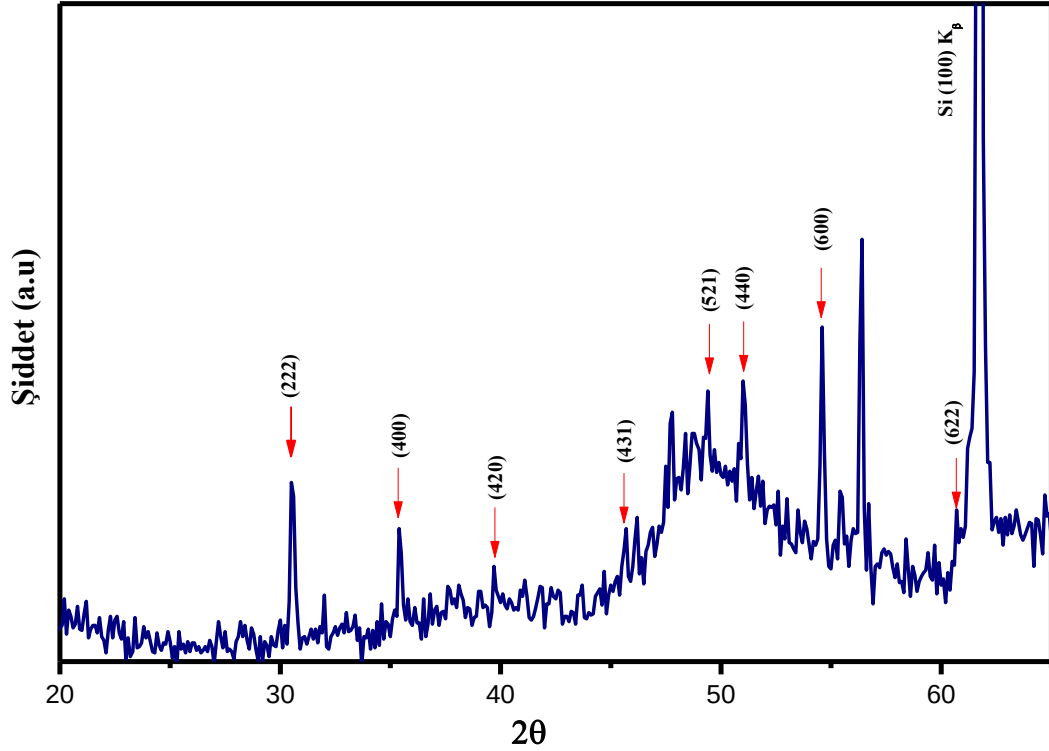
Şekil 4.2 (devam)

1A numunesinde yer alan nanoyapıların kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla alınan EDX analizi Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. 1A numunesinin EDX spektrumu.

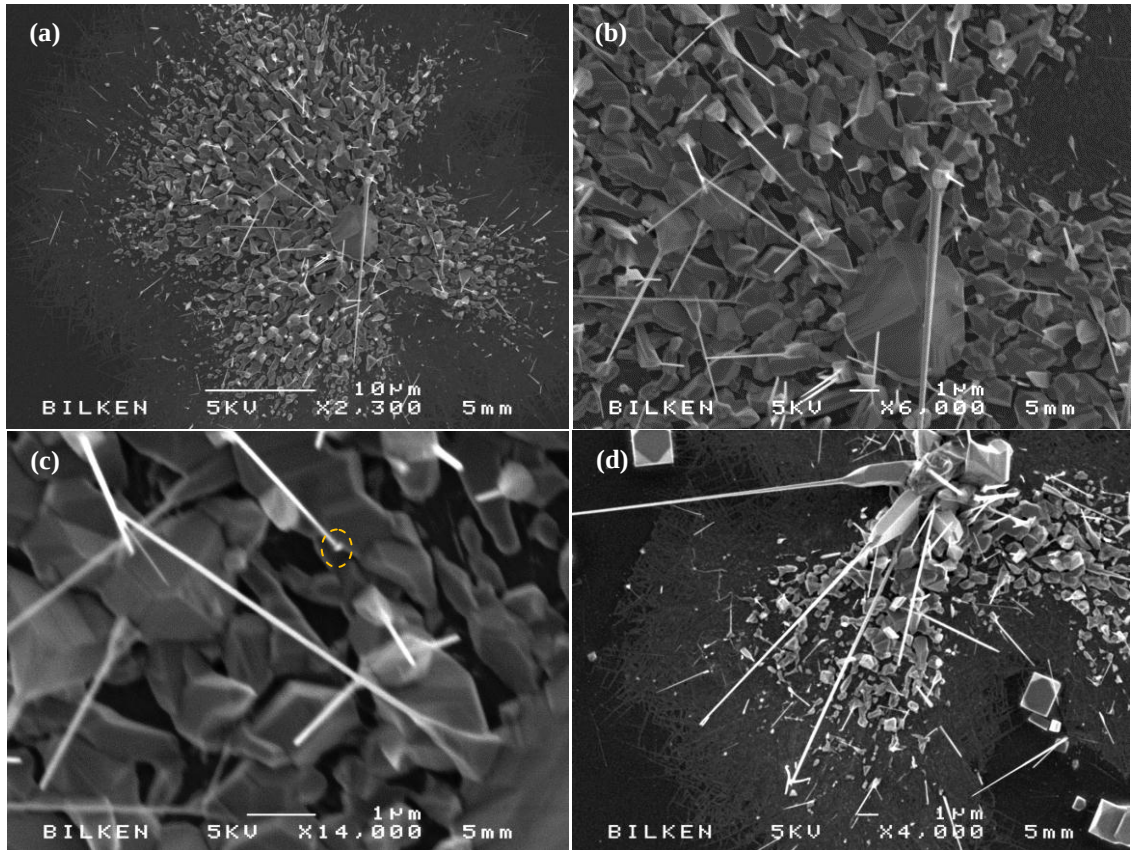
1A numunesine ait olan X-ışını kırınım deseni Şekil 4.4'de verilmiştir. Burada, In_2O_3 'ün hacim merkezli kübik kristal yapısının (222), (400), (420), (431), (521), (440), (600), (622) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları gözlemlenmektedir.



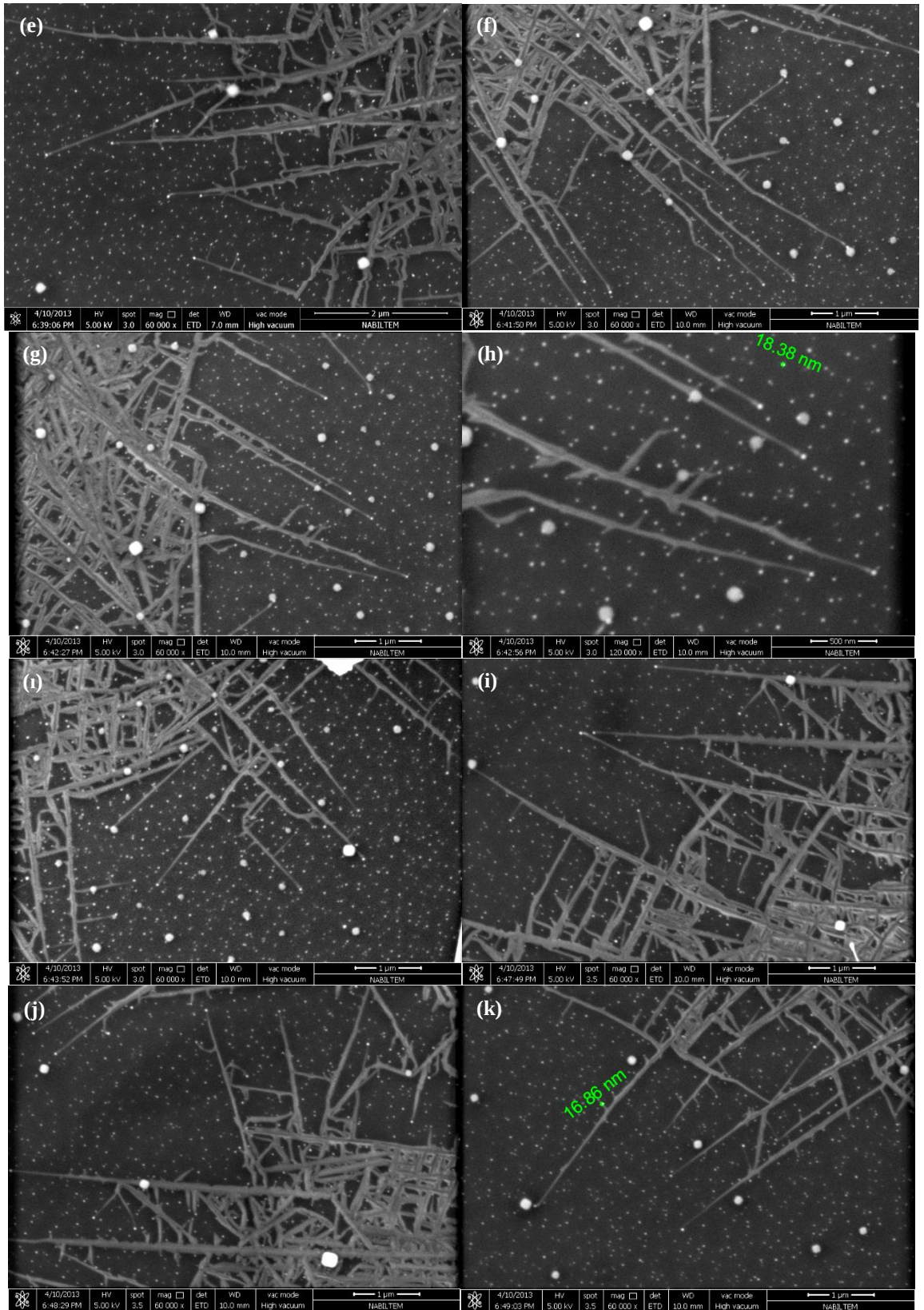
Şekil 4.4. 1A numunesine ait XRD deseni.

10 sn Au kaplanmış olan ikinci numunenin (1B) farklı bölgelerinden alınan SEM görüntüleri ise Şekil 4.5'de verilmiştir. Büyütme parametrelerinin değişmemesine rağmen bu numunede, nanotel ve nanoiğnelerin yanı sıra ağırlıklı olarak Şekil 4.5(o)'da resmedilen oktahedron nanokristal morfolojilerinin de olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.5(a)'da, In_2O_3 nanokristallerin köşelerinden büyüyen nanotel yapıların yoğun bir topoğrafisi yer almaktadır. Şekil 4.5(b) ve (c), Şekil 4.5(a)'daki topoğrafinin daha yakından alınan görüntüleridir. Şekil 4.5(e), (f), (g), (h), (i), (j), (k) ise Şekil 4.5(a) ve (d)'deki gözle görülür biçimdeki büyümelerin etrafında yer alan gölgeli topoğrafilerden elde edilen görüntülerdir. Bu görüntülerde, uç kısmında Au nanodamlacık bulunan bir ana dal ile bu dalın gövdesinden büyüyen ve yine uçlarında Au nanodamlacıklar bulunan yan dallar vardır. Dallanmalar şeklinde büyüme gösteren

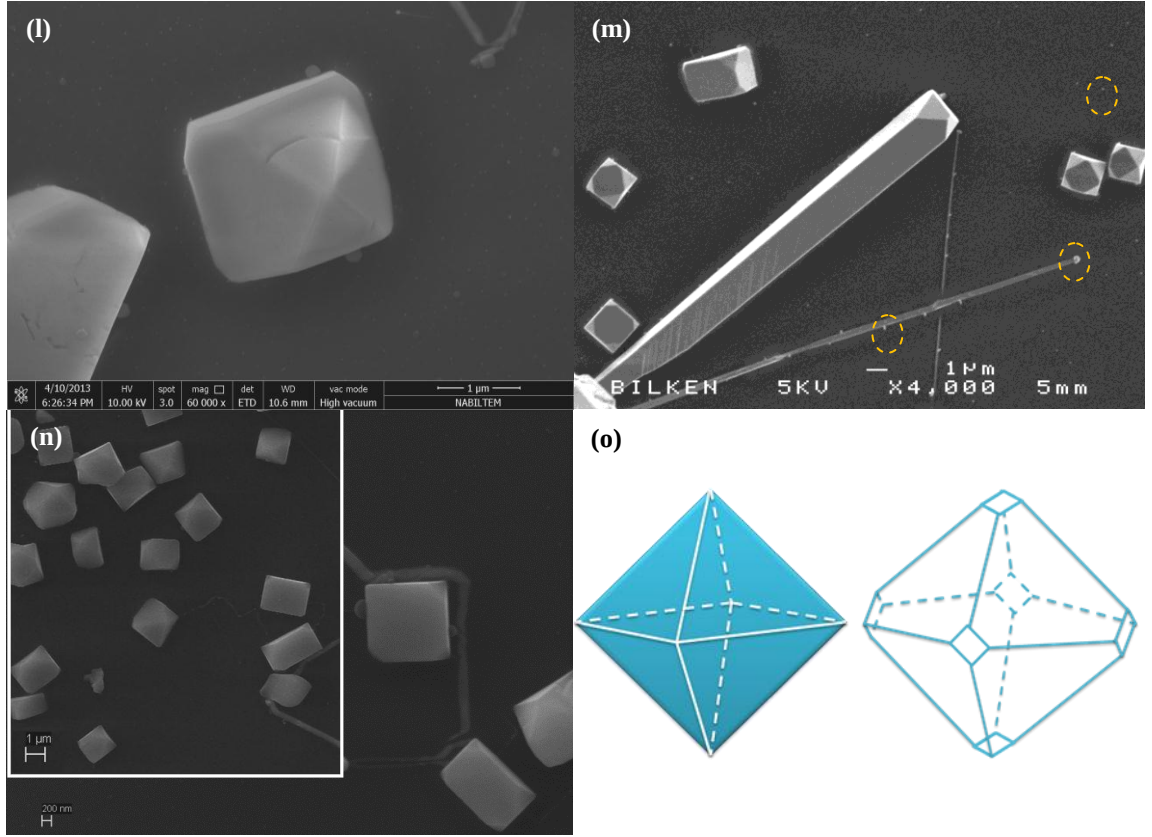
bu nanoağaç yapıların üzerinde kübik formda oluşum gösteren In_2O_3 nanokristaller bulunmaktadır. Altlık yüzeyinde ise katalizör görevi gören ve sıcaklıktan dolayı kümeleşen Au nanodamlacıklar bulunmaktadır. Bu nanodamlacıklar, bulundukları yer ile altlık yüzeyi arasına kaynak materyalin nüfuz etmemesinden dolayı aşırı doymun hale gelemediklerinden nanotel formunda büyüme gösterememişlerdir. Şekil 4.5(m)'de hem In_2O_3 nanokristaller hem de uç kısmında Au'nun yer aldığı In_2O_3 nanotel yapılar bulunmaktadır. Yine buradaki Au nanodamlacıklar altlık yüzeyi ile nanotel gövdesinde fark edilmektedir. Buradaki nanotelin çapı, nanoçubuk şeklini alan kristale oranla daha küçüktür. Bunun nedeni, nanotelin uç kısmında yer alan katalizör damlacığının çapıdır. Yani nanotelin kalınlığını Au'nun çap değeri belirlemektedir. Şekil 4.5(l) ve (n)'de ise kübik ve octahedrons nanokristal yapılar ile bu yapılar arasında bağlantı oluşturan nanoteller gözlemlenmektedir.



Şekil 4.5. 1B numunesine ait SEM görüntüleri.



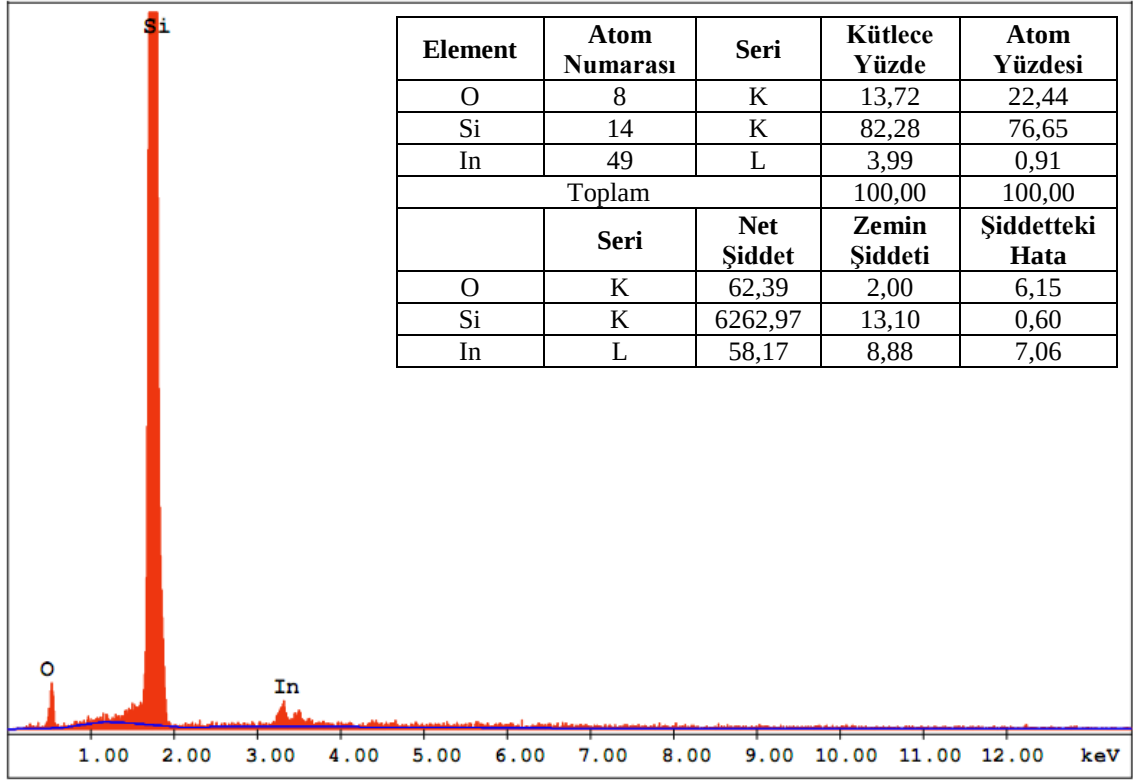
Şekil 4.5 (devam)



Şekil 4.5 (devam) (Hao *et al.* 2005)

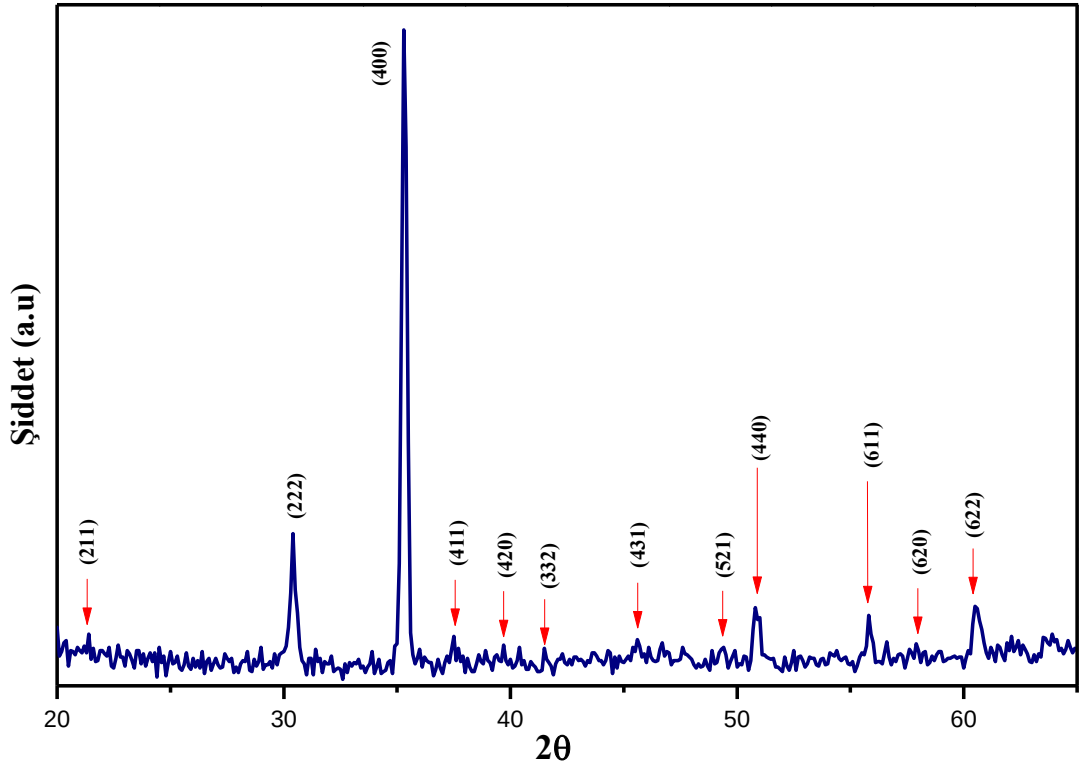
İlk numuneye göre farklı morfolojiler oluşmasının nedeni kaynak materyalin bulunduğu sıcak bölgeye olan mesafe farkıdır. Yani sıcaklık gradyentidir (Alivisatos 1996).

1B numunesinde yer alan nanoyapıların kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla alınan EDX analizi Şekil 4.6'da verilmiştir.



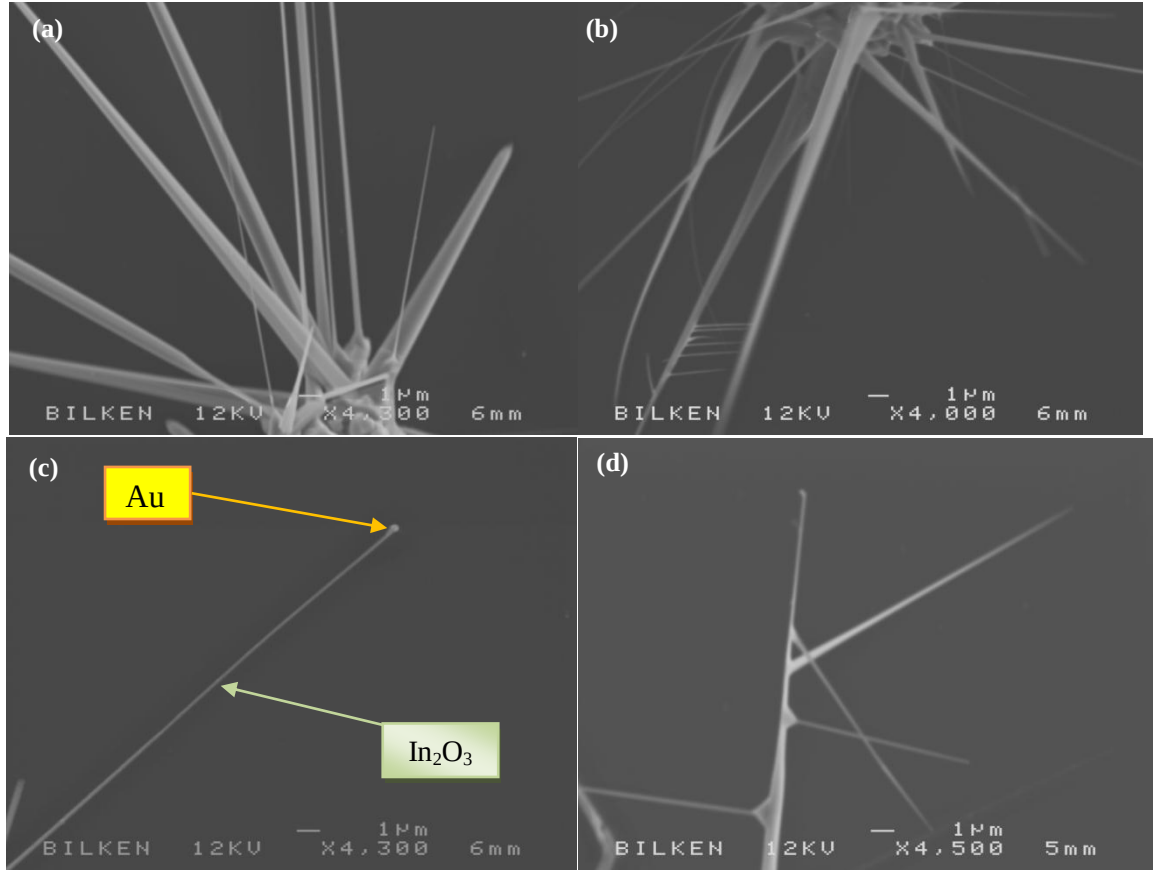
Şekil 4.6. 1B numunesinin EDX spektrumu.

Şekil 4.7'de verilen 1B numunesine ait X-ışını kırınım deseninde; In_2O_3 'ün hacim merkezli kübik kristal yapısının (211), (222), (400), (411), (420), (332), (431), (521), (440), (611), (620), (622) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları gözlemlenmektedir.



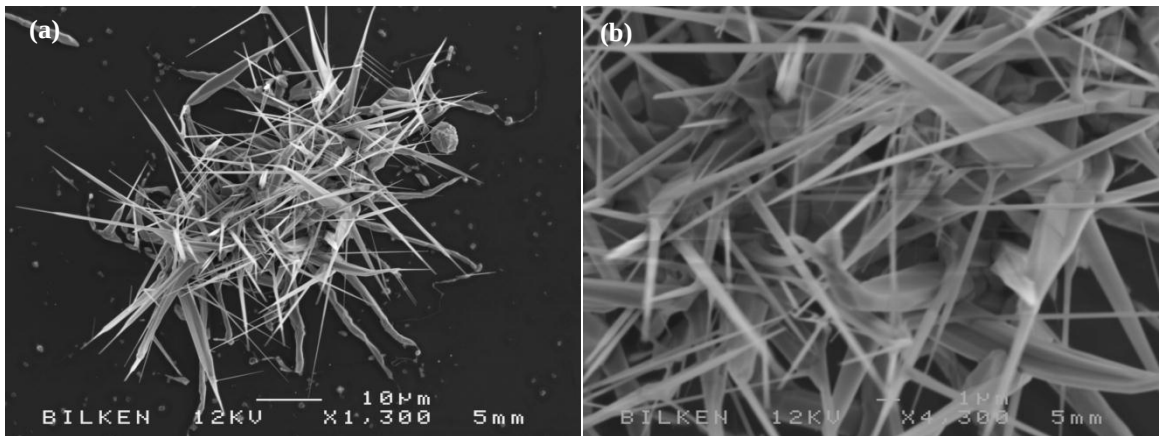
Şekil 4.7. 1B numunesine ait XRD deseni.

Şekil 4.8'de, 5 sn Au kaplanmış olan üçüncü numuneye (1C) ait görüntüler verilmektedir. Şekil 4.8(a) ve (b)'de farklı çaplarda nanotel ve nanowhisiker morfolojileri gözlemlenirken özellikle Şekil 4.8(b)'de oluşan taraksı yapı dikkat çekmektedir. Buradaki nanotarak yapının esas oluşum başlangıcının yine epitaksiyel büyümelerden dolayı Au nanodamlacıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.8(d)'deki büyüme morfolojisi de bu düşüncüyü destekleyen bir görüntüdür.

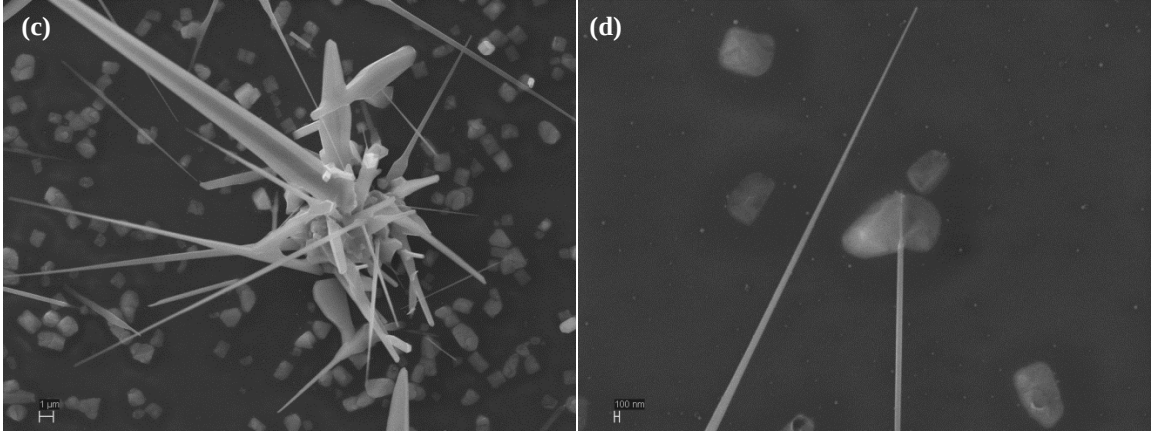


Şekil 4.8. 1C numunesine ait In_2O_3 nanotel ve nanowhisker 'ların SEM görüntüsü.

Şekil 4.9'da, 10 sn Au kaplanmış olan dördüncü numuneye (1D) ait görüntüler verilmiştir.



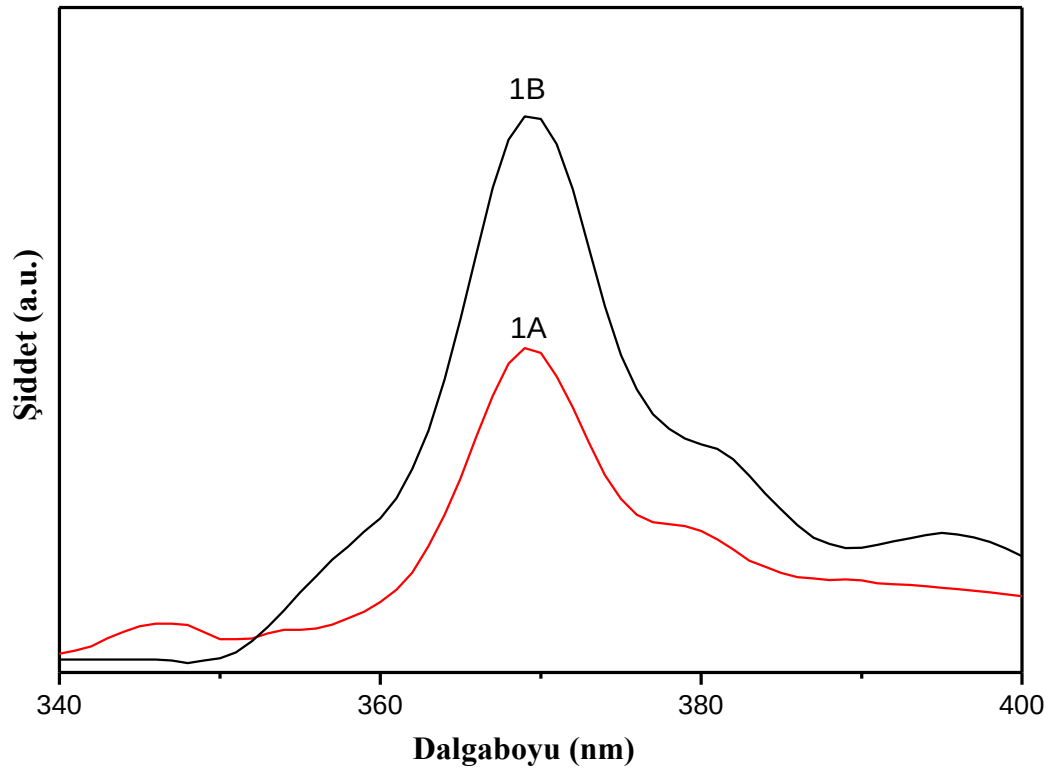
Şekil 4.9. 1D numunesine ait In_2O_3 nanotel ve nanokristallerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.9 (devam)

Yine burada da farklı kalınlıklardaki nanotel ve nanoıǧneler ile birlikte nanokristal oluşumları dikkat çekmektedir.

1A ve 1B numunelerine ait PL ölçümü Şekil 4.10'da gösterilmektedir.

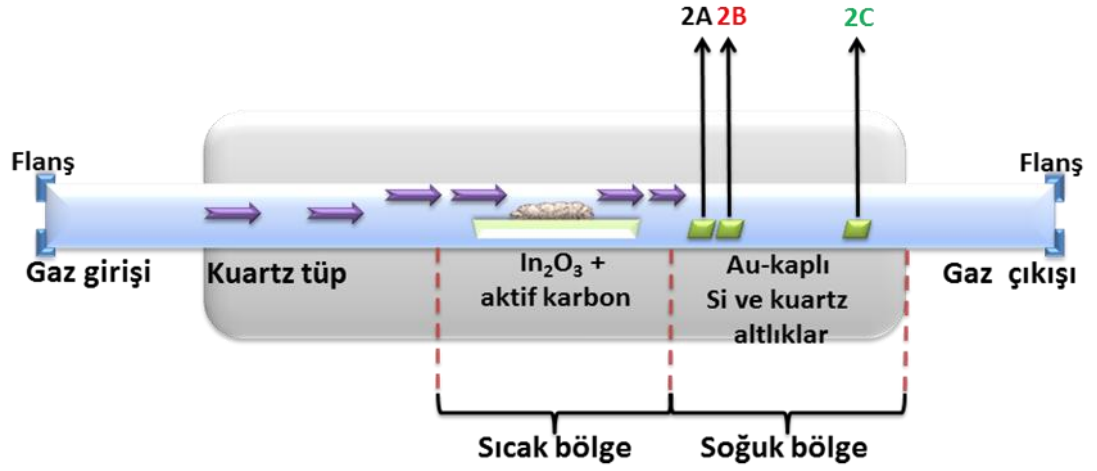


Şekil 4.10. Oda sıcaklığında 1A ve 1B numunelerine ait PL karakteristikleri.

Şekil 4.10'da UV emisyon bölgesinde yer alan geniş ve yoğun In_2O_3 nanoyapılara ait 370 nm dalga boyunda iki adet pik bulunmaktadır. Bu dalga boyu değerine karşılık gelen yasak enerji aralığı 3,35 eV 'dir. Piklerin şiddetlerindeki farklılığın nedeni numunelerin morfolojik yapılarının (kristal yapı) birbirinden farklı olmasıdır. Ancak numunelerdeki kristalografik yapı farklılığı yasak enerji aralığı değerini değiştirmemektedir. Bilindiği üzere In_2O_3 nanoyapıların külçe hali oda sıcaklığında ışıma yapmamaktadır. Ancak nano boyutlu yapıları optik ışıma yapmaktadır. Morfolojilerin birbirinden farklı olmasının nedeni ise sentezlenme sıcaklıklarının farklılığıdır. Sıcaklık PL ölçümleri için önemli bir faktördür. Çünkü sıcaklık arttıkça PL şiddeti azalmaktadır. Bu sebeple Şekil 4.10'da görülmekte olan iki numuneden birindeki PL şiddeti artarken diğerinde düşmektedir. Fakat PL karakteristiklerinin bu şekilde olmasının esas nedeni yasak enerji aralığında yer alan oksijen boşluklarıdır. Bu oksijen boşlukları genellikle yarı iletkenlerde derin kusur donör seviyeleri olarak davranırlar ve yasak enerji aralığında yeni donör seviyelerinin oluşumuna neden olurlar. Tek kristal In_2O_3 , genellikle buhar taşınımı süresince In metal parçacıklarının kısmi oksidasyonu sonucu oluşan oksijen kusurları ile ilgilidir. Çünkü PL mekanizması, büyük oranda nanotel oluşumu sürecindeki kusurlardan meydana gelmektedir. Yani bu kusurlar, oksijen boşluklarının yanı sıra indiyum boşlukları veya ara yer boşlukları, istifleme kusurları, kusur çiftleri gibi de olabilmektedir (Zeng *et al.* 2004).

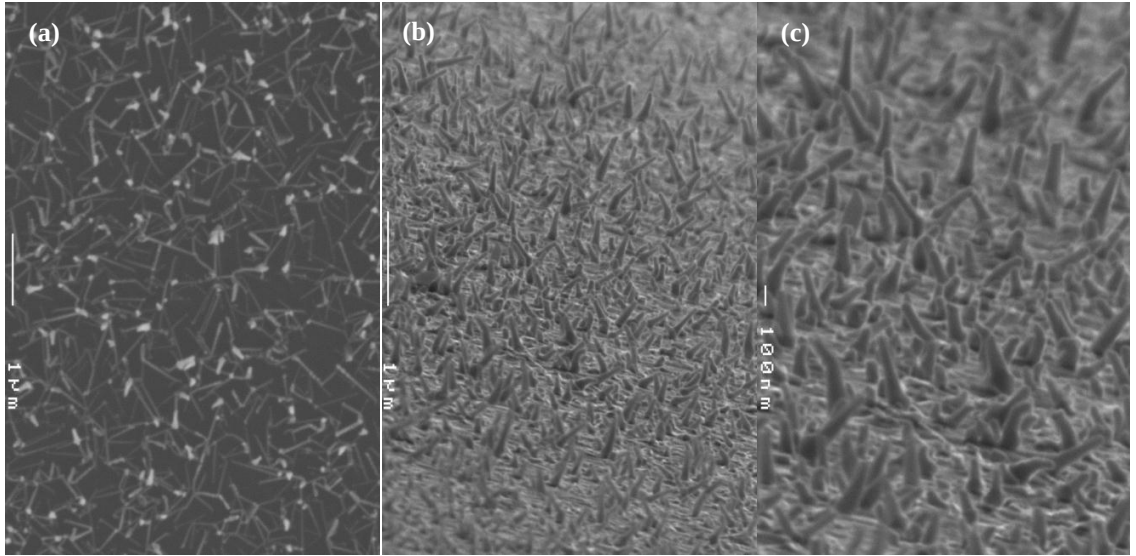
4.2. İkinci Çalışmanın Yapısal ve Optik Karakterizasyon Sonuçları

İkinci çalışmaya ait olan üç adet numunenin (2A, 2B, 2C) kuartz tüp içerisindeki yerleşim düzenleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir. 2A ve 2B'nin altlık malzemesi n-tipi Si iken 2C'ninki kuartzdır. Bu numunelerden 2A'nın yüzeyi 5 sn, 2B'nin yüzeyi 10 sn ve 2C'nin yüzeyi ise 15 sn Au ile kaplanmıştır. Kaynak materyal olarak belirli miktardaki In_2O_3 toz ile aktif karbon karışımı kullanılmıştır. Numuneler, kaynak materyalin bulunduğu alümina bota göre belirli mesafelerde yer almıştır. İlk numune (2A) 4 cm, ikinci numune (2B) 5 cm ve üçüncü numune (2C) 15 cm mesafede olacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu sayede farklı sürelerle Au kaplanmış olan altlıklar farklı sıcaklık bölgelerine denk gelmiştir.

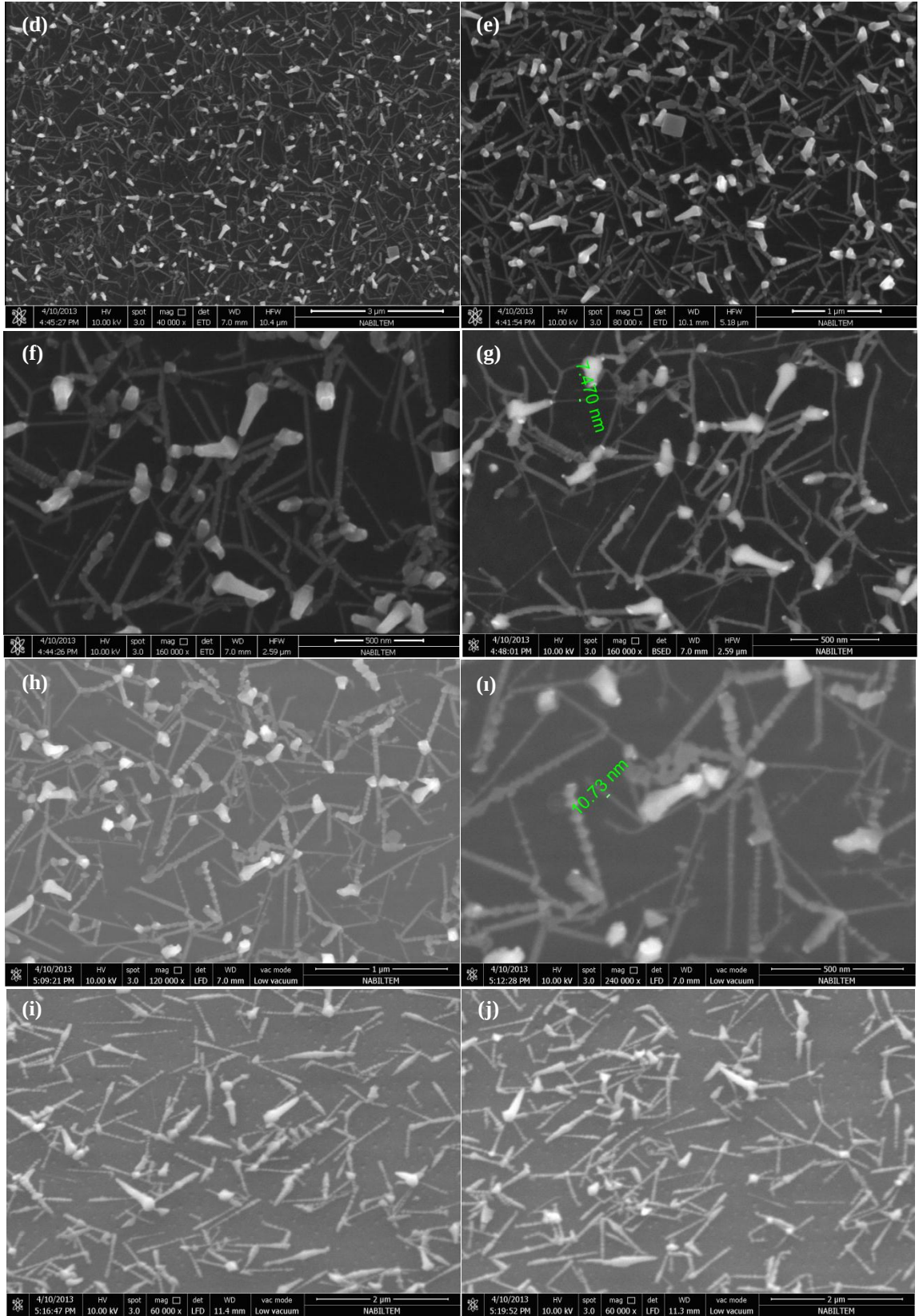


Şekil 4.11. İkinci çalışmanın deney şeması.

5 sn Au ile kaplanmış olan ilk numune (2A), sıcak bölgeye ve kaynak materyallere en yakın olandır. Homojen büyümelerin yer aldığı bu numunenin farklı dedektörler ile üstten ve yandan elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



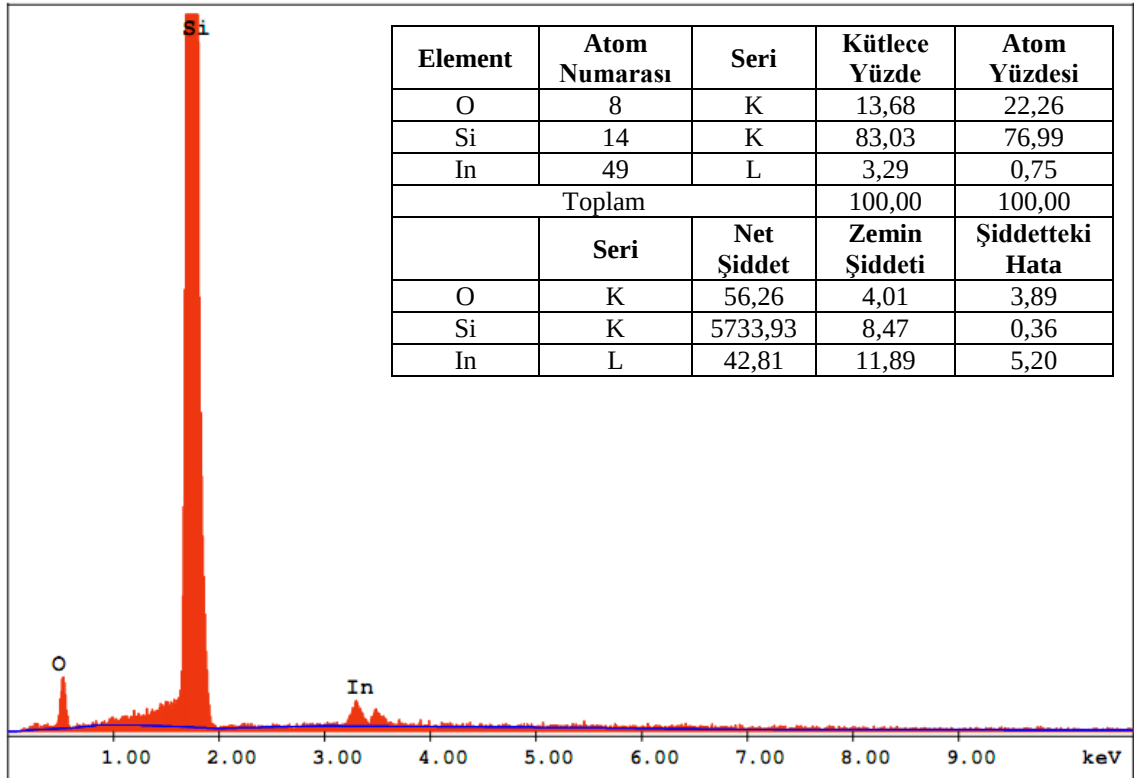
Şekil 4.12. 2A numunesine ait In_2O_3 nanotellerin SEM görüntüleri.



Şekil 4.12 (devam)

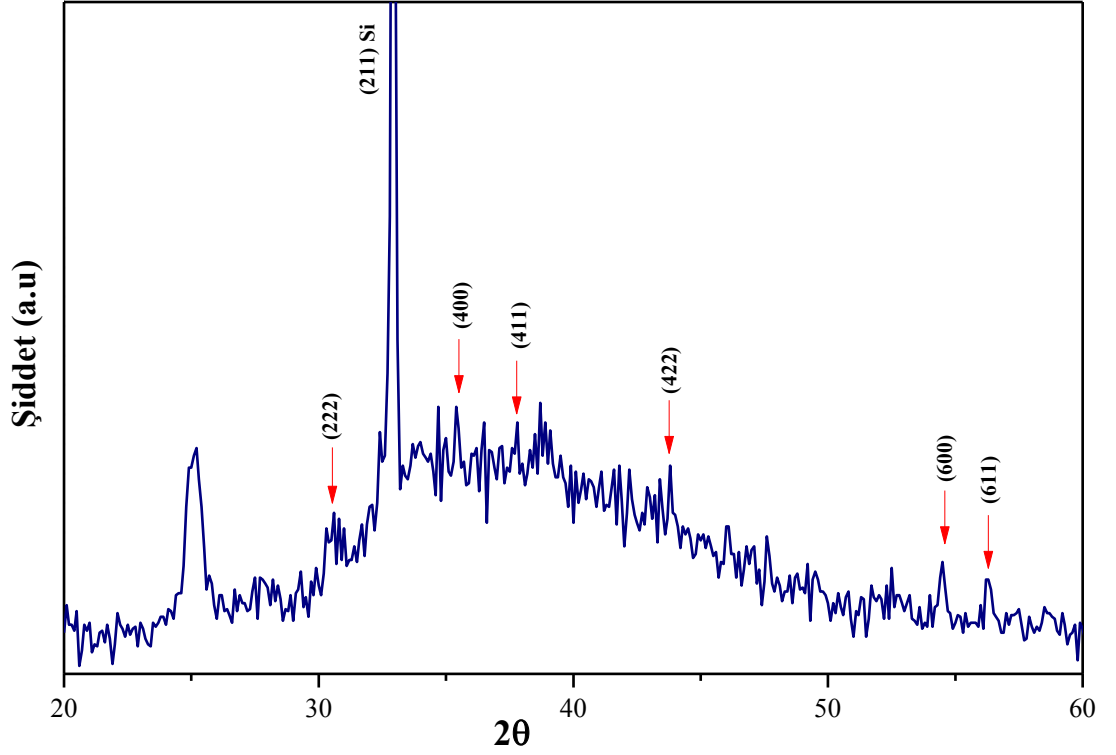
Büyüyen yapılar incelendiğinde genellikle ~5-20 nm aralığında çap değerine sahip olan In_2O_3 nanokristallerin boğumlar halinde üst üste gelerek oluşturdukları nanoteller ve nanokuleler bulunmaktadır. Her bir yapının uç kısmında Au yer almaktadır. Özellikle Şekil 4.12(f) ile Şekil 4.12(g) karşılaştırıldığında görüntüler arasında kontrast farkı vardır. Böylelikle nanotellerin uçlarında yer alan Au nanodamlacıklar çok daha belirgindir. Şekil 4.12 (i) ve (j) numune tablasına eğim verilerek alınan görüntülerdir.

2A numunesinde yer alan nanoyapıların kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla alınan EDX analizi Şekil 4.13'de verilmiştir.



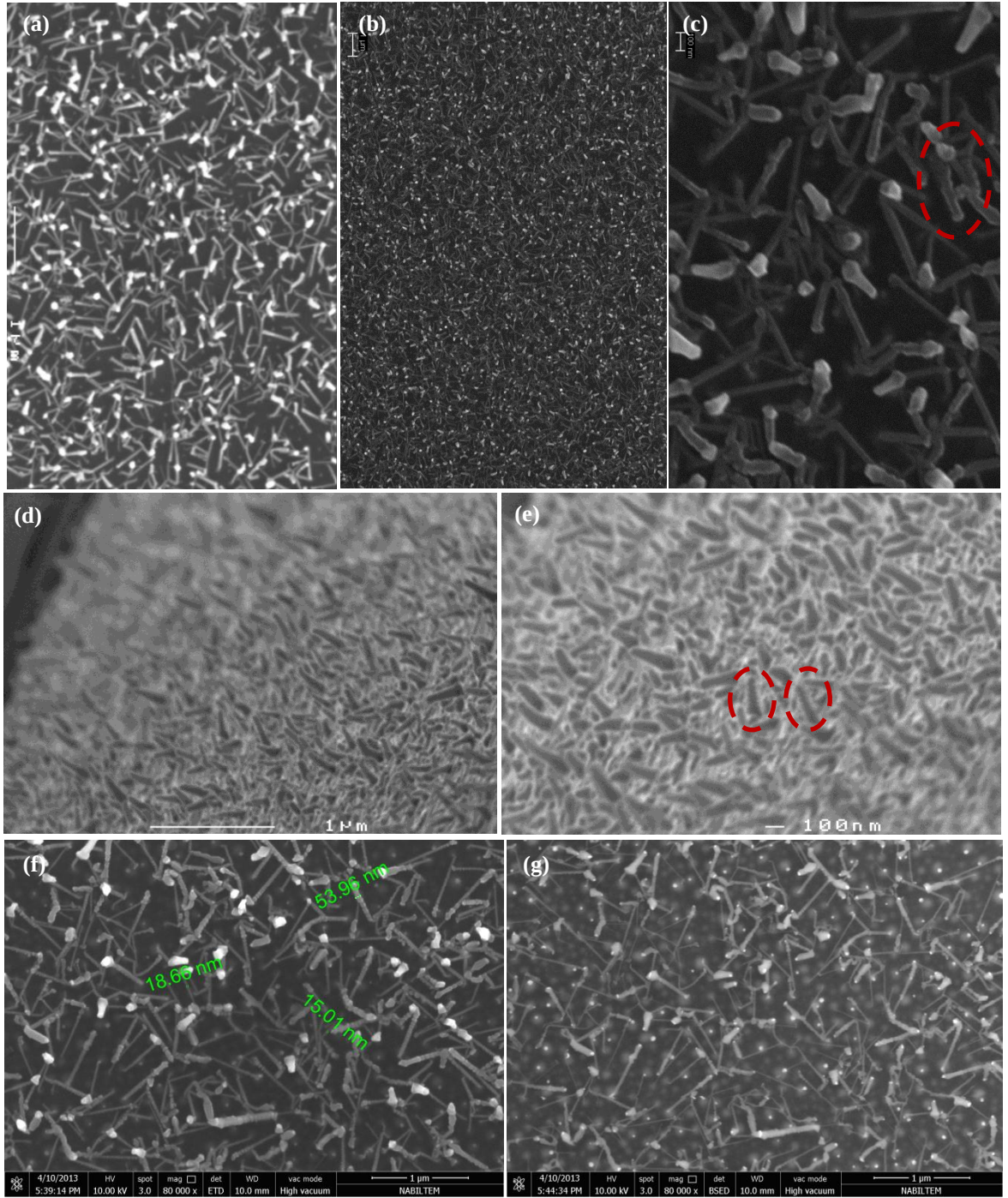
Şekil 4.13. 2A numunesine ait EDX spektrumu.

2A numunesine ait X-ışını kırınım deseni Şekil 4.14'de verilmiştir. Burada In_2O_3 'ün hacim merkezli kübik kristal yapısının (222), (400), (411), (422), (600), (611) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları gözlemlenmektedir.

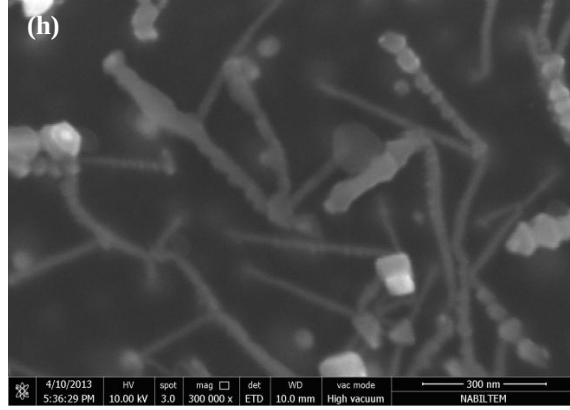


Şekil 4.14. 2A numunesine ait XRD deseni.

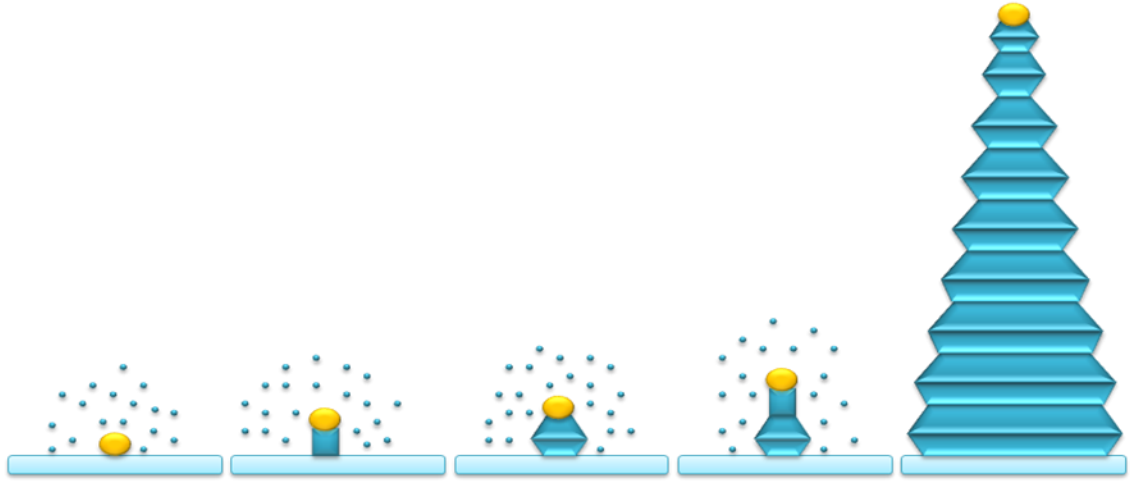
10 sn Au kaplanmış olan ikinci numunenin (2B) üstten ve yandan elde edilen SEM görüntüleri ise Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekil 4.15(f)'de 2A numunesinde olduğu gibi In₂O₃ nanokristallerden meydana gelen ~5-50 nm çap aralığında nanoteller vardır. Şekil 4.15(c) ve (e)'de 2A numunesindeki nanokulelerden farklı olarak az da olsa Şekil 4.16'da şematize edilen akordiyon yapılar görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.15(g)'de kontrast farkından dolayı katalizör görevi gören Au nanodamları daha belirgindir.



Şekil 4.15. 2B numunesine ait In_2O_3 nanotel ve nanokulelerin SEM görüntüleri.

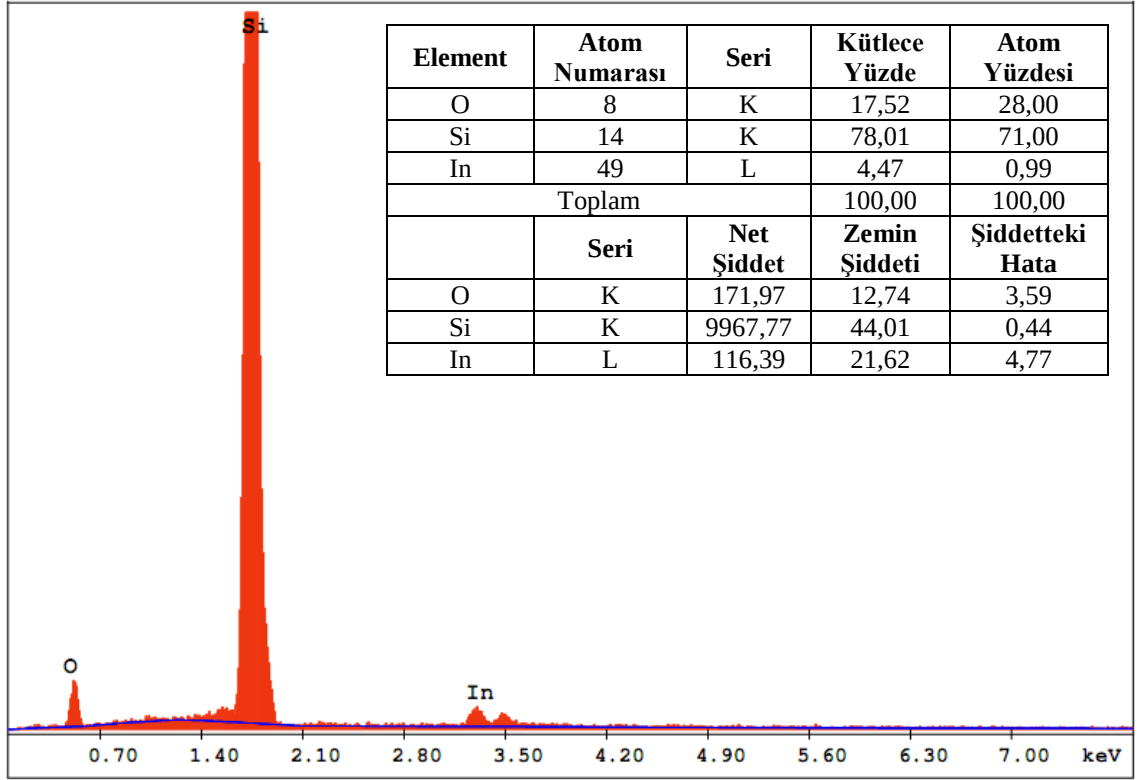


Şekil 4.15 (devam)



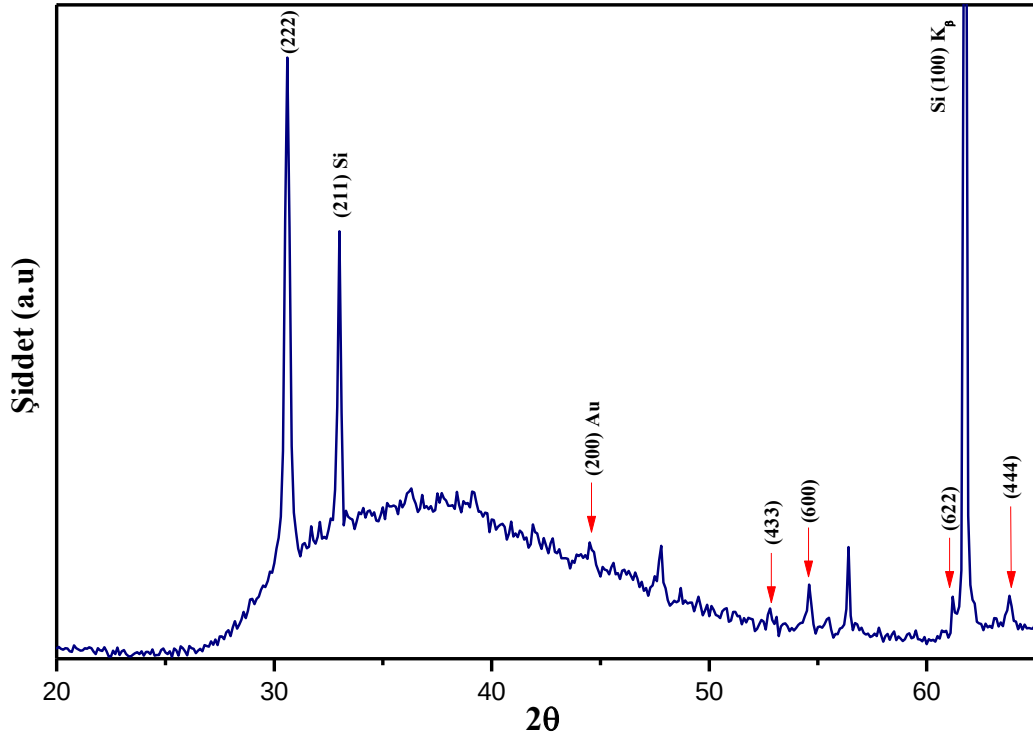
Şekil 4.16. In_2O_3 nanokulelerin şematik gösterimi (Yan *et al.* 2007).

2B numunesinde yer alan nanoyapıların kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla alınan EDX analizi Şekil 4.17'de verilmiştir.



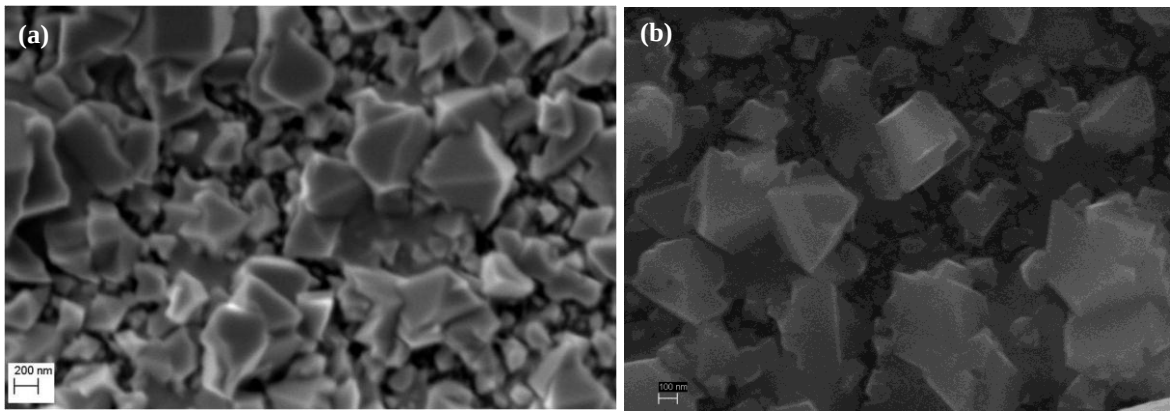
Şekil 4.17. 2B numunesine ait EDX spektrumu.

Şekil 4.18'deki 2B numunesine ait X-ışını kırınım deseninde, In_2O_3 'ün hacim merkezli kübik kristal yapısının (222), (433), (600), (622), (444) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları yer almaktadır.

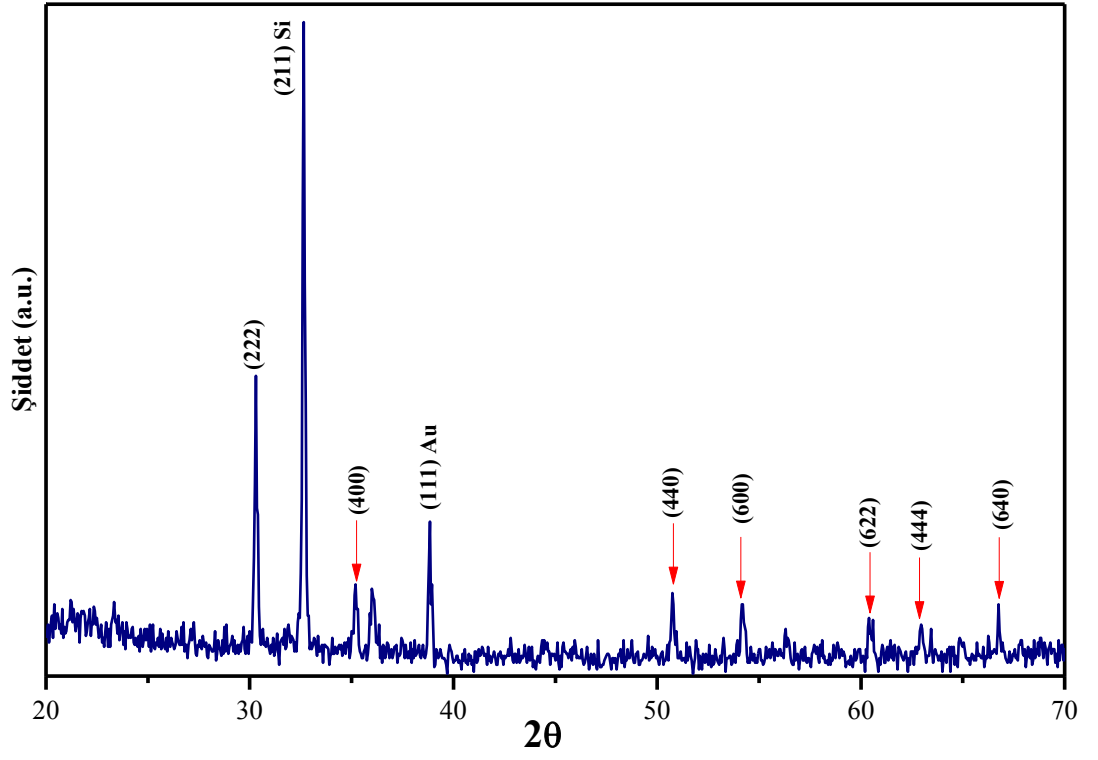


Şekil 4.18. 2B numunesine ait XRD deseni.

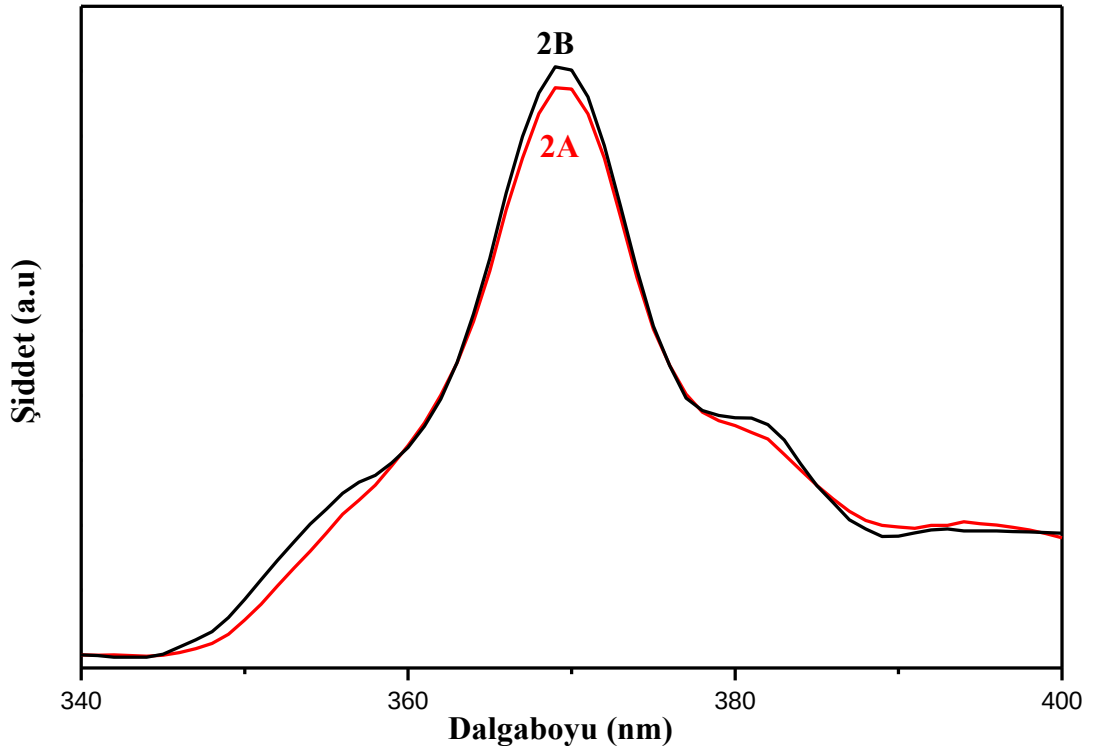
15 sn Au ile kaplanmış olan ve sıcaklık bakımından kuartz tüpün en soğuk bölgesinde yer alan 2C numunesinin SEM görüntüleri Şekil 4.19'da X-ışını kırınım deseni ise Şekil 4.20'de verilmektedir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere bu numune tamamiyle nanokristal morfolojilerine sahiptir.



Şekil 4.19. 2C numunesine ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.20. 2C numunesine ait XRD.

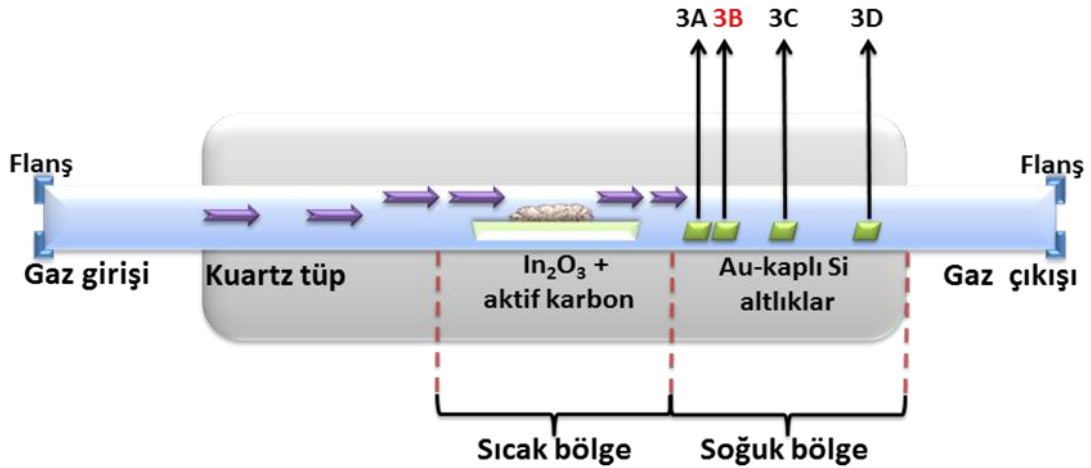


Şekil 4.21. Oda sıcaklığında 2A ve 2B numunelerine ait PL karakteristikleri.

2A ve 2B numunelerine ait PL ölçümü Şekil 4.21'de gösterilmektedir. Burada yine UV emisyon bölgesinde yer alan 370 nm şiddetinde iki adet pik bulunmaktadır. Bu dalgaboyu değerine karşılık gelen yasak enerji aralığı 3,35 eV'dir.

4.3. Üçüncü Çalışmanın Yapısal ve Optik Karakterizasyon Sonuçları

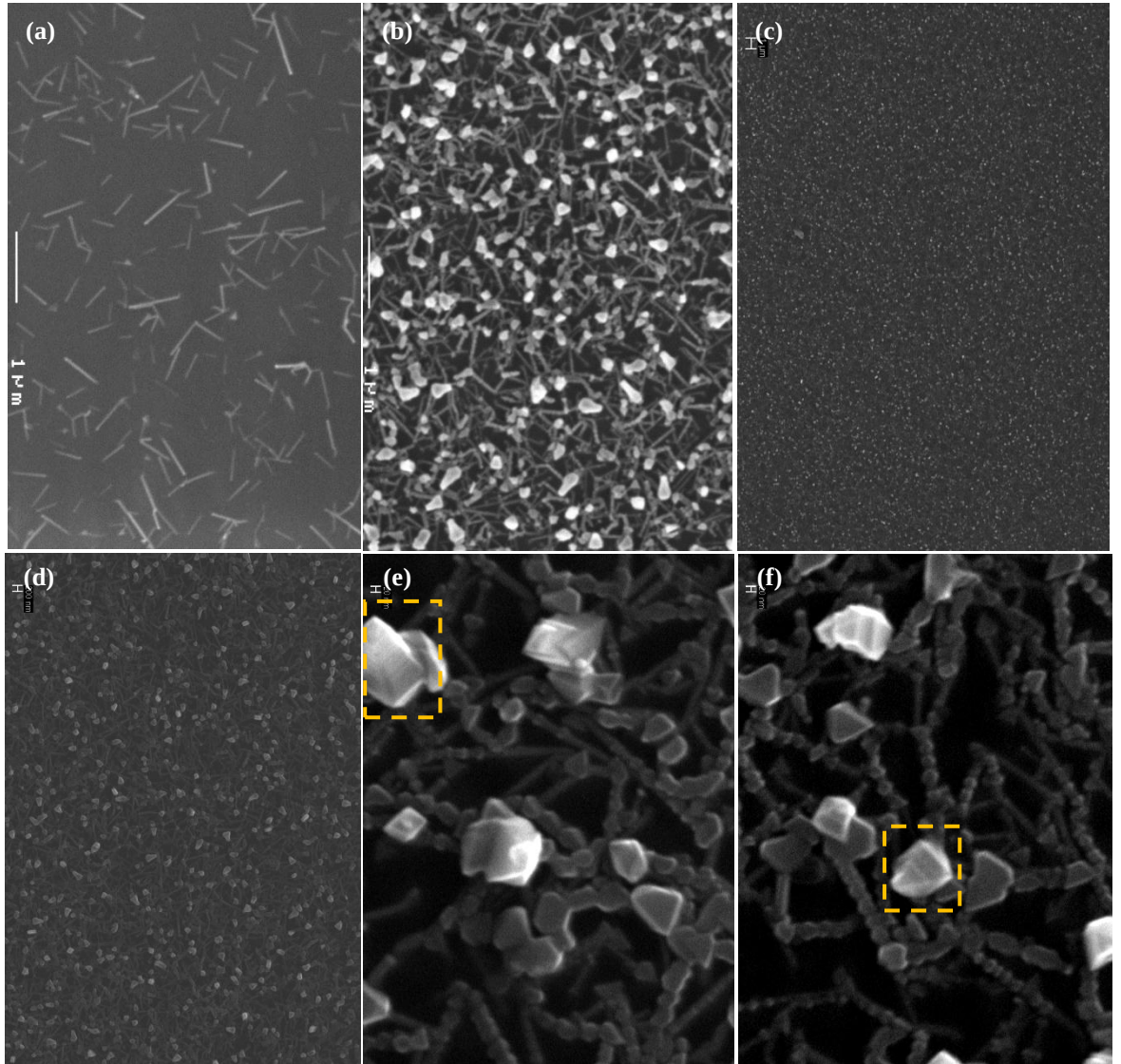
Kaynak materyal olarak belirli miktarda In_2O_3 toz ve aktif karbon karışımının kullanıldığı bu çalışmada 5 sn Au ile kaplanmış üç adet numune bulunmaktadır. Alümina bota göre ilk numune 5 cm, ikinci 10 cm ve üçüncü 20 cm mesafede olacak biçimde Şekil 4.22'deki gibi dizilmiştir. 3A, 3C ile 3D numunelerinin yüzeyleri 5 sn Au ile kaplanırken 3B numunesinin yüzeyi ise 10 saniye Au ile kaplanmıştır.



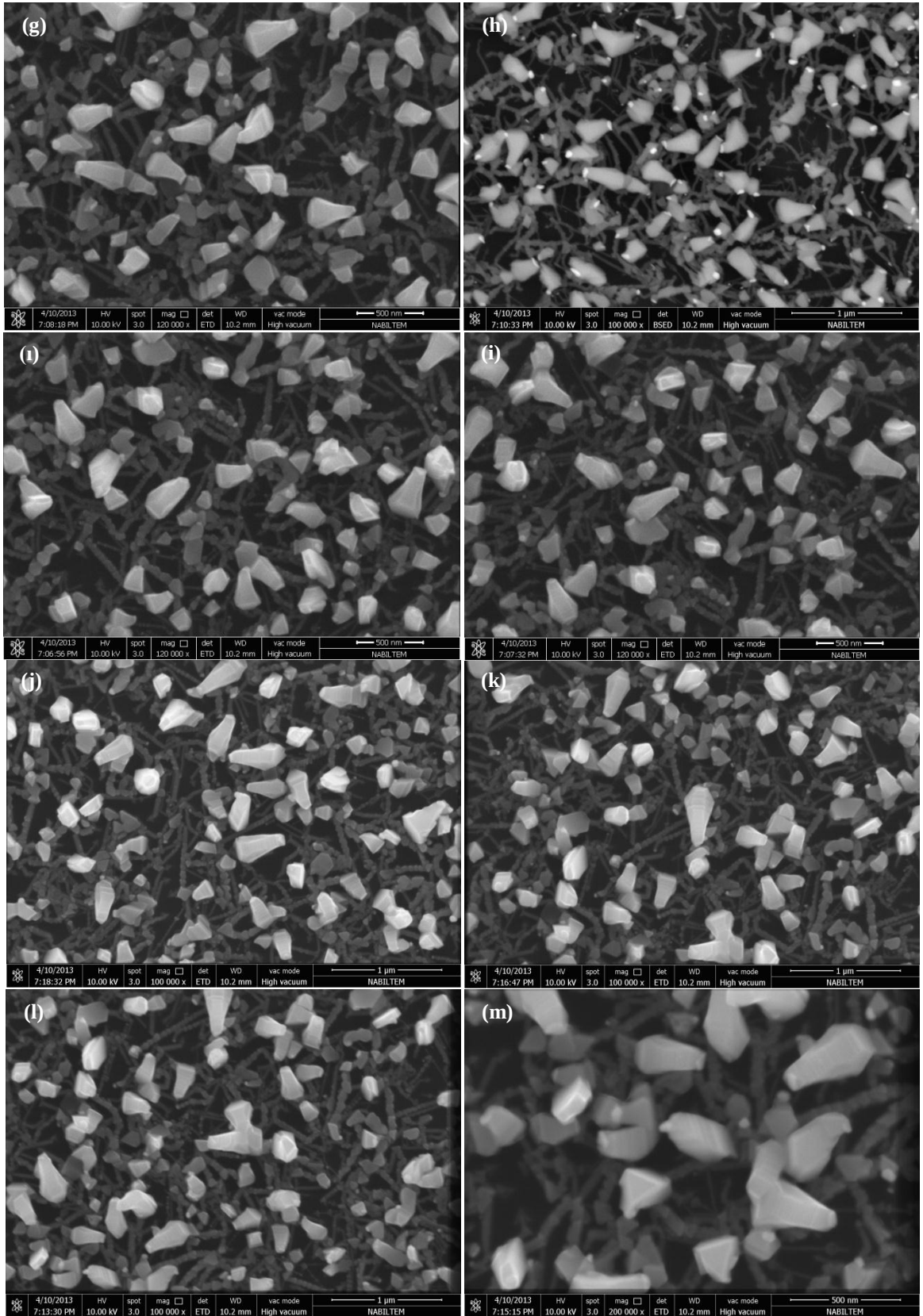
Şekil 4.22. Üçüncü çalışmanın deney şeması.

Şekil 4.23'de ilk numunenin (3A) farklı bölgelerine ait SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.23(a), numunenin kenar kısmına yakın bir bölgedeki seyrek nanoiğne büyümelerini göstermektedir. Numunenin orta bölgesine yakın kısmından alınan SEM görüntüsü Şekil 4.23(b)'de, orta kısmından alınan SEM görüntüleri ise Şekil 4.23(c) ve (d)'de verilmiştir. Şekil 4.23(a) ve (d) görüntüleri arasında hem büyüme yoğunluğu hem de yapısal olarak farklılıkların olduğu görülmektedir. Şekil 4.23(e) ve (f), Şekil 4.23(d)'nin daha yakından alınmış olan görüntüleridir. Burada uç kısımlarında Au bulunduran ve nanokule şeklinde büyüyen In_2O_3 nanokristallerinin yanı sıra

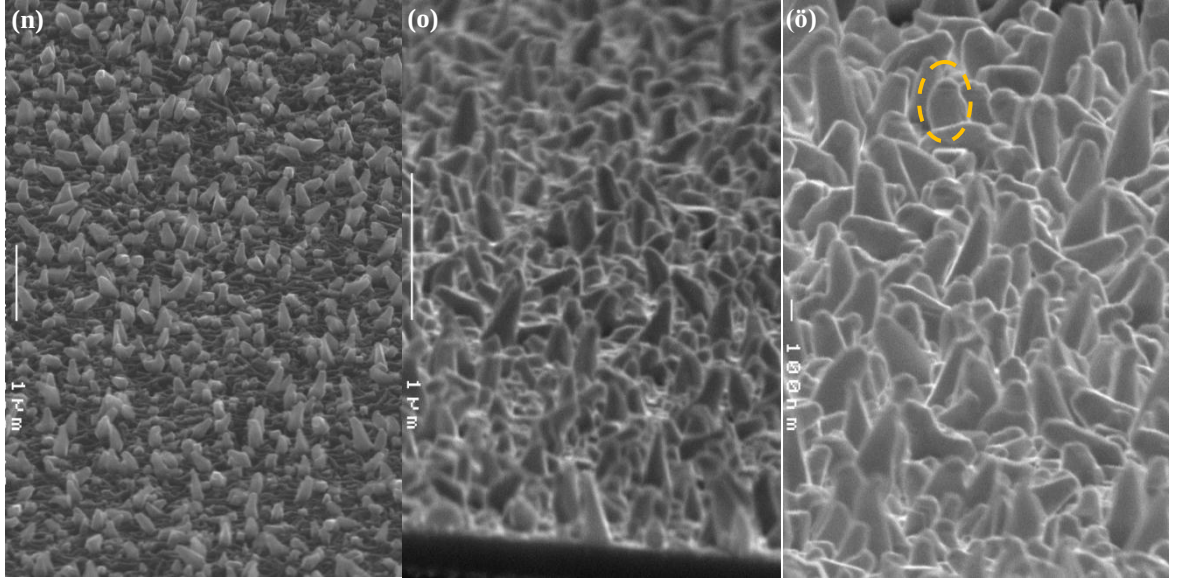
nanozincir formunda büyüyen In_2O_3 nanoteller vardır. Şekil 4.23(n), (o) ve (ö) numunenin yine farklı bölgelerinden alınmış olan yanıl görüntülerdir. Şekil 4.23(ö)'ye bakıldığında uç kısımlarında Au'nun yer aldığı peribacası şeklinde nanoyapılar vardır. Bu yapıların çapları ~18-50 nm aralığında değışmekle birlikte çoğunlukla altlık yüzeyine dik doğrultuda büyümüşür.



Şekil 4.23. 3A numunesinin kenar ve orta bölgelerindeki farklı morfolojilerin üstten ve yandan alınan SEM görüntüleri.

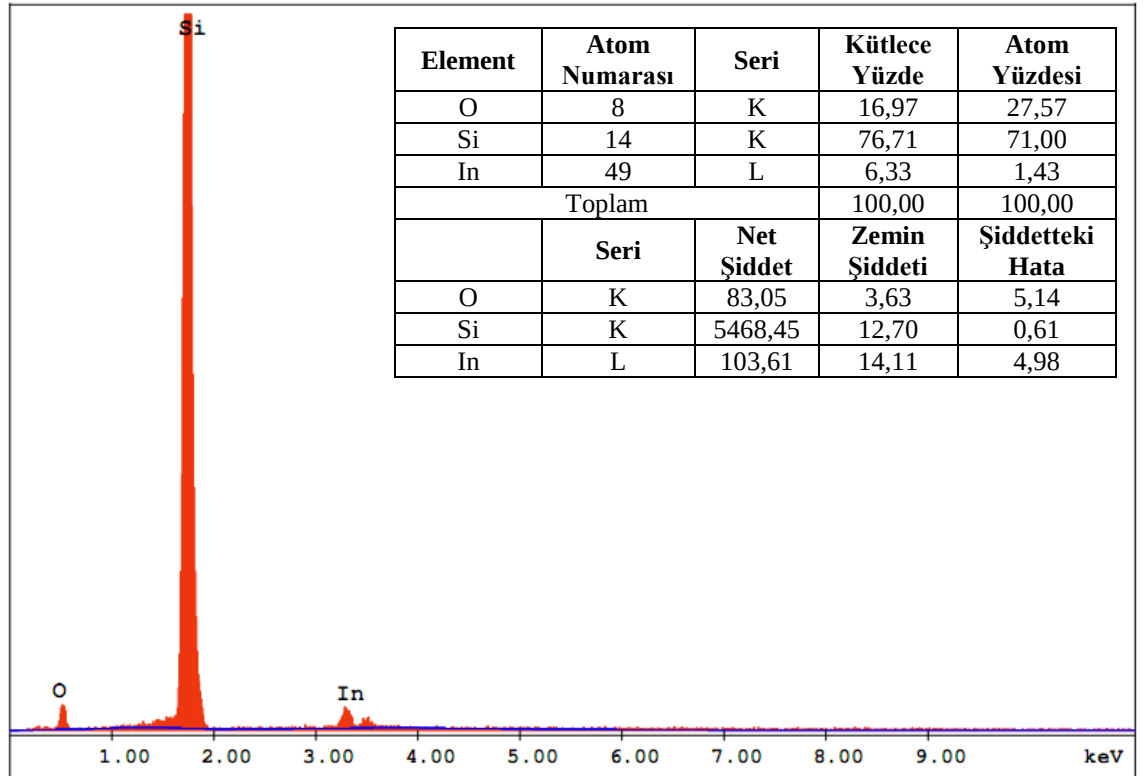


Şekil 4.23 (devam)



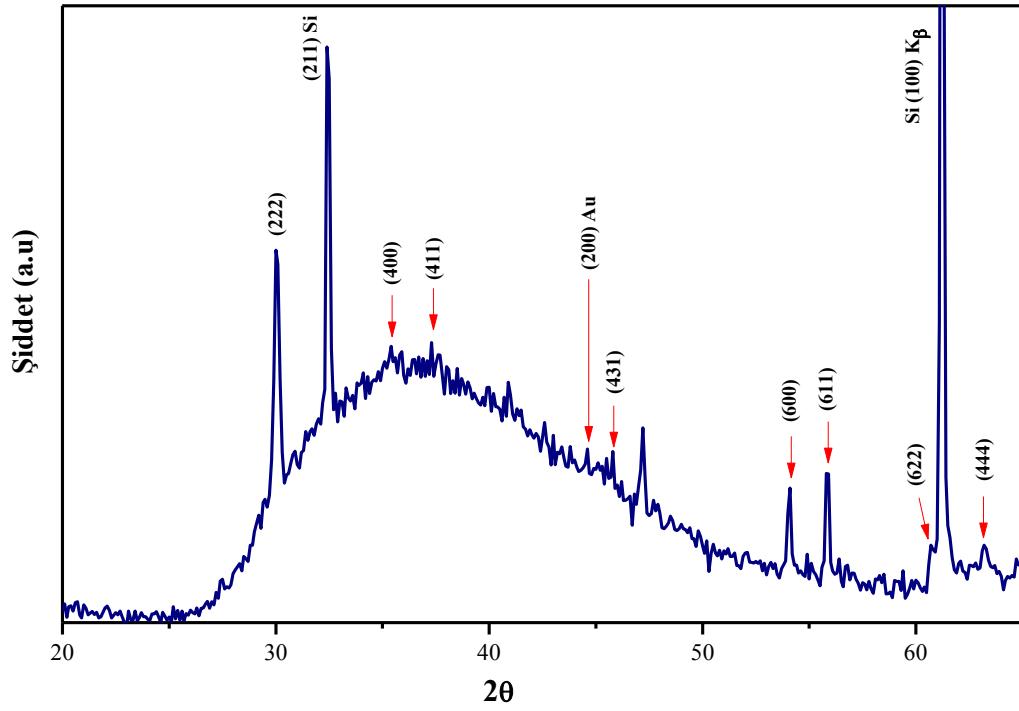
Şekil 4.23 (devam)

3A numunesinde yer alan nanoyapıların kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla alınan EDX analizi Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24. 3A numunesine ait EDX spektrumu.

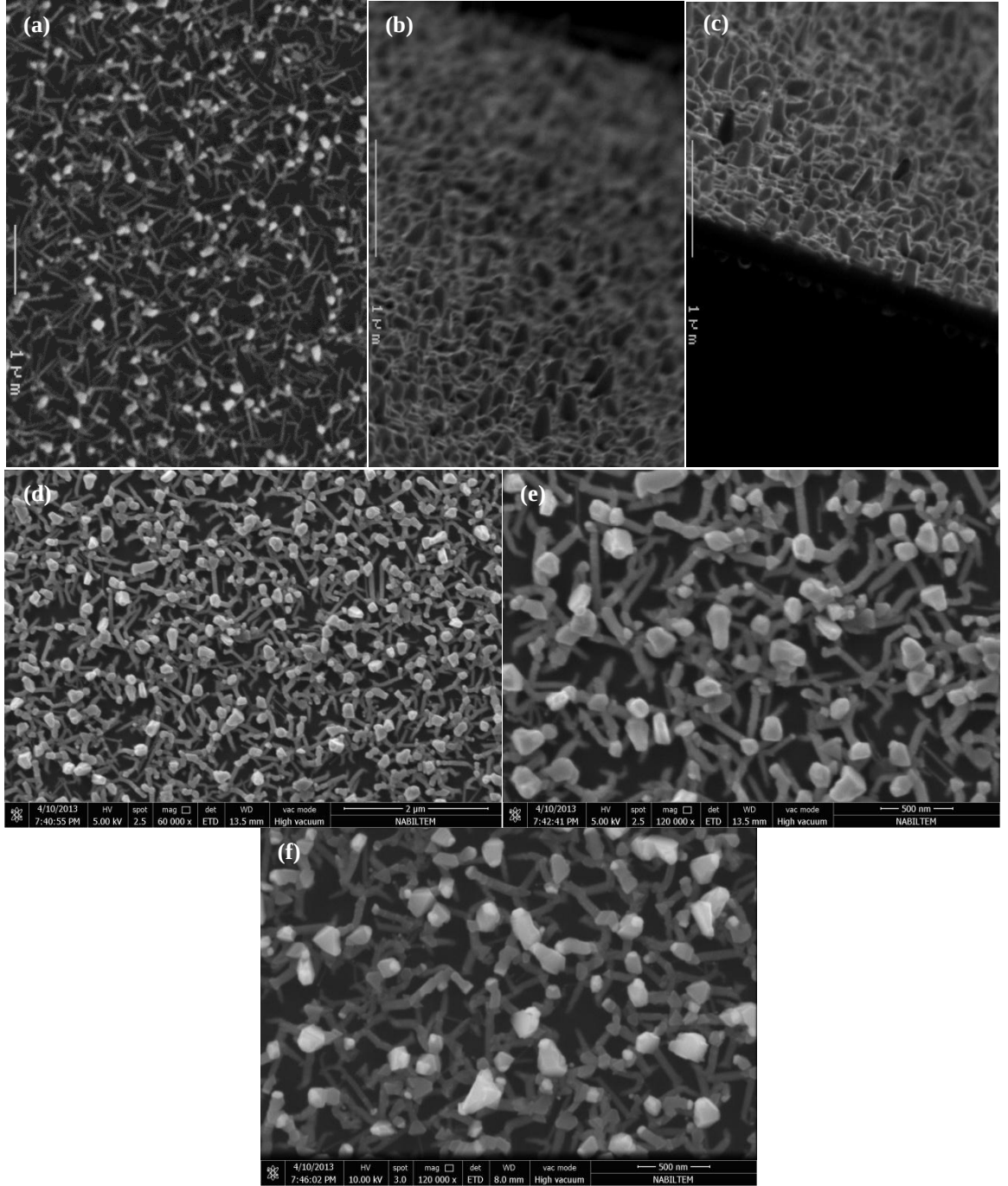
Şekil 4.25'deki 3A numunesine ait X-ışını kırınım deseninde, In_2O_3 'ün hacim merkezli kübik kristal yapısının (222), (400), (411), (431), (600), (611), (622), (444) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları yer almaktadır.



Şekil 4.25. 3A numunesine ait XRD.

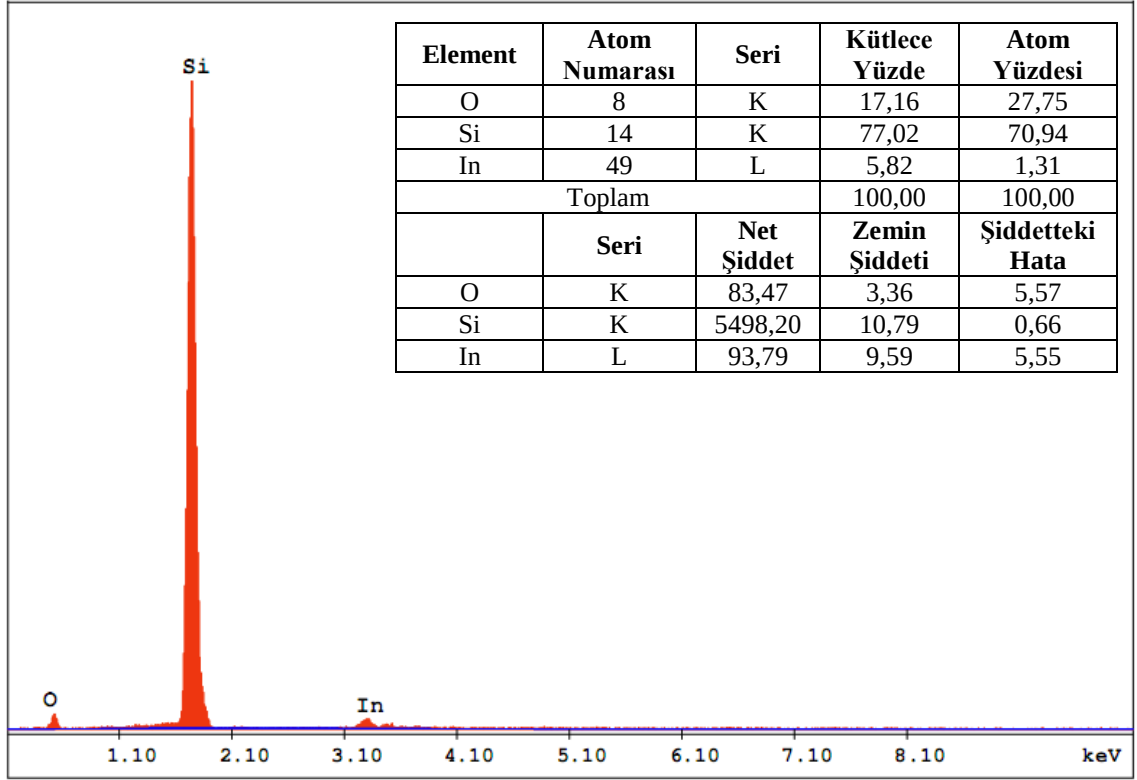
10 sn Au ile kaplanmış olan 3B numunesine ait üstten ve yandan alınan SEM görüntüleri Şekil 4.26'da verilmektedir. Büyüyen naotellerin boylarının 3A numunesine oranla daha kısa olduğu Şekil 4.26(b) ve (c)'den anlaşılmaktadır.

Şekil 4.26(e) ve (f)'den de görüldüğü üzere uç kısımlarında Au bulunan ve nanokule şeklinde büyüyen In_2O_3 nanokristalleri ile nanozincir formunda büyüyen In_2O_3 nanoteller bu numune topoğrafisinde daha seyrek bir durumdadır.

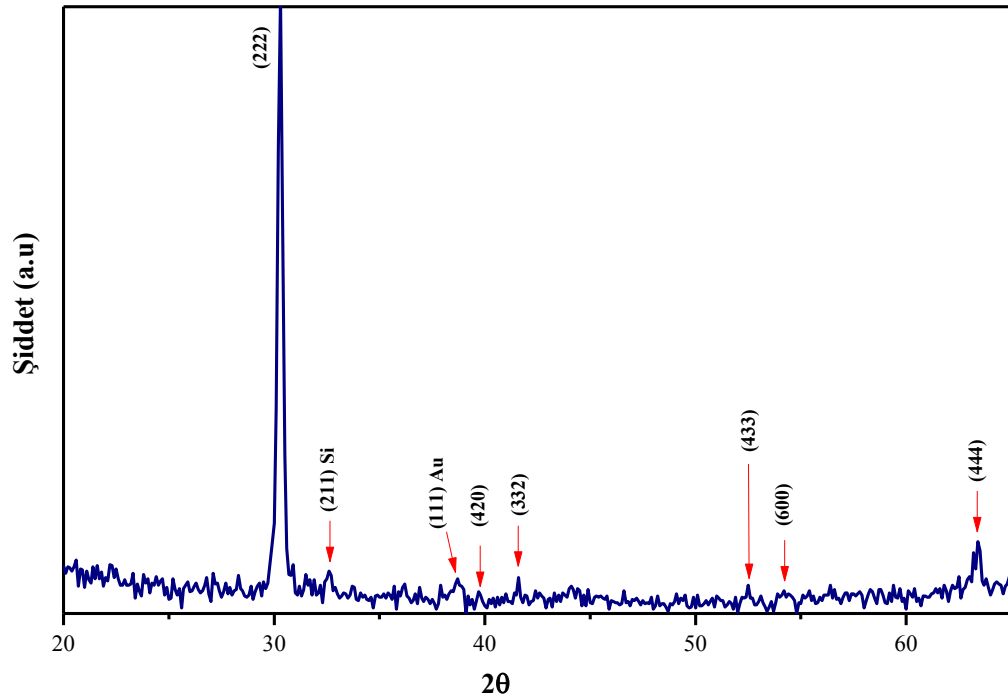


Şekil 4.26. 3B numunesine ait SEM görüntüleri.

3B numunesinde yer alan nanoyapıların kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla alınan EDX analizi Şekil 4.27'de verilirken bu numuneye ait X-ışını kırınım deseni ise Şekil 4.28'de verilmektedir.

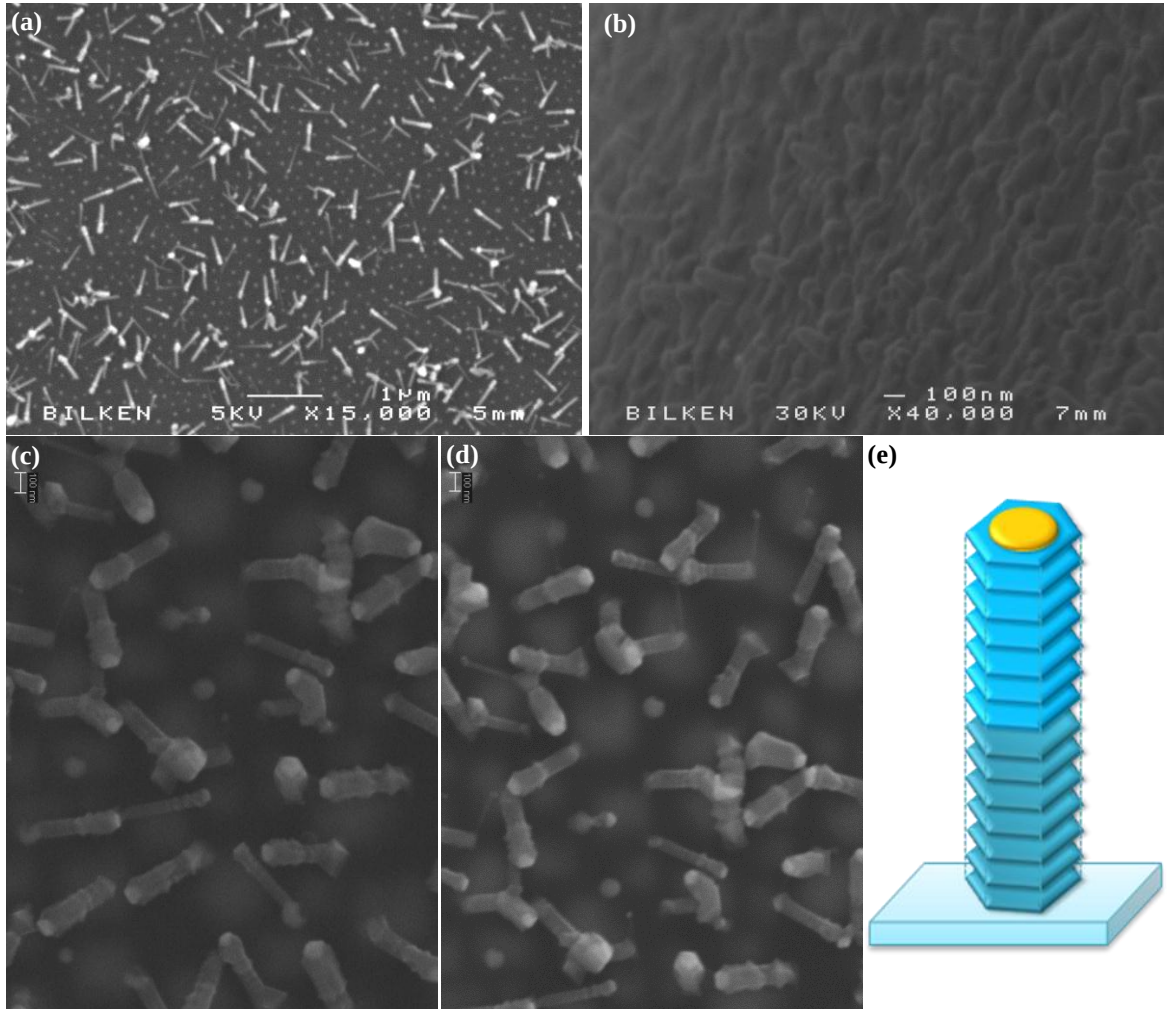


Şekil 4.27. 3B numunesine ait EDX spektrumu.



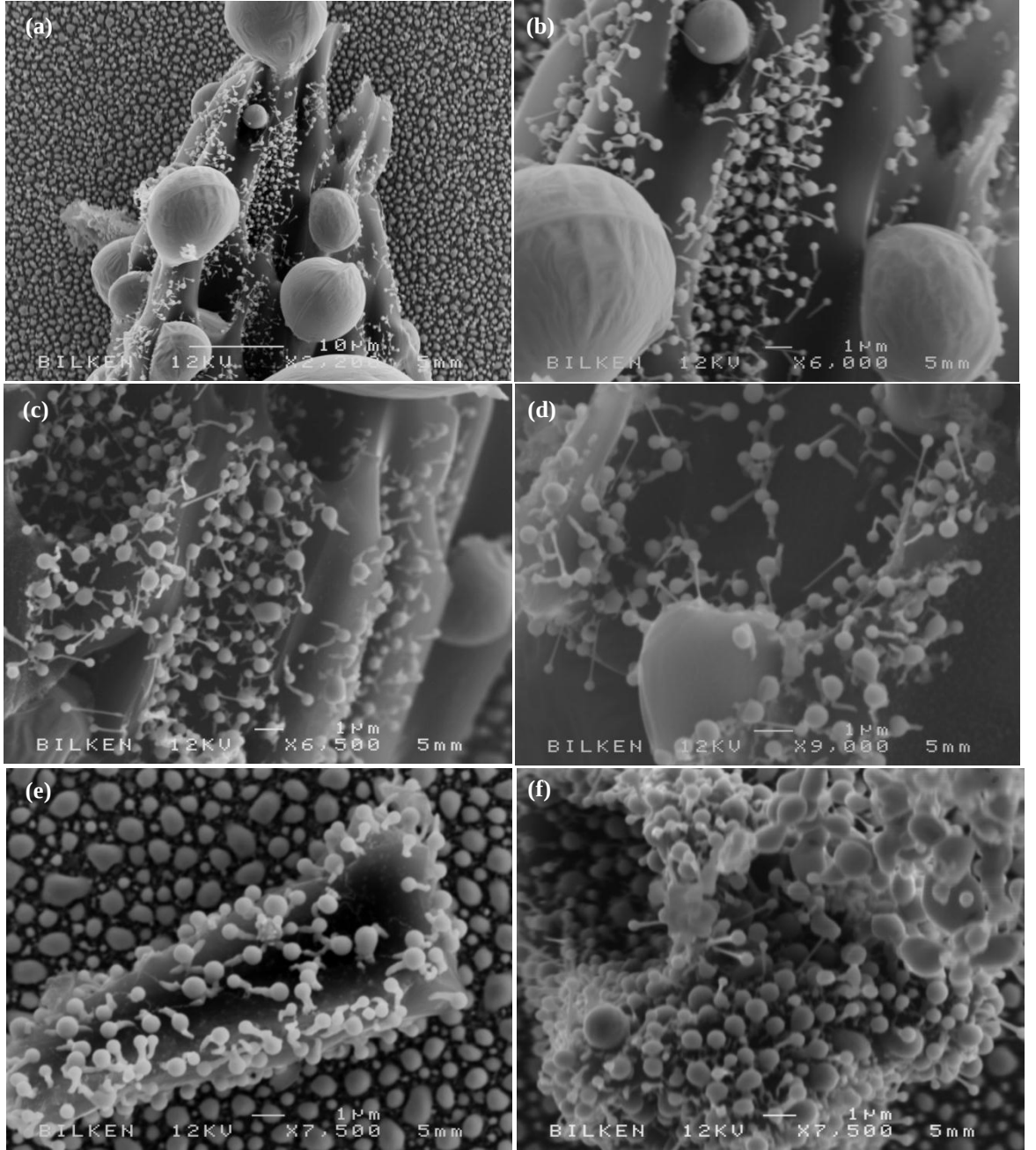
Şekil 4.28. 3B numunesine ait XRD.

5 sn Au ile kaplanmış olan üçüncü numuneye (3C) ait SEM görüntüleri Şekil 4.29'da verilmektedir. Şekil 4.29(a)'da uç kısımlarında Au bulunan nanotellerin yanı sıra sıcaklıktan dolayı kümeleşen ancak içerisine yeterli miktarda In buharı alamadığı için büyüemeyen Au nanodamlacıklar da görülmektedir. Şekil 4.29(b), Şekil 4.29(a)'nın yanal görüntüsüdür. Aynı numunenin farklı bir bölgesinden elde edilen Şekil 4.29(c) ve (d)'deki SEM görüntülerinde ise büyüyen ve büyüemeyen yapılar daha net bir şekildedir. Kısacası bu numunede $\sim 10\text{-}30\text{ nm}$ çap aralığında değişen, Şekil 4.29(e)'de resmedilen formda büyüyen nanoiğne ve nanotel yapıları bulunmaktadır.

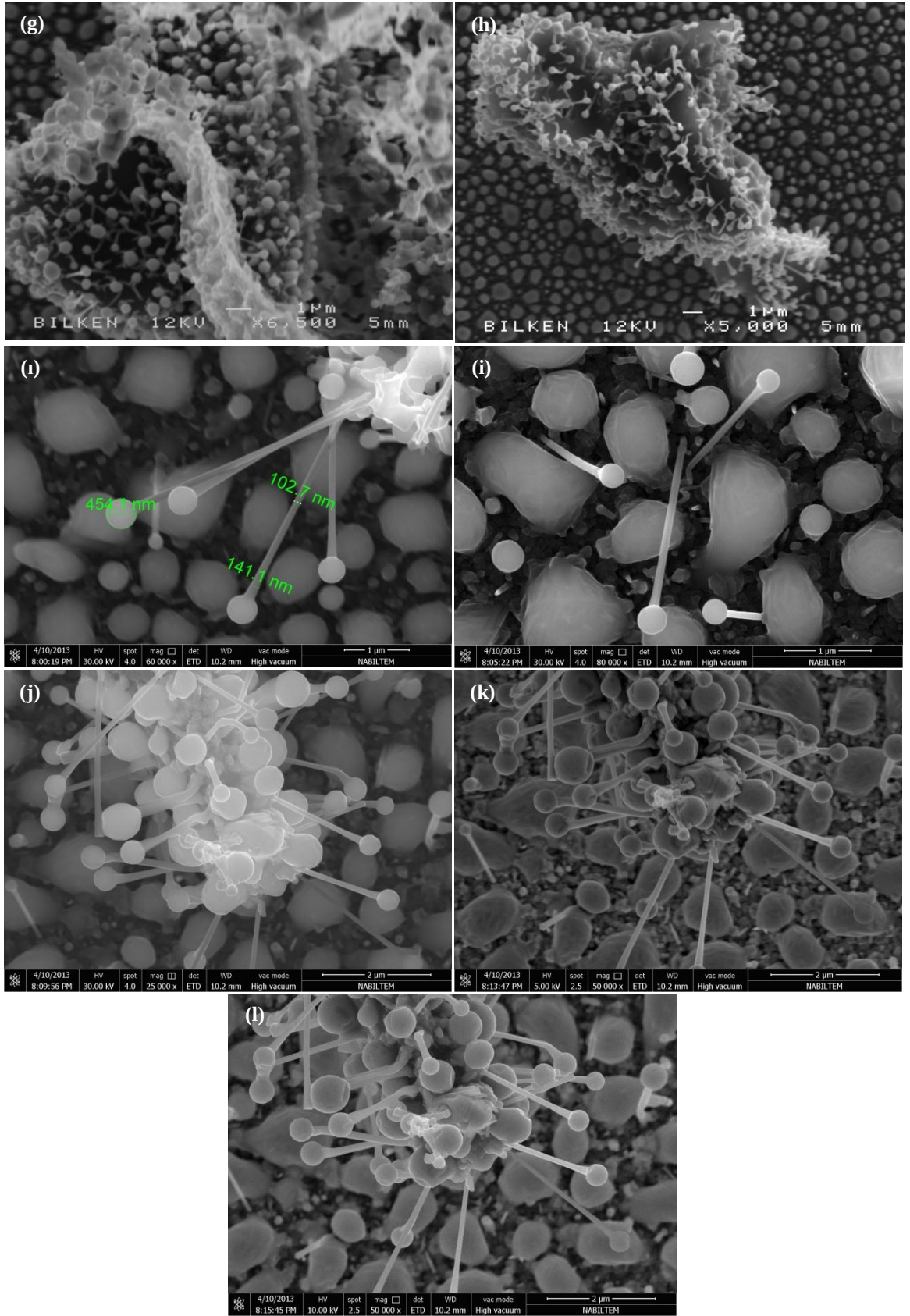


Şekil 4.29. 3C numunesine ait SEM görüntüleri.

Alümina bota göre 20 cm uzaklıkta (soğuk bölge) bulunan ve 5 sn Au ile kaplanmış olan dördüncü numuneye (3D) ait SEM görüntüleri Şekil 4.30'da verilmiştir. Bu numunede çoğunluk olarak nanobuket yapıların olduğu gözlemlenmiştir. Bu yapıların oluşum nedeni, numuneye ait EDX analizinde de yer alan aktif karbondur.

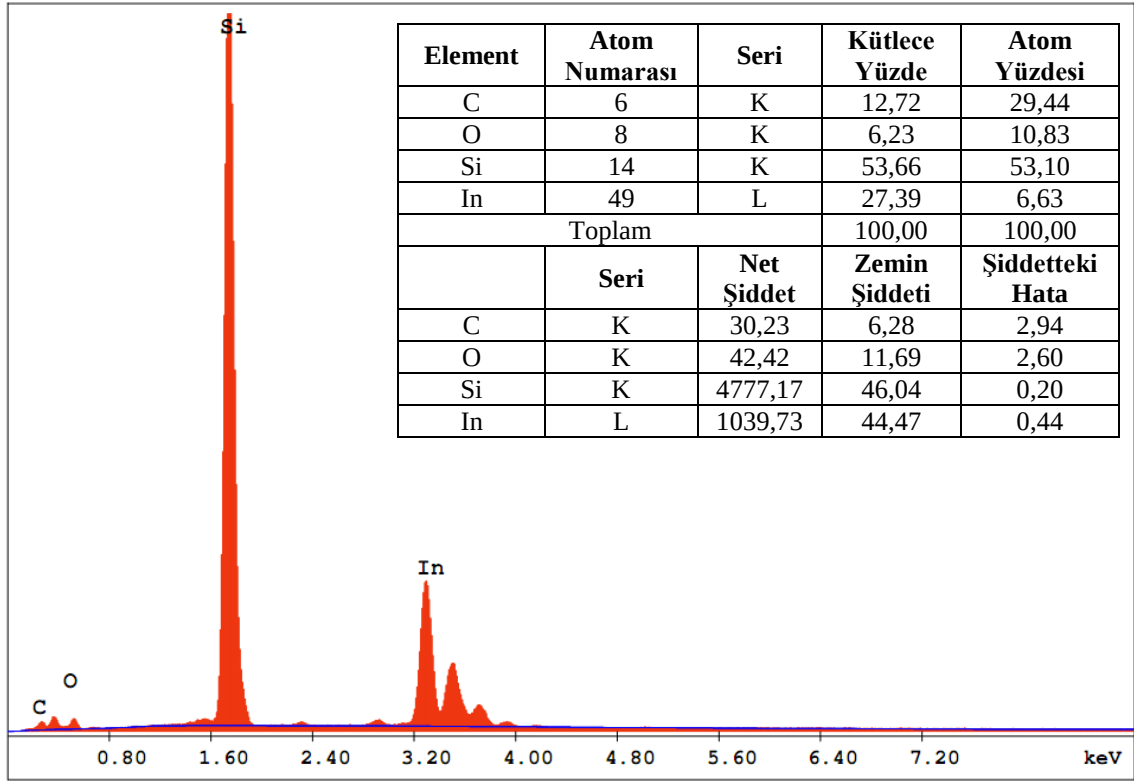


Şekil 4.30. 3D numunesine ait SEM görüntüleri.



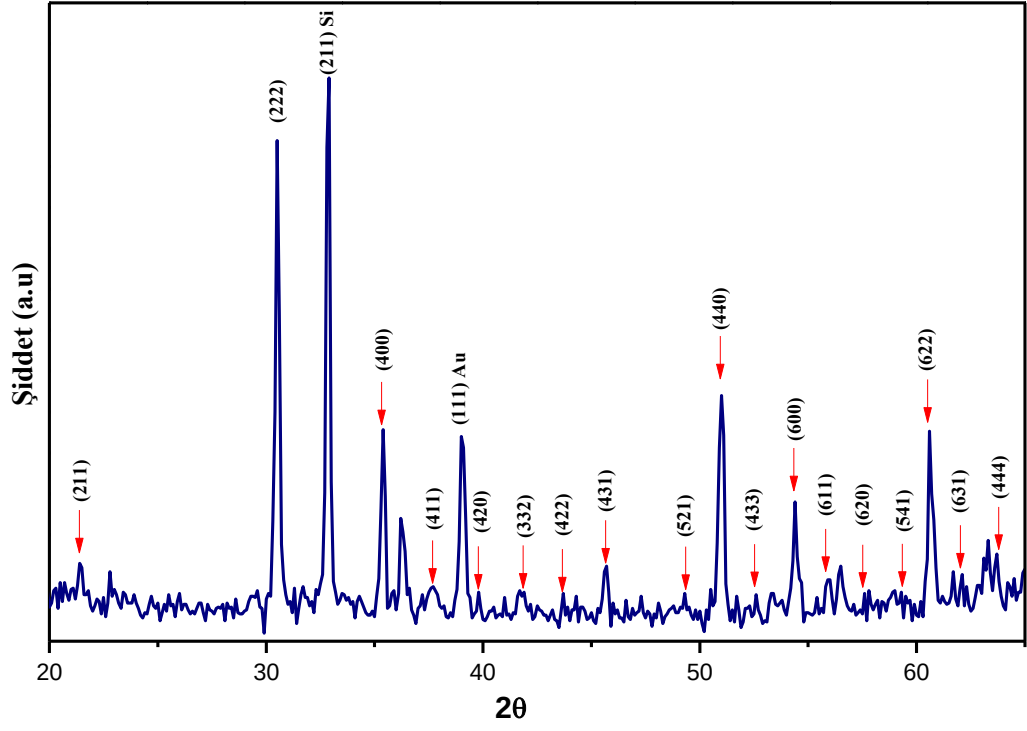
Şekil 4.30 (devam)

3D numunesinde yer alan nanoyapıların kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla alınan EDX analizi Şekil 4.31'de verilmektedir.

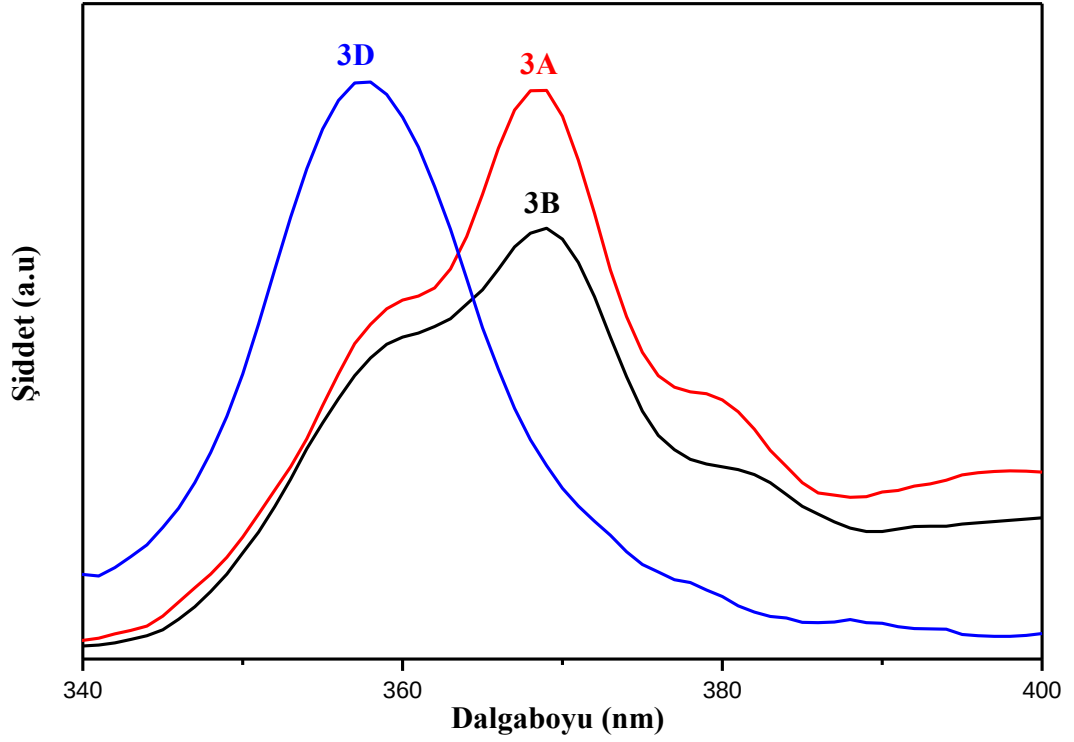


Şekil 4.31. 3D numunesinin EDX spektrumu.

3D numunesine ait X-ışını kırınım deseni Şekil 4.32'de verilmiştir. Burada In_2O_3 'ün hacim merkezli kübik kristal yapısının (211), (222), (400), (411), (420), (332), (422), (431), (521), (440), (433), (600), (611), (620), (541), (622), (631), (444) kristal düzlemlerine ait başlıca kırınım piklerinin şiddet dağılımları gözlemlenmektedir.



Şekil 4.32. 3D numunesine ait XRD.

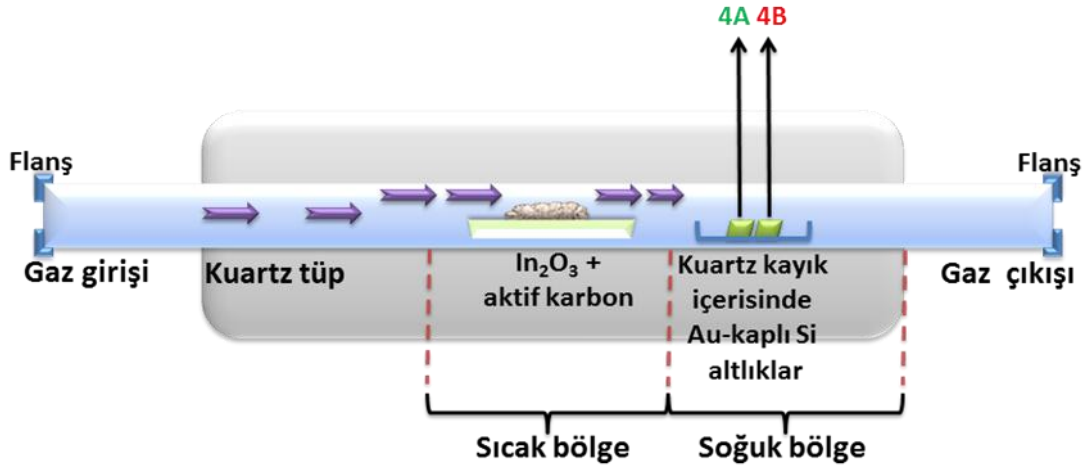


Şekil 4.33. Oda sıcaklığında 3A, 3B ve 3D numunelerine ait PL karakteristikleri.

Şekil 4.33'de 3A, 3B ve 3D numunelerine ait PL ölçümleri gösterilmektedir. UV emisyon bölgesinde yer alan geniş ve yoğun In_2O_3 nanoyapılara ait bu numunelerden iki tanesi 370 nm (yasak enerji aralığı 3,35 eV) şiddetinde pike sahipken üçüncü numune ise 358 nm (yasak enerji aralığı 3,46 eV) şiddetindeki pik değerine sahiptir.

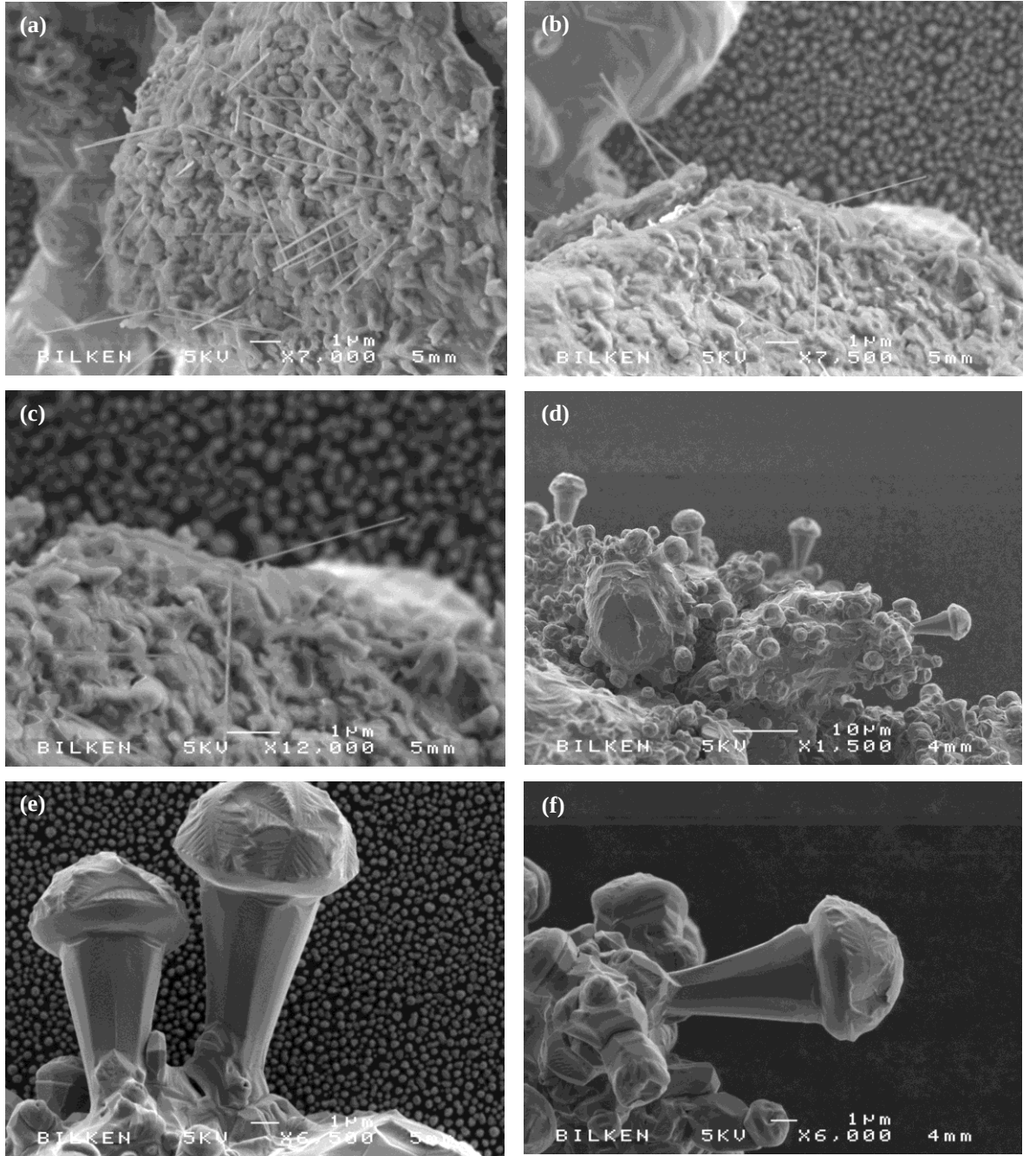
4.4. Dördüncü Çalışmanın Yapısal ve Optik Karakterizasyon Sonuçları

İki adet numunenin (4A ve 4B) yer aldığı bu çalışmaya ait deney şeması Şekil 4.34'de verilmektedir. 15 sn Au kaplanan 4A numunesi ile 10 sn Au kaplanan 4B numunesi kuartz bir kayığın içerisinde olacak şekilde kuartz tüpe yüklenmiştir.

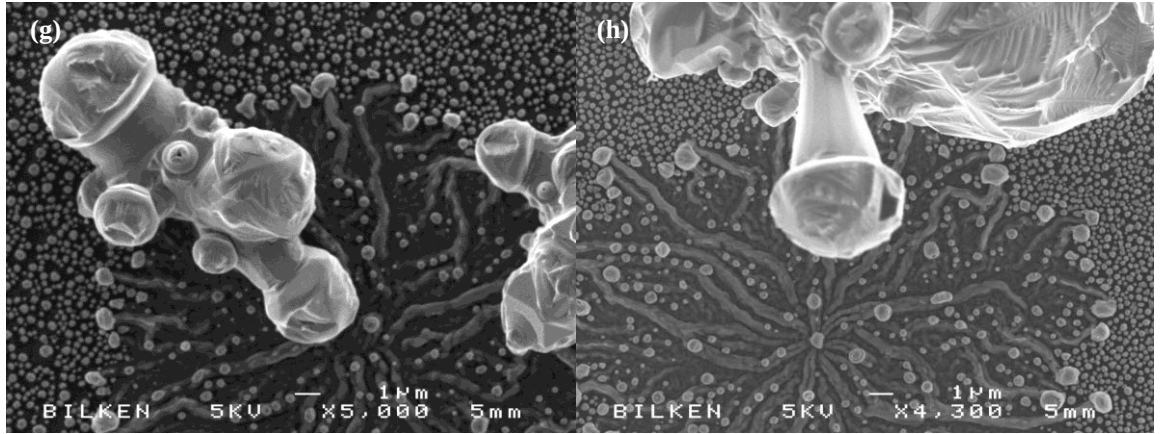


Şekil 4.34. Dördüncü çalışmanın deney şeması.

4A numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 4.35'de verilmiştir. Görüntülerde nanoiğne, külâh ve altlık yüzeyine paralel olarak büyüyen damarsı yapılar gibi farklı morfolojiler yer almaktadır. Au kaplama süresi 15 sn olduğundan sıcaklıktan dolayı kümeleşen ancak nanotel büyümesine imkan sağlamayan altlık yüzeyindeki Au nanodamları çok daha belirgindir.

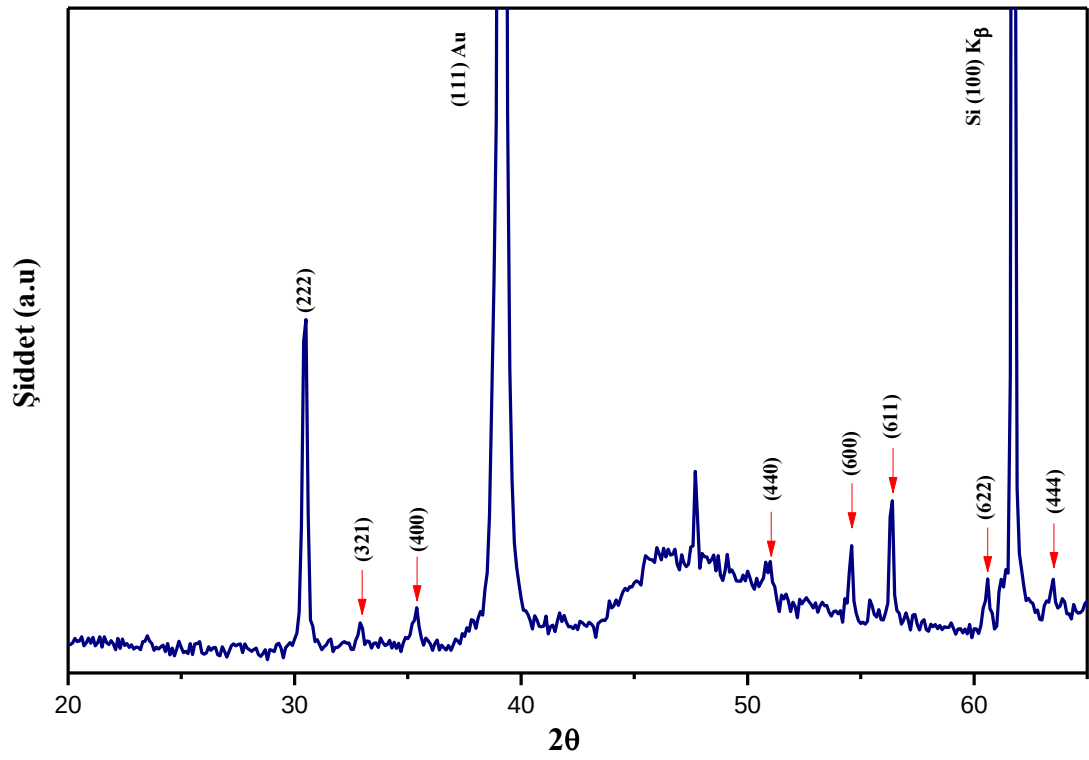


Şekil 4.35. 4A numunesine ait SEM görüntüleri.



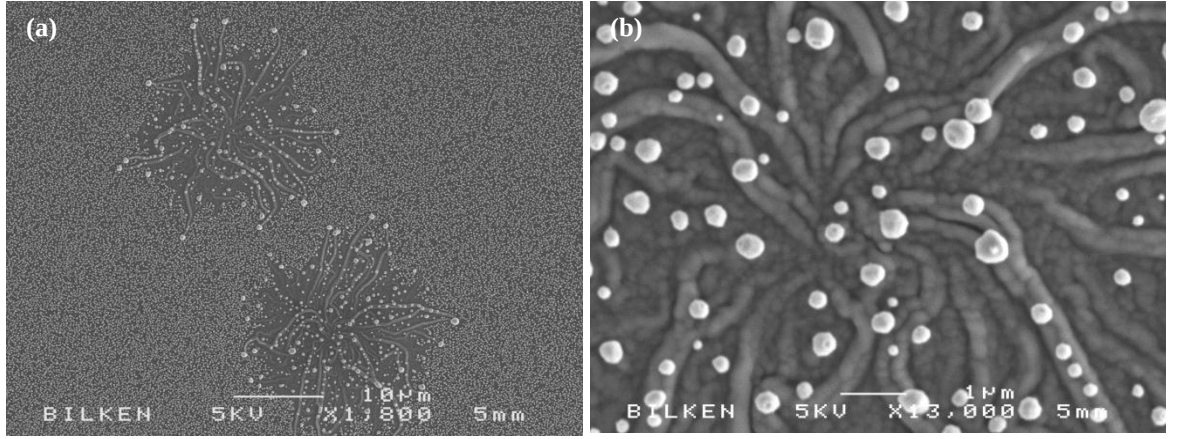
Şekil 4.35 (devam)

4A numunesinin X-ışını kırınım deseni Şekil 4.36'da verilmektedir.



Şekil 4.36. 4A numunesine ait XRD.

Şekil 4.37, numune yüzeyi 10 sn Au kaplanan 4B numunesinin SEM görüntüsüdür. Şekil 4.37(a)'daki altlık yüzeyine paralel bir şekilde büyüyen damarların daha yakından elde edilen görüntüsü Şekil 4.37(b)'de gösterilmektedir.



Şekil 4.37. 4B numunesine ait SEM görüntüleri.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında VLS tekniği ile nanoteller, nanoparçacıklar (nanobuketler, oktahedronlar ve nanoküpler), nanokuleler, nanoçubuklar, nanosütunlar, nanokristal zincirler gibi In_2O_3 'in farklı morfolojileri elde edilmiştir. Ayrıca şu ana kadar literatürde benzeri olmayan In_2O_3 morfolojileri de bulunmuştur. Bu duruma; altlık malzemelerinin konumu, sıcaklık gradyenti, vakum değeri, taşıyıcı gazı göre oluşan tüp içi basınç değeri, deney süresi, katalizör kaplama süresi, kaynak materyaller ve miktarları gibi farklı parametrelerin neden olduğu görülmüştür.

EDX analizlerinin tamamında katalizör olarak kullanılan Au elementinin genellikle şiddet oranı miktarı azdır. Bunun nedeni Au'nun nanoboyutta olmasıdır. Sadece bir numunenin (3D) EDX analizinde az miktarda da olsa C elementine ait şiddet değeri gözlemlenmiştir. Bu numunenin morfolojisinde aktif karbon önemli bir rol oynadığı SEM görüntülerinden de fark edilmiştir.

Tüm numuneler için XRD analiz sonuçları, In_2O_3 nanoyapıların yüksek derecede kristal yapıya sahip olduklarını göstermiştir.

Bazı çalışmalarda In_2O_3 , 375 nm dalga boyunda optik ışıma yapmaktadır (Qurashi *et al.* 2010). Yaptığımız çalışmalarda ise 3D numunesi 358 nm dalga boyunda optik ışıma yaparken diğer tüm numunelerin ~370 nm dalga boyunda optik ışıma yaptığı görülmüştür. Çünkü In_2O_3 nanoyapılar, farklı dalga boylarında optik ışıma sergilemektedir. UV bölgeye denk gelen bu optik ışıma, nanoyapıların oda sıcaklığındaki PL ölçümlerinin büyük oranda oksijen boşluklarının varlığı ile ilgili olmasındandır. Farklı morfolojide In_2O_3 nanoyapıların sentezlenmesi optoelektronik nanoaygıt uygulamalarının yanı sıra başka elementlerin de katkılanmasıyla nanoboyutta gaz sensörü uygulamaları için bir potansiyel teşkil etmektedir.

KAYNAKLAR

- Adhikari, H., and A Marshall, F., 2006. Chidsey C.E.D. and McIntyre P.C., Nano Lett. 6, p. 318.
- Alivisatos, A., P., 1996. Science, Vol. 271, p. 933.
- Bakkers, E. P. A. M. and Verheijen, M. A., 2003. J. Am. Chem. Soc., 125, p. 3440.
- Banerjee, S., Dan, A., and Chakravorty, D., 2002. Review Synthesis of conducting nanowires, J. Mater. Sci., 37, p. 4261-4271.
- Baratto, C., Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., Zha, M. and Zappettini, A., 2005. Metal Oxide Nanocrystals for Gas Sensing, Sens. Actuators B, 109, p. 2.
- Björk, M.T., Ohlsson, B. J., Sass, T., Persson, A. I., Thelander, C., Magnusson, M. H., Deppert K., Wallenberg L.R. and Samuelson L., 2002. Appl. Phys. Lett., 80, p. 1058.
- Bootsma, G. A. and Gassen, H. J., 1971. J. Cryst. Growth, (10), p. 223.
- Borgström, M., Deppert, K., Samuelson, L. and Seifert, W., 2004. J. Cryst. Growth, 260, p. 18.
- Borgström, M. T., Immink, G., Ketelaars, B., Algra, R. and Bakkers, E. P. A.M., 2007. Nat. Nanotechnol., 2, p. 541.
- Chan, Y.F., Duan, X. F., Chan, S. K., Sou, I. K., Zhang, X. X. and Wang, N., 2003. Appl. Phys. Lett., 83, p. 2665.
- Chen, C. C., Yeh, C. C., 2000. Adv. Mater., 12, p.738.
- Chen, C. C., Yeh, C. C., Chen, C. H., Yu, M. Y., Liu, H. L., Wu, J. J., Chen, K. H., Chen, L. C., Peng, J. Y. and Chen, Y. F., 2001. J. Am. Chem. Soc., 123, p.2791.
- Chen, Y. J., Cao, M. S., Wang, T. H., Wan, Q., 2004. Microwave absorption properties of the ZnO nanowire-polyester composites, Appl. Phys. Lett., Vol. 84, No. 17, p. 3367-3369.
- Chen, P. C., Shen, G., Chen, H., Ha, Y., Wu, C., Sukcharoenchoke, S., Fu, Y., Liu, J., Facchetti, A., Marks, T. J., Thompson, M. E. and Zhou, C., 2009. High-performance single-crystalline arsenic-doped indium oxide nanowires for transparent thin-film transistors and active matrix organic light-emitting diode display. ACS Nano, Vol. 3, No. 11, p. 3383-3390.
- Choi, A., Kim, K., Jung, H. I., Lee, S. Y., 2010. ZnO nanowire biosensors for detection of biomolecular interactions in enhancement mode. Sens. Actuators B, Vol. 148, No.2, p. 577-582.
- Christian, F. and Narita, T., 1998. Siliconizing of molybdenum metal in indium-silicon melts. Materials Transactions, Vol. 39, No. 6, p. 658-662.
- Cui, Y., Lauhon, L. J., Gudiksen, M. S., Wang, J. and Lieber, C. M., 2001. Diameter-controlled synthesis of single crystal silicon nanowires. Appl. Phys. Lett., 78, p. 2214-2216.
- Dai Z. R., Pen Z. W. and Wang Z. L., 2003. Adv. Funct. Mater., 13, p. 9.
- Dan, Y., Cao, Y., Mallouk, T. E., Johnson, A. T. and Evoy, S., 2007. Dielectrophoretically Assembled Polymer Nanowires for Gas Sensing. Sens. Actuators. B, 125, p. 55.

- Das, S. N., Kar, J. P., Choi, J. H., Lee, T. I., Moon, K. J. and Myoung, J. M., 2010a. Fabrication and characterization of ZnO single nanowire-based hydrogen sensor. *J. Phys. Chem. C.*, Vol. 114, No. 3, p.1689-1693.
- Das, S. N., Moon, K. J., Kar, J. P., Choi, J. H., Xiong, J., Lee, T. I. and Myoung, J. M., 2010b. ZnO single nanowire-based UV detectors. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 97, No. 2, p. 022103.
- Dattoli, E. N., Wan, Q., Guo, W., Chen, Y., Pan, X. and Lu, W., 2007. Fully Transparent Thin-Film Transistor Devices Based on SnO₂ Nanowires. *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 8, p. 2463-2469.
- Davidson, F. M., Lee, D. C., Fanfair, D. D. and Korgel, B. A., 2007. *J. Phys. Chem. C.*, 111, p. 2929.
- DeHoff, R. T., 1993. *Thermodynamics in Materials Science*, McGraw-Hill, New York.
- Dick, K.A., Deppert, K., Martensson, T., Mandl, B., Samuelson, L. And Seifert, W., 2005. *Nano Lett.*, 5, p. 761.
- Duan, X. and Lieber, C. M., 2000. General Synthesis of Compound Semiconducting Nanowires. *Adv. Materials.*, Vol. 12, No. 4, p. 298-302.
- Dubrovskii, V. G., Sibirev, N. V., Cirilin, G. E., Harmand, J. C. and Ustinov, V. M., 2006. *Phys. Rev. E.*, 73, p. 021603.
- Eddlstein, A. S. and Cammarata, R. C., 1996. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Taylor and Francis.
- Eric, A., Stach, P. J., Pauzauskie, T., Kuykendall, J., Goldberger, R. H. and Peidong, Y., 2003. Watching GaN Nanowires Grow, *Nano. Lett.*, Vol. 3, No. 6, p. 867- 869.
- Eliol O. H., Morisette D., Akin D., Denton J. P. and Bashir R., 2003. Integrated Nanoscale Silicon Sensors Using Top-Down Fabrication, *Appl. Phys. Lett.*, 83, p. 4613.
- Fan, H. J., Werner, P. and Zacharias, M., 2006. *Small*, 2, p. 700.
- Fan, Z., Wang D., Chang P., Tseng, W. Y. and Lu, J. G., 2004. ZnO Nanowire Field-effect Transistor and Oxygen Sensing Property, *Appl. Phys. Lett.*, 85, p. 5923.
- Fan, Z. and Lu, J. G., 2006. Chemical sensing with ZnO nanowire field-effect transistor. *IEEE Trans. Nanotech.*, Vol. 5, No. 4, p. 393-396.
- Fang, Y. P., Wen, X. G., Yang, S. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, p. 4655.
- Feng, P., Wan, Q., Fu, X. Q., Tian, Y. and Wang, T. H., 2005. Anomalous electrorheological behavior of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 87, No. 3, p. 033114.
- Feng, P., Xue, X. Y., Liu, Y. G., Wan, Q. and Wang, T. H., 2006. Achieving fast oxygen response in individual β -Ga₂O₃ nanowires by ultraviolet illumination. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 89, No. 11, p. 112114.
- Feng, P., Zhang, J. Y., Wan, Q. and Wang, T. H., 2007. Photocurrent characteristics of individual ZnGa₂O₄ nanowires. *J. Appl. Phys.* Vol. 102, No.7, p. 074309.
- Fröberg, L. E., Seifert, W. and Johansson J., 2007. *Phys. Rev. B*, 76, p. 153401.
- Givargizov E. I., 1975. *J. Cryst. Growth*, 3, p. 120.
- Givargizov E. I., 1987. *Highly Anisotropic Crystals*, Springer, New York.
- Glas, F. and Harmand J. C., 2006. *Phys. Rev. B*, 73, p. 155320.
- Glas, F., Harmand, J.C. and Patriarche, G., 2007. *Phys. Rev. Lett.*, 99, p. 146101.
- Goldberger, J., Sirbulu, D. J., Law, M. and Yang, P. 2005. ZnO nanowire Transistors. *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 109, No. 1, p. 9-14.
- Gorbunov, A., Jost, O., Pompe, W. and Graff, A., 2002. *Carbon*, 40, p. 113.

- Greene, L. E., Yuhas, B. D., Law, M., Zitoun, D. and Yang, P. D., 2006. Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires. *Inorganic Chemistry*, Vol. 45, No. 19, p. 7535-7543.
- Gudiksen, M. S. and Lieber, C. M., 2000. *J. Am. Chem. Soc.* 122, p. 8801.
- Gudiksen, M. S., Wang, J. and Lieber, C. M., 2001. Synthetic Control of the Diameter and Length of Single Crystal Semiconductor Nanowires. *J. Phys. Chem. B*, 105, p. 4062-4064.
- Hanrath, T. and Korgel, B. A., 2003. *Adv. Mater.*, 15, p. 437.
- Hao, Y. F., Meng, G. W., Ye, C. H. and Zhang, L. D., 2005. *Crystal Growth Design*, Vol. 5, p. 1617.
- Harmand, J. C., Patriarche, G., Pere-Laperne, N., Merat-Combes, M. N., Travers, L. and Glas, F., 2005. *Appl. Phys. Lett.*, 87, p. 203101.
- He, M., Zhou, P., Mohammad, S. N., Harris, G. L., Halpern, J. B., Jacobs, R., Sarney, W.L. and Riba, L. S., 2001. *J. Cryst. Growth*, 231, p. 357.
- Heo, W., Tien, L. C., Kwon, Y., Norton, D. P., Pearton, S. J., Kang, B. S. and Ren, F., 2004. Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No.12, p. 2274-2276.
- Hirth, J. P. and Pound, G. M., 1960. *J. Phys. Chem.*, 64, p. 619.
- Hirth, J. P. and Pound, G. M., 1963. *Prog. Mater. Sci.*, 11, p. 77.
- Hiruma, K., Yazawa, M., Haraguchi, K., Ogawa, K., Katsuyama, T., Koguchi, M. and Kakibayashi H., 1993. *J. Appl. Phys.*, 74, p. 3162.
- Hiruma, K., Yazawa, M., Katsuyama, T., Ogawa, K., Haraguchi, K., Koguchi, M. and Kakibayashi, H., 1995. *J. Appl. Phys.*, 77, p. 447.
- Hsueh, T.-J., Hsu, C.-L., Chang, S.-J. and Chen, I-Cheng, 2007a. Laterally Grown ZnO Nanowire Ethanol Gas Sensors. *Sens. Actuators B*, 126, p. 473.
- Hsueh, T.-J., Chen, Y.-W., Chang, S.-J., Wang, S.-F., Hus, C.-L., Lin, Y.-R., Lin, T.-S., and Chen I-Cheng, 2007b. ZnO Nanowire-based CO Sensors Prepared on Patterned ZnO:Ga/SiO₂/Si Templates. *Sens. Actuators B*, 125, p. 498.
- Hu J., Wang, Odom T. and Lieber, C. M., 1999. *Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes*. *Acc. Chem. Res.*, 32, p. 435.
- Huang, M. H., Wu, Y., Feick, H., Tran, N., Weber, E. and Yang, P., 2001. *Adv. Mater.*, 13, p. 113.
- Huang, J., Lu, A., Zhao, B. and Wan, Q. 2007. Branched growth of degenerately Sb-doped SnO₂ nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, No.7, p. 073102.
- Jensen, L. E., Björk, M. T., Jeppesen, S., Persson, A. I., Ohlsson, B. J. and Samuelson L., 2004. *Nano Lett.*, 4, p. 1961.
- Jo, S. H., Lao, J. Y., Ren, Z. F., Farrer, R. A., Baldacchini, T. and Fourkas, J. T., 2003. Field-emission studies on thin films of zinc oxide nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 23, p. 4821-4823.
- Jo, S. H., Banerjee, D. and Ren, Z. F., 2004. Field emission of zinc oxide nanowires grown on carbon cloth. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 8, p. 1407-1409.
- Johansson, J., Karlsson, L. S., Svensson, C. P. T., Martensson, T., Wacaser, B. A., Deppert, K., Samuelson, L. and Seifert, W., 2006. *Nat. Mater.*, 5, p. 574.
- Ju, S., Lee, K. and Janes, D. B., 2005. Low operating voltage single ZnO nanowire field-effect transistors enabled by self-assembled organic gate nanodielectrics. *Nano Lett.*, Vol. 5, No. 11, p. 2281-2286.

- Ju, S., Facchetti, A., Xuan, Y., Liu, J., Ishikawa, F., Ye, P., Zhou, C., Marks, T. J. and Janes, D. B., 2007. Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics. *Nat. Nanotech.* Vol. 2, p. 378-384.
- Kamins, T. I., Williams, R. S., Basile, D. P., Hesjedal, T., Harris, J. S., 2001. *J. Appl. Phys.*, 89, p. 1008.
- Kamins, T. I., Li, X. and Stanley Williams R., 2004. Growth and Structure of Chemically Vapor Deposited Ge Nanowires on Si Substrates. *Nano Lett.*, 4, p. 503.
- Karlsson, L. S., Dick, K. A., Wagner, J. B., Malm, J.-O., Deppert, K., Samuelson, L. and Wallenberg, L. R., 2007. *Nanotechnology*, 18, p. 485717.
- Keem, K., Jeong, D. Y. and Kim, S., 2006. Fabrication and device characterization of omega-shaped-gate ZnO nanowire field-effect transistors. *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 7, p. 1454-1458.
- Kikkawa, J., Ohno, Y. and Takeda, S., 2005. *Appl. Phys. Lett.*, p. 86.
- Kim, H.Y., Park, J. and Yang, H., 2003a. *Chem. Phys. Lett.*, 371, p. 269.
- Kim, H.Y., Park, J. and Yang, H., 2003b. *Chem. Commun.*, p. 256.
- Kodambaka, S., Tersoff, J., Reuter, M. C. And Ross, F. M., 2006. *Phys. Rev. Lett.*, 96, p. 096105.
- Kodambaka, S., Tersoff, J., Reuter, M. C. and Ross, F. M., 2007. *Science*, 316, p. 729.
- Krishnamachari, U., Borgstrom, M., Ohlsson, B. J., Panev, N., Samuelson, L., Seifert, W., Larsson, M. W. and Wallenberg, L. R., 2004. *Appl. Phys. Lett.*, 85, p. 2077.
- Kuang, Q., Lao, C., Wang, Z. L., Xie, Z. and Zheng, L., 2007. High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 129, No.19, p. 6070-6071.
- Kuykendall, T., Pauzauskie, P., Lee, S., Zhang, Y., Goldberger, J. and Yang, P., 2003. *Nano Lett.*, 3, p. 1063.
- Law, M., Goldberger, J. and Yang P., 2004. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34, p. 83.
- Lee, S. T., Wang, N., Zhang, Y. F., Tang, Y. H., 1999. *MRS Bull.*, 24, p. 36.
- Lee, C. Y., Tseng, T. Y., Li, S. Y. and Lin, P., 2006. Effect of phosphorus dopant on photoluminescence and field-emission characteristics of Mg_{0.1}Zn_{0.9}O nanowires. *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, No. 2, p. 024303.
- Lee, C. J., Lee, T. J., Lyu, S. C., Zhang, Y., Ruh H. and Lee, H. J., 2002. Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 19, p. 3648-3650.
- Liess, M., 2002. *Thin Solid Films*, 410, p.183.
- Levitt, A. P., 1971. *Whisker Technology*, John Wiley and Sons Inc.
- Li, C., Zhang, D. H., Han, S., Liu, X. L., Tang, T. and Zhou, C. W., 2003a. Diameter-Controlled Growth of Single-Crystalline In₂O₃ Nanowires and Their Electronic Properties. *Adv. Mater.*, Vol. 15, No. 2, p. 143–146.
- Li, C., Zhang, D., Liu, X., Han S., Tang, T., Han, J. and Zhou, C., 2003b. In₂O₃ Nanowires as Chemical Sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 88, p. 1613.
- Li, C., Zhang, D., Lei, B., Han, S., Liu, X. and Zhou, C., 2003c. Surface Treatment and Doping Dependence of In₂O₃ Nanowires as Ammonia Sensors. *J. Phys. Chem. B*, 107, p. 12451.
- Li, Q. H., Wan, Q., Liang, Y. X. and Wang, T. H., 2004a. Electronic transport through individual ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 22, p. 4556-4558.

- Li, Q. H., Liang, Y. X., Wan, Q. and Wang, T. H., 2004b. Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 26, p. 6389-6391.
- Li, Q. H., Wan, Q., Wang, Y. G. and Wang, T. H., 2005. Abnormal temperature dependence of conductance of single Cd-doped ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, No. 26, p. 263101.
- Li, S. Y., Lin, P., Lee, C. Y. and Tseng, T. Y., 2004. Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process. *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 7, p. 3711-3713.
- Li, Y., Meng, G. W., Zhang, L. D. and Phillipp, F., 2000. Ordered semiconducting ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 15, p. 2011-2013.
- Liang, C., Meng, G., Lei, Y., Phillipp, F. and Zhang, L., 2001. *Adv. Mater.*, 13, p.1330.
- Liao, L., Zhang, Z., Yan, B., Bao, Q. L., Wu, T., Li, C. M., Shen, Z. X., Zhang, J. X., Gong, H., Li, J. C. and Yu, T., 2009. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 8, p. 085203.
- Liu, H. X., Sun, J., Tang, Q. and Wan, Q., 2010. Ultralow-Voltage Electric Double-Layer SnO₂ Nanowire Transistors Gated by Microporous SiO₂-Based Solid Electrolyte. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, No. 28, p. 12316–12319.
- Liu, X., Li, C., Han, S., Han, J. and Zhou, C., 2003. *Appl. Phys. Lett.*, 82, p.1950.
- Liu, Z., Zhang, D., Han, S., Li, C., Tang, T., Jin, W., Liu, X., Lie, B. and Zhou, C. W., 2003. Laser Ablation Synthesis and Electron Transport Studies of Tin Oxide Nanowires. *Adv. Mater.*, Vol. 15, No. 20, p.1754–1757.
- Liu, Z., Yamazaki, T., Shen, Y. and Kikuta, T., 2007a. Room Temperature Gas Sensing of p-Type TeO₂ Nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 90, p.173119.
- Liu, Z., Yamazaki, T., Shen, Y., Kikuta, T., Nakatani, N. and Kawabata, T., 2007b. Room temperature gas sensing of p-type TeO₂ nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, No. 17, p. 173119.
- Lopez-Lopez M., Guillen-Cervantes, A., Rivera-Alearez, Z. and Hernandez-Calderon, I., 1998. *J. Cryst. Growth*, 193, p. 528.
- Ma, R. and Bando, Y., 2002. *Chem. Mater.*, 14, p. 4403.
- Markov, I. V., 2003. *Crystal Growth for Beginners*, World Scientific Singapore.
- Mattila, M., Hakkarainen, T., Jiang, H., Kauppinen, E. I. and Lipsanen, H., 2007. *Nanotechnology*, 18, p. 155301.
- McAlpine, M. C., Ahmad, H., Wang, D., and Heath, J. R., 2007. Highly Order Nanowire Array on Plastic Substrates for Ultrasensitive Flexible Chemical Sensors. *Nature Mater.*, 5, p. 379.
- Mikkelsen, A., Eriksson, J., Lundgren, E., Andersen, J. N., Weissenreider, J., Seifert, W., 2005. *Nanotechnology*, 16, p. 2354.
- Morales, A. M. and Lieber, C. M., 1998. *Science*, 279, p. 208.
- Mutaftschiev, B., Kern, R. and Georges, C., 1965. *Phys. Lett.*, 16, p. 32.
- Nebol'sin, V. A. and Shchetinin, A. A., 2003. *Inorg. Mater.*, 39, p. 899.
- Nebol'sin, V. A., Shchetinin, A. A., Dolgachev, A. A. and Korneeva, V. V., 2005. *Inorg. Mater.*, 41, p. 1256.

- Ng, H. T., Han, J., Yamada, T., Nguyen, P., Chen, Y. P. and Meyyappan, M., 2004. Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor. *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 7, p.1274-1252.
- Nguyen, P., Ng, H. T., Kong, J., Cassel, A. M., Quinn, R., Li J., Han, J., McNeil, M., Meyyappan, M., 2003. *Nano Lett.*, 3, p. 925.
- Paiano, P., Prete, P., Lovergine, N. and Mancini, A. M., 2006. *J. Appl. Phys.*, 100, p. 094305.
- Pen, Z. W., Dai, Z. R. and Wang, Z. L., 2001. *Science*, 291, p. 1947.
- Peng, X. S., Meng, G. W., Wang, X. F., Wang, Y. W., Zhang, J., Liu, X. and Zhang, L. D., 2002a. *Chem. Mater.*, 14, p. 4490.
- Peng, X. S., Wang, Y. W., Zhang, J., Wang, X. F., Zhao, L. X., Meng, G. W. and Zhang, L. D., 2002b. *Appl. Phys. A*, 74, p. 437.
- Persson, A. I., Larsson, M. W., Stenström, S., Ohlsson, B. J., Samuelson, L. and Wallenberg, L. R., 2004. *Nat. Mater.* 2004, 3, p. 677.
- Ponzoni, A., Comini, E., Sbergeglieri, G., Zhou, J., Deng, S. Z., Xu, N. S., Ding, Y. and Wang, Z. L., 2006. Ultrasensitive and Highly Selective Gas Sensors Using Three-dimensional Tungsten Oxide Nanowire Networks. *Appl. Phys. Lett.*, 88, p. 203101.
- Qin, L., Xu, J., Dong, X., Pan, Q., Cheng, Z., Xiang, Q. and Li, F., 2008. The template-free synthesis of square-shaped SnO₂ nanowires: the temperature effect and acetone gas sensors. *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 18, p. 185705.
- Qurashi, A., El-Maghraby, E. M., Yamazaki, T. and Kikuta, T., 2010. Catalyst supported growth of In₂O₃ nanostructures and their hydrogen gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147, p. 48-54.
- Raible, I., Burghard, M., Schlecht, U., Yasuda, A., and Vossever, T., 2005. V₂O₅ Nanofibers: Novel Gas Sensors with Extremely High Sensitivity and Selectivity to Amines. *Sens. Actuators B*, 106, p.730.
- Reed, M. A., Randall, J. N., Aggarwal, R. J., Matyi, R. J., Moore, T. M. and Wetsel, A. E., 1988. *Phys. Rev. Lett.*, 60, p. 535.
- Ross, F. M., Tersoff, J. and Reuter M. C., 2005. *Phys. Rev. Lett.*, 95, p. 146104.
- Sakaki, H., 1980. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19, L735.
- Schmidt, V., Senz, S. And Gösele U., 2007. *Phys. Rev. B*, 75, p. 045335.
- Schubert, L., Werner, P., Zakharov, N. D., Gerth, G., Kolb, F. M., Long, L. and Gösele, U., 2004. *Appl. Phys. Lett.*, 84, p. 4968.
- Sear, R. P., 2007. *J. Phys. Condens. Matter*, 19, p. 466106.
- Seifert, W., Borgström, M., Deppert, K., Dick, K. A., Johansson, J., Larsson, M. W., Martensson, T., Sköld, N., Patrik, C., Svensson, T., Wacaser, B. A., Wallenberg, L. R. and Samuelson L., 2004. *J. Cryst. Growth*, 272, p. 211.
- Setaro, S., Bismuto, A., Lettieri, S., Maddalena, P., Comini, E., Bianchi, S., Baratto, C. and Sbergeglieri, G., 2007. Optical Sensing of NO₂ in Tin Oxide Nanowires at Sub-ppm Level. *Sens. Actuators B*, DOI: 10.1016/j.snb.2007.09.015.
- Sharma, S., Sunkara, M. K., Miranda, R., Lian, G. and Dickey, E. C., 2001. A novel low temperature synthesis method for semiconductor nanowires. *Synthesis, Functional Properties and Applications of Nanostructures. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 676, p. Y1.6.
- Shen, G. Z., Chen, P. C., Ryu, K. and Zhou, C.W., 2009. Devices and chemical sensing applications of metal oxide nanowires. *J. Mater. Chem.*, 19, p. 828-839.

- Shi, W. S., Zhang, Y. F., Wang, N., Lee, C. S. and Lee, S. T., 2001. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19, p. 1115.
- Shimada, T., Hiruma, K., Shirai, M., Yazawa, M., Haraguchi, K., Sato, T., Matsui, M. and Katsuyama, T., 1998. *Superlattice Microstruct.*, 24, p. 453.
- Singh, N., Yan, C. and Lee, P. S., 2010. Room temperature CO gas sensing using Zn-doped In_2O_3 nanowire field effect transistors. *Sens. Actuators B*, Vol. 150, No.1, p.19-24.
- Son, J. Y., Lim, S. J., Cho, J. H., Seong, W. K. and Kim, H., 2008. Synthesis of horizontally aligned ZnO nanowires localized at terrace edges and application for high sensitivity gas sensor. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, No. 5, p. 053109.
- Sun, J., Tang, Q., Lu, A., Jiang, X. and Wan, Q., 2009. Individual SnO_2 nanowire transistors fabricated by the gold microwire mask method. *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 25, p. 255202.
- Sun, J., Liu, H. X., Jiang, J., Lu, A. and Wan, Q., 2010. Low-voltage transparent SnO_2 nanowire transistors gated by microporous SiO_2 solid-electrolyte with improved polarization response. *J. Mater. Chem.*, Vol. 20, No. 37, p. 8010-8015.
- Sunkara, M. K., Sharma, S., Miranda, R., Lian, G. and Dickey, E. C., 2001. Bulk synthesis of silicon nanowires using a low-temperature vapor-liquid-solid method. *Appl. Phys. Lett.*, 79, p. 1546–1548.
- Stringfellow, G. B., 1999. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic, London.
- Tamaki, J., Naruo, C., Yamamoto, Y. and Mastuoka M., 2002. *Sens. Actuators B*, 83, p. 190.
- Tilke, A.T., Simmel, F. C., Lorenz, H., Blick, R. H. and Kotthaus, J. P., 2003. *Phys. Rev. B*, 68, p. 075311.
- Tonkikh, A. A., Cirilin, G. E., Dubrovskii, V. G., Sibirev, N. V., Soshnikov, I. P., Samsonenko, Y. B., Polyakov, N. K. and Ustinov, V. M., 2006. *Phys. Status Solidi A*, 203, p. 1365.
- Trentler, T. J., Hickman, K. M., Goel, S. C., Viano, A. M., Gibbons, P. C. and Buhro, W. E., 1995. *Science*, 270, p. 1791.
- Tseng, Y. K., Huang, C. J., Cheng, H. M., Lin, I. N., Liu, K. S. and Chen, I. C., 2003. Characterization and Field-Emission Properties of Needle-like Zinc Oxide Nanowires Grown Vertically on Conductive Zinc Oxide Films. *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 13, No. 10, p. 811-814.
- Tuan, H. Y., Lee, D. C., Hanrath, T. and Korgel B. A., 2005. *Nano Lett.*, 5, p. 681.
- Verheijen, M. A., Immink, G., DeSmet, T., Borgström, M. T., E. P. A. M. and Bakkers, J., 2006. *Am. Chem. Soc.*, 128, p. 1353.
- Wacaser, B. A., Deppert, K., Karlsson, L. S., Samuelson, L. and Seifert, W., 2006. *J. Cryst. Growth*, 287, p. 504.
- Wagner, R. S. and Ellis, W. C., 1964. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 4, No. 5, p. 89-90.
- Wagner R. S., 1970, *Whisker Technology* (Ed: A. P. Levitt), Wiley-InterScience, New York, p. 47.
- Wan, Q., Yu, K., Wang, T. H. and Lin, C. L., 2003. Low-field electron emission from tetrapod-like ZnO nanostructures synthesized by rapid evaporation. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 11, p. 2653-2655.

- Wan, Q., Li, Q. H., Chen, Y. J., Wang T. H., He, X. L., Li, J. P. and Lin C. L., 2004a. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 18, p. 3654-3656.
- Wan, Q., Li, Q. H., Chen, Y. J., Wang, T. H., He, X. L. and Li, J. P., 2004b. Fabrication and Ethanol Sensing Characteristics of ZnO Nanowire Gas Sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 85, p. 6389.
- Wan, Q., Li, Q. H., Chen, Y. J., Wang, T. H., He, X. L., Gao, X. G. and Li, J. P., 2004c. Positive temperature coefficient resistance and humidity sensing properties of Cd-doped ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 16, p. 3685-3687.
- Wan, Q., Lin, C. L., Yu, X. B. and Wang, T. H., 2004d. Room-temperature hydrogen storage characteristics of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 1, p.124-126.
- Wan, Q. and Wang, T. H., 2005. Single-crystalline Sb-doped SnO₂ nanowires: synthesis and gas sensor application. *Chem. Commun.*, No. 30, p. 3841-3843.
- Wan, Q., Feng, P. and Wang, T. H., 2006a. Vertically aligned tin-doped indium oxide nanowire arrays: Epitaxial growth and electron field emission properties. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, No. 12, p. 123102.
- Wan, Q., Wei, M., Zhi, D., MacManus-Driscoll, J. L. and Blamire, M. G., 2006b. Epitaxial Growth of Vertically Aligned and Branched Single-Crystalline Tin-Doped Indium Oxide Nanowire Arrays. *Adv. Mater.*, Vol. 18, No. 2, p. 234–238.
- Wan, Q., Dattoli, E. N., Fung, W.Y., Guo, W., Chen, Y. B., Pan, X. Q. and Lu, W., 2006c. High-Performance Transparent Conducting Oxide Nanowires. *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 12, p. 2909-2915.
- Wan, Q., Dattoli, E. N. and Lu, W., 2007. Transparent metallic Sb-doped SnO₂ nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, No. 22, p. 22210.
- Wan, Q., Dattoli, E. and Lu, W., 2008a. Doping-Dependent Electrical Characteristics of SnO₂ Nanowires. *Small.*, Vol. 4, No. 4, p. 451–454.
- Wan, Q., Huang, J., Xie, Z., Wang, T., Dattoli, E. N. and Lu, W., 2008b. Branched SnO₂ nanowires on metallic nanowire backbones for ethanol sensors application. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, No. 10, p. 102101.
- Wang, C. X., Wang, B., Yang, Y. H. and Yang, G. W., 2005. *J. Phys. Chem. B*, 109, p. 9966.
- Wang, H. T., Kang, B. S., Ren, F., Sadic, P. W., Norton, D. P., Pearton, S. J. and Lin J., 2005. Detection of Hydrogen at Room Temperature with Catalyst-Coated Multiple ZnO Nanorods. *Appl. Phys. A*, 81, p.1117.
- Wang, N., Zhang, Y. F., Tang, Y. H., Lee, C. S. and Lee, S. T., 1998. *Appl. Phys. Lett.*, 73 p. 3902.
- Wang, Y. W., Schmidt, V., Senz, S. and Gösele, U., 2006. *Nat. Nanotechnol.*, 1, p. 186.
- Wang, Y., Meng, G., Zhang, L., Liang, C. and Zhang, J., 2002a. *Chem. Mater.*, 14, p. 1773.
- Wang, Y., Zhang, L., Liang, C., Wang, G. and Peng X., 2002b. Catalytic Growth and Photoluminescence Properties of Semiconducting Single-Crystal ZnS Nanowires. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 357, No. 3-4, p.314-318.
- Wang, X., Zhang, J. and Zhu, Z., 2006. Ammonia Sensing Characteristics of ZnO Nanowires Studied by Quartz Crystal Microbalance. *Appl. Surf. Sci.*, 252, p. 2404.

- Westwater, J., Gosai, D. P., Tomiya, S., Usui, S. and Ruda, H., 1997. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15, p. 554.
- Williams, D. E., 1999. *Sens. Actuators B*, 57, p. 1.
- Wu, Y. and Yang, P., 2000. *Chem. Mater.*, 12, p. 605.
- Wu, Y., Yan, H., Huang, M. B., Song, H. J. and Yang, P., 2002. *Chem. Eur. J.*, 8, p. 1260.
- Wu, Y., Cui, Y., Huynh, L., Barrelet, C. J., Bell, D. C. and Lieber, C. M., 2004. *Nano Lett.*, 4, p. 433.
- Wu, X. C., Song, W. H., Zhao, B., Sun, Y. P., Du, J. J., 2001. *Chem. Phys. Lett.*, 349, p. 210.
- Wu, Z. H., Mei, X. Y., Kim, D., Blumin, M. and Ruda, H. E., 2002. *Appl. Phys. Lett.*, 81, p. 5177.
- Wu, Z. H., Mei, X., Kim, D., Blumin, M., Ruda, H. E., Liu, J. Q. and Kavanagh, K. L., 2003. *Appl. Phys. Lett.*, 83, p. 3368.
- Xia, Y. N., Yang, P. D., Sun, Y. G., Wu, Y. Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y. D., Kim, F. and Yan, H. Q., 2003. *One-dimensional nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications*. vol. 15, No. 5, p. 353-389.
- Xu, P., Cheng, Z., Pan, Q., Xu, J., Xiang, Q., Yu, W., and Chu, Y., 2008. High aspect In_2O_3 nanowires: synthesis, mechanism and NO_2 gas-sensing properties. *Sens. Actuators B*, Vol. 130, No. 2, p. 802-808.
- Xue, X. Y., Chen, Y. J., Wang, Y. G. and Wang, T. H., 2005. Synthesis and Ethanol Sensing Properties of ZnSnO_3 Nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 86, p. 233101.
- Xue, X. Y., Chen, Y. J., Liu, Y. G., Shi, S. L., Wang, Y. G., and Wang, T. H., 2006. Synthesis and Ethanol Sensing Properties of Indium-Doped Tin Oxide Nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 88, p. 201907.
- Xue, X. Y., Feng, P., Wang, Y. G. and Wang, T. H., 2007. Extremely High Oxygen Sensing of Individual ZnSnO_3 Nanowires Arising from Grain Boundary Barrier Modulation. *Appl. Phys. Lett.*, 91, p. 022111.
- Yao, B. D., Chan, Y. F. and Wang, N., 2002. *Appl. Phys. Lett.*, 81, p. 757.
- Yan, H. F., Xing, Y. J., Hang, Q. L., Yu, D. P., Wang, Y. P., Xu, J., Xi, Z. H. and Feng, S. Q., 2000. *Chem. Phys. Lett.*, 323, p. 224.
- Yan, H., He, R., Pham, J., Yang, P., 2003a. *Adv. Mater.*, 15, p. 402.
- Yan, H., He, R., Johnson, J., Law, M., Saykally, R. J., Yang, P., 2003b. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, p. 4728.
- Yan, Y. G., Zhang, Y., Zeng, H.B., and Zhang, L. D., 2007. *Crystal Growth and Design*, 7, p. 940.
- Yang, P. and Lieber C. M., 1996. *Science*, 271, p. 1836.
- Yang, P., Yan, H., Mao, S., Russo, R., Johnson, J., Saykally, R., Morris, N., Pham, J., He, R. and Choi H., 2002. Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties. *Adv. Funct. Mater.*, 12, p. 323.
- Yang, P., 2005. *MRS Bull.*, 30, p. 85.
- Yazawa, M., Koguchi, M., Muto, A. and Hiruma, K., 1993. *Adv. Mater.*, 5, p. 577.
- Yeh, P. H., Li, Z. and Wang, Z. L., 2009. Schottky-gated probe-free ZnO nanowire biosensor. *Adv. Mater.*, Vol. 21, No. 48, p. 4975-4978.
- Ying, Z., Wan, Q., Cao, H., Song, Z. T. and Feng, S. L., 2005. Characterization of SnO_2 nanowires as an anode material for Li-ion batteries. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, No.11, p. 113108.

- Yu, D. P., Bai, Z. G., Ding, Y., Hang, Q. L., Zhang, H. Z., Wang, J. J., Zou, Y. H., Qian, W., Xiong, G. C., Zhou, H. T. and Feng, S. Q., 1998. Appl. Phys. Lett., 72, p. 3458.
- Yu, D. P., Xing, Y. J., Hang, Q. L., Yan, H. F., Xu, J., Xi, Z. H. and Feng, S. Q., 2001. Phys. E, 9, p. 305.
- Yu, H. Y., Kang, B. H., Pi, U. H., Park, C. W., and Choi, S. Y., 2005. V₂O₅ Nanowire-Based Nanoelectronic Devices for Helium Detection. Appl. Phys. Lett., 86, p. 253102.
- Yu, M. F. and Atashbar M. Z., 2005. Mechanical and Electrical Characterization of β -Ga₂O₃ Nanostructures for Sensing Applications. IEEE Sensors, 5, p. 20.
- Zang, Z., Li, C. M., Cui, X., Wang, J., Sun, X., Dong, H. and Sun, C. Q., 2007. Tailoring Zinc oxide nanowires for high performance amperometric glucose glucose sensor. Electroanalysis. Vol. 19, No. 9, p.1008-1014.
- Zeng, F., Zhang, X., Wang, J., Wang, L. and Zhang, L., 2004. Large-scale growth of In₂O₃ nanowires and their optical properties. Nanotechnology, Vol. 15, p. 596-600.
- Zhang, D., Li, C., Han, S., Liu, X., Tang, T., Jin, W., Zhou, C., 2003. Appl. Phys. A, 77, p. 163.
- Zhang, D., Liu, Z., Li, C., Tang, T., Liu, X., Han, S., Lei, B. and Zhou, C., 2004. Detection of NO₂ down to ppb levels using individual and multiple In₂O₃ nanowire devices. Nano Lett., Vol. 4, No. 10, p.1919-1924.
- Zhang, Y. F., Zhang, Y. H., Wang, N., Yu, D. P., Lee, C. S., Bello, I. and Lee, S. T., 1998. Appl. Phys. Lett., 72, p. 1835.
- Zhang, Y. J., Zhang, Q., Wang, N. L., Yan, Y. J., Zhou, H. H., Zhu, J., 2001. J. Cryst. Growth, 226 p. 185.
- Zhang, J., Peng, X. S., Wang, X. F., Wang, Y. W. and Zhang, L. D., 2001. Chem. Phys. Lett., 345, p. 372.
- Zhang, Y., Kolmakoy, A., Lilach, Y. and Moskovits, M., 2005. Electronic Control of Chemistry and Catalysis at the Surface of an Individual Tin Oxide Nanowire. J. Phys. Chem. B, 109, p.1923.
- Zhang, F., He, Z. B., Yuan, G. D., Jie, J. S., Luo, L. B., Zhang, X. J., Chen, Z. H., Lee, C. S., Zhang, W. J. and Lee, S. T., 2009. High-performance, fully transparent, and flexible zinc-doped indium oxide nanowire transistors. Appl. Phys. Lett., Vol. 94, No. 12, p.123103.
- Zhou, J., Gu, Y., Fei, P., Mai, W., Gao, Y., Yang, R., Bao, G. And Wang, Z. L., 2008. Flexible piezotronic strain sensor. Nano Lett., Vol. 8, No. 9, p. 3035-3040.
- Zhou, Z., Qian, F., Wang, D. and Lieber C. M., 2003. Nano Lett., 3, p. 343.
- Zhou, X. T., Hu, J. Q., Li, C. P., Ma, D. D. D., Lee, C. S. and Lee, S. T., 2003. Silicon Nanowires as Chemical Sensors. Chem. Phys. Lett., 369, p. 220.
- Zou, J., Paladugu, M., Wang, H., Auchterlonie, G. J., Guo, Y. N., Kim, Y., Gao, Q., Joyce, H. J., Tan, H. H. and Jagadish C., 2007. Small, 3, p. 389.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kahramanmaraş'ta tamamladı. 2004 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Lisans programından mezun oldu. 2007 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Anabilim dalından Yüksek Lisans derecesini aldı. Aynı yıl içinde Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü doktora programına kayıt yaptırdı. Halen Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.